

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим
методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 78-Х

БОР

МОСКВА
1969

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года.

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВНИИСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВНИИСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

**Химико-аналитические методы
Инструкция № 78-Х**

**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА
С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В ГОРНЫХ
ПОРОДАХ И В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

**Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)**

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 78 - X рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория - при содержании бора от 0,05 до 1,5% и для анализа рядовых геохимических проб - VI категория - при содержании бора от 0,003 до 0,05%.

/ Протокол № 13 от 6.VI.68 г. /

Председатель НСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции химико-
аналитических методов
НСАМ

К.С. Пахомова

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 78-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 13 от 6 июня 1968 г./ и утверждена ВИСом с введением в действие с 1 июля 1968 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ^{х/}

Сущность метода

Бор III образует с фтористым натрием в растворе при нагревании фторидный анионный комплекс BF_4^- . Фторидный комплекс реагирует с красителем кристаллическим фиолетовым /КФ/, образуя фторборат кристаллического фиолетового /КФВ₄/, который экстрагируется бензолом, окрашивая его в синий цвет ^{1,2,4,5}. Окрашенный экстракт фотометрируют.

Коэффициент экстракции зависит от кислотности водной фазы. Наиболее полное извлечение фторбората кристаллического фиолетового достигается при содержании избыточной серной кислоты 0,05-0,07 г экв/л. Допускается присутствие незначительного избытка фтор-иона; при большом избытке возрастает интенсивность окраски раствора глухого опыта, что объясняется одновременной экстракцией соединения фторида с кристаллическим фиолетовым ^{1,2}.

Ход анализа твердых проб дан для определения общего содержания бора /А/, для определения кислоторастворимого бора /Б/ и для определения бора в природных водах /В/. При анализе по варианту А навеску разлагают сплавлением с углекислым калием-натрием, по варианту Б- обработкой щелочным раствором серной кислоты. При анализе по варианту А

х/ Внесена в ИСАМ химико-аналитической лабораторией Бронницкой геолого-геохимической партии ИМГРЭ, 1968 г.

часть фтора расходуется на образование прочных фторидных комплексов некоторых компонентов пробы — кремния, титана, алюминия, циркония и др., остающихся в нерастворимом остатке при определении кислотрастворимого бора: поэтому в этом варианте в раствор вводят большее количество фтористого натрия, чем в варианте Б.

Навеска в обоих вариантах не должна превышать 0,25 г, а при анализе кварцитов и минералов циркония и титана — 0,15 г. При больших навесках может измениться величина pH, так как часть кислоты пойдет на нейтрализацию компонентов пробы и, кроме того, переход бора в реакционноспособную форму может оказаться неполным ввиду недостатка фтор-ионов.

Для создания требуемой кислотности водной фазы при экстракции строго нормируют количество всех прибавляемых реактивов. При разложении по варианту А навеску плавня / 3,00 г / берут с погрешностью не более $\pm 0,02$ г. При выщелачивании сплава добавляют 20,0 мл 4 н. серной кислоты / 11,5 мл расходуется на нейтрализацию плавня, 2,0 мл на нейтрализацию фтористого натрия, 6,5 мл на создание избыточной кислотности/. Для разложения пробы в варианте Б берут 4,0 мл 4 н. серной кислоты, из которых 1 мл расходуется на нейтрализацию фтористого натрия.

Экстракция фторбората кристаллического фиолетового уменьшается при повышении концентрации нейтральных солей в растворе. Поэтому калибровочные кривые для определения общего бора и кислотрастворимого бора имеют различные углы наклона.

В условиях определения в экстракт переходит, в зависимости от солевого состава раствора и температуры, от 18 до 22% бора, содержащегося в исходном растворе^{1,4}. Температурный коэффициент экстракции близок к 1%/градус, что вынуждает термостатировать растворы перед определением или применять сезонные градуировочные графики. Окраска экстрактов устойчива в течение по меньшей мере суток.

Определению бора мешают тантал, рений, нитраты и

ртути. При определении общего бора за 1 мкг бора могут быть приняты 10 мкг тантала, 20 мкг рения, 2 мг аниона NO_3^- . Ртуть улетучивается при сплавлении навески с углекислым калием.

Условный молярный коэффициент светопоглощения при длине волны 595 нм равен 16000. Для измерения светопоглощения экстрактов в одинаковой степени пригодны фотоколориметры ФЭК-Н, ФЭК-56, ФЭК-Н-57 и спектрофотометры. При содержании в аликвотной части раствора, взятой для экстракции, 1 мкг бора и при толщине слоя 5 см оптическая плотность экстрактов /за вычетом оптической плотности раствора глухого опыта / составляет : при измерении на ФЭК-Н около 0,15, на ФЭК-56 или ФЭК-Н-57- около 0,25, на спектрофотометре - около 0,30. Прямолинейность градуировочных графиков сохраняется до содержания 10 мкг бора в аликвотной части раствора.

Определяемый минимум бора составляет, в зависимости от величины оптической плотности раствора глухого опыта, 0,2-0,4 мкг или 0,002- 0,004%.

Метод рекомендуется для определения бора в горных породах при содержании его от 0,003 до 1,5%, а также в солях и природных водах.

Погрешность определения при содержании бора от 0,02 до 1,5% укладывается в допустимые расхождения/см.таблицу I/.

Для содержаний бора от 0,003 до 0,02% расхождение между параллельными определениями не превышает 60-30% /по опыту работы лаборатории /.

Таблица I.

Допустимые расхождения³

Содерж. B_2O_3 абс. %	Содерж. B абс. %	Допустимые рас- хожд. отн. %
2-5	0,7 - 1,5	13 - 8
1-2	0,3 - 0,07	20-13
0,2-1	0,07-0,3	30-20
0,05-0,2	0,02-0,07	45-30

Реактивы и материалы х/

1. Серная кислота, разбавленная 1:8 /4 н./ . Концентрацию кислоты проверяют по углекислому калию-натрию. На титрование водного раствора 3,0 г углекислого калия-натрия по метиловому оранжевому должно пойти 11,5 - 11,9 мл раствора серной кислоты. В противном случае изменяют концентрацию кислоты до требуемой величины.

2. Калий - натрий углекислый /или смесь эквимольных количеств безводных углекислых солей калия и натрия/

3. Натрий фтористый х.ч. или ч.д. а.

4. Двуокись кремния безводная

5. Бензол х.ч. / для криоскопии/ или перегнанный.

6. Стандартные растворы бора:

Раствор А. 0,572 г борной кислоты , перекристаллизованной и высушенной на воздухе, помещают в мерную колбу на 100 мл, растворяют в воде и доливают водой до метки. 1 мл раствора А содержит 1 мкг бора.

Раствор Б. 5 мл раствора А переносят в мерную колбу на 200 мл и доливают до метки водой. 1 мл раствора Б содержит 20 мкг бора.

7. Кристаллический фиолетовый, 0,5% -ный водный раствор.

х/ Реактивы / фтористый натрий, карбонаты/ часто бывают загрязнены бором. Пригодными считаются такие реактивы, при применении которых оптическая плотность экстракта глухого опыта эквивалентна не более чем 0,3 мкг бора в аликвотной части раствора, взятой для определения.

Ход анализа

А. Определение общего содержания бора. Навеску не более 0,25 г / при анализе высококремнистых материалов и минералов титана и циркония не более 0,15 г / сплавляют в платиновом тигле с 3 г безводного KNaCO_3 х/.

Навеску плавня берут на технических весах с погрешностью не более $\pm 0,02$ г. Тигель со сплавом переносят в фарфоровый стакан емкостью 300 мл, в который предварительно наливают 50 мл воды и из бюретки или пипетки 20,0 мл серной кислоты 1:8. После растворения сплава / можно при нагревании / вынимают тигель из стакана, ополаскивают водой и вносят в стакан 2,0 г фтористого натрия / отвешивают на технических весах с погрешностью не более $\pm 0,1$ г /. Закрывают стакан часовым стеклом или фарфоровой чашкой и кипят раствор на плитке 10 минут.

Б. Определение кислоторастворимого бора. Навеску не более 0,25 г помещают в фарфоровый стакан емкостью 300 мл, приливают 70 мл воды и прибавляют из бюретки 4,0 мл серной кислоты 1:8. Закрывают стакан стеклом и кипят — тят 10 мин. Снимают стакан с плитки, вносят 1,0 г фтористого натрия и снова кипятят 5-7 минут.

Одновременно по обоим вариантам проводят глухой опыт на реактивах.

В. Определение бора в природных водах. В фарфоровый стакан помещают 100 мл воды. Если объем имеющейся для исследования воды меньше 100 мл, доливают до этого объема дистиллированной водой. Прибавляют 4,0 мл серной кислоты 1:8, 1,0 г NaF и кипятят 5 мин.

х/ При анализе материалов с низким содержанием кремнекислоты/железные, марганцевые руды/ для лучшего сплавления навеску смешивают с 0,05- 0,07 г хорошо измельченной кремнекислоты.

Дальнейший ход анализа во всех случаях одинаков. Оставший раствор переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают до метки водой, сразу же / во избежание извлечения бора из стекла / переливают обратно в фарфоровый стакан и оставляют до следующего дня.

Отбирают 10 мл раствора в делительную воронку, в которую предварительно наливают 25 мл бензола ^{x/}. При отборе аликвотной части раствора следует избегать замучивания осадка. Сразу же прибавляют 2,0 мл 0,5% - ного раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют 30 сек. ^{xx/} После расслоения жидкости экстракт сливают в сухой стакан емкостью 50-100 мл и оставляют, закрыв часовым стеклом, на 40-60 минут до полного просветления раствора. Раствор переносят в кювету с толщиной слоя 50 или 20 мм и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светом - фильтром или на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 6 / длина волны 584 мкм / . Нулевым раствором служит чистый бензол.

При расчете содержания бора в пробе учитывают содержание его в растворе глухого опыта, проведенного по всему ходу анализа. Если оптическая плотность испытуемого раствора выходит за пределы калибровочной кривой, повторяют определение в меньшей аликвотной части, доводя ее объем до 10 мл раствором глухого опыта.

Построение калибровочного графика для определения содержания общего бора. В фарфоровые стаканы помещают 0;

x/ Перед применением бензол выдерживают в водяном термостате при 20°C в течение нескольких минут.

xx/ Экстрагировать следует сразу после добавления красителя, так как при высоких содержаниях бора малорастворимый фторборат кристаллического фиолетового постепенно выпадает в осадок, что может вызвать резкое снижение результатов анализа.

1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 мл стандартного раствора Б, содержащего 20 мкг бора в 1 мл / 0; 20; 40; 60; 80; 100; 120 мкг бора/, 50 мл воды, 20 мл серной кислоты 1:8, 3 г KNaCO_3 , 2,0 г NaF , кипятят 10 мин. и далее поступают, как описано в ходе анализа.

Построение калибровочного графика для определения содержания кислоторастворимого бора. В фарфоровые стаканы вносят указанные выше объемы стандартного раствора Б, 70 мл воды, 4 мл серной кислоты 1:8, 1,0 г NaF , кипятят 5 мин. и далее поступают, как описано в ходе анализа.

При определении бора в природных водах пользуются вторым графиком.

Содержание бора вычисляют по формуле:

$$\% \text{ B} = \frac{A - a}{C \cdot N} \cdot \frac{V}{10000}$$

где А - количество бора, найденное по калибровочному графику, мкг;

а - количество бора, найденное в растворе глухого опыта, мкг;

V - общий объем испытуемого раствора, мл;

C - объем аликвотной части раствора, мл;

N - навеска пробы, г.

Для пересчета бора на трехокись бора / B_2O_3 / полученный результат умножают на 3,2181.

Литература.

1. Блюм И.А., Душина Т.К., Семенова Т.В., Шерба И.Н. Определение бора с кристаллическим фи летовым. Зав.лаб. 27, 644, 1961. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 7. Госгеолтехиздат, 1963.

2. Блом И.А., Семенова Т.В., Щерба И.Я. Определение бора с метилфиолетом и бриллиантовым зеленым. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 12, 12, 1959.

3. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях сис - темы МГ и ОН СССР, 1960 г., и изменения и дополнения к ней, 1962 г.

4. Каплан Б.Я., Горбаткина А.Е. К вопросу об экстракционной колориметрии с ограниченной степенью экстракции определяемого компонента. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС. Бюллетень № 6, 17, 1960.

5. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Лауэр Р.С. Экстракционно - фотометрическое определение тантала, бора, индия и рения. ЖАХ, т. 13, № 4, 396, 1958.

Сдано в печ. 2/IV-69г. Подп. к печ. 14/IV-69г.
Л-46967 Заказ 24 . Тираж 1000

Ротапринт ОЭП В И М Са

ИСПРАВЬТЕ ОПЕЧАТКИ В ИНСТРУКЦИИ № 78-Х

* фотометрическое определение бора с кристаллическим
фиолетовым в горных породах и в природных водах*

	Напечатано	Следует читать
Стр. 6 <u>Раствор Б</u> в мерную колбу на 200 мл	... в мерную колбу на 250 мл
Стр. 9, 2 строка сверху	/0; 20; 40; 60; 80; 100; 120 мкг бора/	/0; 20; 40; 80; 120; 160; 200; 240 мкг бо- ра/

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
лабораторных методов анализа минерального сырья
по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
VII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	