

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

БОР

В

ИЗДАНИЕ ДЕСЯТОЕ (1976) В ДВУХ ЧАСТЯХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

546.27
2004
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
БОРА

А. А. Немодрук, З. К. Каралова



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1964



Серия: «Аналитическая химия элементов»

Главный редактор
академик А. П. Виноградов

Редакционная коллегия:

*И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. И. Бусев, А. П. Виноградов,
А. Н. Ермаков, В. И. Кузнецов, П. Н. Палей, Д. И. Рябчиков,
И. В. Тананаев, Ю. А. Черников*

Редактор тома «Аналитическая химия бора»

П. Н. Палей

Адрес редколлегии:

Москва, В-334, Воробьевское шоссе, 47а
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР приступил к изданию серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобного рода издании давно назрела. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом, возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», — которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элементов и его соединений. Затем излагаются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических целей. Методы как физические, так и физико-химические и химические излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализа сырья, далее типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения, и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место за-

нимает изложение методов определения так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей.

Монографии содержат обширную литературу, доведенную до последних лет; они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений.

К составлению монографий привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии «Аналитическая химия элементов» будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию и бору, готовятся к печати монографии по аналитической химии циркония, гафния и никеля.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Бор — один из давно известных и хорошо изученных элементов. Несмотря на это, руководства и книги по аналитической химии бора до настоящего времени в мировой научной литературе фактически отсутствуют. Большое количество опубликованных аналитических работ рассеяно часто по различным редким изданиям и недоступно широкому кругу химиков-аналитиков. Между тем значение бора и его соединений в современной технике за последние годы резко возросло, вследствие чего задача систематизации и критического рассмотрения различных методов определения этого элемента становится еще более актуальной.

С целью восполнения этого пробела нами написана монография «Аналитическая химия бора» по общей схеме, рекомендованной для серии «Аналитическая химия элементов». Значительное место в ней занимает рассмотрение теоретических основ методов, описанных в соответствующих разделах.

В первых двух главах приведены основные физические и химические свойства бора и его соединений. В следующих главах рассмотрены известные нам методы открытия, отделения и определения бора, в том числе важнейшие аналитические методы определения бора в различных природных и промышленных материалах (реакторные материалы, полупроводники, ракетное топливо, материалы высокой чистоты).

Наряду с химическими широко представлены физические и физико-химические методы. На основании литературных данных и личного опыта сделана критическая оценка описываемых методов, отмечены их преимущества, недостатки и границы применения, а также указаны их чувствительность, точность и воспроизводимость результатов анализа. Из большого числа

методов определения бора подробно описаны наиболее надежные и проверенные методы.

При составлении монографии использована отечественная и зарубежная литература до начала 1963 г.

Главы I, II, III и VI, а также раздел «Фотометрические методы» в главе IV написаны А. А. Немодруком. Остальные разделы главы IV, а также главы V и VII написаны З. К. Караловой.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору П. Н. Палею за помощь и ценные советы.

А. А. Немодрук, З. К. Каралова

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БОРЕ

Бор — первый элемент третьей группы периодической системы Д. И. Менделеева с атомным номером 5. Электронная оболочка атома бора состоит из пяти электронов, из которых два находятся во внутреннем слое (уровень *K*) и три составляют внешний слой (уровень *L*). В основном состоянии атом бора имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$.

Известны два стабильных изотопа бора: B^{10} и B^{11} . В природной смеси содержится 18,83% B^{10} с массовым числом 10 и 81,17% — с массовым числом 11. Из искусственных радиоактивных изотопов бора в настоящее время известны B^8 (тип превращения β^+ , 2α [330], период полураспада 0,61 сек. [1029], энергия β^+ -частиц 13,7 Мэв [330], B^9 (тип превращения $2\alpha + p$ [584, 620]) и B^{12} (тип превращения β^- , период полураспада 0,027 сек. [658], энергия β^- -частиц 13,43 Мэв [636]).

Бор принадлежит к числу довольно распространенных элементов. Его содержание в литосфере составляет около $1 \cdot 10^{-3}\%$ [43]. Ниже показано распределение бора в различных частях земной коры, по данным А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова, В. В. Щербины, Н. В. Тагеевой и др. [25, 260].

Местонахождение бора	Весовой кларк	Местонахождение бора	Весовой кларк
Земная кора	$1 \cdot 10^{-3}$	Метеориты	$3 \cdot 10^{-4}$
Глубина породы	$1 \cdot 10^{-4}$	Морская вода *	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Кислые породы (граниты и др.)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Соляные источники *	$(3-20) \cdot 10^{-3}$
Осадочные породы	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Соленые озера *	$(1-60) \cdot 10^{-2}$
Почвы	$1 \cdot 10^{-3}$	Воды грязевых вулканов *	$(6-400) \cdot 10^{-2}$
Пегматиты гранитные (1-10)	$10 \cdot 10^{-2}$	Нефтяные воды *	$(1-60) \cdot 10^{-2}$
Морские глины	$5 \cdot 10^{-2}$	Растения морские **	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Железные руды (морские)	$5 \cdot 10^{-2}$	Животные морские ** (3-100)	10^{-4}
Железные руды (не морские)	$5 \cdot 10^{-4}$	Рожь, пшеница, овес и другие злаки ***	$(0,6-36) \cdot 10^{-4}$
Известняки	$5 \cdot 10^{-4}$	Клевер, люцерна ***	$(7-57) \cdot 10^{-4}$

* По сухому остатку. ** По весу золы. *** На сухое вещество.

В настоящее время известно 87 борсодержащих минералов [260]. В табл. I приведены важнейшие из них.

Таблица 1

Состав главнейших минералов бора

Минерал	Основной состав минерала	Содержание B_2O_3 , %
Сассолин	H_3BO_3	56,4
Ашарит	$Mg(OH)BO_2$	40,40
Бура (тинкал)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,51
Гидроборацит	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	50,53
Инноит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$	37,62
Калиборит	$KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$	56,92
Кернит	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51,02
Колеманит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,81
Котоит	$Mg_3(BO_3)_2$	36,54
Людвигит	$(Mg, Fe^{II})_2 \cdot Fe^{III} [BO_3]_2$	13,48—17,83
Прицит	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,84
Улексит	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	42,95
Флюоборит	$Mg_3(BO_3)(F, OH)_3$	17,25—19,05
Данбурит	$CaB_2Si_2O_8$	28,70
Датолит	$CaBSiO_4(OH)$	21,8
Турмалин	$H_3Na_2(Mg, Fe)_6B_3Al_2Si_{12}O_{62}$	8—12
Аксинит	$Ca_2(Mn, Fe)Al_2[BSi_4O_{15}](OH)$	15,5

Соединения бора сравнительно давно применяются во многих отраслях народного хозяйства, в том числе в медицине в качестве дезинфицирующего вещества и компонентов лекарственных препаратов, в стекольной промышленности для изготовления оптического и химически стойкого стекла, в качестве компонентов глазурей и для придания большей прочности эмалям, для предохранения металлов от окисления при пайке, в качестве добавок в электролитические ванны при никелировании, в парфюмерной, кожевенной, текстильной, деревообделочной (для придания устойчивости дереву от поражения грибками и др.), резиновой и лакокрасочной промышленности.

Внесение небольших количеств бора в почву существенно повышает урожайность многих культур, в том числе сахарной свеклы, кормовых корнеплодов, кукурузы, льна, хлопка, табака. Некоторые соединения бора оказались очень эффективными в качестве фунгицидов.

В последние годы производство бора и его соединений значительно расширилось в связи с их использованием в ядерной технике, при промышленном изготовлении топлива ракетных

Таблица 2

Состав некоторых промышленных руд и концентратов

Руды или концентраты	Содержание, %												
	B ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂	Cl	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	H ₂ O	K
Галогенные руды	17,6— 25,4	14,1— 21,1	13,2— 16,8	0,9— 1,7	1,7— 3,3	3,5— 6,4	4,3— 5,8	—	—	—	—	13,2— 22,2	—
Калиборитовые руды	0,58— 2,61	0,75— 4,65	—	—	—	1,4— 21,0	—	31,25— 55,6	—	1,42— 7,47	—	—	3—31
Гидроборатитовые руды, концентрат	34,3	8,12	1,30	0,60	—	7,78	—	—	—	15,69	—	1,51	—
Солевые руды	9,84	4,21	—	—	0	1,43	—	45,6	—	2,83	—	—	—
Солевые руды, концентрат	44,55	18,63	—	—	—	4,23	—	—	—	11,61	—	—	—
Датолитовые руды	0,0— 10,5	—	—	5,6— 7,5	—	—	—	—	35,6— 37,1	30,5— 32,5	—	—	—
Датолитовые руды, концентрат	15,5— 16,5	—	—	5,5— 4,5	—	—	—	—	39,6— 40,5	33,8— 34,5	—	—	—
Ашарито-людвигитовые руды	3,7— 6,0	16,5— 18,8	1,3— 3,7	46,5— 50,2*	—	—	—	—	3,7— 4,8	0,3— 0,6	0,08— 0,10	—	—
Турмалиновое сырье	2,8— 9,5	—	9,5— 13,5	—	17,6— 40,0	0,95— 2,44**	—	—	34,5— 75,1	0,2— 2,3	—	—	—

* В расчете на Fe.

** В расчете на S.

двигателей, особо твердых и жаропрочных сплавов, качественных сталей, борсодержащих бензинов, термостойких продуктов полимеризации, а также в связи с применением в качестве катализаторов.

Для промышленного производства соединений бора наиболее часто используют галогенные борные руды, гидроборацитовые, калиборитовые, датолитовые, людвигитовые, хотоитовые и солевые борсодержащие руды, а также данбуриновое и турмалиновое сырье, сопочные грязи и борсодержащие воды. Средний состав руд приведен в табл. 2.

В зависимости от характера борного сырья и содержания в нем бора методы переработки этого сырья существенно различаются. Галогенные борные руды нагревают с разбавленной серной кислотой и после охлаждения отфильтрованного раствора отделяют выделившуюся борную кислоту. В случае переработки ашаритовых или смешанных руд с большим содержанием примесей более выгодна обработка руды серной кислотой и отгонка борной кислоты с водяным паром. После упаривания конденсата и его охлаждения выделяется чистая борная кислота.

Гидроборацитовые руды разлагают минеральными кислотами или нагревают с раствором соды и бикарбоната натрия. В последнем случае после фильтрования и охлаждения фильтрата получают буру. Турмалиновое сырье спекают с CaCO_3 или другими щелочными реагентами, спек обрабатывают серной кислотой и отгоняют борную кислоту с водяным паром.

Более подробные сведения по химии и технологии бора можно найти в ряде монографий и обзорных статей [24, 25, 44, 260, 552, 1012].

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Элементарный бор получен в двух модификациях: мелкокристаллической форме, так называемый аморфный бор, представляющий собой порошок коричневого цвета, и кристаллический бор темно-серого цвета.

Основные физико-химические свойства бора приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физические свойства бора

Свойство	Температурный интервал, °С	Значение	Литература
Плотность бора, $г/см^3$:			
кристаллический	25—27	$2,33 \pm 0,02$	[570]
аморфный	25—27	2,3	[179]
Температура плавления, °С	—	$2075 \pm 50^\circ C$	[454]
Температура кипения, °С	—	$2550^\circ C$	[1135]
Твердость по минералогической шкале	—	9,3	[799]
Теплоемкость, $кал/г-атом-град$	25—927	$1,54 + 0,0044 \cdot T$	[53]
Теплота сгорания, $ккал/г-атом$	—	306 ± 1	[662, 921]
Теплота превращения	—		
$V_{аморф} \rightarrow V_{крист}$, $ккал/г-атом$	—	0,4	[53]
Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов естественной смесью изотопов, $барны$	—	750 ± 10	[179]
Поперечное сечение захвата нейтронов для изотопа B^{10} , $барны$	—	4010	[1012]
Сечение рассеяния тепловых нейтронов естественной смесью изотопов, $барны$. .	—	4 ± 1	[287]

Бор имеет отрицательный температурный коэффициент сопротивления, и его электропроводность при повышении температуры от 200 до 1000°С возрастает приблизительно в $2 \cdot 10^8$ раз. Установлено [1143], что бор — полупроводник *p*-типа, и проводимость его в значительной степени зависит от способа приготовления. У некоторых монокристаллов бора, имеющих донорные уровни, сопротивление при комнатной температуре не превышает 100 ом·см; оно слабо уменьшается с повышением температуры. Проводимость бора возрастает с увеличением освещенности [527, 733]. Ширина запрещенной зоны бора составляет 1,55 эв. Изучение эффекта Холла, термоэлектродвижущей силы и выпрямляющих свойств показало, что для низкоомных кристаллов при температурах порядка 300°К характерна электронная проводимость, а при высоких температурах преобладает дырочная проводимость [1143]. Электропроводность бора не подчиняется закону Ома, она возрастает с увеличением силы тока [635, 1143].

Упругость паров бора составляет 10^{-5} атм при 1600, 10^{-4} атм при 1750 и 10^{-2} атм при 2150°С.

Атомный радиус бора равен 0,97 Å, ионный радиус B^{3+} составляет 0,23 Å.

По химическим свойствам бор имеет некоторое сходство со следующим элементом той же группы периодической системы Д. И. Менделеева — алюминием, но это сходство ограничивается в основном их одинаковой валентностью и обусловленными ею свойствами. Во многих отношениях бор существенно отличается от алюминия и по своим химическим свойствам ближе всего напоминает кремний, а в ряде случаев также и германий.

В подавляющем большинстве соединений бор трехвалентен, в соединениях с водородом он может быть и пятивалентным. В некоторых низших окислах (ВО) бор, по-видимому, двухвалентен.

Реакционная способность элементарного бора в значительной мере зависит от его чистоты и степени кристалличности. Аморфный бор медленно окисляется на воздухе уже при комнатной температуре, при нагревании до 800°С он воспламеняется и горит ослепительно ярким светом. Крупные кристаллы бора, наоборот, довольно устойчивы даже при достаточно высоких температурах. Это различие между аморфным и кристаллическим бором, по-видимому, связано с тем, что образующаяся пленка B_2O_3 защищает последний от дальнейшего окисления.

При сгорании бора на воздухе всегда образуется борный ангидрид. В качестве кислородных соединений бора, кроме B_2O_3 , известны и некоторые другие окислы, в том числе B_2O_2 и B_4O_5 [937, 1102], а также ВО [1219].

При нагревании смеси бора с серой до 600°С происходит реакция с образованием сульфида бора B_2S_3 . Селен подобным

образом реагирует с бором с образованием селенида бора, но реакция в данном случае идет при более высокой температуре. С теллуrom бор не реагирует даже при температуре плавления последнего. С азотом бор легко вступает во взаимодействие только при температуре около 1200°C с образованием нитрида бора BN . В этих условиях мышьяк и сурьма с бором не реагируют. С углеродом при температуре выше 1300°C бор образует карбиды (B_6C и B_4C), а с кремнием при 1000°C — бориды кремния.

При нагревании в сухом хлоре до 400°C аморфный бор воспламеняется. В результате этой реакции образуется BCl_3 . Аналогичная реакция с бромом протекает только при температуре около 700°C , а йод не реагирует с бором даже при 1250°C . Фтор взаимодействует с бором при комнатной температуре с образованием BF_3 .

Со многими металлами (V, Fe, Ba, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Ti, Cr, Th, Mo, Co, Ni, Al, U) бор реагирует с образованием соответствующих боридов при $1800\text{—}2000^{\circ}\text{C}$, а с некоторыми другими металлами даже при более низких температурах. Из металлов, по-видимому, только щелочные не реагируют с бором.

Газообразные HCl , HBr и HI не действуют на элементарный бор. Газообразный HF при температуре красного каления реагирует с бором с образованием BF_3 и H_2 . Бромная вода, особенно в присутствии KBr , окисляет аморфный бор уже при комнатной температуре. Отношение бора к минеральным кислотам показано в табл. 4.

Таблица 4

Отношение бора к минеральным кислотам

Кислота	Характер взаимодействия	Литература
HCl	Не взаимодействует	[200, 260]
HBr	» »	[200, 260]
HI	» »	[200, 260]
HF	» »	[200, 260]
HNO_3	Растворяет при нагревании с образованием H_3BO_3	[200, 260]
HClO_4	То же	[260]
H_2SO_4	Растворяет при нагревании до 250°C	[260]
H_3PO_4	Не растворяет при нагревании до 200°C	[200, 260]
$\text{KJ} + \text{HNO}_3$	Растворяет при нагревании	[172, 173]
$\text{KJO}_4 + \text{HCl}$	То же	[172, 173]
$\text{KJO}_3 + \text{HNO}_3$	» »	[172, 173]
$\text{KJO}_3 + \text{HCl}$	» »	[172, 173]
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	» »	[260]

Растворы перекиси водорода, персульфата аммония, перманганата калия растворяют бор с образованием H_3BO_3 [712]. В случае сплавления со щелочами, карбонатами щелочных металлов или перекисью натрия [374—376] бор легко окисляется и при выщелачивании плава переходит в раствор в виде щелочных боратов. Сернистый, фосфорный, мышьяковый и мышьяковистый ангидрид восстанавливаются бором при нагревании до красного каления до соответствующих элементов. Бор восстанавливает также CO_2 и CO до элементарного углерода. Большинство окислов металлов, а также $FeCl_3$, $AgNO_3$, $PdCl_2$, $PtCl_2$ и $AuCl_3$ восстанавливаются бором до соответствующих металлов.

Бор не изменяется при нагревании с концентрированными растворами щелочей. Однако пары воды энергично реагируют с ним при температуре красного каления.

Соединения бора с кислородом. Бор образует с кислородом несколько соединений, но наиболее распространен борный ангидрид B_2O_3 . Его получают дегидратацией борной кислоты. Известны две модификации борного ангидрида—стеклообразная, образующаяся при нагревании борной кислоты при $600^\circ C$, и кристаллическая, получающаяся при нагревании борной кислоты ($225—230^\circ C$) в течение нескольких суток [455, 705]. Важнейшие физико-химические свойства борного ангидрида приведены в табл. 5.

Таблица 5

Важнейшие физико-химические свойства борного ангидрида

Свойство	Температура, $^\circ C$	Стеклообразный B_2O_3	Кристаллический B_2O_3
Плотность, g/cm^3	15,8	1,853 [1210]	$2,46 \pm 0,01$ [705];
	1000	1,580 [341]	2,42 [455]
Температура плавления, $^\circ C$. .	—	209 [941]	—
Температура кипения, $^\circ C$	—	1860 [443]	460—470 [455]
Упругость пара, <i>атм</i>	1290	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—
	1499	$4,1 \cdot 10^{-3}$	—
	1535	$2,6 \cdot 10^{-1}$	—
Теплота испарения, <i>ккал/моль</i> . .	0	65,6 [1069]	—
Теплота плавления, <i>ккал/моль</i> . .	723	5,27 [1070];	—
		6,72 [705]	—
Теплота образования, <i>ккал/моль</i>	25	297,6 [971]	302,0 [971]
Диэлектрическая постоянная . .	20	3,2 [30]	—
Молекулярная теплоемкость, <i>ккал/моль</i>	22	—	14,72 [681]
Теплота растворения, <i>ккал/моль</i>	22	7,84 [1070]	3,478 [1070]

Борный ангидрид обладает люминесцентными свойствами [1122], которые, возможно, обусловлены активацией его незначительными примесями органических веществ [1123].

Борный ангидрид гигроскопичен и за счет влаги воздуха, реагирующей с ним, покрывается тонкой пленкой борной кислоты. При высокой температуре борный ангидрид восстанавливается многими металлами, в том числе кальцием, алюминием, магнием и другими с образованием элементарного бора и соответствующих боридов и сплавов. Углерод восстанавливает борный ангидрид при 2100—2400°С с образованием карбида бора [176]. Сера при нагревании до 1000°С не взаимодействует с борным ангидридом [1163], в то время как CS_2 реагирует с ним с образованием сульфида бора. Фтор очень легко взаимодействует с борным ангидридом с образованием BF_3 . Другие галогены не реагируют с ним даже при нагревании до 1000°С, однако в присутствии углерода хлор и бром взаимодействуют с борным ангидридом с образованием BCl_3 и BBr_3 .

При нагревании борного ангидрида со фтористым водородом или со фторидами ряда металлов образуется BF_3 [332]. При сильном нагревании он реагирует также с азотом с образованием нитрида бора. Последний образуется также при нагревании борного ангидрида в атмосфере аммиака [818], с хлоридом аммония, цианамидом кальция или натрия и с цианистым калием [345]. При продолжительном нагревании борного ангидрида с серным ангидридом образуются, в зависимости от условий, два продукта присоединения: $\text{SO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{SO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [903].

Серная кислота растворяет борный ангидрид; при разбавлении раствора водой он снова выпадает в осадок [795]. При нагревании смеси борного ангидрида с хлористым натрием и доступе кислорода воздуха образуется $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и выделяется хлор [752, 753].

Подобные реакции протекают также с бромистыми и иодистыми солями. При нагревании борного ангидрида с фосфатом аммония образуется BPO_4 [343].

Борный ангидрид вследствие малой летучести при нагревании вытесняет другие, более летучие кислоты из их солей, в том числе и серную. Он взаимодействует со многими оксидами металлов с образованием соответствующих боратов.

Борные кислоты. В свободном виде известны две борных кислоты: метаборная HBO_2 и ортоборная H_3BO_3 .

Метаборная кислота существует в виде трех кристаллических модификаций: HBO_2I , HBO_2II и HBO_2III [705]. Последние две получаются при обезвоживании ортоборной кислоты нагреванием до 100°С. HBO_2I получена при кристаллизации из рас-

плава [705]. В водных растворах метаборная кислота быстро переходит в ортоборную.

Ортоборную кислоту или просто борную кислоту получают из природного сырья выделением ее обработкой кислотами. Она кристаллизуется в виде мелких белых чешуйчатых пластинок с перламутровым блеском.

Важнейшие физико-химические свойства борной кислоты приведены в табл. 6.

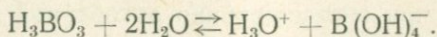
Таблица 6

Важнейшие физико-химические свойства борной кислоты

Свойство	Значение	Литература
Плотность, $г/см^3$	1,5128 (14° С)	[485,487]
Температура плавления, °С	181 (конгруэнтно)	[360]
	170,9 (инконгруэнтно)	[705]
Теплота испарения, $ккал/моль$	23,43	[705]
Теплота реакции дегидратации, $ккал/моль$	-9,3 (25° С)	[705]
Растворимость в воде, % . .	2,71 (0° С)	[853]
	3,52 (20° С)	
	8,19 (40° С)	
	13,0 (60° С)	
	19,1 (80° С)	
	27,6 (100° С)	

Борная кислота является очень слабой кислотой. Первая константа ее диссоциации равна $5 \cdot 10^{-10}$. Она слабее угольной кислоты, но вследствие малой летучести разлагает в растворах при нагревании карбонаты и сульфиды щелочных и многих других металлов. В присутствии некоторых нейтральных солей (например, хлоридов кальция и магния) кислотные свойства борной кислоты усиливаются и тем сильнее, чем выше способность соответствующих катионов к гидратации [998]. При повышении концентрации борной кислоты выше 0,1 М первая константа ее диссоциации значительно увеличивается [698], что объясняется образованием более сильных полиборных кислот [1090, 1121].

Ион борной кислоты в водных растворах гидратирован, и его образование протекает в соответствии со следующей реакцией [1039]:



Борная кислота летуча с водяным паром. Ниже указана концентрация борной кислоты в дистиллятах, полученных при перегонке ее с водяным паром при различных температурах:

Температура, °С	90	100	105	109	119	129	134	140
Концентрация H_3BO_3 в дистилляте, ммоль/л	12,3	23,0	29,7	45	96	197	314	457

Борная кислота хорошо растворяется во многих кислородсодержащих органических растворителях (табл. 7), что, по-видимому, связано с ее способностью образовывать с ними соответствующие эфиры или комплексные соединения, способные экстрагироваться несмешивающимися с водой органическими растворителями.

Таблица 7

Растворимость борной кислоты в органических растворителях

Растворитель	Температура, °С	Растворимость, ммоль/л	Литература
Этанол	25	1,527	[823]
Метанол	25	2,9	[823]
Изоамиловый спирт	23,4	0,76	[265]
Глицерин	21	3,26	[265]
Гликоль	27,9	3,55	[265]
Ацетон	20	0,08	[596]
Муравьиная кислота (96,5%-ная)	22,5	0,04	[265]
Диэтиловый эфир	25	0,001	[596]

Это свойство борной кислоты часто используется для ее отделения от других элементов (см. гл. V).

Борная кислота способна образовывать гетерополиборные кислоты. При нагревании растворов вольфрамовых щелочных металлов с большим избытком борной кислоты образуются $H_5[B(W_3O_{10})_4] \cdot 30H_2O$ и $H_5[B(W_3O_{10})_4] \cdot 24H_2O$ [227].

Со всеми катионами, за исключением только щелочных металлов, одновалентного галлия и аммония, борная кислота дает труднорастворимые соли. В связи с этим некоторые из катионов металлов применяются для количественного определения борной кислоты (см. гл. III и IV).

Щелочные металлы, в зависимости от условий, реагируют с борной кислотой с образованием боратов четырех типов: метаборатов типа $MeBO_2 \cdot aq$, двухзамещенных тетраборатов типа $Me_2B_4O_7 \cdot aq$, из числа которых наиболее известна бора $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, одноосновных пентаборатов типа $MeB_5O_8 \cdot aq$ (или декаборатов типа $Me_2B_{10}O_{16} \cdot aq$) и двухзамещенных пентаборатов типа $Me_2(HB_5O_9)_2 \cdot 2H_2O$.

94547
94547



Двухвалентные металлы образуют бораты, представляющие соли следующих кислот: $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{H}_4\text{B}_6\text{O}_{11}$ и $\text{H}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ [111].

Трехвалентные металлы реагируют с борной кислотой с образованием боратов типа MeBO_3 , а также боратов типа двойных солей [111—113, 794, 1188].

Интересным свойством борной кислоты является ее способность взаимодействовать с многоатомными спиртами (глицерин, маннит, инвертный сахар, дульцит, сорбит) с образованием более сильных комплексных кислот, чем сама борная кислота. Так, например, константы диссоциации маннитоборной и глицериноборной кислот равны соответственно $6 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-7}$. Способность борной кислоты вступать во взаимодействие с многоатомными спиртами с образованием более сильных комплексных кислот, титрующихся растворами едкого натра или калия с применением подходящих индикаторов (бромфеноловый синий, фенолфталеин) или потенциметрическим методом, широко используется в аналитической практике [56, 118, 335, 630, 1186]. Более подробно эти реакции рассматриваются в гл. IV.

Борная кислота образует также и с одноатомными спиртами комплексы, чаще называемые ее эфирами. Эти эфиры легко экстрагируются несмешивающимися с водой кислородсодержащими органическими растворителями. Наибольший интерес представляет реакция борной кислоты с метанолом, в результате которой образуется легколетучий борнометиловый эфир. Эта реакция нашла чрезвычайно широкое применение для отделения бора от других элементов [56, 118, 1186] и подробно рассматривается в гл. V.

Интересное свойство борной кислоты — появление интенсивной флуоресценции и фосфоресценции в присутствии небольших количеств многих органических веществ, которые могут быть введены при ее кристаллизации. Наиболее эффективными в этом отношении оказались многие ароматические и гетероциклические соединения (ангидрид фталевой кислоты, фенантрен, уранин, ангидрид нафтойной кислоты, терефталевая кислота) [152, 235, 263, 264].

При взаимодействии борной кислоты или боратов с перекисями металлов или при электролитическом окислении образуются пербораты. Из щелочных перборатов известны $\text{LiBO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaBO_3 , $\text{KBO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, NH_4BO_3 , $\text{NH}_4\text{BO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsBO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{LiBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RbBO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KBO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [506]. Соответствующие свободные кислоты не выделены вследствие их малой устойчивости.

Соединения бора со фтором. При взаимодействии бора со фтором образуется трехфтористый бор BF_3 , бесцветный

тяжелый газ. В определенных условиях бор со фтором образует также дибортетрафторид B_2F_4 [1129], обладающий в смесях с кислотами взрывчатыми свойствами. Наоборот, BF_3 довольно устойчив и не разлагается при нагревании. При температуре ниже $-101^\circ C$ [977] BF_3 является жидкостью, а при $-127^\circ C$ и ниже — твердым веществом [785].

Трехфтористый бор обладает высокой реакционной способностью, он легко взаимодействует с водой с образованием в зависимости от условий различных продуктов гидролиза, вплоть до борной кислоты. В присутствии ряда металлов (натрий, калий, магний, алюминий) он при высокой температуре реагирует с водородом с образованием диборана [464], а при нагревании со щелочными металлами восстанавливается до элементарного бора [1071].

С $AlCl_3$ и $AlBr_3$ трехфтористый бор вступает в реакцию обменного разложения с образованием BCl_3 или BBr_3 соответственно. При $300-400^\circ C$ он реагирует с окислами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя $(BOF)_3$. Этот же продукт образуется при взаимодействии BF_3 с Al_2O_3 и SiO_2 , но с Fe_2O_3 , P_2O_5 и CO_2 он не реагирует.

Кроме указанных реакций, для трехфтористого бора характерны реакции присоединения. В образующихся соединениях атом бора становится четырехвалентным за счет образования четвертой координационной связи и имеет устойчивую восьмиэлектронную оболочку. В качестве атомов — доноров электронов для образования продуктов присоединения наиболее существенную роль играют O, N, F, Cl, S и C.

Из соединений, образующихся путем присоединения к BF_3 других соединений, наибольшее значение имеет борофтористоводородная кислота HBF_4 . В водных растворах она неустойчива и гидролизуеться до $HB(OH)F_3$ и более глубокогидролизированных продуктов [492]. Она является довольно сильной кислотой. Ее получают чаще всего добавлением концентрированной плавиковой кислоты к борной кислоте. Соли ее — тетрафторобораты — большей частью хорошо растворимы в воде, за исключением солей калия, аммония, рубидия и цезия [164].

Соли борофтористоводородной кислоты с органическими основаниями, особенно с интенсивно окрашенными органическими основаниями [13, 27, 228, 448, 491, 492], нашли в последние годы очень широкое применение для отделения и определения малых количеств бора (см. гл. IV и V).

Кроме борофтористоводородной кислоты HBF_4 известны также другие борофтористоводородные кислоты, в том числе H_2BF_5 (получаемая из BF_3 и HF при низкой температуре). Существует ряд кислот, содержащих в своем составе одновременно кислород и фтор. К ним, кроме уже упоминавшейся

NB(OH)F_3 , принадлежат $\text{H}_2\text{BO}_2\text{F}$, $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2$, $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}_2$, $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_2\text{F}_4$, $\text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2$, $\text{H}_4\text{BO}_3\text{F}_3$, $\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_{11}\text{F}_4$ и др.

Соединения бора с хлором. Из соединений бора с хлором известны BCl_3 , B_2Cl_4 и B_4Cl_4 . Треххлористый бор — легкокипящая бесцветная жидкость (т. кип. $+12,1^\circ\text{C}$ [370], т. пл. $-107,3 \pm 0,3^\circ\text{C}$ [786]). Его получают непосредственно из бора и хлора нагреванием при $400\text{—}450^\circ\text{C}$ [31] или хлорированием некоторых сплавов бора [626], а также при взаимодействии BF_3 или KBF_4 с AlCl_3 [203] и хлорированием раскаленной смеси B_2O_3 или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с углем [134].

Треххлористый бор полностью гидролизуетс я водой с образованием H_3BO_3 и HCl . Он восстанавливается водородом до элементарного бора при нагревании или в электрической дуге в определенных условиях [712]. В последнем случае BCl_3 при взаимодействии с водородом при низком давлении [1004] или в присутствии соответствующих катализаторов [643] образует диборан B_2H_6 . Со фтором BCl_3 взаимодействует с вытеснением хлора вплоть до образования BF_3 . Треххлористый бор образует прочные координационные соединения с хлоридами металлов и неметаллов ($\text{BCl}_3 \cdot \text{SiCl}_4$, $\text{POCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$, $\text{PCl}_5 \cdot \text{BCl}_3$, $\text{CNCl} \cdot \text{BCl}_3$, $3\text{FeCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$, $4\text{FeCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$, $2\text{MnCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$) и с некоторыми гидридами ($\text{BCl}_3 \cdot \text{PH}_3$, $\text{AsH}_3 \cdot \text{BCl}_3$, $2\text{NH}_3 \cdot \text{BCl}_3$, $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$). С гидридами металлов BCl_3 образует металлоборгидриды ($4\text{AlH}_3 + \text{BCl}_3 = \text{Al}(\text{BH}_4)_3 + 3\text{AlCl}_3$).

Координационные соединения BCl_3 образует со многими соединениями, содержащими электронодонорные атомы: O, N, S. Со спиртами образуются борнокислые эфиры [1190], а с простыми эфирами BCl_3 большей частью образует твердые кристаллические продукты присоединения [1189].

Низшие хлориды бора B_2Cl_4 и B_4Cl_4 получают из BCl_3 в электрическом разряде. B_2Cl_4 — жидкость, термически неустойчивая, на воздухе самовоспламеняется. B_4Cl_4 — твердый продукт, также самовоспламеняется на воздухе.

Известен также оксихлорид бора BOCl , образующийся при распаде моноалкоксизамещенных треххлористого бора [1190]. При восстановлении BCl_3 водородом в качестве промежуточных продуктов образуются хлоргидриды бора ($\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, BHCl_2 , BH_2Cl) [412, 1092].

Бромиды бора. Бор с бромом образует только два соединения: трехбромистый бор BBr_3 и диборотетрабромид B_2Br_4 . Последний образуется при взаимодействии B_2Cl_4 с BBr_3 [1164]. BBr_3 представляет бесцветную жидкость (т. кип. $91,12 \pm 0,25^\circ\text{C}$ [454]). Он обладает несколько большей реакционной способностью, чем BCl_3 , вследствие чего широко используется в синтезе различных соединений бора, в том числе и борорганических соединений [132]. Способность к образованию координационных соединений у BBr_3 несколько менее выражена, чем у

BCl_3 . Водород восстанавливает его до элементарного бора или до бороводородов. Водой гидролизуется до H_3BO_3 и HBr . С HCl реагирует при комнатной температуре с замещением части брома хлором, образуя смешанные галогениды бора.

Иодиды бора. Трехиодистый бор BJ_3 представляет бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. $49,9 \pm 0,5^\circ\text{C}$ [1018]), разлагающееся под действием света. При взаимодействии с водой полностью гидролизуется до H_3BO_3 и HI . При нагревании до $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ разлагается с выделением иода. BJ_3 реагирует со многими металлами (Na , Al , Ag); с аммиаком образует ряд продуктов присоединения [784, 1190]. Со спиртами реагирует с образованием соответствующих иодалкилов и H_3BO_3 . BJ_3 энергично взаимодействует с хлороформом, углеводородами и аминами.

Из низших иодидов бора известны B_2J_4 и иодиды типа B_xJ_x и $(\text{BJ})_x$.

Соединения бора с водородом. Важнейшие из соединений бора с водородом приведены в табл. 8.

Таблица 8

Основные свойства бороводородов (боранов)

Бороводород	Формула	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Т. кип., $^\circ\text{C}$	Литература
Диборан	B_2H_6	$-165,5$	$-92,53$	[1058, 1091]
Тетраборан	B_4H_{10}	$-120,8$	18	[1093]
Пентаборан	B_5H_{10}	$-46,6$	60	[80, 1091]
Дигидропентаборан	B_5H_{12}	-123	63	[1091]
Гексаборан	B_6H_{10}	$-65,1$	—	[1091]
Декаборан	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	99,7	213	[1091]

Бороводороды обладают высокой реакционной способностью. В этом отношении особенно выделяется диборан, который быстро разлагается водой, энергично реагирует с водными растворами щелочей и кислот, с окислителями, а также с кислородом воздуха. Правда, диборан не воспламеняется в сухом воздухе до 125°C . Диборан также легко реагирует с аммиаком, аминами, альдегидами и кетонами.

Способность к образованию координационных соединений характерна для всех гидридов бора. Вследствие такой высокой реакционной способности на их основе получено много других соединений бора, в том числе боргидридов металлов [187], борорганических соединений [132, 186], производных аммиака, аминов, фосфинов, арсинов и т. д.

Соединения бора с элементами четвертой группы. Из элементов четвертой группы соединения с бо-

Состав и основные свойства боридов металлов

	Состав	Плотность, г/см ³	Химические свойства	Литература
Бориды: бериллия	Be ₃ B	2,1	Разлагаются кислотами с образованием борводородов	[171,175]
	α-Be ₂ B	2,2		
	β-Be ₂ B	2,35		
магния	BeB ₆	2,33	Химически стойкие, в кислотах не растворяются	[174]
	MgB ₂	2,48—2,67		
	MgB ₆	2,45—2,47	Разлагается водой с выделением борводородов	
	MgB ₁₂	2,44		
кальция	CaB ₆	2,45	Устойчивы к растворам кислот (за исключением HNO ₃). Разлагаются при сплавлении со щелочами и щелочными карбонатами	[257,260]
	SrB ₆	3,42		
бария	BaB ₆	4,25	Обладают высокой химической устойчивостью	[442,628,629,851]
	AlB ₃	2,84		
	AlB ₁₀	2,537		
алюминия	AlB ₁₂	2,49—2,59	Устойчив к кислотам на холоду за исключением HNO ₃	[490,260]
	TiB ₂	4,52		
циркония	ZrB ₂	6,17	Устойчив на холоду к HCl и H ₃ PO ₄	[172]
ванадия	VB ₂	5,10	Растворяется на холоду в HNO ₃ и HClO ₄	
ниобия	NbB ₂	6,60	Растворяется в кипящих H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ и H ₂ C ₂ O ₄	[172]
	TaB ₂	11,70	Растворяется при длительном кипячении в H ₂ SO ₄ и H ₃ PO ₄	
хрома	CrB ₂	5,22—5,6	На холоду растворяется в HCl, разбавленной H ₂ SO ₄ и H ₂ C ₂ O ₄	[172]
молибдена	Mo ₂ B ₅	7,01	Растворяется на холоду в HNO ₃ и HClO ₄	
вольфрама	W ₂ B ₅	13,0	Растворяется при кипячении в HNO ₃ , H ₂ SO ₄ и HClO ₄	[172]
марганца	MnB	—	Растворяется при нагревании в растворе KJO ₄ за 5—10 мин.	

ром образуют углерод и кремний. Углерод непосредственно реагирует с бором с образованием карбида бора B₄C. Карбид бора получают нагреванием B₂O₃ с углеродом или восстановлением B₂O₃ магнием в присутствии углерода. Карбид бора обладает высокой твердостью и механической прочностью. Он устойчив к кислотам, и только смесь серной кислоты с азотной или азотной кислоты с плавиковой при температуре 180°С и выше заметно растворяет его. Окисление карбида бора кислородом воздуха начинается при 500°С.

Из элементарных бора и кремния получены силициды бора B₃Si и B₆Si [283, 812]. Последний также может быть получен нагреванием SiO₂ с бором.

Образование боридов германия не доказано. Бориды олова и свинца не образуются.

Соединения бора с элементами пятой группы. Наиболее интересным из соединений бора с элементами пятой группы является нитрид бора BN , получаемый нагреванием B_2O_3 или буры с цианистым натрием или хлористым аммонием. Температура плавления нитрида бора составляет около 3000°C [886]. В химическом отношении это довольно инертное вещество.

Известны также фосфиды бора BP и B_5P [367, 809, 810] и арсенид бора BAs [898]. Соединения бора с сурьмой и висмутом пока не известны.

Соединения бора с элементами шестой группы. Кислородные соединения бора подробно рассмотрены выше. Из других элементов шестой группы с бором образуют соединения сера и селен. Из сульфидов бора известен B_2S_2 [627], образующийся при пропускании CS_2 над раскаленной смесью B_2O_3 с углеродом или при нагревании аморфного бора с H_2S . Вода и спирты легко разлагают сульфид бора на борную кислоту и H_2S .

При пропускании паров селена над раскаленным бором образуется селенид бора B_2Se_3 [985]. Селенид бора образуется также при нагревании бора с H_2Se . Теллуриды бора пока не получены.

Бориды металлов. Бор образует с большинством металлов ряд соединений, называемых боридами. Бориды металлов составляют в настоящее время большой класс бинарных соединений бора. Металлы первой группы (за исключением лития и меди), а также металлы подгруппы цинка второй группы, по-видимому, не образуют боридов. В табл. 9 приведен состав и важнейшие свойства боридов металлов.

Свойства боридов других элементов подробно рассматриваются в ряде монографий и обзорных статей [50, 256, 259—261].

Глава III

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА

Открытие бора по окрашиванию пламени

Открытие бора по зеленой окраске пламени, возникающей после внесения в него анализируемой пробы, является одной из наиболее давно известных реакций для качественного его определения [369, 796]. Эта реакция характерна как для борной кислоты, так и для других летучих соединений бора. Однако она не вполне специфична для бора, так как зеленое окрашивание пламени возникает также в присутствии некоторых других элементов, в том числе меди, бария, таллия. Кроме того, открытию бора этим методом мешают фосфаты, молибдаты и теллуриды.

Для открытия бора небольшое количество анализируемого вещества увлажняют концентрированной серной кислотой (для разложения нелетучих боратов с образованием легколетучей борной кислоты), помещают в ушко платиновой проволоки и нагревают во внешнем крае пламени газовой или спиртовой горелки. В присутствии бора пламя окрашивается в зеленый цвет [340, 369, 386, 708, 775, 796, 1179]. Определяемый минимум составляет 0,2—0,3 мкг В [340, 796].

Вместо платиновой проволоки может быть применена также и нихромовая. Перед проведением анализа проволока должна быть тщательно очищена. Для этого ее несколько раз прокалывают в наиболее горячей части несветящегося пламени газовой или спиртовой горелки, каждый раз перед прокалыванием окуная ее в концентрированную соляную кислоту. Проволока считается чистой, если при внесении ее в неокрашенное пламя оно остается бесцветным [5].

Для открытия бора в древесине, растительных материалах, лекарственных препаратах, а также других органических материалах анализируемое вещество осторожно озоляют в присутствии окиси магния или кальция, остаток помещают в прибор Марша, вводят серную кислоту и пропускают водород. Выходя-

щую при этом струю водорода поджигают. В присутствии бора пламя окрашивается в светло-зеленый цвет. Чувствительность метода составляет 0,5 мкг В [967].

Для обнаружения бора в растворе последний подщелачивают и выпаривают почти досуха. Остаток увлажняют каплей серной кислоты и проводят испытание на бор.

Предварительное переведение бора в борноэтиловый или борнометиловый эфир (они более летучи, чем борная кислота) позволяет значительно повысить избирательность реакции открытия бора по окрашиванию пламени. В фарфоровую чашечку или тигель вносят анализируемое вещество, прибавляют концентрированную серную кислоту и этанол или метанол; после тщательного перемешивания полученную смесь поджигают. В присутствии бора пламя окрашивается в зеленый цвет. С использованием метанола чувствительность реакции несколько выше, чем с использованием этанола. Зеленое окрашивание образуется в присутствии кислоты, в редких случаях — в ее отсутствие [906]. В последнем случае чувствительность реакции все же значительно ниже, чем в присутствии серной кислоты. Это происходит потому, что бор в ряде материалов присутствует в виде боратов, которые, в отличие от борной кислоты, не реагируют с метанолом или этанолом с образованием соответствующих эфиров.

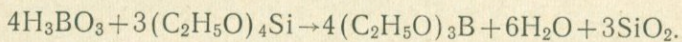
Этот метод позволяет значительно снизить мешающее влияние других элементов, но полностью оно все же не устраняется. Полное устранение мешающего влияния других элементов (меди, таллия, галогенов) может быть достигнуто, если вместо метанола или этанола и серной кислоты применять этилсульфат калия. В этом случае пробу смешивают с этилсульфатом калия и нагревают до выделения паров, которые закипают. Пламя в присутствии бора окрашивается в зеленый цвет [426, 1179]. Однако имеются указания [1150], что в некоторых случаях полное устранение мешающего влияния меди все-таки не достигается.

При проведении реакции с применением метанола и серной кислоты открываемый минимум составляет 7,6 мкг В [1085, 1086]. Для повышения чувствительности этой реакции рекомендуется [Е46, 547] проводить ее в короткой пробирке, в которую вносят анализируемое вещество, прибавляют метанол и серную кислоту. Пробирку закрывают пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставлена стеклянная трубка, доходящая до дна пробирки, в другое — такая же трубка, заканчивающаяся сразу же после пробки. Наружная часть этой трубки длиной 5 см отведена в сторону под прямым углом и заканчивается сужением с внутренним диаметром 1 мм. В первую трубку пропускают водород или светильный газ, который, проходя по всей высоте реакционной смеси, насыщается борнометиловым эфиром и выходит через узкое отверстие второй трубки, где его зажигают и наблюдают цвет пламени.

По другому варианту этого же метода [1081, 1082] определение бора рекомендуется проводить в узкогорлой колбе с впаянной в нее трубкой для пропускания водорода или светильного газа, доходящей почти до дна колбы, и выводной трубкой, оканчивающейся шарообразным расширением (необходимым для улавливания увлеченных капелек раствора), с тонко оттянутым кончиком, на который насаживается специальная фарфоровая насадка, выполняющая роль газовой горелки. При помощи шлифа к горлышку колбы присоединяют воронку с краном, через которую вводят в колбу 50 мл метанола и пропускают светильный газ или водород. По вытеснении воздуха газ, выходящий из прибора, зажигают, через воронку в колбу вводят подкисленный серной кислотой анализируемый раствор, и колбу нагревают снаружи теплой водой. Открываемый минимум — 10 мкг В [1047]. Описаны другие варианты этого метода [749, 1169].

Кроме меди, таллия, бария, теллура и молибдена, определение бора мешают также хлороформ и другие хлорированные углеводороды, в присутствии которых пламя окрашивается в слабый зеленоватый цвет. Присутствие больших количеств нитритов и хлоридов, а также сульфитов и тиосульфатов мешает. Для устранения мешающего влияния сульфитов и тиосульфатов их осаждают добавлением нитрата свинца, выделившийся осадок отфильтровывают, фильтрат подщелачивают, выпаривают досуха и в сухом остатке определяют бор, как указано выше.

Вместо метанола или этанола и серной кислоты может применяться этиловый эфир ортокремневой кислоты или его полимеры [135]. Для проведения реакции в пробирку с отводной трубкой вносят небольшое количество сухого анализируемого вещества (или остаток после выпаривания раствора досуха), прибавляют пять капель этилового эфира ортокремневой кислоты (или его полимеров) и нагревают. Выделяющиеся из трубки пары, содержащие борноэтиловый эфир, зажигают, и по зеленому окрашиванию пламени устанавливают присутствие бора. Борноэтиловый эфир образуется по следующей реакции:



Открытию бора этим методом фториды не мешают.

Другие варианты метода, включающего предварительное переводение бора в легколетучие борнометилловый и борноэтиловый эфиры [749, 1169], существенно не отличаются от рассмотренных выше.

Зеленое окрашивание пламени происходит также при проведении реакции с применением серной кислоты в присутствии фторидов. В данном случае образуется легколетучий BF_3 , который поступает в пламя и окрашивает его в зеленый цвет. Для открытия бора этим методом 1 ч. анализируемого материала смешивают с 4,5 ч. бисульфата калия и 1 ч. фторида кальция. Смесь

помешают в ушке латиновой проволоки и вносят в пламя горелки. В присутствии бора появляется зеленое окрашивание. Медь и галлий мешают и должны быть предварительно удалены. Вместо CaF_2 можно применять NaF , NH_4F или концентрированную плавиковую кислоту, а вместо бисульфата калия — серную кислоту [431, 674, 741]. В присутствии бария также образуются летучие соединения, окрашивающие пламя в зеленый цвет [707].

Образующийся BF_3 предложено [366, 545, 768, 1094] выводить пропуская через реакционную смесь тока водорода, который по выходе из реакционного сосуда через трубку с оттянутым концом поджигают и наблюдают окраску пламени. Если вместо NaF , KF , NH_4F , CaF_2 или HF применять $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$, то реакцию можно проводить в стеклянных сосудах. В этом случае медь, фосфаты и молибден не мешают.

Природа зеленого свечения пламени в присутствии бора, видимого в пламя в виде борной кислоты или борнометилового или борноэтилового эфиров, сгорающих в пламени с образованием борного ангидрида, была предметом многих исследований. Это свечение приписывалось различным радикалам и молекулам: BO [1049], B_2O_3 [989] и H_3BO_3 [679]. Мальцев и Татевский в 1958 г. высказали предположение, что зеленое свечение пламени обусловлено присутствием радикала BO_2 [249]. Эта точка зрения нашла подтверждение в ряде более поздних работ [166—168, 675]. По-видимому, зеленое свечение пламени, возникающее при поступлении в него BF_3 , также связано с образованием радикала BO_2 .

Открытие бора спектральными методами

В эмиссионном спектре бора имеются две интенсивные линии: 2497,73 и 2496,8 Å. Линия 2497,73 Å более интенсивна, в связи с этим она чаще используется в анализе. В видимой части спектра имеется несколько линий: 5800, 5480, 5180, 4920, 4710, 4529 и 4365 Å [247, 516], которые также используются в аналитических целях [957]. Указанные характерные линии бора появляются в пламени или в дуге в присутствии кислорода. При открытии бора по линии 2497,73 Å мешают железо, германий и фосфор. Слабое мешающее влияние оказывают рубидий, марганец, молибден, никель, ванадий и осмий. Наибольшее мешающее влияние оказывают линии Fe 2498,8; Ge 2498,0; Os 2498,4; Pt 2498,5; Ru 2498,6 и Ru 2498,4 Å. При использовании линии B 2496,8 Å сильно мешают кобальт и палладий и несколько меньше висмут, марганец, рубидий, хром и бериллий.

Для открытия бора в растворах наиболее удобен метод спектроскопии пламени, так как в этом случае раствор непосредственно вводится в пламя. Чувствительность определения составляет 3,2 мкг/мл B [766, 1009]. Этот метод позволяет определять

бор в метанольных дистиллятах с чувствительностью до 1 $\mu\text{кг}/\text{мл}$ В [416]. Для определения бора в дуге или искре анализируемый раствор сначала наносят на электрод, высушивают и затем анализируют.

При определении бора в мелкоизмельченных материалах (солях, порошках и т. п.) пользуются дуговыми и искровыми источниками. В этом случае анализируемое вещество наносят непосредственно на электроды. Чувствительность определения бора в дуге выше, чем в искре, и достигает 0,001%. Дуговой метод был применен для открытия бора в алмазе [347], чилийской селитре [393] и окиси меди [394].

При определении бора в металлах их используют в качестве электродов как в искровых, так и дуговых методах. Чувствительность определения бора в легированных сталях и других железистых материалах (после обыскривания анализируемого образца) составляет для искры 0,05 и для дуги 0,005% [247, 1005]. Абсолютное количество бора, определяемое в искре, равно 20 $\mu\text{кг}$, а в дуге — 2 $\mu\text{кг}$.

Для обнаружения бора в газах в виде BF_3 анализируемый газ (воздух) пропускают через раствор едкого натра и определяют в нем бор в дуге с алюминиевыми электродами. Метод позволяет обнаруживать до 0,01 $\mu\text{г}$ BF_3 [389].

Открытие бора по образованию комплексной кислоты с полиоксисоединениями

При добавлении маннита, инвертного сахара и многих других полиоксисоединений нейтральный или слабощелочной раствор, содержащий борную кислоту, становится кислым, что обнаруживается по изменению окраски соответствующего индикатора [411, 489, 508, 572]: бромтимолового синего, фенолфталеина и др. Из них наиболее эффективен, по-видимому, бромтимоловый синий [508, 873].

Для открытия бора с применением бромтимолового синего анализируемый раствор нейтрализуют до перехода желтой окраски индикатора в зеленую. После добавления концентрированного раствора маннита, предварительно нейтрализованного до той же зеленой окраски индикатора, смесь в присутствии бора приобретает желтую окраску.

Для определения бора в очень разбавленных растворах применяют маннит, который предварительно перекристаллизовывают из раствора, нейтрализованного едким натром по бромтимоловому синему, промывают чистым уксусом и высушивают на водяной бане. Анализируемый раствор нейтрализуют по бромтимоловому синему и делят на две части. К одной из них прибавляют маннит и сравнивают окраску обеих частей раствора. Раз-

личные окраски наблюдается при содержании бора в анализируемом растворе до 0,02 мкг/мл. При проведении реакции капельным методом на фарфоровой пластинке достаточно двух капель раствора. В этом случае открываемый минимум составляет 0,001 мкг В [508].

Вместо маннита могут применяться многие другие полиокси-соединения (инвертный сахар, глицерин, дульцит, сахароза, сорбит), но с применением маннита реакция протекает достаточно быстро, и присплетные свойства образующегося комплексного соединения оказываются наиболее резко выраженными. Открытию бора этим способом мешают периодаты и германий, в присутствии которых наблюдается точно такое же изменение окраски индикатора.

Механизм этой реакции подробно рассматривается в гл. IV.

Открытие бора с помощью окрашенных органических реагентов

Многие окрашенные органические реагенты дают высокочувствительные цветные реакции с бором и применяются для его обнаружения. Большинство таких реакций протекает в концентрированной серной кислоте и меньшая часть — в водных растворах.

Окси- и аминокантрахиноны. Наиболее обширную группу органических реагентов для открытия бора составляют окси- и аминокантрахиноны. Из них высокочувствительные цветные реакции с бором дают только те, в которых группа OH или NH₂ находится в положении 1, 4, 5 или 8 [511]. Такое ограничение связано с тем, что только такие окси- и аминокантрахиноны способны взаимодействовать с бором с образованием внутрикомплексных солей, в которых бор главной валентностью связывается с кислородом гидроксильной группы с вытеснением водорода и координационно — с кислородом карбонильной группы.

Из окси- и аминокантрахинонов для открытия бора наиболее часто применяются хинализарин [441, 511, 820, 1054], ализарин красный S [483, 511, 1105], пурпурин [511], антрауфин [198], ализарин [198, 930], алголевый синий 3R [690, 928], 4,4'-диамино-1,1'-диантрахиноиламин [355], 1-амино-4-оксиантрахинон [355] и ряд других [116, 124, 585, 930, 1173]. Краткая характеристика реакций открытия бора с некоторыми окси- и аминокантрахинонами дана в табл. 10.

Для открытия бора анализируемое вещество растворяют в конц. H₂SO₄, к полученному раствору прибавляют несколько капель 0,1—0,5%-ного раствора хинализарина в серной кислоте. В присутствии бора раствор окрашивается в голубой цвет, в то время как холостая проба имеет фиолетовую окраску. Если

Реагент	Окраска		Предельная концентрация	Литература
	без бора	с бором		
1,5-Диоксикантрахинон	Кирпично-красная	Малиновая	1:16 000	[124]
Хинализарин	Фиолетовая	Голубая	1:35 000 000	[441]
Пурпурин	Оранжевая	Красная	1: 3 500 000	[511]
Ализариновый крас- ный S	»	»	1: 2 100 000	[483,511,1105]
4,4'-Диамино-1,1'- диантрахинонламин	»	Желто-зе- леная	1:20 000 000	[355]
Алгелевый синий 3R	Желтая	Синяя	1: 5 000 000	[690,928]
1-Амино-4-оксикантра- хинон	»	Оранжевая	1: 2 000 000	[511]
1,2,4,5,6,8-Гексаокси- антрахинон-3,7-дисуль- фокислота	Малиновая	Синяя	1:100 000 000	[441]
1,8-Диамино-4,5-диок- сикантрахинон	Оранжевая	Голубая	1: 40 000 000	[441]
1,5-Динитро-4,8-диок- сикантрахинон	Желто- оранжевая	Красная	1: 45 000 000	[441]
1,8-Динитро-4,5-диок- сикантрахинон	Оранжевая	»	1: 15 000 000	[441]
Трибромантраруфин	Красно- фиолетовая	Голубова- то-зеленая	1:100 000 000	[441]
2,3-Дициано-1,4-диок- сикантрахинон	Красно- оранжевая	Фиолетовая	1:100 000 000	[441]
1,5-Диамино-4,8-диок- сикантрахинон	Желто- оранжевая	Синяя	1: 40 000 000	[299]
Кармин	Красная	»	1:20 000 000	[94]
Руфиановая кислота	Оранжевая	Красная	1:100 000 000	[966]
Кислотный чисто- голубой антрахиноновый	Синяя	Голубая	1:70 000	[299]
3-Нитроализарин	Желтая	Оранжевая	1:30 000	[299]

содержание бора во взятой пробе очень мало, то окраска раствора может и не быть голубой, но она все же будет заметно отличаться от окраски холостой пробы. Если анализируемое вещество не растворяется в серной кислоте даже при нагревании, то его предварительно сплавляют с пиросульфатом натрия, плав растворяют в серной кислоте и далее поступают, как указано выше.

Для обнаружения бора в водном растворе его предварительно подщелачивают (для устранения потерь бора с водяным паром), выпаривают досуха, а в сухом остатке бор определяют по описанному выше методу. Предварительное выпаривание раство-

ра необходимо, потому что при понижении концентрации серной кислоты до 92% и ниже чувствительность быстро падает вплоть до полного отсутствия цветной реакции. Такая зависимость цветных реакций окси- и аминоантрахинонов от концентрации серной кислоты связана с тем, что бор в конц. H_2SO_4 находится в виде катиона, который и реагирует с молекулой окси- или аминоантрахинона. Механизм цветной реакции бора с этими реагентами более подробно рассматривается в разделе «Фотометрические методы».

Чувствительность реакции открытия бора с хинализирином может быть значительно повышена, если серную кислоту заменить ее смесью с уксусной кислотой в отношении 4 : 1 [202, 217, 714]. В этих условиях хинализирин ацетируется с образованием тетраацетильного производного хинализирина (тетраацетилхинализирина). Это превращение сопровождается переходом фиолетовой окраски раствора хинализирина в красную вследствие гипсохромного влияния замещающих ацетильных групп [116]. Так как продукты реакции бора с хинализирином и тетраацетилхинализирином имеют одинаковую голубую окраску, то в последнем случае, т. е. в присутствии уксусной кислоты, контрастность цветной реакции значительно выше, что повышает чувствительность реакции открытия бора с хинализирином почти в два раза.

Для открытия бора капельным методом [508] с применением оксиантрахинонов каплю щелочного анализируемого раствора выпаривают в микротигле досуха. К остатку прибавляют 2—3 капли 0,01%-ного раствора хинализирина (0,2%-ного раствора ализарина красного S или 0,5%-ного раствора пурпурина) в концентрированной серной кислоте. В присутствии бора происходит соответствующее изменение окраски реагента (см. табл. 10). Определяемый минимум для хинализирина составляет 0,06, для пурпурина — 0,6 и для ализарина красного S — 1,0 *мкг* В.

Некоторые из аминоантрахинонов, особенно 1,1'-диантримид [501], обладают более высокой чувствительностью цветных реакций с бором, чем оксиантрахиноны (в том числе и хинализирин). Однако в случае применения аминоантрахинонов изменение окраски реакционной смеси в присутствии бора происходит после продолжительного нагревания при 98—100° С. При использовании 1,1'-диантримида для полного развития окраски необходимо нагревание в течение 4—5 час. [501, 866]. По этой причине аминоантрахиноны мало применяются для качественного открытия бора.

Кроме бора с окси- и аминоантрахинонами в концентрированной серной кислоте подобным образом реагируют трехвалентные германий и сурьма. Для открытия бора в присутствии сурьмы необходимо последнюю предварительно окислить до пентавалентного состояния хлорной водой.

Большие количества ионов, обладающих собственной окраской, в том числе Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , V^{4+} и Mn^{2+} , мешают открытию бора. Присутствие бериллия снижает чувствительность цветных реакций бора с амино- и оксиантрахинонами. Многие окислители (нитриты, нитраты, хлораты, феррицианиды, хроматы и др.) мешают открытию бора. Для их устранения в сернокислый раствор перед добавлением реагента вводят несколько кристалликов гидразинсульфата и нагревают.

Мешающее влияние иодидов (вследствие выделения свободного иода в концентрированной серной кислоте) устраняют добавлением Ag_2SO_4 . Открытию бора с окси- и аминокантрахинонами сильно мешают фториды. Для устранения мешающего влияния фторидов в сернокислый раствор прибавляют немного тонкоизмельченного SiO_2 , нагревают для удаления SiF_4 и затем вводят раствор реагента в серной кислоте.

Куркумин. Наряду с окси- и аминокантрахинонами для открытия бора очень часто применяют куркумин. Последний представляет природное соединение; он содержится в куркуме. Куркумин — это мелкокристаллический порошок желтого цвета. Ранее предполагалось, что он имеет структуру диферулоилметана и в присутствии бора переходит в изомерный ему розоцианин, обладающий интенсивной красной окраской [439, 1006]. При этом в качестве промежуточного соединения образуется продукт присоединения. Однако исследования этой реакции, проведенные за последнее десятилетие [984, 1077, 1078], подтвердили образование двух комплексов бора с куркумином состава 1 : 1 и 1 : 2, а в последнее время [585] установлено, что в безводной среде в определенных условиях образуется окрашенный комплекс с отношением бора к куркумину 1 : 3. Красная окраска комплекса при подщелачивании раствора переходит через голубую в темно-зеленую. При подкислении раствора снова восстанавливается первоначальная красная окраска. Механизм цветной реакции бора с куркумином подробно рассматривается в гл. IV. Железо, молибден, вольфрам, титан, ванадий, ниобий, тантал и цирконий также реагируют с куркумином с образованием красной окраски, однако последняя при подщелачивании не переходит в голубую или зеленую.

Чувствительность реакции бора с куркумином значительно повышается в присутствии глицерина, этанола, маннита, винной и шавелевой кислот [280]. Салициловая кислота также обладает этой способностью [800, 913]. Куркумин применяют в виде растворов в этаноле или в уксусной кислоте.

По одному из методов [800] для открытия бора 0,1—0,5 мл анализируемого раствора подкисляют соляной кислотой, прибавляют 1—2 капли 0,1%-ного этанольного раствора куркумина (или 0,01%-ного раствора в случае очень малых количеств бора), несколько капель этанола, 5—10 мг салициловой кислоты, хоро-

шо перемешивают и выпаривают досуха. В присутствии бора образуется пятно красноватого цвета, которое растворяется при добавлении этанола, а при подщелачивании аммиаком раствор приобретает голубой цвет. Вместо салициловой кислоты можно применять нафтойную.

По другому методу [425] анализируемый раствор после добавления раствора куркумина и щавелевой кислоты выпаривают досуха и оставляют в течение нескольких часов для полного образования окрашенного соединения, которое затем растворяют в этаноле. При подщелачивании этого раствора красная окраска переходит в голубую.

Тананаев и Шаповаленко [1112] для открытия бора анализируемый раствор вносят в пробирку, прибавляют 2—3 капли серной кислоты, 5—6 капель метанола, закрывают пробкой, под которой помещают кусочек сухой ваты, предварительно пропитанной этанольным раствором куркумина. Пробирку помещают в горячую воду. Образующийся при этом борнометиловый эфир окрашивает куркуминовую вату в интенсивный красный цвет. Метод позволяет открывать до 0,4 мкг В в 0,04 мл раствора [279, 451]. Присутствие других элементов (кроме фтора) открытию бора этим способом не мешает.

Для открытия бора часто применяют куркуминовую бумагу [271, 509]. Для ее приготовления беззольную фильтровальную бумагу пропитывают этанольным раствором куркумина и после высушивания хранят в хорошо закрытой банке в темноте. На полоску куркуминовой бумаги наносят одну каплю анализируемого раствора, предварительно подкисленного соляной кислотой, и высушивают при 100° С. В присутствии бора образуется пятно красного цвета. При смачивании этого пятна 1%-ным раствором едкого натра его окраска в зависимости от содержания бора переходит в зеленовато-голубую или даже в темно-зеленую. Открываемый минимум 0,02 мкг В, предельное разбавление 1 : 2 500 000.

По другому варианту капельного метода [509] на предметное стекло микроскопа наносят одну каплю анализируемого раствора, подкисленного соляной кислотой, и вносят в этот раствор кусочек вискозного волокна (длиной около 5 см), предварительно обработанного раствором куркумина. Раствор выпаривают при слабом нагревании. В присутствии бора вискозное волокно окрашивается в красно-фиолетовый цвет. При добавлении одной капли 1%-ного раствора едкого натра волокно окрашивается в темно-голубой или в голубовато-зеленый цвет в зависимости от содержания бора. Чувствительность метода 0,025 мкг В, предельное разбавление 1 : 2 500 000. Реакции мешает молибден, вольфрам, титан, цирконий, ниобий и тантал.

Для приготовления вискозного волокна, пропитанного раствором куркумина, его погружают в этанольный раствор куркумина,

подщелоченный едким натром (по 1 мл 10%-ного раствора NaOH на каждые 100 мл раствора), и выпаривают до консистенции сиропа. Затем вязкое волокно погружают в 0,5%-ный раствор этанола, отжимают между листами фильтровальной бумаги, опускают в разбавленную серную кислоту, промывают водой и высушивают.

Раствор куркумина готовят из корней куркумы: их тонко измельчают и нагревают с ледяной уксусной кислотой в колбе с обратным холодильником в течение 0,5 часа, после чего раствор отфильтровывают и разбавляют уксусной кислотой в 5 раз.

Капельный метод открытия бора на куркуминовой бумаге [271, 509], метод с вязким волокном [509] и капельный метод на фарфоровой пластинке [994] — наиболее быстрые; они характеризуются очень высокой чувствительностью. Метод с применением куркуминовой ваты [451], как показано выше, обладает несколько меньшей чувствительностью, но в данном случае мешающее влияние других элементов (кроме фтора) практически отсутствует.

Открытие бора с применением азосоединений. Из азосоединений для открытия бора наиболее широкое применение нашел хромотроп 2 В, предложенный для этой цели Комаровским и Полуэктовым [704]. Для проведения определения одну каплю слабощелочного анализируемого раствора помещают в углубление фарфоровой пластинки и выпаривают до суха. К сухому остатку прибавляют две-три капли 0,005%-ного раствора хромотропа 2В в конц. H_2SO_4 . В присутствии бора раствор окрашивается в зеленовато-голубой цвет, в то время как сам реагент в этих условиях обладает сине-фиолетовой окраской. При определении очень малых количеств бора необходимо одновременно проводить контрольный опыт с теми же количествами реактивов. Чувствительность реакции 0,08 мкг В, предельное разбавление 1 : 500 000.

Окислители, в том числе нитраты, нитриты и хлораты, открытие бора мешают вследствие окисления реагента. В их присутствии перед выпариванием к анализируемому раствору необходимо прибавлять небольшое количество гидразина. Для устранения мешающего влияния ион фтора предварительно отделяют осаждением в виде фторида бария. С применением гидразина можно открывать до 0,2 мкг В в присутствии 13 000-кратных количеств KNO_3 или 11 600-кратных количеств $KClO_3$, а с предварительным отделением иона фтора при помощи хлорида бария можно открывать до 0,5 мкг В в растворе, содержащем 2700-кратное количество NaF.

По данным Полуэктова [915], хромотроп 2В в концентрированной серной кислоте дает такую же цветную реакцию еще только с германием.

Соммер и Гниличкова [1066] исследовали большое число других азопроизводных хромотроповой кислоты в качестве реагентов для открытия бора и установили, что многие из них обладают большей чувствительностью открытия бора, чем хромотроп 2В. Среди них наилучшими оказались 2-(4-арсоно-фенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота и 2-(4-карбоксофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, которые как в концентрированной серной кислоте, так и при выпаривании водноспиртовых растворов дают высокочувствительные реакции с бором (табл. 11). При проведении реакции с выпариванием водноспир-

Таблица 11

Реакции для открытия бора с некоторыми реагентами
(за исключением окси- и аминокантрахинонов)

Реагент	Окраска		Условия проведения реакции	Чувствительность, мкг В	Литература
	без бора	с бором			
Куркумин	Желтая	Зеленова-го-голубая	Проводится на куркуминовой бумаге	0,02	[271, 509]
Бензоин	»	Зеленая	В конц. H_2SO_4	0,5	[1063, 1182]
Экстракт мимозы	»	Красная	Выпаривание досуха с HCl и смачивание остатка раствором NH_4OH	0,2	[715, 952]
Хромотроп 2 В	Сине-фиолетовая	Зеленова-го-голубая	В конц. H_2SO_4	0,08	[704]
2-(4-Арсонофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	Розовая	Голубая	Выпаривание водноспиртового раствора	0,6	[1066]
2-(4-Карбоксофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	Красно-фиолетовая	Голубова-го-зеленая	В конц. H_2SO_4	5	[1066]
3,4-Диоксизаобензол 4'-сульфокислота	Желтая	Красная	Выпаривание водноспиртового раствора	10	[125]
4-Сульфофенилазосалициловая кислота	»	Оранжев.	То же	100	[123]

товых растворов 2-(4-арсонобензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота дает более чувствительную реакцию. Для открытия бора с этим реагентом в фарфоровый тигель вносят каплю анализируемого раствора, добавляют каплю концентрированного раствора аммиака и выпаривают досуха. К остатку прибавляют каплю 20%-ной соляной кислоты и каплю насыщенного спиртового раствора реагента и снова выпаривают досуха. В присутствии бора остаток окрашивается в голубой цвет, в то

время как в его отсутствие остаток окрашивается в розовый цвет. Чувствительность реакции около 0,5 мкг В. Недостаток этого метода — большое мешающее влияние железа, алюминия, циркония, тория, индия, лантана, иттрия и многих других элементов. При проведении реакции в серной кислоте их мешающее влияние устраняется, однако чувствительность реакции заметно снижается (открываемый минимум около 5 мкг В).

Азопроизводные пирокатехина — также чувствительные реагенты на бор [125]. Лучшие из них — это 3,4-диоксиазобензол-4'-сульфо кислота и 3,4-диокси-4'-нитроазобензол. Открываемый минимум — около 10 мкг В.

Азопроизводные салициловой кислоты были рекомендованы для открытия бора [123]. При применении 4-сульфобензолазосалициловой и 4-нитробензолазосалициловой кислот открываемый минимум составляет около 100 мкг В. Как в случае азопроизводных пирокатехина, так и в случае азопроизводных салициловой кислоты мешающее влияние других элементов велико, что несколько снижает ценность этих реагентов для открытия бора.

Кроме азосоединений, содержащих в своей молекуле характерные атомные группировки для бора и реагирующих с бором с образованием внутрикомплексных солей, многие азосоединения, не содержащие указанных атомных группировок, также способны давать цветные реакции с бором [1065, 1087]. Эти азосоединения при взаимодействии с борной кислотой действуют как кислотно-основные индикаторы. К ним принадлежат конго красный, аминоазобензол, диметиламиноазобензол, тропеолин 00, 4-(сульфобензолазо)-1-нафтол и ряд других.

Для открытия бора с применением конго красного [1087] бумажку конго красного смачивают анализируемым раствором с рН 5—6. При этом бумажка не меняет своей окраски, но при нагревании ее над слабым пламенем красная окраска переходит в синюю. Конго красный в присутствии многих кислот также меняет красную окраску на синюю, но этот переход окраски не требует нагревания. Некоторые соли, в том числе соли цинка, алюминия, марганца, магния, аммония, кобальта, никеля и железа, дают такую же реакцию, как и борная кислота. Указывается, что механизм этого типа реакций состоит в том, что при нагревании борная кислота переходит в более сильную метаборную кислоту, которая и вызывает переход окраски. При повышении температуры нагревания до 160° С вследствие перехода метаборной кислоты в $H_2B_4O_7$ синяя окраска конго красного переходит снова в красную.

Оксихиноны. Те из оксихинонов, в молекуле которых имеется хотя бы одна гидроксильная группа в орто-положении к карбонильной, дают цветные реакции с бором [123, 346, 782]. Желтая окраска в присутствии бора переходит в интенсивную красно-оранжевую.

Другие органические реагенты. Кроме рассмотренных выше органических реагентов ряда окси- и аминокантрихинонов, куркумина, азосоединений и оксихинонов для открытия бора было рекомендовано много реагентов других классов. Среди них высокочувствительную цветную реакцию с бором дает бензоин [1063, 1182], образующий с бором соединение интенсивно зеленого цвета (открываемый минимум — 0,5 мкг В), флуоресцеин [81—83, 575], красная окраска которого в присутствии бора переходит в желто-зеленую (открываемый минимум — около 10 мкг В), и 2,4-диоксиацетофенон [1063], реагирующий с бором с образованием продукта, обладающего интенсивной синей окраской (открываемый минимум — 0,15 мкг В).

В качестве реагентов для открытия бора были рекомендованы алюминон [123], α -нитрозо- β -нафтол [938], титановый желтый [952], эриохром цианин R [1065], хромазуrol S [1065], некоторые алкалоиды (кодеин, нарцеин, папаверин, тебонин, наркотин) [939], экстракт мимозы [715, 952], пирокатехиновый фиолетовый [890], *o*-крезолсульфофталеин, салициловая и β -оксинафтойная кислоты [801] и много других [926, 1065, 1066]. Однако цветные реакции открытия бора с указанными реагентами в связи с малой доступностью некоторых из них или малой чувствительностью и избирательностью цветных реакций не получили применения.

Открытие бора флуоресцентными реакциями с органическими реагентами

Некоторые из органических реагентов образуют с бором при соответствующих условиях в растворах комплексные соединения, которые при освещении их ультрафиолетовым светом сильно флуоресцируют. В ряде случаев применяемые реагенты могут сами иметь собственное свечение, цвет которого при комплексобразовании сильно изменяется.

Одним из наиболее часто применяющихся реагентов для открытия бора флуоресцентным методом [310, 884, 1064, 1181, 1185] является бензоин, рекомендованный также для открытия бора по цветной реакции [1063, 1182]. Для определения бора с бензоином может быть рекомендована следующая методика [1064]. В микротигель или в углубление фарфоровой пластинки вносят каплю анализируемого раствора, добавляют каплю 0,6 *N* раствора едкого натра и выпаривают досуха. Остаток смачивают каплей воды, по охлаждению добавляют каплю этанола и 2 капли 0,5%-ного этанольного раствора бензоина. При освещении полученного раствора ультрафиолетовым светом через 30—60 сек. в присутствии до 0,04 мкг В возникает светло-зеленое свечение. При дальнейшем освещении раствора интенсивность зеленого свечения достаточно быстро уменьшается. По-видимому,

образующийся комплекс бора с бензоином, а также сам реагент чувствительны к ультрафиолетовому свету.

Определению бора по флуоресцентной реакции с бензоином сильно мешают четырехвалентный германий и трехвалентная сурьма. Бериллий и уран не мешают, если их количество в растворе равно или немного превышает количество бора. Присутствие до 500-кратных количеств цинка и до 900-кратных количеств алюминия или двухвалентного марганца уже заметно мешает открытию бора с бензоином.

Другими реагентами для открытия бора флуориметрическим методом являются резацетофенон [856, 1064], который в неводных растворах не флуоресцирует в ультрафиолетовом свете, но в присутствии бора возникает светло-голубое свечение. Резацетофенон дает также интенсивную флуоресцентную реакцию с бором и в среде концентрированной серной или фосфорной кислот [855, 857—859]. Для открытия бора по флуоресцентной реакции с резацетофеноном в микротигель или в углубление фарфоровой пластинки вносят каплю анализируемого раствора, прибавляют 2 капли 0,5%-ного этанольного раствора резацетофенона и 2 капли смеси фосфорной кислоты с укусным ангидридом. При освещении ультрафиолетовым светом в присутствии до 0,04 мкг В возникает голубое свечение.

Комплексы, обладающие свечением в ультрафиолетовом свете, дают также ализарин красный S [632, 1105], 1-амино-4-оксипантрахинон [632, 932], 1,4-диоксиантрахинон [511, 632], кармин [1104], кверцетин [702, 1113], кампферол [1113], морин [191, 1113], фенилфлуорон [308, 309], флуоресцеин [81] и хинализаринсульфо-кислота [632, 966].

Мешающее влияние других элементов при открытии бора флуоресцентными реакциями примерно такое же, как и в случае открытия его цветными реакциями с органическими реагентами.

Характеристика некоторых флуоресцентных реакций открытия бора дана в табл. 12.

Таблица 12

Флуоресцентные реакции открытия бора

Реагент	Цвет флуоресценции в присутствии бора	Условия проведения реакции	Чувствительность, мкг В	Литература
Бензоин	Зеленый	В водно-этанольном растворе	0,4	[1064]
Флуоресцеин	Ярко-зеленый	В водно-этанольном растворе	5	[81—83, 575]
Резацетофенон	Светло-голубой	В смеси этанола и фосфорной кислоты	0,04	[855, 857—859]
Фенилфлуорон	Зеленый	В водных растворах с pH 9,5	1	[309]

Открытие бора по реакции с триэтаноломином и сульфатом меди

Если к раствору, содержащему борную кислоту, прибавить триэтаноламин и раствор сульфата меди, то сначала реакционная смесь окрашивается в зеленый цвет, после чего наблюдается выпадение зеленовато-желтого осадка. В присутствии других кислот образуется голубое окрашивание. Открытие бора по этой реакции по чувствительности несколько превосходит открытие бора по окрашиванию пламени [651].

Открытие бора реакцией на перлах

Известная реакция определения металлов по окрашиванию ими перлов буры может быть использована также для открытия буры. Безводный перл, полученный из анализируемого материала на платиновой проволоке или асбестовой палочке, смачивают раствором соли подходящего металла (Cu, Cr, Co, Ni или Fe) и нагревают в пламени горелки. Если вещество, из которого получен перл, бура, то перл окрашивается в соответствующий для данного металла цвет.

Открытие бора с применением нитрата серебра

При добавлении к нейтральному анализируемому раствору нитрата серебра образуется белый творожистый осадок, который с введением разбавленного раствора аммиака несколько увеличивается в объеме, но при достаточном его избытке растворяется. Из разбавленных растворов буры выпадает коричневый осадок Ag_2O . Указанная реакция мало специфична.

Открытие бора с применением солей бария

При добавлении избытка хлорида или нитрата бария к нейтральному анализируемому раствору, содержащему миллиграммовые количества борной кислоты, выпадает осадок метабората бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, растворяющийся при добавлении NH_4Cl . Подобные осадки образуют также соли свинца и кальция.

Открытие бора с перекисью водорода

Если к концентрированному раствору буры прибавить раствор едкого натра и перекиси водорода, то из раствора выпадает белый осадок пербората натрия.

Для того чтобы отличить перборат натрия от буры, анализируемое вещество растворяют, добавляют раствор бихромата калия, подкисляют разбавленной серной кислотой и вводят

диэтиловый эфир. В присутствии пербората натрия в результате образования надхромовой кислоты эфирный слой окрашивается в голубой цвет [750].

Микрориспаллоскопические реакции открытия бора

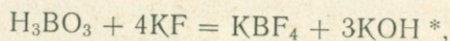
Открытие бора в виде борной кислоты [565]. 0,01 мл анализируемого раствора помещают в микротигель, прибавляют каплю концентрированной серной кислоты, тигель накрывают часовым стеклом и нагревают при 70—96°C до тех пор, пока образовавшаяся на стекле капля конденсата не высохнет. Чем ниже температура нагревания в указанных пределах, тем более отчетливо на часовом стекле образуются кристаллы борной кислоты. Эти кристаллы обладают двойным лучепреломлением. Открываемый минимум — 0,1 мкг H_3BO_3 . Метод рекомендуется для определения бора в глазурих.

Открытие бора в виде тетрафторобората калия. При добавлении к анализируемому раствору концентрированной плавиковой кислоты и раствора хлорида, сульфата или нитрата калия в присутствии бора образуются игольчатые или (при медленном выделении) шести- и восьмигранные плоские кристаллы. Кремневая кислота должна быть удалена. Открываемый минимум — 0,2 мкг В [356].

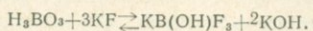
В присутствии больших количеств других элементов анализируемую пробу смешивают с фторосиликатом аммония и возгоняют NH_4BF_4 , который затем переводят в KBF_4 , как указано выше. Открываемый минимум — 0,4 мкг В [356]. Недостаток этого метода — необходимость работать в платиновой или пластмассовой посуде.

Открытие бора в виде пентабората аммония. Бор предварительно отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира, который омыляют в растворе аммиака и оставляют на предметном стекле микроскопа на час. По высыхании раствора образуются кристаллы $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ (коэффициенты преломления $n_g = 1,498$, $n_m = 1,436$ и $n_p = 1,431$) [281].

Открытие бора по реакции с серебром и марганцем. Фейгль и Бадлан [510] для открытия бора предложили обрабатывать нейтральный анализируемый раствор фторидом калия. В результате реакции между H_3BO_3 и KF, которую авторы представляют следующим образом:



* KBF_4 в нейтральных растворах неустойчив, вследствие чего взаимодействие между H_3BO_3 и KF может быть более правильно представлено следующей реакцией:



выделяются ионы OH^- . При добавлении AgNO_3 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ионы OH^- взаимодействуют с Ag^+ и Mn^{2+} с образованием черного осадка, состоящего из металлического серебра и гидратированной двуокиси марганца. Открываемый минимум — 0,01 мкг В, предельное разбавление — 1 : 5 000 000.

Для устранения мешающего влияния других веществ рекомендуется предварительно отделять бор отгонкой в виде борнометилового эфира. Для этого каплю анализируемого раствора помещают в колбочку микродистилляционного аппарата, подщелачивают и выпаривают досуха. К остатку прибавляют серную кислоту и метиловый спирт, и при нагревании на водяной бане при $\sim 80^\circ\text{C}$ отгоняют образующийся борнометиловый эфир, поглощая его 1 мл раствора смеси KF , AgNO_3 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в тигле, покрытом внутри слоем парафина. В присутствии бора в тигле образуется черный осадок. Для повышения чувствительности реакции в тигель добавляют несколько капель раствора ацетата бензидина. Для приготовления раствора реагента 2,87 г $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и 1,69 г AgNO_3 растворяют в 100 мл воды, прибавляют каплю раствора едкого натра, образовавшийся осадок отфильтровывают. К фильтрату добавляют 3,5 г KF , растворенного в 50 мл воды, и после непродолжительного нагревания выделившийся осадок (первоначально белый, переходящий при нагревании в черный) отфильтровывают, а прозрачный фильтрат применяют для анализа.

Открытие бора по реакции между иодидом и иодатом

Реакция между KI и KJO_3 с применением крахмала рекомендована для открытия борной кислоты [1072]. Присутствие веществ, реагирующих с иодом, мешает открытию борной кислоты.

Открытие бора по поглощению нейтронов

Метод основан на использовании высокого эффективного сечения захвата тепловых нейтронов бором, превышающим на несколько порядков сечение захвата тепловых нейтронов подавляющего большинства других элементов. Поэтому ослабление потока тепловых нейтронов после прохождения через слой анализируемого материала определяется в основном содержанием в нем бора. Метод не требует никакой химической подготовки. Его применение особенно эффективно (вследствие значительно большей производительности по сравнению с химическими методами) в поисках и разведке борного сырья. Он применяется для полуколичественной и количественной оценки содержания бора в горных породах и почвах [18, 28, 52, 95, 287, 288, 473, 724]. В связи с этим подробно метод описан в гл. IV.

Открытие бора в различных материалах

Открытие бора в силикатных рудах. Для открытия бора в силикатных рудах предложен метод растирания [211]. 8—40 мг анализируемого материала тонко растирают, прибавляют небольшое количество хинализарина и растирают около 30 сек. Затем смачивают каплей серной кислоты. В присутствии бора смесь окрашивается в голубой цвет. Так как реакционная способность бора и открываемый минимум зависят от энергии решеток, составляющих руду минералов, то для получения надежных результатов реакционную смесь нагревают до начала выделения дыма H_2SO_4 . Чувствительность реакции — 1—10 мкг В (в зависимости от минерала).

Открытие бора в древесине. Для открытия бора в различных сортах древесины, пропитанной предохраняющими составами, на ее поверхность наносят этанольный экстракт куркумы (1 ч. куркумы экстрагируют 100 ч. этанола), высушивают, смачивают смесью насыщенного раствора щавелевой кислоты в концентрированной соляной кислоте с этанолом в отношении 1:4, снова высушивают и по интенсивности образующейся окраски (от оранжево-желтой до ярко-красной) делают заключение о содержании бора [1203].

Для открытия бора в лесоматериалах с применением куркумы предложен другой метод [772], мало отличающийся от приведенного выше.

Открытие бора в породах и минералах. Для определения бора в породах и минералах [67] пробу растирают в тонкий порошок, около 10 мг растертой пробы смешивают с содой в отношении 1:3 и сплавляют в петле платиновой проволоки в пламени спиртовой горелки. Образовавшийся перл опускают в пробирку с каплей воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты и 2 мл раствора кармина в серной кислоте. В присутствии бора через 3—5 мин. появляется характерное изменение окраски реагента из красной в синюю. Чувствительность реакции — 0,75 мкг В. Открытию бора этим методом мешают фтор и марганец. Для устранения мешающего влияния марганца в пробирку перед добавлением раствора кармина вводят 1—2 кристаллика сульфата закисного железа. Метод рекомендуется для открытия бора в полевых условиях.

Для открытия бора в минералах может быть использован также метод, включающий образование тетрафтороборной кислоты и экстракцию ее в виде соли с метиловым фиолетовым [12]. Кусочек минерала помещают в пробирку, прибавляют около 1 мл воды, 40—50 мг NaF, 10 капель 1 М серной кислоты, 5 капель 2 М раствора ацетата натрия, воду до объема 3 мл и нагревают до кипения. По охлаждении прибавляют 3 мл бензола, 10 капель 0,2%-ного раствора метилового фиолетового, пробирку закрывают и хорошо встряхивают. В присутствии бора бензольный слой приобретает фиолетовую окраску. Открываемый минимум — 0,8 мкг В, предельное разбавление — 1:3 800 000.

Открытие бора в стекле. Для открытия бора в стекле [1168] в углубление фарфоровой пластинки вносят 10—20 мг тонкоизмельченного стекла, прибавляют каплю 0,01%-ного раствора хинализарина в серной кислоте и перемешивают при слабом нагревании (40—50°С). Если в течение 1—2 мин. изменения окраски не наблюдается, то смесь растирают. Переход фиолетовой окраски в голубую указывает на присутствие бора. Большие количества Fe^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} и Co^{+2} вследствие собственной окраски мешают реакции. Для устранения мешающего влияния $Sb(III)$, взаимодействующей с хинализарином с образованием голубого окрашивания, ее предварительно окисляют до $Sb(V)$ добавлением хлорной воды. Чувствительность определения — около 1% B_2O_3 .

Для открытия бора в стекле, содержащем 0,0001—0,1% В, тонкоизмельченную пробу сплавляют с 6-кратным количеством едкого натра или карбоната натрия или калия, плав выщелачивают водой, раствор упаривают до небольшого объема, подкисляют соляной кислотой, затем снова подщелачивают

и выпаривают досуха. Из остатка отгоняют бор в виде борнометилового эфира и в полученном дистилляте определяют бор по окрашиванию пламени или по цветной реакции с куркумином [665, 654, 1157].

Открытие бора в растительных материалах. Для открытия бора в растительных материалах пробу высушивают при 70—80° С и тонко измельчают. К 10 г измельченной пробы прибавляют 5—8 мл конц. HCl, 10 г CaCl₂, 60 мл метанола, отгоняют бор в виде борнометилового эфира. Дистиллят подщелачивают и выпаривают досуха. В остатке бор определяют по окрашиванию пламени или по цветной реакции с куркумином.

Если прямая отгонка бора в виде борнометилового эфира неэффективна, то анализируемый материал смачивают раствором едкого натра или суспензией гидроокиси кальция, высушивают и озоляют при 500—600° С, а из полученной золы бор отгоняют в виде борнометилового эфира.

Для открытия бора в мясе, мясопродуктах и жирах поступают точно так же [540, 739, 1082]. Применение куркумина, кармина и других высокочувствительных реагентов позволяет открывать до 1 мкг В в пробе.

Для открытия бора в винах, пиве, молоке и других подобных продуктах пробу подщелачивают до сильнощелочной реакции, выпаривают досуха, сухой остаток прокалывают при 500—600° С, а из полученной золы отгоняют бор в виде борнометилового эфира. Дистиллят выпаривают, в остатке определяют бор по окрашиванию пламени или по цветной реакции с куркумином [528].

Открытие бора в водах. 2,5 л анализируемой воды подщелачивают раствором едкого натра до щелочной реакции по фенолфталеину, выпаривают досуха, остаток растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты, раствор снова подщелачивают и выпаривают досуха. К остатку добавляют разбавленную серную кислоту, отгоняют бор в виде борнометилового эфира. Дистиллят собирают в колбу, содержащую 10 мл 0,5 N раствора едкого натра, а по окончании отгонки (150—200 мл дистиллята) полученный раствор выпаривают досуха и в остатке открывают бор подходящим методом [1198].

Открытие бора в других материалах. В ряде случаев открытие бора возможно только после предварительного разложения анализируемого материала. Для некоторых из них обработка серной или соляной кислотой приводит к разложению нерастворимых боратов, а последующая отгонка бора в виде борнометилового эфира позволяет его легко определить в полученном дистилляте по окрашиванию пламени с куркумином или с другим подходящим реагентом.

Для определения бора в почвах, силикатах, глазурях и эмалях анализируемый материал следует предварительно разлагать сплавлением с едкими щелочами или содой. После обработки плава кислотой бор отгоняют в виде борнометилового эфира. Если анализируемый материал содержит карбид бора или бориды металлов, то его необходимо сплавлять с едкой щелочью в присутствии перекиси натрия.

Для открытия бора в кремнии [271] 0,1—1 г тонкоизмельченного материала растворяют в 5—10 мл 10%-ного раствора едкого натра при нагревании на водяной бане, раствор выпаривают досуха, к остатку добавляют 2 мл 1 N H₂SO₄, охлаждают льдом, прибавляют 3 мл конц. H₂SO₄, 40 мл метанола и бор отгоняют в виде борнометилового эфира, который собирают в чашку с 1 мл 1%-ного раствора едкого натра и 8 мл воды. По окончании отгонки дистиллят выпаривают, остаток растворяют в 5—10 каплях соляной кислоты (1:1), добавляют 3—4 капли насыщенного раствора шавелевой кислоты и полученную смесь наносят на куркуминовую бумагу во внутреннюю часть парафинированного кольца и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием. Образовавшуюся окраску сравнивают со шкалой стандартов. Метод позволяет определять до 0,05 мкг В в 0,05 мл раствора или до 10—4% В в анализируемой пробе.

Открытие бора в органических соединениях. Для открытия бора в борорганических соединениях предложен дифенилкарбазон [860], реагирующий с ним с образованием интенсивно окрашенных соединений. Преимущество этого метода состоит в том, что для открытия бора не требуется предварительного разложения анализируемого соединения с целью разрыва связи углерода с бором. Фенилборные кислоты и их производные образуют сине-фиолетовое окрашивание, дифенилборные — синее, три-*n*-бутилборат — красное.

Некоторые из методов открытия бора описываются в ряде обзоров и монографий [25, 260, 508, 656, 873, 926].

Глава IV

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Среди химических методов количественного определения бора наибольшее распространение получил алкалиметрический метод, основанный на титровании щелочью комплексных соединений борной кислоты с многоатомными спиртами или сахарами.

Весовые методы нашли меньшее применение, так как борная кислота образует сравнительно немного малорастворимых соединений, пригодных для ее точного весового определения.

Весовые методы

Весовое определение микроколичеств бора после осаждения в виде труднорастворимого боросахарата бария, боротартрата бария выгодно отличается от других способов, которые применимы лишь для определения миллиграммовых количеств бора (см. стр. 46). При анализе борофторидов хорошие результаты дает нитронный метод (см. стр. 46). Однако, как правило, весовые методы длительны, трудоемки и по чувствительности уступают электрохимическим и другим методам определения бора.

Взвешивание в виде боратов кальция или магния

Определение бора взвешиванием в виде бората кальция [556, 558, 624, 709, 710, 811, 896] либо бората магния [963] рекомендовано давно. Метод включает выделение бора в виде борнометилового эфира и поглощение борной кислоты после омыления эфира известным количеством окиси кальция или окиси магния. Применение окиси магния более выгодно ввиду ее меньшей гигроскопичности. После упаривания дистиллята досуха и прокаливания остатка до постоянного веса по привесу окиси вычисляют содержание борного ангидрида.

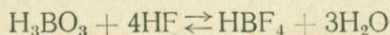
Прежде чем провести определение, навеску чистой окиси кальция или магния прокаливают до постоянного веса. В отдельных случаях [114] рекомендуют исходить из раствора ацетата магния. Для этого помещают раствор во взвешенную платиновую чашку, выпаривают досуха, остаток прокаливают при 800—900° С и взвешивают в виде окиси магния. Затем дистиллят переносят в чашку и повторяют указанные операции. Разность взвешиваний соответствует содержанию борного ангидрида. При серийной работе удобнее использовать титрованный раствор ацетата магния, который добавляют к дистилляту, помещенному во взвешенную платиновую чашку. При этом количество взятого ацетата магния в пересчете на окись магния должно быть равным приблизительно весу борного ангидрида.

Весовым методом можно определить до 3—4% В при навеске в 1 г с ошибкой $\pm 0,3$ —0,4%. Указанный метод применяют при определении бора в минералах и породах [114].

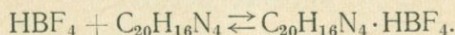
Взвешивание в виде тетрафторобората нитрона

Способность бора осаждаться при добавлении нитрона была первоначально применена для выделения бора [735], а затем для весового определения [23, 762].

Установлено [1162], что при избытке фтористоводородной кислоты и нитрона бор выделяется в виде труднорастворимой органической соли тетрафторобората состава $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HBF_4$ по реакциям:



и



Метод позволяет определять довольно большие количества бора (>100 мг) с ошибкой $\pm 1,1\%$ [762]. Объем раствора при осаждении можно изменять в интервале 25—85 мл. Для уменьшения потерь осадок промывают насыщенным раствором нитронтетрафторобората; использование для этих целей 5%-ной уксусной кислоты приводит к занижению результатов на 2—3%.

Раствор, содержащий 125—250 мг борной кислоты, разбавляют до 60 мл дистиллированной водой, прибавляют 15 мл 15%-ного раствора нитрона в 5%-ной уксусной кислоте и 1—1,3 г 48%-ной фтористоводородной кислоты. Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 10—20 час., а затем 2 часа на ледяной бане. Осадок отфильтровывают, промывают пятью порциями (по 10 мл) насыщенного раствора нитронтетрафторобората, который готовят добавлением избытка твердого реагента к 1 л дистиллированной воды. Осадок сушат в течение 2 час. при 105—110° С, охлаждают и взвешивают. Фактор пересчета на борную кислоту составляет 0,1545, на бор — 0,02704.

Нитраты, перхлораты, иодиды, тиоцианаты, хроматы, хлораты и броматы, образующие более или менее растворимые соли с нитроном, мешают. Главное преимущество способа — воз-

возможность анализировать растворимые борофториды без предварительного отделения бора от фтора. Недостаток метода заключается в значительной продолжительности определения.

Взвешивание в виде боросахарата бария

Осаждение бора в виде боросахарата бария, предложенное недавно [648], выгодно отличается от рассмотренных ранее методов сравнительно малой величиной фактора пересчета на бор (0,0201), что делает способ пригодным даже при микроопределениях.

Осадитель готовят следующим образом: 5 г дикалийсахарата, 40 г хлористого аммония, 15 г хлорида бария растворяют в дистиллированной воде, подщелачивают раствор аммиаком до pH 8,6—8,8 и затем разбавляют водой до 1 л.

К раствору борной кислоты, содержащей не более 50 мкг/мл В, добавляют осадитель в молярном соотношении сахарная кислота : борная кислота (2 : 1) и оставляют смесь на 18 час. Осадок отфильтровывают, промывают сначала двумя порциями воды, а затем 3—4 порциями 25%-ного этанола и сушат в течение 4 час. при 105° С.

Метод применяют при определении бора в водах океана [648].

Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты, кальций, магний мешают определению.

Взвешивание в виде бората бария

Из слабоаммиачных растворов бор в присутствии винной кислоты и хлорида бария количественно осаждается в виде боротартрата бария постоянного состава $Ba_5B_2C_{12}H_8O_{24} \cdot 4HNO_2$ [539]. Осадок характеризуется низкой растворимостью в воде, что позволяет осаждать микроколичества бора порядка 5—20 мкг [395, 396]. В последнем случае рекомендуют заканчивать определение бора не взвешиванием, а методом пламенной фотометрии (см. стр. 119).

К 25 мл анализируемого раствора, подкисленного соляной кислотой, прибавляют 10 мл 20%-ного раствора хлористого аммония, 10 мл 5%-ного раствора винной кислоты и 10 мл 5%-ного раствора хлорида бария. Добавляют раствор аммиака (1 : 1) до pH смеси 8,6—9,2. После охлаждения раствора до 20° С отстаивают осадок в течение 10 мин., фильтруют, промывают водой, подщелоченной аммиаком, прокалывают при 700—800° С и взвешивают.

Хотя состав прокаленного остатка точно не определен, молярные соотношения бария и бора при прокаливании остаются постоянными. Если допустить, что состав осадка соответствует Ba_2BO_6 , то фактор пересчета равен 0,0287. Присутствие миллиграммовых количеств кремния и алюминия, молибдена и ванадия не отражается на результатах определения [1161]. Метод пригоден для определения бора в ферроборе [1161], причем требует незначительной затраты времени.

Титриметрические методы

Прямое титрование борной кислоты щелочью не применимо, так как борная кислота в водных растворах слабо диссоциирована и точка эквивалентности находится при рН 11. В этой области рН трудно найти индикатор, который дает резкий переход окраски.

Некоторыми авторами [920] для этих целей рекомендован тимолфталейн или тропеолин О, однако метод не нашел применения из-за невысокой точности.

Большинство титриметрических методов основано на способности борной кислоты образовывать с многоатомными спиртами или сахарами комплексные соединения с более сильными кислотными свойствами, которые успешно титруются щелочами. Для этих целей чаще применяют маннит. Точность при определении 0,02—0,2 мг В составляет $\pm 5\%$, большие количества можно определить с ошибкой $\pm 0,1—0,5\%$. Косвенные титриметрические методы сложнее, чем алкалиметрический метод, кроме того, они значительно уступают ему по чувствительности и точности.

Алкалиметрический метод

При алкалиметрическом определении борной кислоты, кроме маннита [158, 255, 315, 359, 404, 405, 433, 453, 537, 548, 586, 642, 669, 716, 718, 900, 996, 997, 998, 1014, 1036, 1146, 1152, 1156, 1203], можно применять глицерин [328, 365, 427, 446, 573, 574, 700, 776, 915, 986, 1020, 1022, 1119, 1120, 1124, 1145], инвертный сахар [148, 278, 787, 791, 1019, 1209], фруктозу [1021, 1146], глюкозу [746], глюколакт кальция [758], дульцит [774], сорбит [571, 637], пропиленгликоль [1021], пирокатехин и пирогаллол [792].

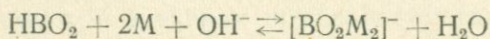
Ниже приведены значения констант кислотной диссоциации (pK) ряда комплексов [434] борной кислоты с некоторыми сахарами и многоатомными спиртами:

Борная кислота	9,2
Борная кислота + маннит 1 М	4
Борная кислота + фруктоза 1 М . . .	4
Борная кислота + глицерин 1 М . . .	6,5
Борная кислота + глицерин 3,5 М . .	5,7

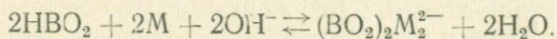
Более подробно изучены маннитоборные и глицериноборные комплексы.

Относительно состава маннитоборных комплексов существуют разноречивые мнения [334, 524, 594, 666, 670]. Так, например, некоторые авторы [774] приходят к заключению, что при различных концентрациях реагирующих компонентов образуется комплекс, состоящий из трех молекул борной кислоты и одной молекулы маннита.

Другие авторы [670] считают, что состав комплекса изменяется в зависимости от количества добавляемого маннита, при избытке последнего комплекс $(\text{HB}_2)\text{M}^*$ переходит в $(\text{HB})_2\text{M}_2$. Согласно исследованиям Антикайна [334], в растворе помимо главного комплекса HBM_2 содержатся незначительные количества HBM . Суше [1068] высказывает предположение, что маннитоборные комплексы практически не образуются при смешивании борной кислоты и маннита, а возникают при титровании щелочью, согласно уравнениям:



и



Состав и свойства глицириноборной кислоты изучали многие авторы [181, 336, 562, 668, 697, 731, 949]. Согласно последним данным, преобладающей формой глицириноборного комплекса в растворе считается HBGl_2 ($K_{\text{уст}}=105$) [108]**. По мере уменьшения концентрации глицирина в растворе происходит образование комплексной кислоты HBGl ($K_{\text{уст}}=52,7$) [181, 336]. Поскольку устойчивость комплексных кислот с повышением температуры падает, растворы перед титрованием должны быть охлаждены до комнатной температуры [867].

Алкалиметрическое определение борной кислоты состоит в следующем. В начальной стадии анализа нейтрализуют избыточную кислотность раствора, оставляя свободной борную кислоту, с такими индикаторами, как метиловый оранжевый (рН 3,0—4,4) [63, 282, 669, 1120], метиловый красный (рН 4,2—6,2) [150, 210, 220, 489, 529, 659], нитрофенол (рН 5,0—7,0) [686], бромфеноловый синий (рН 3—4,6) [779], паранитрофенол [433, 595, 596, 761] и другими [1096]. Чаще применяют метиловый оранжевый и метиловый красный, так как они индифферентны по отношению к борной кислоте. В присутствии паранитрофенола результаты титрования оказываются заниженными, особенно при больших концентрациях борной кислоты. После добавления многоатомного спирта или раствора инвертного сахара (см. стр. 96) титруют щелочью комплексную кислоту по другому индикатору [521, 1103, 1120], причем чаще

* HB — борная кислота; M — маннит.

** HB — борная кислота; Gl — глицирин.

используют фенолфталеин. Титрование точнее в присутствии маннита, так как в этом случае наблюдается более резкое изменение окраски индикатора, а также не меняется существенно объем анализируемого раствора. Оптимальная концентрация маннита составляет 1 г на 10 мл 0,1 N раствора борной кислоты [1187].

Можно титровать избыточную кислоту и комплексную кислоту с одним индикатором, например с бромтимоловым синим (рН 6,0—7,6) [315, 533], что применяют при определении бора в электролитах для никелирования. Используют также смешанный индикатор (метиловый красный + бромкрезоловый зеленый + фенолфталеин + тимолфталеин) [374], который, по словам авторов, дает более отчетливую конечную точку титрования, чем нитрофенол и фенолфталеин, особенно при 50° С. В этом случае сначала титруют до зеленоватого оттенка раствора, что указывает на нейтрализацию соляной кислоты (рН ~ 6,3), затем добавляют маннит и титруют щелочью до розовой окраски, появление которой соответствует нейтрализации комплексной кислоты (рН ~ 9).

Описано применение флуоресцентного индикатора (флуоресцеина) для определения борной кислоты в никелевых и других электролитах, а также в присутствии тетрафтороборатов и гексафторосиликатов [163].

20—25 мл электролита, содержащего помимо 150 мг борной кислоты также никель, кобальт, кадмий, марганец, магний, разбавляют водой в 5 раз, подкисляют серной кислотой и кипятят раствор в течение 3 мин. После охлаждения добавляют 6 капель индикатора (смесь 0,06%-ного раствора метилового красного и 0,06%-ного раствора флуоресцеина в спирте) и щелочью доводят рН до 5,8—6,2. Добавляют 50 мл инвертного сахара и титруют при взбалтывании окрашенный в красный цвет раствор до появления ярко-зеленой флуоресценции. Титрование заканчивают, когда при добавлении инвертного сахара интенсивность флуоресценции не меняется. Раствор перед титрованием рекомендуют охладить льдом или холодной водой.

Определению мешают алюминий, хром, больше количества магния, цинка, SCN^- . Ошибка составляет менее $\pm 1\%$.

Ввиду трудности получения едкого натра, свободного от угольной кислоты, которая мешает определению борной кислоты, было предложено для приготовления рабочих растворов вместо NaOH использовать $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [1199], этилат натрия [654]. Однако в настоящее время чаще применяют NaOH. Методика приготовления раствора едкого натра, свободного от карбоната, описана Гиллебрандом [56].

Один из недостатков алкалометрического метода — необходимость многократного добавления порций комплексобразующего вещества в процессе титрования до появления не исчезающей окраски индикатора. Хан [571] предложил заранее вводить комплексобразующие вещества в стандартный рас-

твор щелочи. Для этих целей следует применять сорбит, который в отличие от инвертного сахара устойчив в щелочных растворах и значительно дешевле маннита. Борную кислоту титруют в присутствии фенолфталеина раствором 0,1 N NaOH, содержащим 60% сорбита, до появления розовой окраски.

При алкалиметрическом титровании борной кислоты мешают слабые кислоты и основания (угольная, кремневая, муравьиная, уксусная, щавелевая кислота, алюминий, железо, серебро и т. д. [193, 278, 321, 573, 1209]), а также аммонийные соли [586, 700, 867], фтор-ион [1201]. Алюминий связывают в цитратный комплекс [316], титан, хром, цирконий — в комплексы с винной кислотой [307]. Свинец, цинк, марганец, алюминий, железо маскируют комплексоном III [313, 314, 919]. Углекислоту удаляют предварительным кипячением подкисленного анализируемого раствора в приборе с обратным холодильником [278].

В присутствии фтор-иона в пробу перед титрованием добавляют хлористый кальций. Согласно работам Рысса [250, 251] титрование борфторидных растворов щелочью на холоду в присутствии хлористого кальция и метилового оранжевого дает суммарное содержание BF_3OH^- и H^+ . Последующее титрование по фенолфталеину после прибавления инвертного сахара соответствует содержанию бора в виде H_3BO_3 , BF_3OH^- и т. д., за исключением BF_4^- . Общее содержание бора с учетом концентрации BF_4^- можно определить, если порцию раствора предварительно прокипятить с CaCl_2 и после нейтрализации по метиловому оранжевому оттитровать в присутствии инвертного сахара и фенолфталеина. Установлено, что для разложения 1 ммоль HBF_4 достаточно добавить 25—50 мл 1—2 M раствора CaCl_2^* и прокипятить смесь в течение 1 часа. По разности между этим и первым титрованием находят количество BF_4^- в растворе.

Указанный метод значительно менее длителен и трудоемок, чем ранее предложенные способы анализа борфторидных материалов [19, 1128], основанные на осаждении фтора в виде K_2SiF_6 или CaF_2 с последующим титриметрическим определением борной кислоты в растворе в присутствии инвертного сахара или маннита.

Метод дает точные результаты при анализе сложных смесей, содержащих помимо фторобората также фторид и фторсиликат аммония и сульфат аммония [250].

0,25 г смеси помещают в колбу Эрленмейера, добавляют 20 мл насыщенного раствора NaOH и нагревают до полной отгонки аммиака. Избыток щелочи нейтрализуют по метиловому оранжевому концентрированной HCl,

* Раствор CaCl_2 (х. ч.) предварительно нейтрализуют по метиловому оранжевому.

добавляют 25 мл 2 М CaCl_2 и окончательно нейтрализуют раствор. К колбе присоединяют обратный холодильник, кипятят раствор в течение часа. Быстро охлаждают колбу, обмывают холодильник небольшим количеством воды, нейтрализуют раствор по метиловому оранжевому сначала 0,5 N, а затем 0,1 N раствором NaOH . Добавляют фенолфталеин, инвертный сахар и проводят титрование обычным способом.

Помимо CaCl_2 для гидролитического расщепления BF_4^- , при анализе медноборфторборатного электролита применяют также MgSO_4 [63, 158]. При этом освобождающаяся в эквивалентном фтору количестве серная кислота оттитровывается щелочью в присутствии метилового оранжевого или метилового красного, а борная кислота — по фенолфталеину или бромтимоловому синему с маннитом или инвертным сахаром. Подробная пропись анализа борфтористоводородной кислоты приведена в книге Буза и Мартина [33].

Алкалиметрический метод широко применяют для определения бора в почвах [46, 269, 290], водах [278, 521], растениях [14], минералах [6, 56, 163, 579, 586, 1155, 1158], стеклах [120, 383, 630, 1191, 1216], сталях [655, 682, 1165], электролитах [1, 69, 70, 91, 148, 199, 204, 291, 315, 533, 1025], сплавах [131, 193, 377, 867], боридах металлов [139, 149, 220, 255, 306, 307, 374, 377, 669, 1025], карбиде бора [162, 196], карбиде циркония [983], ферроборе [943], техническом боре [642], удобрениях [972, 1000, 1019, 1170, 1204, 1212], органических соединениях [210, 410, 641, 716, 900, 905, 951, 1191], биологических материалах [324, 633, 1191] и других материалах [172, 188, 194, 321, 498, 1130].

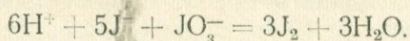
В качестве примера приводим методику титриметрического определения бора в техническом боре.

Навеску 0,02 г разлагают при кипячении в кварцевой колбе, снабженной обратным холодильником, 10 мл 3%-ной H_2O_2 и 20 мл 1,3%-ного раствора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. После охлаждения раствор нейтрализуют вначале 0,1 N раствором NaOH по метиловому красному (2—3 капли), а затем вводят 10—15 капель фенолфталеина, 0,1 г маннита и титруют щелочью до появления розовой окраски. Если при добавлении новой порции маннита окраска индикатора не исчезнет, эквивалентная точка достигнута. В противном случае указанную операцию, т. е. добавление новых порций маннита и титрование щелочью, повторяют до появления исчезающей окраски индикатора. Параллельно проводят контрольный опыт, внося в результаты определений поправки. 1 мл 0,1 N NaOH соответствует 0,003842 г B_2O_3 .

В ряде случаев определение борной кислоты возможно без предварительного отделения от примесей. Так, например, описано определение борной кислоты в смеси с сильными кислотами и основаниями [1187], в соляных водах [278]. Разработана методика по определению борной кислоты в присутствии уксусной [718] и фосфорной кислот [238]. Определение бора в боратных суперфосфатах [738] проводят при помощи комплексона III (см. стр. 53).

Иодометрическое определение

Маннитоборную кислоту можно определять иодометрически после добавления смеси иодида и иодата калия:



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата [666, 667] или вводят избыток тиосульфата, непрореагировавший остаток которого затем оттитровывают раствором иода [1031]*.

К 50 мл анализируемого раствора (5—100 мг B_2O_3) прибавляют 5 г маннита, 3 г КJ, 5 мл 0,1 М раствора KJO_3 и избыток раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который через 5 мин. оттитровывают раствором иода в присутствии 5 мл 1%-ного раствора крахмала. Этот метод применяют при определении борной кислоты в силикатах [577]. Пробу силиката сплавляют с ZnO и Na_2CO_3 , смешанными в отношении 1:2. Затем плав выщелачивают горячей водой, фильтруют, нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому. Конечный объем раствора составляет 50 мл. После кипячения для удаления углекислого газа раствор охлаждают, добавляют 3 г КJ, 10 мл 0,1 М KJO_3 . Для восстановления выделяющегося иода добавляют раствор тиосульфата, а затем вводят маннит и избыток тиосульфата титруют стандартным раствором иода в присутствии крахмала.

Кроме SiO_2 , определению не мешают также цинк, свинец, мышьяк, алюминий.

Косвенное определение [1056, 1057] состоит в осаждении борной кислоты в виде боротартрата бария (см. стр. 47) с последующим осаждением бария хроматом (бихроматом) калия и титрованием избытка последнего иодометрическим методом [379].

Другой вариант [987] включает осаждение тетрафенилбора избытком нитрата таллия с последующим титрованием непрореагировавшего осадителя стандартным раствором KJO_3 . При определении 0,03—0,2 г тетрафенилбора ошибка не превышает 0,3%.

Описано определение борной кислоты в метилборате [276], диметоксиборане в метилборатных растворах [713], декаборане [773].

Комплексометрическое определение

Косвенное комплексометрическое определение бора [380] заключается в следующем. Борную кислоту осаждают отмеренным избытком раствора хлорида бария в виде $\text{Ba}_5\text{B}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. стр. 47). В фильтрате от осадка боротартрата бария определяют избыток бария. Для этого фильтрат подщелачивают аммиаком, добавляют спиртовый раствор фталеинового пурпурового и титруют раствором комплексона III. В другом

* Количество иода, выделенное борноманнитовой кислотой, можно определить фотометрическим методом [275].

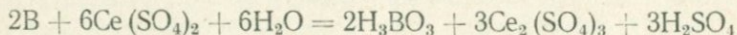
случае к титруемому раствору прибавляют избыток раствора комплексона III, который затем оттитровывают раствором $MgCl_2$, применяя в качестве индикатора смесь эриохром черного Т и тропеолина О (2 : 1). Параллельно проводят контрольное титрование (с 10 мл воды), результат которого учитывают при вычислении содержания бора. Ошибка при определении 0,1—2 мг В составляет менее 2%. Метод применим для определения бора в солях, не содержащих бария и сульфата, а также других элементов, способных титроваться комплексоном.

К этой же группе методов можно отнести определение тетрафенилбора и его соединений [519], основанное на их взаимодействии с комплексонатом Hg^{2+} . В результате реакции на каждый ион BPh_4^- выделяется 4 молекулы этилендиаминтетрауксусной кислоты, которую титруют раствором $ZnCl_2$ с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.

Предварительно BPh_4^- осаждают действием иона калия, осадок отфильтровывают, промывают и растворяют на фильтре в ацетоне. Затем к раствору добавляют избыток комплексоната ртути, разбавляют водой до 200 мл, вводят 5—10 мл ацетатного буфера (рН 6—6,3), несколько капель 0,1%-ного раствора индикатора и титруют 0,1 М раствором $ZnCl_2$ до появления оранжевой или красной окраски. Обратное титрование производят раствором двузамещенной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты до появления желтой окраски.

Из других способов определения отметим следующие:

1) растворение бора в растворе сульфата церия по реакции:

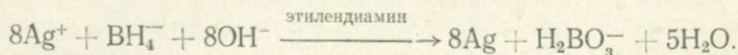


и титрование избытка окислителя раствором соли Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты [85, 188];

2) осаждение борной кислоты сульфатом марганца в спиртовой среде в виде тетрабората марганца с последующим определением избытка марганца по методу Фольгарда [1055—1057];

3) осаждение борофтористоводородной кислоты хлоридом цетильтриметиламмония при рН 7 в виде $C_{19}H_{42}NBF_4$ с последующим осаждением реагента $K_4[Fe(CN_6)]$ и титрованием избытка последнего перманганатом [993];

4) восстановление борогидридом азотнокислого серебра в щелочной среде в присутствии этилендиамина по реакции:



Избыток Ag в растворе определяют объемным методом [403];

5) колориметрическое визуальное титрование сернокислых растворов бора в присутствии хинализарина водой до совпадения окраски анализируемого раствора с окраской раствора контрольного опыта [663, 1177].

Фотометрические методы

В настоящее время фотометрические методы широко применяют для определения бора. Особенно большое значение эти методы имеют при определении микроколичеств бора.

Бор не обладает собственным хромофорным действием, и поэтому для его фотометрического определения применяют только окрашенные реагенты.

Определение бора с неорганическими реагентами

Для фотометрического определения бора неорганические реагенты применяют очень редко из-за их малой чувствительности и избирательности.

Наибольшей чувствительностью отличается метод, основанный на образовании молибденовой сини при восстановлении молибдата хлористым оловом в растворе с $\text{pH} \sim 2,2$, содержащем четырехкратное количество фторида, в присутствии бора, связывающего ионы фтора и тем самым способствующего восстановлению молибдата до молибденовой сини [420]. Мольярный коэффициент поглощения при максимуме светопоглощения 750 мкм составляет 7000. Так как многие элементы (алюминий, медь, железо, сурьма, мышьяк, фосфор, кремний, свинец, висмут) мешают определению бора, то в их присутствии необходимо предварительное выделение бора отгонкой в виде борнометилового эфира.

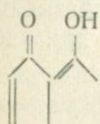
Подобный метод, основанный на образовании желтого перекисного комплекса титана с перекисью водорода в присутствии бора в растворах, содержащих H_2TiF_6 [530], обладает несколько меньшей чувствительностью (40 мкг/мл B). Кроме того, в данном случае необходимо пользоваться пластмассовой посудой и кюветами, так как в условиях проведения реакции ($1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$) происходит частичное выделение свободной фтористоводородной кислоты.

Определение бора с органическими реагентами

Фотометрические методы определения бора с органическими реагентами применяются чрезвычайно широко. За последние два десятилетия открыто большое число высокочувствительных и избирательных реагентов.

Характерные аналитические группы для бора

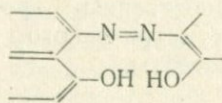
Появлению большого числа новых органических реагентов способствовало установление характерных аналитических групп для бора, сообщающих способность органическим реагентам давать с ним цветную реакцию [123, 143, 229, 1065, 1067]. К числу таких характерных аналитических групп для бора относятся следующие:



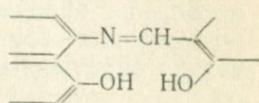
I



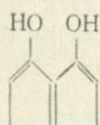
II



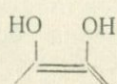
III



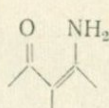
IV



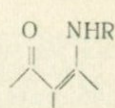
V



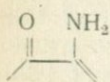
VI



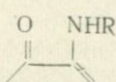
VII



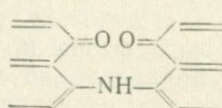
VIII



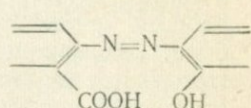
IX



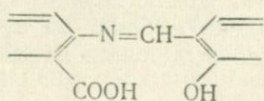
X



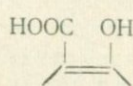
XI



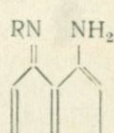
XII



XIII



XIV



XV

К реагентам, содержащим характерную аналитическую группу I, относятся α -оксиантрахиноны, а также нафтазарин и куркумин. Группа II содержится в бензоине, а группа III — в азосоединениях, полученных сочетанием диазотированной Н-кислоты (1-амино-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) с резорцином, β -нафтолом и другими соединениями, вступающими в реакцию сочетания в ортоположении к фенольной группе. Группа IV содержится в основании Шиффа, полученном из Н-кислоты и салицилальдегида, группа V — в азопроизводных хромотроповой кислоты [2-(4-нитробензолазо)-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота], группа VI — в азопроизводных пирокатехина и пирокатехиновом фиолетовом, а также в 1,2- и 2,3-диоксиантрахинонах. Группы VII и VIII содержатся

в α -аминоантрахинонах, группы IX и X — в *o*-аминоацетофеноне и его производных, группа XI — в 1,1'-диантримиде. Группа XII содержится в азопроизводных, получаемых сочетанием диазотированной антраниловой кислоты с резорцином, β -нафтолом и другими фенолами, способными вступать в реакцию азосочетания в ортоположении к оксигруппе. Группа XIII имеется в основаниях Шиффа, получаемых взаимодействием антраниловой кислоты с салицилальдегидом. Группа XIV содержится в азопроизводных салициловой, крезотиновой и 1,2-оксинафтойной кислот. Краситель кислотный сине-черный антрахиноновый содержит группу XV [124].

Некоторые авторы считают, что реагенты, содержащие группы V и VI, отличаются значительно меньшей чувствительностью цветных реакций с бором, чем реагенты, содержащие группу I [1065, 1067]. Кроме того, в отношении реагентов, содержащих группы V и VI, высказано мнение, что они реагируют в таутомерных формах, в которых группы V и VI переходят в группы I и II [229]. Хотя такое мнение и не встречается возражений, но каких-либо доказательств этому пока нет. Что касается α -аминоантрахинонов, содержащих группы VII, VIII и IX, то было высказано предположение [123], что они при нагревании с конц. H_2SO_4 превращаются сначала в соответствующие α -оксиантрахиноны, которые уже затем реагируют с бором и дают соответствующие цветные реакции. В самом деле это не так, потому что образующиеся комплексные соединения с бором резко отличаются по своим оптическим свойствам от комплексов, образуемых бором с соответствующими α -оксиантрахинонами. В связи с этим следует считать, что цветные реакции α -аминоантрахинонов и их производных с бором заключаются в образовании соответствующих внутри-комплексных соединений с бором [638].

Ограничение числа характерных аналитических групп для бора только одной [229] или двумя [123] какими-либо группами противоречит имеющимся в настоящее время экспериментальным данным.

Фотометрическое определение бора с окси- и аминоантрахинонами и их производными

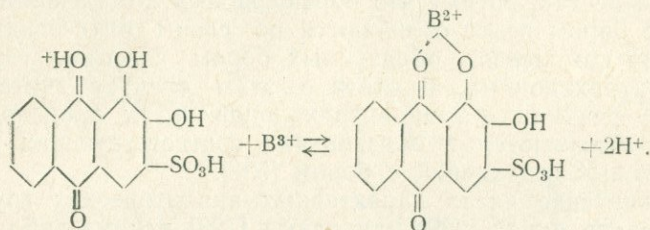
Из числа органических реагентов для фотометрического определения бора в настоящее время наибольшее применение нашли α -окси- и α -аминоантрахиноны и их производные. Их характерная особенность — способность давать цветные реакции с бором в среде конц. H_2SO_4 .

Механизм цветных реакций бора с оксиантрахинонами. Способность бора давать цветные реакции с оксиантрахинонами в конц. H_2SO_4 и имеющиеся в настоящее время другие данные

позволяют считать, что бор в этих условиях находится в катионном состоянии. Так, например, известны солеобразные соединения, в которых бор находится в виде катиона борила BO^+ . К ним принадлежат метафосфат борила $(\text{BO})\text{PO}_3$ и метаарсенат борила $(\text{BO})\text{AsO}_3$ [200], а также сульфат борила $(\text{BO})_2\text{SO}_4$ [904] и смешанные металлборилсульфаты $[\text{Me}(\text{BO})]\text{SO}_4$ [352]. Имеются также солеобразные соединения, в которых бор находится в виде катиона бора B^{3+} . В качестве примера можно указать на нитрат бора $\text{B}(\text{NO}_3)_3$ [1007] и иодид бора BI_3 , образующийся в безводном *n*-гексане [942], а также на бисульфат бора $\text{B}(\text{HSO}_4)_3$ [200].

Широко известный факт нелетучести борной кислоты из ее растворов в конц. H_2SO_4 также объясняется тем, что в этих условиях бор находится в катионном состоянии [140]. Способность бора к катионному обмену в сильноокислых растворах [320] — прямое доказательство того, что бор в конц. H_2SO_4 находится в форме катиона.

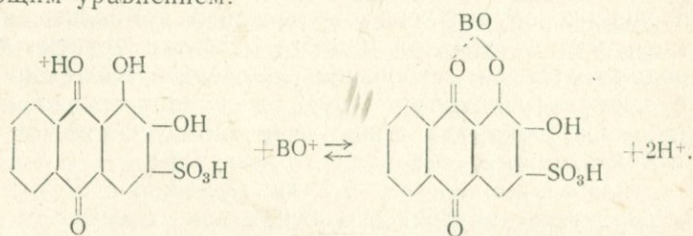
Таким образом, следует считать, что бор в конц. H_2SO_4 находится в виде катиона B^{3+} в бисульфате бора $\text{B}(\text{HSO}_4)_3$, а в растворах серной кислоты меньшей концентрации — в виде иона борила в сульфате борила. В связи с этим механизм цветной реакции бора с оксиантрахинонами в конц. H_2SO_4 может быть представлен в следующем виде (в качестве оксиантрахинона используется ализарин красный S):



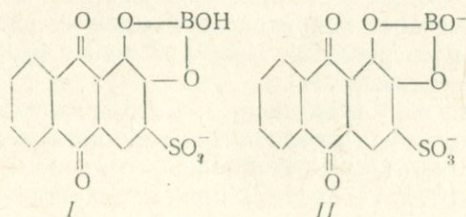
В продукте реакции бор имеет положительный заряд, равный 2, вследствие чего он оказывает значительное поляризующее влияние на молекулу реагента, характер светопоглощения которого в соответствии с этим сильно изменяется [201].

Известно, что наиболее контрастная и чувствительная реакция оксиантрахинонов с бором бывает в растворах с концентрацией серной кислоты 92—94%. Некоторое снижение контрастности и чувствительности цветной реакции с увеличением концентрации серной кислоты выше указанной объясняется тем, что в этих условиях с окрашенным реагентом взаимодействует еще один протон по второй карбонильной группе, вследствие чего окраска самого реагента приближается к окраске комплекса, а это уменьшает как контрастность, так и чувствительность цветной реакции. При уменьшении концентрации

серной кислоты ниже 92% в растворе, содержащем окрашенный продукт реакции, его окраска постепенно приближается к окраске раствора самого реагента, и приблизительно в 70%-ной серной кислоте окраска раствора реагента в присутствии бора уже не изменяется. Это объясняется тем, что катион бора имеет слишком большую склонность к гидролизу и в реакцию с ализарином красным S вступает уже не как ион B^{3+} , а как ион борила BO^+ , поляризующая способность которого на молекулу реагента приблизительно такова, как и иона водорода. Реакция в этом случае может быть представлена следующим уравнением:



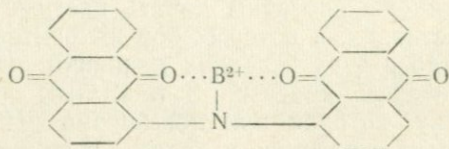
Оксиантрахиноны способны давать цветные реакции также и в водных растворах, в которых бор находится в виде борной кислоты. Однако в этих условиях механизм реакции уже иной [140, 198]. Ализарин красный S в кислых растворах имеет желтую окраску, которая при повышении pH раствора до 5 и выше переходит в красную и далее — в сине-фиолетовую, что связано с диссоциацией молекулы ализарина красного S сначала по одной, а затем по второй фенольной группе. Диметилый эфир ализарина красного S, для которого диссоциация невозможна, в кислых растворах имеет такую же желтую окраску, как и сам ализарин красный S, но его окраска с повышением pH не изменяется. Точно так же не изменяется окраска ализаринового красного S в присутствии борной кислоты [140]. Так как с хинализаринсульфо-кислотой (1,4-диоксиантрахинон-2-сульфо-кислотой) и 1-оксиантрахиноном бор в водных растворах не дает цветных реакций, то высказано предположение [140], что ализарин красный S реагирует с борной кислотой с образованием в слабкокислой среде соединения I, переходящего в слабощелочной среде в соединение II, имеющее такую же желтую окраску:



Ализарин красный S в слабощелочной среде имеет фиолетовую окраску, а его комплекс с борной кислотой — желтую; это различие окраски реагента и его комплекса с борной кислотой используется для фотометрического определения бора [617]. Однако чувствительность цветных реакций бора с оксиантрахинонами в водной среде значительно ниже, чем в растворах серной кислоты.

Механизм цветных реакций бора с аминоантрахинонами. Подобно оксиантрахинонам цветные реакции с бором в конц. H_2SO_4 дают также α -аминоантрахиноны. Основное различие между окси- и аминоантрахинонами состоит в том, что в случае последних образование окрашенного комплекса происходит очень медленно и для полного развития окраски требуется продолжительное нагревание. Медленное протекание реакции с аминоантрахинонами связано со значительно меньшей подвижностью водорода амино- или иминогруппы по сравнению с подвижностью водорода в оксигруппе.

В случае взаимодействия 1,1'-диантримида с бором в конц. H_2SO_4 образуется внутрикомплексная соль следующего строения:



Для полного развития окраски необходимо нагревание при температуре около $100^\circ C$ в течение 3 час.

Относительно цветных реакций бора с аминоантрахинонами в водных растворах каких-либо данных в литературе нет. Видимому, подобно оксиантрахинонам, цветные реакции аминоантрахинонов с бором в водных растворах должны обладать значительно меньшей чувствительностью, чем в среде концентрированной серной кислоты. Кроме того, в водных растворах мешающее влияние других элементов очень велико. Так, например, с оксиантрахинонами в водных растворах реагируют алюминий, бериллий, кальций, магний, галлий, индий, железо, скандий, лантан, торий, цирконий, церий и многие другие элементы, в то время как в среде серной кислоты реагирует практически только один германий.

Фотометрическому определению бора с окси- и аминоантрахинонами в среде конц. H_2SO_4 мешают фториды и окислители, в том числе нитраты.

Хинализарин. Из окси- и аминоантрахинонов для фотометрического определения бора наибольшее применение нашел хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон) [198, 294, 362, 511, 663, 769, 1054, 1173, 1187], принадлежащий к группе антра-

хиноновых красителей и вырабатываемый анилинокрасочной промышленностью [116].

С применением хинализарина разработаны методы определения малых количеств бора в сталях и черных металлах [16, 54, 154, 192, 362, 408, 747, 975, 1148, 1171], сплавах легких металлов [62, 1001], тугоплавких сплавах [665], почвах [110, 218, 242, 999], древесине [950] и растительных материалах [233, 242, 349], в графите [581], природных водах [122, 1003] и других материалах [862].

Хинализарин кристаллизуется в виде иголочек красного цвета с зеленым металлическим отливом, плавится при 275°С. Он не растворим в воде, слегка растворяется в этаноле и диэтиловом эфире, придавая им красную окраску. В водных растворах щелочей он легко растворяется с образованием фиолетового окрашивания. Хинализарин так же легко растворяется в конц. H_2SO_4 . Окраска сернокислых растворов хинализарина в значительной мере зависит от концентрации серной кислоты (табл. 13).

Для получения хинализарина исходят из ализарина, который нагревают продолжительное время с 70%-ным олеумом, а выделенный продукт очищают перекристаллизацией из нитробензола [1008].

Таблица 13

Окраска растворов хинализарина (0,025 мг/мл) в серной кислоте в зависимости от ее концентрации [1054]

Концентрация H_2SO_4 , вес. %	Окраска раствора	
	в отсутствие бора	после добавления 0,1% H_3BO_3
99,5—97,5	Сине-фиолетовая	Голубая
94	Красно-фиолетовая	»
88—80	Красная	»
78	»	Сине-фиолетовая
73—69	»	Красная
55	Оранжевая	Светло-красная
44	Желто-оранжевая	Оранжевая

При добавлении к раствору хинализарина в конц. H_2SO_4 небольших количеств борной кислоты фиолетовая окраска становится голубой [54]. Окраска сернокислых растворов комплекса бора с хинализаринном также сильно зависит от концентрации серной кислоты, как и окраска растворов самого хинализарина. Однако изменение окраски растворов хинализарина и его комплекса с бором с изменением концентрации серной кислоты происходит неодинаково (см. табл. 13). Причины

изменения окрасок сернокислых растворов оксиантрахинонов и их комплексов с бором с изменением концентрации серной кислоты рассмотрены в разделе «Механизм цветных реакций бора с оксиантрахинонами».

Цветная реакция бора с хинализирином максимально чувствительна при концентрации серной кислоты 92—94%. Чувствительность цветной реакции хинализирина в зависимости от концентрации серной кислоты (при концентрации хинализирина 0,005 мг/мл [1054]) приведена ниже:

Концентрация H_2SO_4 , %	Чувствительность цветной реакции, $мкг/мл H_3BO_3$
99,5	0,01
97,5	0,005
92—94	0,001
87,5	0,005
78	0,2

Для определения бора с хинализирином к 1 мл анализируемого водного раствора прибавляют 9 мл раствора хинализирина (20 мг/л) в конц. H_2SO_4 , охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 10 мм при 620 мкм на спектрофотометре или на фотозлектроколориметре с красным светофильтром, применяя в качестве раствора сравнения смесь, состоящую из 1 мл дистиллированной воды и 9 мл раствора хинализирина. Содержание бора находят по калибровочному графику, для построения которого используют растворы борной кислоты или буры с известной концентрацией бора. Чувствительность метода составляет 0,001 $мкг/см^2$ В на 0,001 оптической плотности.

Таким образом, в исходном анализируемом растворе можно определять до 0,1 $мкг/мл$ В. Для определения меньших концентраций бора необходимо предварительное концентрирование (упаривание подщелоченного раствора).

Окраска достигает полного развития практически сразу после смешения растворов. В случае проведения реакции в 93%-ной серной кислоте полное развитие окраски происходит через 5 мин., а в 98%-ной серной кислоте — только через несколько часов. После полного развития окраски оптическая плотность растворов не изменяется практически неограниченное время.

При повышении температуры окраска раствора реагента приобретает более красноватый оттенок. То же относится и к раствору комплекса, но с той разницей, что уменьшение оптической плотности комплекса при 620 мкм в этом случае несколько больше, вследствие чего разница оптических плотностей растворов комплекса и реагента немного уменьшается с повышением температуры.

Определению бора с хинализирином мешают нитраты, бихроматы и другие вещества, окисляющие реагент, а также фто-

риды, маскирующие бор, и металлы, сернокислые растворы которых поглощают в области 620 мкм (медь, хром и др.). Мешающее влияние последних заметно только при значительных концентрациях этих элементов. Сильно мешает германий, дающий в тех же условиях аналогичную цветную реакцию с хинализарином [1173, 1187].

Указанным выше методом возможно также определение бора в метанольных дистиллятах, получаемых при отделении бора отгонкой в виде борнометилового эфира. Для этого вместо анализируемого раствора вводят 1 мл метанольного дистиллята, а раствор сравнения готовят смешением 1 мл метанола с 9 мл сернокислого раствора хинализарина.

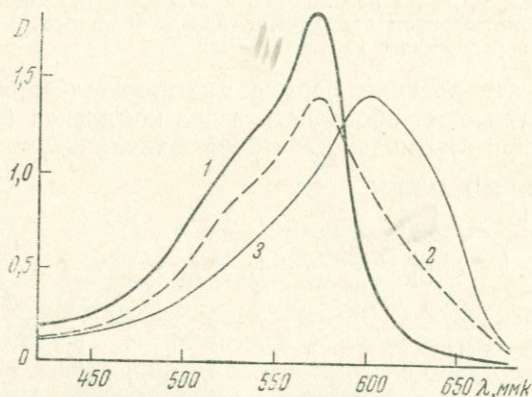


Рис. 1. Оптическая плотность сернокислых растворов ацетилхинализарина, хинализарина и их комплексов с бором:

1 — ацетилхинализарин; 2 — хинализарин; 3 — комплекс бора с ализарином и с ацетилхинализарином

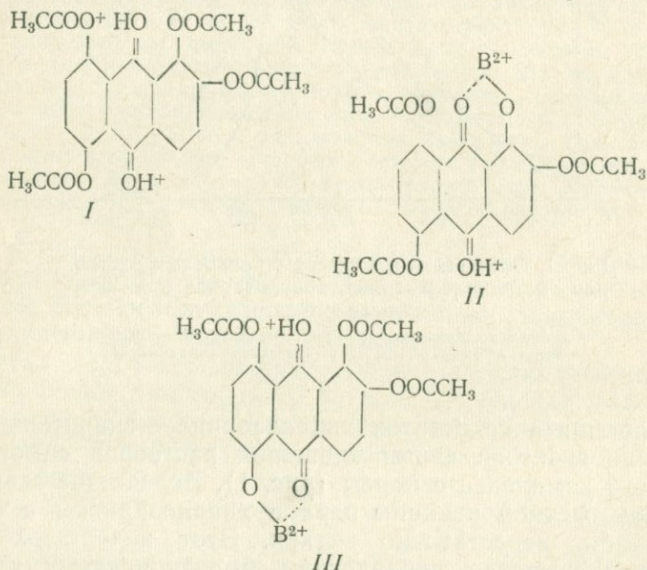
Существенный недостаток хинализарина — значительное перекрывание спектров светопоглощения растворов самого реагента и его комплекса с бором (рис. 1). Вследствие этого контрастность цветной реакции бора с хинализарином и ее чувствительность недостаточно велики. Этот недостаток может быть легко устранен добавлением к сернокислому раствору хинализарина ледяной уксусной кислоты [202, 216, 217, 372, 714], которая в этих условиях ацетирует хинализарин, что приводит к изменению сине-фиолетовой окраски раствора реагента в розовато-красную, в то время как продукт реакции ацетилированного хинализарина с бором имеет такую же голубую окраску, как и с самим хинализарином. Таким образом, различие между кривыми светопоглощения комплекса и самого реагента оказывается более значительным (см. рис. 1).

С применением ацетилхинализарина, разница оптических плотностей растворов комплекса и реагента при 620 мкм примерно в два раза больше, чем при использовании самого хинализарина [202, 217]. В связи с этим чувствительность фотометрического определения бора с ацетилхинализарином соответственно повышается: на 0,001 оптической плотности она составляет 0,0005 мкг/см² В.

Кроме того, незначительное поглощение самого реагента в области поглощения комплекса позволяет применять более высокие концентрации реагента, необходимые для определения бора в широких пределах его концентраций.

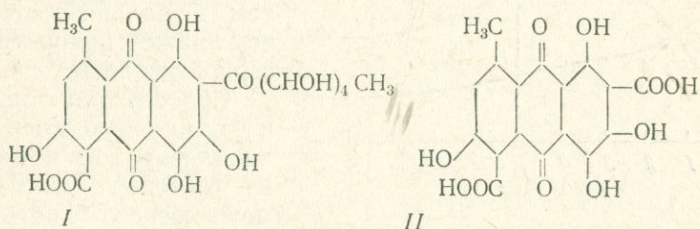
Для приготовления раствора ацетилхинализарина 20 мг хинализарина растворяют в смеси 750 мл конц. H₂SO₄ с 250 мл CH₃COOH. Определение бора с ацетилхинализарином проводят по приведенной выше методике, указанной для его определения с хинализарином.

В результате реакции бора с ацетилхинализарином (I) в серной кислоте может образоваться два комплекса (II или III), также как и при взаимодействии бора с хинализарином:



Определение бора с хинализарином возможно также и в водных растворах [613] Оно основано на ослаблении светопоглощения водных растворов хинализарина с рН 8,4 при 474 мкм. Влияние других элементов устраняют добавлением комплексона III. Вследствие малой чувствительности, составляющей около 1 мкг/мл В, и значительного мешающего влияния многих элементов метод представляет незначительный практический интерес.

Кармин и карминовая кислота. Кармин, называемый также карминовым красным, очень часто применяют для определения малых количеств бора [94, 177, 417, 456, 488, 504, 677, 1173], хотя и несколько меньше, чем хинализарин. В отличие от хинализарина кармин не производят синтетическим путем. Его получают кипячением разбавленного водного раствора карминовой кислоты (I), слабощелочной соляной кислотой [116, 1173]. При этом карминовая кислота, являющаяся глюкозидным производным кармина, омыляется с образованием кармина (II):



Карминовую кислоту получают из кошенили.

Как раствор кармина, так и раствор карминовой кислоты в конц. H_2SO_4 изменяет красную окраску в присутствии бора на синюю. Максимум светопоглощения растворов комплекса бора с кармином и карминовой кислотой находится при 590—610 мк. Вследствие того, что глюкозидный остаток в карминовой кислоте не находится в сопряжении с антрахиноновым ядром, ответственным за окраску, светопоглощение растворов карминовой кислоты в конц. H_2SO_4 и ее цветная реакция с бором совпадают с таковыми для кармина. Различие состоит в том, что карминовая кислота растворяется в воде; ее водные растворы имеют желтую окраску, которая при повышении pH до 6,2 переходит в фиолетовую.

В отличие от хинализарина кармин и карминовая кислота реагируют с бором значительно медленнее. Полное развитие окраски сильно зависит от конц. H_2SO_4 . В случае применения карминовой кислоты в 92%-ной серной кислоте для полного развития окраски требуется 90 мин., а в 98%-ной — около 3 час. [419]. В случае применения кармина максимальная оптическая плотность в присутствии бора при 610 мк наблюдается в 98,9%-ной серной кислоте, но она достигается только через 2 часа [285]. Скорость образования комплекса бора с кармином значительно уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты (рис. 2).

Чувствительность цветной реакции бора с карминовой кислотой в 98%-ной серной кислоте составляет 0,0017 мкг/см² В, в то время как в 92%-ной серной кислоте она снижается до

0,095 мг/см² В [419]. Для кармина чувствительность цветной реакции с бором несколько выше и в 98%-ной серной кислоте она составляет 0,0014, в 92%-ной — около 0,0025 мг/см² В. Различие в чувствительности цветной реакции бора с кармином и карминовой кислотой, по-видимому, связано с тем, что в случае карминовой кислоты часть бора связывается с глюкозидным остатком и тем в большей степени, чем ниже концентрация серной кислоты.

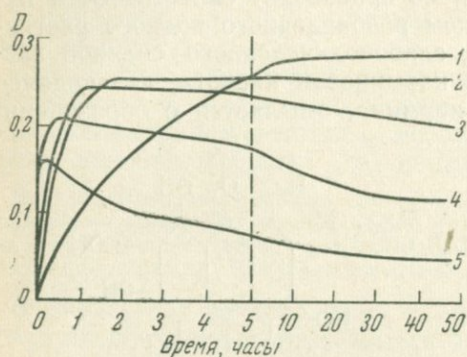


Рис. 2. Оптическая плотность растворов комплекса бора с кармином в зависимости от концентрации серной кислоты и продолжительности взаимодействия:

1 — 97%; 2 — 95%; 3 — 92,5%; 4 — 90,0%; 5 — 87,0%

Сопоставляя кармин и карминовую кислоту с хинализарином в качестве реагентов для фотометрического определения бора, следует указать, что наряду с некоторыми их недостатками, заключающимися в значительно большем времени, необходимым для

полного развития окраски, малой устойчивости окрашенного комплекса и несколько меньшей чувствительности цветной реакции, они обладают одним существенным преимуществом — в методах с их применением мешающее влияние больших количеств других элементов оказывается значительно меньшим [285]. В связи с этим кармин и карминовую кислоту широко применяют для определения бора в различных материалах без тщательного отделения. Описаны методы определения малых количеств бора в водах [57, 241, 580, 910], в том числе и в высокоминерализованных [42], в различных солях [4, 969, 970], почвах [205, 233, 413], растениях и растительных материалах [161, 205, 233, 413, 639], рудах [68, 102] и минералах [68, 1167], кремнии [348], стекле [497, 872], удобрениях [1194], биологических материалах [419, 1060], уране и его соединениях [285, 456], реакторных материалах [869], сталях и сплавах [177, 419, 599, 908].

Ализарин красный S. Ализарин красный S, называемый часто просто ализарином S, по его применению для определения бора из числа оксиантрахинонов занимает следующее место вслед за хинализарином и кармином [15, 267, 476, 482, 483, 511, 515, 1003, 1105].

Ализарин красный S вырабатывается анилинокрасочной промышленностью в качестве красителя под названием кислотный красный ализариновый [116]. Его получают сульфировани-

ем ализарина (1,2-диоксидантрахинона) слабым олеумом при 170°C . Как аналитический реагент он выпускается в виде натриевой соли 1,2-диоксидантрахинон-3-сульфокислоты, кристаллизующейся с одной молекулой воды (ализарин-3-сульфонат натрия).

По чувствительности цветной реакции с бором ализарин красный S значительно уступает хинализарину; чувствительность его реакции с бором в 98%-ной серной кислоте составляет $0,0085 \text{ мкг/см}^2$ на $0,001$ оптической плотности. С понижением концентрации серной кислоты чувствительность реакции падает. Малая чувствительность реакции бора с ализарином красным S связана, по-видимому, с малой ее контрастностью: ализарин красный S в конц. H_2SO_4 имеет оранжевую окраску, которая в присутствии бора переходит в красную. Кривые светопоглощения растворов ализарина красного S и его комплекса с бором даны на рис. 3.

Как уже ранее указывалось, ализарин красный S рекомендован также для определения бора в водных растворах [617]. Оптимальными условиями являются рН 7,55—8,16 и концентрация ализарина красного S $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Максимум светопоглощения растворов комплекса в этих условиях находится при 422 мкм . Чувствительность метода составляет $0,22 \text{ мкг/см}^2 \text{ B}$ на $0,001$ оптической плотности. Так как в этих условиях с ализарином красным S реагируют очень многие элементы, то для устранения их мешающего влияния добавляют комплексон III. Однако полного устранения мешающего влияния этих элементов, если они присутствуют в значительных количествах, при этом не достигается. В связи с этим предложенный метод может иметь только ограниченное применение.

Другие реагенты группы оксиантрахинонов. Кроме рассмотренных реагентов для фотометрического определения бора рекомендовано также много других оксиантрахинонов и их производных, в том числе пурпурин [15, 511], руфигалловая кислота [966], 1,8-диоксидантрахинон [978] и многие другие [62, 124, 299, 511, 553, 690, 928, 1065, 1067, 1131]. Цветные реакции с бором дают также хриазин, антраруфин,

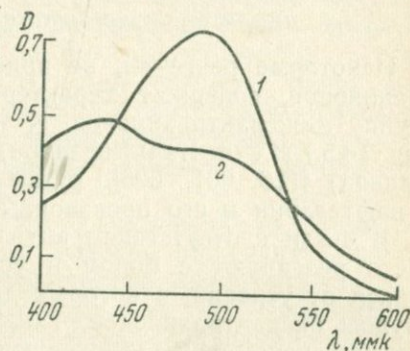


Рис. 3. Оптическая плотность сернокислых растворов ализарина красного S и его комплекса с бором:

1 — $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствор ализарина красного S; 2 — $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствор ализарина красного S, содержащий $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ мол/л}$ H_3BO_3

особенно дицианохинализарин [441], чувствительность цветной реакции которого с бором в три раза выше, чем для хинализарина.

Применение дицианохинализарина, как и некоторых других реагентов этой группы, ограничивается их малой доступностью.

Реагенты других классов, содержащие характерную аналитическую группу α -оксиантрахинонов

Некоторые реагенты, не принадлежащие к группе оксиантрахинонов, содержат характерную для бора аналитическую группу α -оксиантрахинонов. К таким реагентам относятся морин (3,5,7,2',4'-пентаоксифлавоин) [836], кверцетин (тетраоксифлавоин) [126, 601, 606], рутин [608], гематоксилин [604, 610] и нафтазарин и его производные.

В связи с отсутствием антрахинонового ядра эти реагенты часто реагируют с бором в условиях, значительно отличающихся от условий, в которых дают цветные реакции реагенты группы оксиантрахинонов. Так, для определения бора с кверцетином рекомендуется следующая методика [601].

Аликвотную часть анализируемого раствора (<2 мл), содержащую до 5 мкг В, помещают в кварцевый стакан емкостью около 100 мл, прибавляя воду до общего объема 2 мл, вносят 1 мл 1 М НСl, 3 мл 20%-ного этанольного раствора щавелевой кислоты, 1 мл 0,2%-ного этанольного раствора кверцетина, хорошо перемешивают и выпаривают досуха при температуре $55 \pm 3^\circ \text{C}$ на водяной бане. Сухой остаток выдерживают при $60-90^\circ \text{C}$ в течение часа для полного связывания бора в окрашенный комплекс. По охлаждении остаток растворяют в 10 мл ацетона и полученный раствор фотометрируют при 445 мкм, применяя ацетон в качестве раствора сравнения.

Закон Бера соблюдается до 0,5 мкг/мл В. Присутствие сульфатов и ацетатов несколько занижает результаты, а присутствие фосфатов сильно мешает. Метод характеризуется высокой чувствительностью и позволяет определять до 0,5 мкг В в пробе. Так как большинство элементов мешает определению бора, то требуется предварительное отделение бора, что значительно усложняет сам анализ.

Для определения бора с морином поступают аналогично [836]. Оптическую плотность ацетонового раствора комплекса измеряют при 425 мкм. По чувствительности цветной реакции морин несколько уступает кверцетину. Кроме того, устойчивость окраски ацетоновых растворов окрашенного комплекса бора с морином невелика. Мешающее влияние других элементов примерно такое же, как и в случае определения бора с кверцетином.

Гематоксилин используют для определения бора в водных растворах. Определение бора с гематоксилином основано на

ослаблении окраски его раствора в присутствии бора [610]. Оптическую плотность измеряют при 522 мкм. При этой длине волны оптическая плотность падает линейно с увеличением концентрации бора в растворе до 1,6 мкг/мл. Мешающее влияние других элементов устраняют введением комплексона III. Однако мешающее влияние некоторых элементов при этом не устраняется (например урана, титана), вследствие чего требуется предварительное отделение бора.

Для определения бора с рутином предложена методика [608], совпадающая с методикой определения бора с кверцетином и морином. Оптическую плотность ацетонового раствора окрашенного комплекса измеряют при 440 мкм. Закон Бера соблюдается для растворов с концентрацией бора 0—0,3 мкг/мл. По чувствительности метод с применением рутина превосходит кверцетиновый метод и позволяет определять до 0,02 мкг В в пробе.

Что касается нафтазарина и его производных, то они реагируют с бором в конц. H_2SO_4 подобно α -оксиантрахинонам.

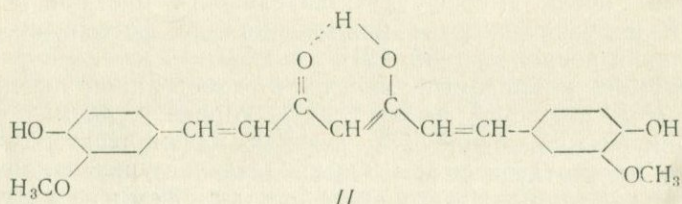
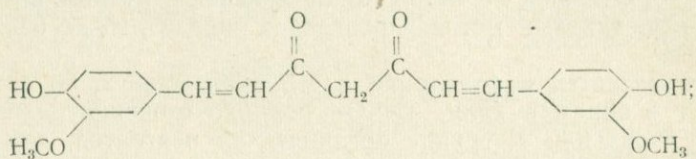
Куркумин. К группе органических реагентов, для которых характерна аналитическая группа на бор, содержащаяся в α -оксиантрахинонах, принадлежит также куркумин, который вследствие очень высокой чувствительности цветной реакции с бором получил широкое применение для фотометрического определения последнего [56, 981].

Куркумин, называемый иногда в иностранной литературе турмериком, получают из экстракта корней куркумы, содержащих куркумин, около 5% летучих масел желтого цвета, крахмал, клетчатку и смолы. Он представляет кристаллическое вещество желто-оранжевого цвета с т. пл. 183°C; не растворим в воде и слабо растворим в диэтиловом эфире, растворим в этаноле, метаноле, ацетоне, а также в ледяной уксусной кислоте. Он растворяется в водных растворах щелочей, сообщая им красно-коричневую окраску, которая при подкислении переходит в светло-желтую. Куркумин — один из самых первых реагентов на борную кислоту [439, 468, 1016].

Для получения куркумина тонкоизмельченные сухие корни куркумы нагревают с ледяной уксусной кислотой в колбе с обратным холодильником приблизительно полчаса. Экстракт отфильтровывают и разбавляют уксусной кислотой в 5 раз. Для количественного определения бора куркумин необходимо выделять из полученного экстракта и очищать перекристаллизацией. Куркумин, полученный экстракцией диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета (20 г тонкоизмельченных сухих корней куркумы экстрагируют диэтиловым эфиром до бесцветного конденсата), по-видимому, несколько лучше по качеству [423]. Для экстракции куркумина из корней куркумы пользуются также этанолом.

Чувствительность цветной реакции бора с куркумином несколько снижается при хранении препаратов куркумина при доступе воздуха. Вследствие этого различные образцы куркумина имеют часто различную чувствительность цветной реакции с бором.

В ранних работах [439, 1016] по изучению цветной реакции бора с куркумином предполагалось, что куркумин — это диферулоилметан [1,7-бис-(4-окси-3-метоксифенил)-1',6'-гептадиен-3,5-дион] (I), имеющий в метанольных, этанольных, ацетоновых и уксуснокислых растворах желтую окраску и переходящий в присутствии борной кислоты в изомерный ему розоцианин красной окраски. В качестве промежуточного продукта образуется нестойкий продукт присоединения борной кислоты к куркумину.



Б более поздних исследованиях [358, 542, 591—593] методами инфракрасной спектрометрии установлено, что куркумин содержит энольную группу, поэтому для него предложена соответствующая структурная формула II. По-видимому, в растворах, в зависимости от условий, куркумин присутствует в виде обеих таутомерных форм, находящихся в равновесии, а в определенных условиях он может быть представлен практически одной из них. Исходя из того, что характерная атомная группа для бора содержится только в структуре II, необходимо признать, что только таутомер II непосредственно вступает в реакцию комплексообразования с бором.

Окрашенный комплекс бора с куркумином красного цвета образуется только в кислой среде. При подщелачивании красная окраска раствора переходит через фиолетовую и голубую в темно-зеленую, которая при подкислении снова переходит в первоначальную красную.

Было установлено [423, 424], что добавление щавелевой кислоты значительно ускоряет образование окрашенного комплекса. Кроме щавелевой кислоты, подобным действием обладают трихлоруксусная [477, 902], салициловая и β -оксинафтойная кислота [800, 913], а также некоторые другие вещества [280].

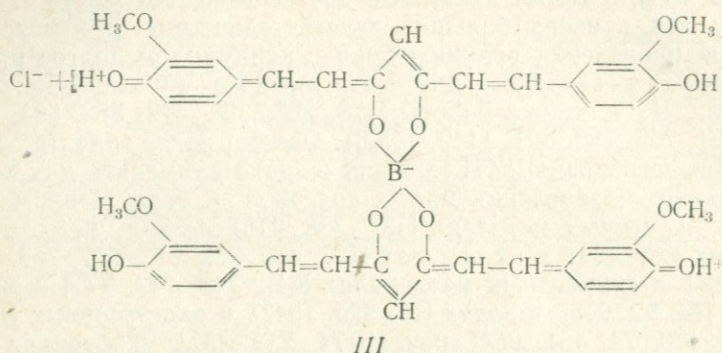
В связи с очень большой чувствительностью к изменению условий проведения реакцию бора с куркумином долгое время применяли в основном для качественного определения бора (см. гл. III, а также работы [328, 366, 398, 429, 582, 583, 631, 748, 761, 765, 780, 801, 1149, 1157]). Однако после значительного усовершенствования [844] ее стали широко применять для количественного определения малых содержаний бора, например, в сталях и черных металлах [337, 338, 415], легких, тяжелых и цветных металлах и их сплавах [337, 436, 526, 647, 672, 763, 875, 876, 984], в силикатных материалах [649, 742, 743, 771] и минералах [74, 92, 916], в водах [15, 925, 1043], в растительных материалах [60, 74, 481, 954], почвах [74, 230, 481], удобрениях [74, 387, 481], органических веществах [649], кремнии [271, 765, 912], различных реакторных материалах, в том числе в металлическом уране [145, 1044, 1109, 1215] и его солях [1044, 1140, 1144] двуокиси урана [415, 1138, 1139], графите [145, 232, 384, 649, 825, 826, 830, 1035, 1110, 1134, 1144], окиси бериллия [145], а также в перекиси водорода [683], углекислоте [1137], гидридах циркония [1165] и во фтористых и хлористых солях [833].

Механизм цветной реакции бора с куркумином. Несмотря на одинаковую характерную атомную группу, содержащуюся в куркумине и α -оксиантрахинонах, механизм цветной реакции бора с ними несколько различается. Бор с куркумином реагирует в значительно менее кислых растворах, чем в случае антрахинонов, в связи с тем, что в молекуле куркумина цепь сопряжения двойных связей состоит из двух разъединенных частей, а также потому, что, по-видимому, в кислых растворах куркумин не полностью находится в форме II, количество которой с повышением кислотности раствора уменьшается.

Механизм цветной реакции бора с куркумином установлен немногим более 10 лет назад [358, 1077, 1078]. Было показано, что в отсутствие щавелевой кислоты бор с куркумином (в условиях достаточного избытка последнего) реагирует с образованием комплекса красного цвета с молярным отношением бора к куркумину, равным 1 : 2. Структура этого комплекса, названного розоцианином [1077], представлена ниже (III). Максимум поглощения растворов розоцианина в этаноле, метаноле или ацетоне находится при 555 мк. Молярный коэффициент поглощения при этой длине волны составляет около 180 000 (из расчета на 1 г-атом В). Чувствительность цветной реакции составляет 0,000051 мг/см² на 0,001 оптической плотности. Таким

образом, по чувствительности цветной реакции с бором куркумин намного превосходит другие органические реагенты.

Как видно из приведенной структурной формулы розоцианина, входящие в его состав две молекулы куркумина в результате



комплексобразования с бором претерпевают такие превращения, что двойные связи в каждой из них полностью входят в сопряжение, что углубляет окраску растворов комплекса по сравнению с самим куркумином. Правда, эта формула еще не может считаться окончательной; в частности, вызывает сомнение

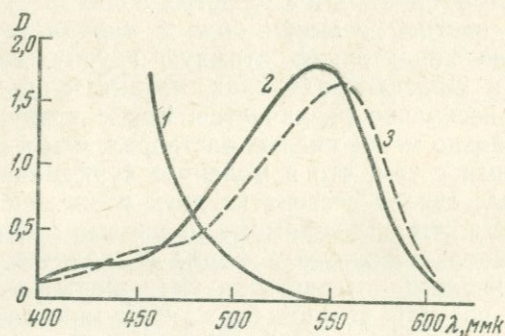


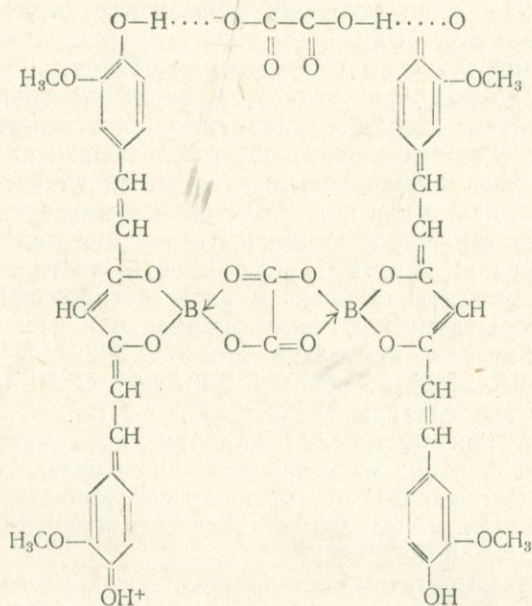
Рис. 4. Оптическая плотность растворов куркумина, руброкуркумина и розоцианина:

1 — $2 \cdot 10^{-5}$ М раствор куркумина; 2 — $2 \cdot 10^{-5}$ М раствор руброкуркумина (раствор сравнения — $2 \cdot 10^{-5}$ М раствор куркумина); 3 — $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор розоцианина (раствор сравнения — $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор куркумина)

локализация отрицательного заряда на атоме бора и положительного заряда на атоме водорода, координационно связанного с кислородным атомом хиноидного ядра. Последнее находится в противоречии с существованием системы сопряженных связей, выравнивающей электронную плотность вдоль всей цепи

сопряжения, вследствие чего положительный заряд должен принадлежать не отдельному атому, а всей молекуле куркумина.

При использовании щавелевой кислоты, значительно ускоряющей образование окрашенного комплекса [423, 424], состав последнего оказался не тождественным розоцианину. Образующийся комплекс содержит на один атом бора только одну молекулу куркумина и одну молекулу щавелевой кислоты. Его структура представлена формулой IV.



IV

В отличие от розоцианина этот комплекс назван руброкуркумином [1078]. Растворы руброкуркумина характеризуются примерно такой же кривой светопоглощения (рис. 4), но имеют почти вдвое меньший молярный коэффициент погашения в расчете на 1 *г*-атом В. Последнее обстоятельство связано с тем, что на один атом бора в руброкуркумине приходится только одна молекула куркумина.

Определению бора с куркумином мешают многие элементы, в том числе железо, молибден, титан, тантал, ниобий, цирконий, вольфрам, германий, бериллий [588, 984], реагирующие в тех же условиях с куркумином с образованием комплексов, имеющих сходную окраску, а также окислители, подвергающие куркумин окислению, и фтор, маскирующий бор. В связи с этим при использовании куркумина для определения бора его, как правило, предварительно отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира, который собирают в приемник с раствором едкого натра. Дистиллят выпаривают досуха. Для того чтобы уменьшить

потери бора в процессе выпаривания, было рекомендовано [1074—1076] в чашку для приема дистиллята, кроме раствора едкого натра, добавлять глицерин, образующий с бором нелетучее соединение. Сухой остаток растворяют в воде, оставшуюся свободную едкую щелочь нейтрализуют соляной кислотой, и, кроме того, вводят небольшой ее избыток. Затем добавляют раствор куркумина (в этаноле, уксусной кислоте и т. п.) и сушат при умеренной температуре. Оказалось, что температура высушивания — один из наиболее важных факторов [60, 384, 806, 815, 833, 916, 1109].

При температуре высушивания значительно ниже 55°C окрашенный комплекс образуется очень медленно и неполностью, а при температуре выше 55°C равновесие достигается быстро, но оно больше сдвинуто в этих условиях в обратную сторону [385], вследствие чего чувствительность реакции значительно уменьшается. Так, например, при повышении температуры высушивания от 55 до 80°C чувствительность реакции падает в 5 раз, а при высушивании при 99°C она снижается почти в 100 раз. Кроме того, результаты становятся менее воспроизводимыми. Различные авторы допускают высушивание при несколько различных температурах, например: $55 \pm 3^{\circ}\text{C}$ [232, 1042], $55\text{—}60^{\circ}\text{C}$ [1075], $50\text{—}60^{\circ}\text{C}$ [60], $55\text{—}58^{\circ}\text{C}$ [916], $58 \pm 1^{\circ}\text{C}$ [647]. Чем меньше отклонение температуры высушивания от той, при которой оно проводилось при построении калибровочной кривой или при определении фактора расчета, тем точнее результаты. Так как высушивание при 55°C обеспечивает наибольшую чувствительность и точность определения, то эту температуру следует считать оптимальной [385, 806].

Высушенный остаток растворяют в этаноле и измеряют оптическую плотность полученного раствора. Вместо этанола примерно с таким успехом может применяться метанол [232]. Некоторые авторы рекомендуют ацетон [1042], другие — диоксан [813]. Указывается, что в случае применения диоксана оптическая плотность получаемых окрашенных растворов более устойчива, чем у этанольных растворов.

Однако это не может рассматриваться как аргумент против применения этанола, так как оптическая плотность этанольных растворов при комнатной температуре не изменяется по крайней мере в течение 2 час. [1202]. Было показано, что в случае хранения этанольных растворов окрашенного комплекса при 0°C оптическая плотность не изменяется в течение пяти дней [1202].

Высушенные пробы перед растворением в этаноле могут храниться в течение 3 час. После растворения оптическую плотность следует измерять через 2 часа, так как только в этом случае она совпадает с оптической плотностью аналогичных растворов свежесушенными проб. Оптические плотности, измеренные ранее 2 час., оказываются заниженными [1202].

Следует особо подчеркнуть то, что чувствительность реакции и воспроизводимость результатов определения бора с куркумином зависят и от многих других факторов, в том числе от размеров и материала чашки, в которой высушивают раствор, способа размешивания в процессе его высушивания, концентрации куркумина в применяемом растворе и добавляемого его количества, природы применяемых растворителей для приготовления раствора куркумина, продолжительности и условий хранения этого раствора, содержания воды в применяемом этаноле, продолжительности нагревания высушенного остатка после окончания его высушивания, а также от влажности и температуры окружающего воздуха [806, 833, 1075]. Поэтому для достижения хорошей воспроизводимости результатов необходимо учитывать и эти факторы. Некоторые вопросы, относящиеся к реакции бора с куркумином, рассматриваются также в ряде других работ [576, 588, 742, 755, 756, 917, 1175, 1218].

Для определения бора с куркумином в зависимости от содержания бора в пробе можно рекомендовать три следующих метода [1075].

Первый метод — определение 2—15 мкг В. Из анализируемого раствора бор отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира в платиновую чашку диаметром 7,5—9 см, содержащую 2 мл поглотительного раствора (1 г NaOH, 0,1 г NaCl и 3 мл глицерина в 100 мл). Дистиллят выпаривают на водяной бане при 85—90°С досуха. Остаток нагревают на песчаной бане при 150—250°С в течение 10 мин. для удаления основной массы глицерина, затем на пламени газовой горелки выдерживают при температуре темно-красного каления в течение 0,5 мин. По охлаждении прибавляют 10 мл раствора реагента. Для его приготовления к 700 мл этанола с уд. в. 0,809±0,0005 (35 мл воды и 1 л абсолютного этанола) прибавляют 15 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 12,5 мл соляной кислоты с уд. в. 1,18 и 85 мл воды. После того как щавелевая кислота растворится, добавляют 1 г тонкоизмельченного куркумина с температурой плавления около 182°С и по его растворении раствор охлаждают до 20°С и разбавляют тем же этанолом (уд. в. 0,809) до 1000 мл. Приготовленный таким образом раствор реагента сохраняют в склянке из темного стекла. Если раствор реагента беречь от прямого солнечного света, то им можно пользоваться в течение многих недель.

Платиновую чашку после добавления раствора реагента помещают в термостатируемую водяную баню прямо на поверхность воды, температура которой должна поддерживаться в пределах 55—60°С. На расстоянии 5 см от поверхности воды в бане температура должна быть около 35°С. Необходимо чашку защищать от прямого солнечного света. В процессе нагревания содержимое чашки периодически слегка перемешивают в течение первых 5 мин.

После испарения раствора сухой остаток выдерживают на водяной бане еще не менее 3 мин. для удаления остатков влаги и HCl. Затем чашку вынимают из бани; по охлаждении ее содержимое растворяют в 10 мл 75—95%-ного этанола. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, чашку хорошо споласкивают небольшими порциями того же этанола и разбавляют им раствор до метки. После перемешивания раствор фильтруют через небольшой бумажный фильтр малой плотности в кювету с толщиной слоя 10 или 20 мм и измеряют оптическую плотность при 555 мкм. Одновременно проводят холостой опыт с теми же количествами реактивов через все стадии анализа; найденную оптическую плотность вычитают из полученного резуль-

тата. Содержание бора в пробе рассчитывают, пользуясь коэффициентом, представляющим отношение содержания бора в пробе к оптической плотности. Для определения этого коэффициента в платиновую чашку вносят 2 мл поглотительного раствора, прибавляют 1 мл стандартного раствора буры, содержащего 10 мкг В и далее поступают, как указано выше. Проводят два параллельных определения. Коэффициент пропорциональности F рассчитывают по формуле:

$$F = \frac{a}{D - D_0},$$

где a — количество введенного бора в мкг (оно равно 10 мкг в приведенном примере); D — оптическая плотность раствора, полученного с этой добавкой бора; D_0 — оптическая плотность раствора холостого опыта.

Содержание бора в анализируемой пробе (M) рассчитывают по формуле:

$$M = (D_x - D_0) \cdot F,$$

где D_x — оптическая плотность анализируемого раствора.

При определении 2—15 мкг В ошибка не превышает 10%.

Указывается, что только около 55% всего бора связывается в окрашенный комплекс. Из этого следует, что для достижения хорошо воспроизводимых результатов необходимо соблюдать стандартные условия.

Второй метод — определение 0,5—4 мкг В. Этот метод во многом совпадает с первым. Разница состоит в том, что для приготовления раствора реагента вводят 15 г щавелевой кислоты, 25 мл соляной кислоты (уд. в. 1,18), 75 мл воды и 0,35 г куркумина. Раствор реагента хранят в тех же условиях и используют его 1—2 недели. К сухому остатку прибавляют только 5 мл раствора реагента. Оптическую плотность измеряют в кювете с толщиной слоя 40 мм. Коэффициент пропорциональности определяют точно так же на основе результатов опытов с добавками бора по 3 мкг в каждом. Ошибка определения бора примерно такая же, как и в первом методе.

Третий метод — определение 0,01—0,2 мкг В. В этом методе бор определяют в виде розоцианина, имеющего примерно в два раза более высокий молярный коэффициент погашения, чем руброкуркумин, используемый в первых двух методах. Кроме того, благодаря полному исключению воды при образовании самого комплекса и использовании в качестве среды о-хлорфенола, достигается практически полное связывание бора в окрашенный комплекс. Оба эти фактора обеспечивают повышение чувствительности почти в четыре раза.

Неодинаковое светопоглощение раствора холостого опыта, обусловленное частичным образованием из куркумина в условиях проведения реакции продуктов с красной окраской, значительно снижает воспроизводимость и точность получаемых результатов. Эти же продукты образуются и в рабочих опытах также не в одинаковых количествах. Для устранения этого недостатка использовано различие спектральных характеристик растворов этих продуктов и розоцианина.

Бор отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира в платиновую чашку (диаметром 2 см, высотой около 2 см), содержащую 1 мл 1%-ного раствора глицерина в 0,1 N NaOH. После отгонки борнометилового эфира содержимое чашки выпаривают досуха на водяной бане при 85—90°С, остаток нагревают на песчаной бане при 150—250°С в течение 10 мин., затем выдерживают на пламени газовой горелки при температуре темно-красного каления в течение 0,5 мин. и далее при температуре ярко-красного каления нагревают до сплавления остатка. Нагревание прекращают после исчезновения частиц углерода в остатке. По охлаждению его растворяют в 1 мл воды, стенки чашки хорошо споласкивают, вводят 0,4 мл раствора куркумина. Для его приготовления 0,125 г тонкоизмельченного куркумина растворяют в 15 мл

ацетона и разбавляют до 25 мл водой. Раствор хранят в темной склянке не более недели. После прибавления раствора куркумина по каплям вводят 5%-ный раствор уксусной кислоты до тех пор, пока окраска раствора не станет желтой, кроме этого, добавляют еще одну каплю 5%-ной уксусной кислоты. Раствор выпаривают досуха на кипящей водяной бане и продолжают нагревание еще в течение 5 мин. К остатку прибавляют 1 мл *o*-хлорфенола, накрывают платиновую чашку кусочком бакелита и нагревают на масляной бане при 50° С в течение 5 мин., перемешивая содержимое для полного растворения остатка. Затем прибавляют 0,2 мл раствора *o*-хлорфенола, содержащего хлорную кислоту и уксусный ангидрид. Для его приготовления к 12 мл *o*-хлорфенола прибавляют 2 мл 60%-ной хлорной кислоты и затем при перемешивании вводят 3 мл уксусного ангидрида. Раствор хранят в темной склянке и пользуются им до тех пор, пока он остается бесцветным. После прибавления этого раствора смесь хорошо перемешивают и оставляют закрытой на масляной бане в течение 5 мин. Затем чашку снимают с бани и ее содержимое разбавляют 5 мл 85%-ного этанола. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 10 мл, а чашку два раза споласкивают 5%-ным этанолом по 2 мл и присоединяют его к основному раствору, который разбавляют тем же этанолом до 10 мл и центрифугируют или фильтруют через маленький сухой бумажный фильтр малой плотности. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 40 мм при 550 (D_1) и 630 мкм (D_2). Содержание бора (в мкг) рассчитывают по формуле:

$$B = (D_1 - 1,95D_2) \cdot F$$

где F — коэффициент пропорциональности. Величина $1,95 D_2$ равна светопоглощению при 550 мкм образующихся окрашенных продуктов из куркумина. Из найденного количества бора вычитают величину, найденную в холостом опыте.

Для определения коэффициента пропорциональности в платиновую чашку, содержащую 1 мл 1%-ного раствора глицерина в 0,1 N NaOH, вводят 1 мл раствора борной кислоты, содержащий 0,2 мкг В, и далее поступают по этой же методике. Коэффициент пропорциональности рассчитывают по приведенной выше формуле. Необходимо проводить не менее двух опытов с добавкой 0,2 мкг В и столько же холостых опытов.

При определении не слишком малых количеств бора (0,05—0,2 мкг) ошибка составляет около 10%, для меньших количеств бора она достигает 50%.

Для получения хороших результатов при определении бора этим методом очень важно применение реактивов высокой чистоты. Если холостой опыт дает содержание бора только около 0,01 мкг, то используемые реактивы достаточно чистые.

При определении бора тремя описанными методами все другие элементы, содержащиеся в анализируемой пробе, кроме фтора, не мешают, так как они при отгонке бора с диметилэфиром не переходят в дистиллят. Для устранения мешающего влияния фтора в дистилляционную колбу вводят сульфат алюминия [833]. Следует иметь в виду, что большие количества солей натрия несколько снижают интенсивность красной окраски [953]. Примерно таким же образом влияют соли других щелочных металлов. Малые количества кальция, магния и аммония не мешают. Чувствительность реакции несколько снижает кремневая кислота [765, 953].

В последнее время появилось несколько работ [567, 585], в которых доказывается целесообразность проведения реакции бора с куркумином в безводной среде. Гринейл и Райли [567] для определения бора в морской воде проводят реакцию в среде фенола.

Анализируемую воду разбавляют дистиллированной водой в 10 раз. В пробирку из стекла, не содержащего бора, вносят 1 мл разбавленной анализируемой воды, прибавляют две капли насыщенного раствора шавелевой кислоты, 1,5 мл раствора реагента (для его приготовления смешивают 20 мл ледяной уксусной кислоты с 70 мл фенола; в этой смеси растворяют 50 мг куркумина). Смесь в пробирке хорошо перемешивают, помещают в масляную баню и при 120° С выдерживают 90 мин. По охлаждении реакционной смеси перед началом ее затвердевания прибавляют 2 мл этанола, полученный раствор разбавляют этанолом до 10 мл, центрифугируют и измеряют оптическую плотность при 548 мкм в кювете с толщиной слоя 10 мм, применяя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

В связи с удалением воды из реакционной смеси нагреванием при 120° С образование комплекса бора с куркумином происходит в основном в безводной среде. Вследствие этого воспроизводимость значительно повышается, и средняя ошибка определения бора снижается до 0,5%.

Хайес и Меткалф [585] показали, что проведение реакции бора с куркумином в безводной среде легко приводит к образованию комплекса, в состав которого бор и куркумин входят в отношении 1:3. В связи с этим чувствительность цветной реакции бора с куркумином соответственно повышается, а многие предосторожности, соблюдение которых необходимо при образовании окрашенного комплекса в присутствии воды, становятся излишними. Вследствие этого фотометрический метод определения бора с куркумином значительно упрощается и приобретает большее значение для определения бора, особенно в случае очень малых его количеств.

Для определения бора по этому методу [585] нейтральный анализируемый раствор или дистиллят, полученный после отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира, помещают в платиновую чашку, содержащую 1 мл 10%-ного раствора едкого натра, и выпаривают досуха на водяной бане. К остатку прибавляют 3 мл уксуснокислого раствора куркумина (0,125 г куркумина растворяют при нагревании в 100 мл ледяной уксусной кислоты) и нагревают до растворения остатка. По охлаждении до комнатной температуры прибавляют 3 мл смеси равных объемов серной и уксусной кислот, хорошо перемешивают и оставляют на 15 мин. для завершения образования окрашенного комплекса. После этого к смеси прибавляют 30 мл этанола, раствор переносят в мерный цилиндр емкостью 100 мл, разбавляют этанолом до объема 100 мл и измеряют оптическую плотность при 555 мкм в кювете с толщиной слоя 10 и 40 мм (в зависимости от содержания бора). Одновременно проводят холостой опыт с теми же количествами реактивов.

Те же авторы [585] использовали разработанный ими метод для определения бора в металлическом железе, алюминии, бериллии, магнии, цирконии, органических материалах, графите, растворах аммиака, двуокиси урана, диуранате аммония и рас-

творях нитрата уранила. По-видимому, методы определения бора с применением неводных растворов для образования борокуркуминового комплекса в ближайшее время получат большое распространение вследствие хорошей воспроизводимости, большой чувствительности и простоты.

Реагенты, содержащие характерную аналитическую группу α -аминоантрахионов

Как указывалось выше, аминоантрахионы дают чувствительные цветные реакции с бором. Механизм цветных реакций бора с аминоантрахионами рассмотрен ранее (стр. 60).

1,1'-Диантримид. В настоящее время из аминоантрахионов наибольшее применение находит 1,1'-диантримид, впервые предложенный для фотометрического определения бора в 1943 г. [975]. 1,1'-Диантримид реагирует с бором в конц. H_2SO_4 при нагревании с изменением оливково-зеленой окраски в интенсивную голубую. В состав образующегося комплекса бор и 1,1'-диантримид входят в отношении 1 : 1 [650]. Максимум светопоглощения растворов комплекса находится при 620 мкм (рис. 5). Для полного развития окраски большое значение имеют температура и продолжительность нагревания. Одни авторы рекомендуют нагревать реакционную смесь при $70^\circ C$ [821, 1174], но в этом случае минимальная продолжительность нагревания составляет 5—6 час.; другие авторы рекомендуют нагревать 4—5 час. при $90^\circ C$ [397, 501, 789], третьи — при $95^\circ C$ [479].

Показано [479], что полное развитие окраски в 98%-ной серной кислоте достигается в случае нагревания при $90^\circ C$ в течение 5 час., а при $105^\circ C$ — за 1,5 часа. Нагревание не должно продолжаться произвольно долго, так как под влиянием высокой температуры 1,1'-диантримид сам постепенно окисляется серной кислотой с образованием продуктов, имеющих коричневую окраску. В связи с этим температуру и продолжительность нагревания необходимо поддерживать постоянными как при построении калибровочного графика, так и при проведении самого определения. Разница в тем-

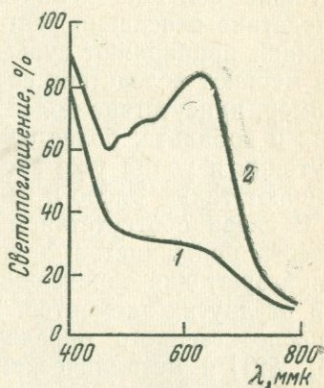


Рис. 5. Светопоглощение растворов 1,1'-диантримида и его комплекса с бором в серной кислоте (кювета с толщиной слоя 10 мм, концентрация 1,1'-диантримида 0,08 мг/мл, нагревание при $80^\circ C$ в течение 5 час.):

1 — в отсутствие бора
2 — 0,6 мг/мл бора

пературе нагревания в 2—3° С дает уже заметную ошибку в определении бора. Установлено также, что скорость развития окраски зависит и от концентрации серной кислоты, 1,1'-диантримида и бора [465, 1051]. Константа скорости образования комплекса в 93,8%-ной серной кислоте при 71° С найдена равной $1600 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$, а константа устойчивости комплекса при тех же условиях равна $1,4 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ [736].

Оптимальные условия для определения бора с 1,1'-диантримидом следующие: концентрация 1,1'-диантримида 0,4 мг/мл, концентрация серной кислоты — 93—95%, продолжительность нагревания — 1—1,5 часа при 100° С или 4—5 час. при 80° С.

Определению бора с 1,1'-диантримидом мешают Ge (IV) и Te (IV), образующие с этим реагентом соединения, имеющие сходную окраску [737]. Из анионов мешают фтор, бром и иод, а также большие количества фосфатов. Окислители мешают вследствие окисления реагента. Для устранения их мешающего влияния прибавляют сульфат гидразина. Некоторые из элементов мешают вследствие собственного светопоглощения. Так, например, присутствие более 0,1 мг/мл марганца, меди, хрома, никеля и кобальта, более 0,05 мг/мл ванадия, титана, молибдена, плутония и урана уже вносит в определение заметную ошибку. Мешают также олово и мышьяк (до 4 мг/мл) [465, 737].

В связи с отсутствием мешающего влияния умеренных количеств большинства других элементов 1,1'-диантримид часто используют для определения бора без предварительного отделения от других элементов. Например, он был рекомендован для непосредственного определения бора в почвенных вытяжках [561, 821] и металлическом алюминии [789]. Однако предварительное отделение бора от мешающих элементов отгонкой его в виде борнометилового эфира или ионным обменом обеспечивает получение более надежных и точных результатов.

1,1'-Диантримид уступает куркумину по чувствительности цветной реакции (чувствительность цветной реакции бора с 1,1'-диантримидом составляет $0,00033 \text{ мкг/см}^2 \text{ В}$), но примерно в три раза превосходит хинализарин. Так как определение бора с 1,1'-диантримидом намного проще, чем с куркумином, то его все чаще, особенно в последние годы, применяют для определения малых концентраций бора в различных материалах. Так, например, разработаны методы определения бора с 1,1'-диантримидом в растительных и животных продуктах [351, 501, 560, 561, 877, 878, 972, 973], почвах [351, 560, 561, 821, 948, 972, 973], горных породах [1174], в черных металлах и сталях [440, 465, 479, 745], металлическом алюминии и его сплавах [397, 650, 789, 1028, 1127] и других материалах [440, 466, 496, 1010, 1127].

Другие аминокпроизводные антрахинона. Кроме 1,1'-диантримида, в качестве реагентов для фотометрического

определения бора предложены другие аминокпроизводные антрахинона, сходные по структуре с ним, в том числе 4,4'-диамино-1,1'-диантрахиноиламин [355], обладающий примерно такой же чувствительностью цветной реакции с бором, а также 5-бензамидо-1,1'-диантрахиноиламин и 5-толуидин-1,1'-диантрахиноиламин [568], позволяющие определять бор с несколько большей чувствительностью, чем с 1,1'-диантримидом.

Из других аминокпроизводных антрахинона следует указать на диаминоантраруфин (1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон) и диаминохриазин (1,8-диамино-4,5-диоксиантрахинон), обладающие очень высокой чувствительностью цветной реакции с бором (0,0025 и 0,0021 мкг/см^2 В соответственно) [441, 495].

Указывается [126], что чувствительные цветные реакции с бором дают ализарин сафирол СЕ (1,5-диокси-4,8-диаминоантрахинон-2-сульфонат натрия), ализарин сафирол А (1-амино-4-фениламиноантрахинон-2-сульфонат натрия), ализарин Б [1-метиламино-4-(2-сульфо-*n*-толуиламино)-антрахинон, кислотный сине-черный антрахиноновый, индантрен ярко-фиолетовый ББК (1,5-диокси-4,8-добензоиламиноантрахинон), целлитон прочно сине-зеленый Б (1,4-диокси-5,8-диоксиэтиламиноантрахинон), кислотный сине-черный антрахиноновый С, ализарин цианин зеленый БГ [1-окси-5,8-ди-(2-сульфо-*n*-толуиламино)-антрахинон] и кислотный чисто голубой антрахиноновый [1-амино-2-бром-4-(2-сульфо-*n*-толуиламино)-антрахинон]. Однако точные данные об оптимальных условиях проведения определения бора с их применением (концентрация реагента, температура и продолжительность нагревания, максимум светопоглощения комплекса и реагента) пока отсутствуют, за исключением 1,5-диокси-4,8-добензоиламиноантрахинона [690]. Цветные реакции некоторых аминокантрахинонов с бором в конц. H_2SO_4 на холоду и при нагревании при 90°C рассматриваются в работе [928].

Другие реагенты, производные антрахинона

Кроме окси- и аминокантрахинонов в качестве реагентов для фотометрического определения бора предложены и некоторые другие производные антрахинона, обладающие очень высокой чувствительностью цветной реакции с бором. Так, например, чувствительность динитроантраруфина (1,5-диокси-4,8-динитроантрахинон), динитрохризазина (1,8-диокси-4,5-диаминоантрахинон), трибромантраруфина и дицианохризазина (1,4-диокси-3,4-дицианоантрахинон) на 0,001 оптической плотности составляет 0,0015, 0,0040, 0,0007 и 0,0007 мкг/см^2 В соответственно.

Описано [673] определение бора в сталях и жаропрочных сплавах с применением тетрабромхризазина.

Малая доступность перечисленных выше соединений ограничивает их применение.

Фотометрическое определение бора с азосоединениями

Для фотометрического определения бора рекомендовано много реагентов, принадлежащих к группе азосоединений. Большое преимущество их состоит в доступности и простоте синтеза. Однако по чувствительности реакции с бором они намного уступают реагентам антрахинонового ряда.

Хромотроп 2В. Из азосоединений в качестве реагента для определения бора наибольшее применение нашел хромотроп 2В [2-(4-нитробензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота], впервые для этой цели предложенный Комаровским и Полуэктовым в 1933 г. [119, 703]. Фиолетовая окраска раствора реагента в конц. H_2SO_4 в присутствии бора переходит в зеленовато-голубую. Полное развитие окраски при использовании 0,005%-ного раствора хромотропа 2В заканчивается через 35 мин., после чего оптическая плотность раствора не изменяется в течение 24 час. [60].

Определению 1 $\mu\text{кг}$ В с хромотропом 2В не мешает до 5 $\mu\text{кг}$ $Ti(IV)$ и $W(VI)$, до 55 $\mu\text{кг}$ $Mo(VI)$, до 75 $\mu\text{кг}$ Ni , до 100 $\mu\text{кг}$ $Fe(III)$ [59]. Мешающее влияние марганца сильно зависит от предварительной обработки анализируемой пробы и связано с образованием иона перманганата, окисляющего реагент [587]. Присутствие до 300-кратных количеств $Mn(II)$ определению бора не мешает. Мешают фтор и окислители. Чувствительность определения бора с хромотропом 2В составляет 0,1 $\mu\text{кг}/\text{см}^2$.

С применением хромотропа 2В разработаны методы определения бора в растительных материалах [344] и сплавах [59].

Виктория фиолетовой. Этот реагент, строение которого представляется его рациональным названием 2-(4-аминобензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, применен для определения бора в водных растворах [944]. Максимум светопоглощения его водных растворов находится при 545 мкм . При добавлении бора он сдвигается до 535 мкм . Полное развитие окраски в оптимальных условиях (pH 7,7—10,0) наступает через 30 мин.

Для определения бора к водному раствору, содержащему 0,02—0,6 мг В, прибавляют буферный раствор с pH 8,75 (80 г $NaHCO_3$ и 8 г Na_2CO_3 в 1 л), вводят 2 мл $6,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента, разбавляют водой до 25 мл и измеряют оптическую плотность при 535 мкм , применяя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

При определении 0,2 мг В средняя ошибка составляет около 2%. Определению не мешают до 0,1 г F^- , Cl^- , J^- , HPO_4^{2-} , ClO_4^- , $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- и SO_4^{2-} .

Так как железо, алюминий и хром сильно мешают, то требуется предварительное их отделение.

Арсеназо. Из других азосоединений для определения бора рекомендовано арсеназо [612].

К 0,5 мл анализируемого раствора, содержащего до 10 мкг В, добавляют 1,5 мл 0,002 М раствора реагента в конц. H_2SO_4 , разбавляют серной кислотой до 10 мл, нагревают 15 мин. при 35° С и по охлаждении измеряют оптическую плотность при 635 мкм, применяя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

Закон Бера соблюдается для растворов с концентрацией бора до 1 мкг/мл. Молярный коэффициент погашения при 635 мкм составляет 6140.

Н-резорцин [1-(2,4-диоксибензолазо)-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота]. Этот реагент в водных растворах имеет желтую окраску, переходящую в присутствии бора в красную, что использовано для фотометрического определения указанного элемента [65, 144, 229].

Для определения бора с Н-резорцином по одному из методов [65] к нейтральному анализируемому раствору, содержащему 1,1—66 мкг В, прибавляют 4 мл 0,001 М раствора реагента, 5 мл 1 М уксусной кислоты, разбавляют водой до 50 мл и через 4—6 час. измеряют оптическую плотность при 530 мкм.

Молярный коэффициент погашения образующегося комплекса при этой длине волны равен 3028. Определению сильно мешают алюминий, бериллий, галлий, железо и многие другие элементы [229]. Вместо продолжительного выдерживания раствора перед фотометрированием с целью достижения полного развития окраски его можно нагреть до кипения и по охлаждении измерить оптическую плотность.

Арсеназо II. С этим реагентом разработан метод определения бора в титановых сплавах [59] в присутствии 75-кратных количеств титана, 100-кратных количеств вольфрама и молибдена и 125-кратных количеств железа и никеля.

0,01 г титанового сплава растворяют в 1 мл серной кислоты (1 : 3) в колбе с обратным холодильником. По растворении навески вводят 0,15 мл 15%-ного раствора персульфата аммония и слабо кипятят 20 мин., после чего охлаждают и через верхнюю часть холодильника вводят 1 мл воды. Раствор переводят в стаканчик, добавляют 2,5 мл 40%-ного раствора едкого натра, нагревают на водяной бане до коагуляции осадка, который отфильтровывают. Фильтр с осадком промывают три раза порциями по 1 мл 1%-ным раствором едкого натра. К фильтрату прибавляют 7 мл конц. H_2SO_4 , 5 капель азотной кислоты, выпаривают до появления белого дыма и продолжают нагревание еще 5 мин. По охлаждении прибавляют 3 мл 0,005%-ного раствора арсеназо II и измеряют оптическую плотность при 640 мкм.

Чувствительность определения составляет 0,1 мкг/см² В на 0,001 оптической плотности.

Стильбазо. Определение бора со стильбазо основано на уменьшении оптической плотности его растворов при рН 8,7—9,0 и 480—600 мкм в присутствии бора. Постоянство свето-

поглощения наступает через 0,5 часа после прибавления бора. Закон Бера соблюдается для растворов с концентрацией бора до 1,6 мкг/мл. Молярный коэффициент погашения составляет 3380. Для устранения мешающего влияния многие другие элементы маскируют комплексоном III [605, 611, 616].

Прямое фотометрическое определение бора со стильбазо, основанное на измерении в тех же условиях светопоглощения при 414 мкм (которое пропорционально концентрации бора), примерно в три раза менее чувствительно (молярный коэффициент погашения 1340).

Бериллон. Этот реагент в конц. H_2SO_4 дает цветную реакцию с бором. Максимум светопоглощения образующегося комплексного соединения находится при 650 мкм, молярный коэффициент погашения составляет 3310. Для полного развития окраски раствор нагревают 30 мин. при 70° С. Концентрация серной кислоты в пределах 92,5—95% оптимальна. Присутствие 3—5-кратных количеств магния, цинка, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля, железа и алюминия допустимо, однако большие количества этих элементов заметно завышают получаемые результаты [614].

Для фотометрического определения бора было предложено также много других реагентов, принадлежащих к классу азосоединений [123, 143, 229]. Вследствие малой чувствительности цветных реакций с бором их практическое значение невелико.

Следует отметить, что все методы определения бора с применением в качестве реагентов азосоединений, проводимые в конц. H_2SO_4 , значительно уступают по чувствительности методам с применением окси- и аминокантрахинонов, особенно куркумина. Те из методов, в которых азосоединения применяют для определения бора в водной среде, наряду с низкой чувствительностью, имеют еще и тот недостаток, что в этих условиях фотометрическому определению бора мешают очень многие элементы, а применение комплексона III и других комплексообразующих веществ для их маскирования эффективно только при небольших концентрациях этих элементов.

Вследствие указанных недостатков для фотометрического определения бора реагенты класса азосоединений не находят широкого применения.

Фотометрическое определение бора с реагентами других классов

Из реагентов, принадлежащих к другим классам органических соединений и дающих цветные реакции с бором, в первую очередь следует отметить пирокатехиновый фиолетовый [600, 607, 615, 892, 940].

Для определения бора с пирокатехиновым фиолетовым по одному из методов [600] к анализируемому раствору, содержащему 25—50 мкг В, прибавляют 5 мл 0,002 М раствора реагента, 5 мл буферного раствора с рН 8,55—8,60 (8 ч. 0,5 М раствора NH_4Cl и 1 ч. 0,5 М раствора NH_4OH), разбавляют водой до 25 мл и измеряют оптическую плотность при 494 мкм.

Закон Бера соблюдается для растворов с концентрацией бора в пределах 0,2—2 мкг/мл. Для устранения мешающего влияния других элементов добавляют комплексон III. Алюминий сильно мешает и его необходимо отделять.

По другому методу [615], основанному на измерении уменьшения оптической плотности растворов пирокатехинового фиолетового при 595 мкм в присутствии бора (рН 8,45—8,65), мешающие элементы (кроме железа и алюминия) также маскируют добавлением комплексона III. Молярный коэффициент поглощения в данном случае несколько выше; он составляет 2666.

Фталеиновый фиолетовый, имеющий сходную структуру с пирокатехиновым фиолетовым, используется также для определения бора в водных растворах. рН 9,0—9,5 оптимально [891, 893].

Для определения бора были рекомендованы также алюминон [123], 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислота [553, 602], хромотроповая кислота [717], поливиниловый спирт [814, 824], пирокатехинкарбоновая кислота [618], бензоин [609, 1183] (более часто применяемый для люминесцентного определения бора), некоторые основания Шиффа [229, 421, 422] (например, основание Шиффа, получаемое из салицилового альдегида и 1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты [229]) и многие другие [123, 143, 229, 1065, 1067]. Вследствие низкой чувствительности и малой избирательности цветных реакций с указанными реагентами они представляют небольшой практический интерес.

По-видимому, еще меньший интерес представляет метод косвенного определения бора по измерению интенсивности окраски сульфосалицилата трехвалентного железа в растворе, содержащем ионы фтора, возникающей при добавлении борной кислоты или буры [353, 354], а также определение, основанное на осаждении бора в виде боробариевого тартратного комплекса с последующим фотометрическим определением содержащейся в нем винной кислоты [390].

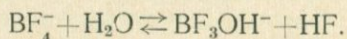
*Фотометрическое определение бора
в виде солей тетрафтороборородородной
кислоты с окрашенными
органическими основаниями*

В последние годы возник и интенсивно развивается новый фотометрический метод определения бора в виде солей тетрафтороборородородной кислоты с окрашенными органическими основаниями [141, 153, 189, 228, 491]. Сущность этого метода со-

стоит в том, что анализируемый материал переводят в раствор любым подходящим способом, а перешедший в раствор бор переводят в BF_4^- добавлением фтористоводородной кислоты или ее солей. После этого прибавляют раствор окрашенного органического основания и экстрагируют одним из инертных органических растворителей образовавшуюся соль, строение которой в общем виде может быть представлено формулой $[\text{BF}_4]\text{R}$, где R — однозарядный катион окрашенного органического основания. Дальнейшее выполнение анализа сводится к измерению оптической плотности полученного экстракта.

Метод несколько упрощается в том случае, если образование BF_4^- происходит в процессе растворения материала, т. е. в случае применения для растворения анализируемого материала фтористоводородной кислоты или ее солей в присутствии минеральных кислот.

Ион BF_4^- образуется довольно полно в кислых растворах. Однако при pH 1 и выше указанный процесс замедляется и не доходит до конца, так как в этих условиях с заметной скоростью происходит реакция гидролиза BF_4^- :



Это равновесие еще больше сдвигается вправо в разбавленных растворах вследствие дальнейшего гидролиза иона BF_3OH^- [251—253]. В 0,197 M растворе при 20°С HBF_4 на 31% переходит в BF_3OH^- [251]. При повышении температуры гидролиз усиливается. Для полного превращения борной кислоты в тетрафтороборат необходима достаточная кислотность раствора с целью подавления гидролиза, а также большой избыток фтористоводородной кислоты.

H_3BO_3 превращается в HBF_4 довольно медленно. Так, например, при начальной концентрации фтористоводородной кислоты 0,1388 мол/л при 30°С и отношении $[\text{HF}]/[\text{H}_3\text{BO}_3]$, равном 8, за 1 час образуется только 50% HBF_4 , а за 2 часа — 72%. Нагревание значительно ускоряет образование HBF_4 .

Более полное превращение борной кислоты в тетрафтороборатоводородную необходимо потому, что анион BF_3OH^- , являющийся промежуточным продуктом, содержащимся в растворе при неполном образовании HBF_4 , образует с катионами органических оснований неэкстрагирующиеся соли [13]. Отсюда возникает необходимость продолжительного выдерживания реакционной смеси или ее нагревания в присутствии достаточного избытка фтористоводородной кислоты и при достаточной кислотности раствора [228, 491].

Так как при высокой концентрации ионов водорода многие из окрашенных органических оснований существуют в виде двухзарядных катионов, образующих с BF_4^- неэкстрагирую-

щиеся соли, то после образования BF_4^- раствор нейтрализуют до такого значения рН, при котором органическое основание находится в растворе в виде однозарядного катиона. У бриллиантового зеленого оптимальное значение рН для образования экстрагирующейся нейтральной соли с тетрафтороборатом составляет ~ 4 [13], у метилового фиолетового оно снижается до $\sim 1,7$ [27] и у метиленового голубого — до $0,7-1,0$ [108, 889]. Более высокие значения рН также нежелательны, так как в растворе появляются нейтральные молекулы свободного основания, экстрагирующиеся в органическую фазу и тем самым мешающие определению бора.

Присутствие в растворе больших количеств ионов фтора приводит к тому, что они образуют с органическими основаниями соли, которые также частично экстрагируются в органическую фазу и мешают определению бора. Вследствие этого процесс образования тетрафторобората необходимо проводить в возможно меньших объемах с высокой концентрацией фтористоводородной кислоты при достаточной кислотности раствора и нагревании. После окончания образования тетрафторобората раствор разбавляют для понижения концентрации ионов фтора и нейтрализуют до необходимого рН, после чего вводят окрашенное органическое основание и экстрагируют образовавшийся тетрафтороборат этого красителя.

Присутствие нейтральных солей в заметных количествах оказывает высаливающее действие, и в их присутствии усиливается переход в органическую фазу самих органических оснований. Анионы некоторых солей образуют с катионами органических оснований соли, экстрагирующиеся инертными растворителями. К таким анионам принадлежат нитраты, ацетаты, в меньшей степени хлориды, бромиды и иодиды. Поэтому для подкисления растворов там, где это нужно, следует применять серную кислоту, так как сульфаты с катионами органических оснований образуют неэкстрагирующиеся соли.

В качестве окрашенных органических оснований для определения бора широкое применение нашли метиленовый голубой [79, 108, 189, 294, 325, 491, 888, 889, 968, 1050], бриллиантовый зеленый [13, 107, 178, 835] и метиловый фиолетовый [12, 105, 153, 228, 834]. Кристаллический фиолетовый был рекомендован [27] вместо метилового фиолетового вследствие большей чувствительности определения бора. Кроме того, были рекомендованы также некоторые аналоги метиленового голубого [887], виктория голубой К [13], сафранин Т, астрофлаксин, родамин С и родамин ЗС [141].

Выбор того или другого основания зависит главным образом от характера анализируемого материала и требующейся чувствительности определения бора. Так, например, для определения бора в прокаленной окиси бериллия применен бриллианто-

вый зеленый [107], обладающий наибольшей чувствительностью определения. Разложение анализируемой окиси бериллия проводят нагреванием с фтористоводородной кислотой. Образующийся при этом фторид бериллия не гидролизует при pH 4 (в условиях, оптимальных для экстракции тетрафторобората бриллиантового зеленого). Однако для определения бора в тетрафториде урана бриллиантовый зеленый не удалось применить, так как образующийся после растворения пробы фторид уранила при pH 4 заметно гидролизует и мешает экстракции, вследствие чего в данном случае применен метиленовый голубой, несмотря на несколько меньшую чувствительность определения бора [108]. В табл. 14 приводятся «условные» молярные коэффициенты погашения тетрафтороборатов различных оснований [13].

Таблица 14
«Условные» молярные коэффициенты погашения
тетрафтороборатов различных окрашенных оснований

Окрашенное органическое основание	Экстрагент	«Условный» молярный коэффициент погашения
Бриллиантовый зеленый	Бензол	20 000
Метиленовый голубой	Дихлорэтан	14 000
Виктория голубой К	Смесь бензола с ацетоном (10:1)	11 000
Метилловый фиолетовый	Бензол	2 600

Как следует из приведенных данных, извлечение окрашенных комплексов органическими растворителями происходит далеко неполно. Так, например, в условиях определения бора, описанных в работе [228], менее 5% В, содержащегося в водном растворе, экстрагируется бензолом [27]. Основными причинами, определяющими низкое значение «условных» молярных коэффициентов погашения, являются небольшие значения коэффициентов распределения окрашенных комплексов и их малая устойчивость. Так, для тетрафторобората метилового фиолетового коэффициент распределения $K_{\text{распр}} = 0,14$, а константа неустойчивости $K_{\text{неуст}} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ [27].

Таким образом, кроме полноты перевода бора в тетрафтороборат, очень большое значение для повышения чувствительности определения бора имеет увеличение коэффициента распределения окрашенного комплексного соединения. С этой точки зрения важен выбор подходящего органического растворителя. Хотя в настоящее время бензол применяют для экстракции тетрафтороборатов бриллиантового зеленого [13, 107, 178] и метилового фиолетового [105, 153, 228, 834], а дихлорэтан — для

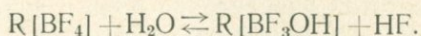
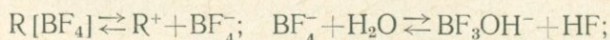
экстракции тетрафторбората метиленового голубого [108, 325, 889, 968], вопрос о выборе лучших экстрагентов далеко не решен. Для полноты извлечения окрашенного комплекса имеет также значение отношение объемов водной и органической фаз, солевой состав водной фазы и температура экстракции. Более низкая температура экстракции обеспечивает более полное извлечение окрашенного комплекса.

Для повышения чувствительности определения бора экстракцию необходимо проводить возможно меньшим объемом экстрагента, достаточным для проведения измерения оптической плотности. Объем водной фазы также должен быть малым. В этих условиях концентрация окрашенного комплекса в органической фазе будет наибольшей. Она значительно уменьшится, если объем органической фазы

будет увеличен или если с целью достижения полноты экстракции будет проведено несколько последовательных экстракций, так как оптическая плотность объединенных экстрактов всегда значительно ниже оптической плотности первого экстракта.

Неполное извлечение окрашенного комплекса не оказывает существенного влияния на точность определения бора, если построение калибровочной кривой и само определение проводить строго в одних и тех же условиях.

Показано [107], что оптическая плотность бензольных экстрактов тетрафторбората бриллиантового зеленого сильно зависит от продолжительности экстракции (рис. 6). Увеличение оптической плотности органической фазы в течение первых 2 мин. связано с увеличением концентрации в ней окрашенного комплекса. Дальнейшее продолжение экстракции после достижения равновесия сопровождается резким понижением оптической плотности получаемого экстракта вследствие гидролиза тетрафторбората, который протекает, по-видимому, по двум направлениям (R — катион бриллиантового зеленого):



По этой же причине оптические плотности экстрактов тем ниже, что позже начата экстракция после нейтрализации

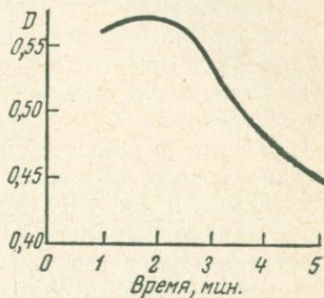


Рис. 6. Зависимость оптической плотности бензольных экстрактов тетрафторбората бриллиантового зеленого от продолжительности экстрагирования

водных растворов и добавления бриллиантового зеленого. Оптическая плотность экстрактов после их отделения от водной фазы также постепенно падает. Центрифугирование или фильтрование экстрактов, обеспечивающее полное отделение взвешенных частичек водной фазы, устраняет этот недостаток.

В случае экстракции тетрафторобората метиленового голубого дихлорэтаном из водной фазы с рН 0,7—1,0 гидролиз тетрафторобората отсутствует, и в связи с этим оптическая плотность экстрактов после достижения экстракционного равновесия не уменьшается.

Изучение оптических свойств экстрактов тетрафтороборатов бриллиантового зеленого, метиленового голубого, метилового фиолетового и кристаллического фиолетового показало, что они имеют сильно выраженный коллоидный характер и вследствие этого закон Бера для них не соблюдается [107, 108].

Чувствительность определения бора в виде тетрафтороборатов окрашенных органических оснований очень высокая, и при условии полной экстракции бора молярный коэффициент погашения окрашенного комплекса численно равен молярному коэффициенту погашения соответствующего органического основания. Для большинства основных красителей молярные коэффициенты погашения составляют 100 000—200 000. С этой точки зрения применение органического основания, имеющего большой молярный коэффициент погашения, обеспечивает соответственно большую чувствительность определения бора. Вследствие неполноты экстракции тетрафтороборатов органических оснований и протекания побочных процессов (гидролиз тетрафторобората) практически получаемые так называемые «условные» молярные коэффициенты погашения значительно ниже (см. табл. 14) и зависят в каждом отдельном случае главным образом от применяемой методики, обеспечивающей определенный процент экстракции окрашенного комплекса. Некоторые из методик позволяют определять до 0,2 мкг В во взятой навеске [889] или до $5 \cdot 10^{-6}\%$ [107]. Ошибка определения иногда составляет от 5 до 10%, в большинстве же случаев достигает 10% и более. При определении очень малых количеств бора (до 0,5 мкг) ошибка достигает 20—25%.

Большинство наиболее распространенных элементов в условиях экстракции тетрафторобората не образует комплексных фторидных анионов, экстрагирующихся в виде солей с органическими основаниями. Исключение — тантал [228] и, возможно, немногие другие элементы.

В связи с простотой определения бора в виде тетрафтороборатов окрашенных органических оснований этот метод, несмотря на то, что он возник всего семь лет назад, в настоящее время уже широко применяется. Так, с мегиленовым голубым разработаны методики определения бора в сталях и железе [325,

888, 889, 968], тетрафториде урана [108], кремнии [294, 491], природных водах [189] и двуокиси серы [294]. В виде тетрафторобората бриллиантового зеленого бор предложено определять в сталях [13], металлическом титане и цирконии [178], окиси бериллия [107]. Метилловый фиолетовый использован для определения бора в железных, никелевых и медных электролитах [153], кристаллический фиолетовый — для определения бора в гипсе, железных и марганцевых рудах, соленосных породах [27].

Например, экстракционно-фотометрическое определение бора в прокаленной окиси бериллия с применением бриллиантового зеленого [107] заключается в следующем.

1 г анализируемого материала помещают в платиновую чашку диаметром 70 мм, прибавляют 5,5 мл бидистиллята (полученного перегонкой в кварцевом аппарате в присутствии едкого натра или маннита) и 4,5 мл 40%-ной перганной (в платиновом аппарате) фтористоводородной кислоты (вместо 40%-ной кислоты можно вводить эквивалентное количество кислоты другой концентрации, изменяя при этом объем добавляемой воды таким образом, чтобы сумма объемов воды и фтористоводородной кислоты составляла 10 мл). На чашку с пробой ставят другую платиновую чашку диаметром 90 мм, наполненную холодной водой, и нагревают на слабо кипящей водяной бане 30 мин., изредка перемешивая содержимое нижней чашки платиновым или фторопластовым шпателем. По окончании растворения навески чашку с раствором оставляют для охлаждения на 30 мин. (в случае необходимости раствор можно оставить и на ночь), после чего его нейтрализуют 40%-ным раствором уротропина с применением бриллиантового зеленого в качестве внутреннего индикатора (2 капли 0,5%-ного раствора) до перехода желтой окраски в зеленовато-голубую (рН 4). К нейтрализованному раствору тут же прибавляют 1 мл 0,5%-ного раствора бриллиантового зеленого (0,5 г растворяют в 100 мл горячего бидистиллята и фильтруют через бумажный фильтр), переносят в поллитровый цилиндр, разбавляют водой до 15 мл, вводят 10 мл бензола и энергично встряхивают 2 мин. По разделении фаз часть органического слоя помещают в центрифужную пробирку и центрифугируют 5 мин. Центрифугат помещают в кювету с толщиной слоя 5 мм и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 с красным светофильтром относительно воды. Содержание бора во взятой навеске находят по калибровочной кривой, построенной по той же методике с применением известных количеств бора.

Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-6}\%$. При определении $5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}\%$ В ошибка не превышает 10%.

Другие примеры определения бора экстракционно-фотометрическим методом приведены в гл. VI.

Фотометрическое определение бора в виде солей фенолкарбонновых кислот с окрашенными органическими основаниями

Недавно [195] было установлено, что бор можно определять в виде солеобразных соединений, образуемых комплексными кислотами борной кислоты с окрашенными органическими основаниями, а также с феррофенантролиновым комплексным

катионом. Наиболее легко экстрагирующиеся комплексные анионы с борной кислотой образуют салициловая и β -резорциловая кислоты, пирокатехин и пирогаллол. Лучшими из оснований, образующими с комплексными кислотами борной кислоты этого типа экстрагирующиеся солеобразные соединения, являются метиловый фиолетовый, малахитовый зеленый, метиленовый голубой и родамин С. Для определения бора может быть рекомендована следующая методика.

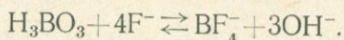
К 3 мл анализируемого раствора с рН 2 прибавляют 3 мл насыщенного раствора салициловой кислоты, 1 мл 0,02%-ного раствора метилового фиолетового, хорошо перемешивают и через 30 мин. экстрагируют окрашенный комплекс 5 мл 25%-ного раствора трибутилфосфата в четыреххлористом углероде. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в кювету с толщиной слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность при 530 мкм.

Закон Бера соблюдается для растворов, содержащих от 0,2 до 16 мкг/мл В.

Фотометрическое определение бора по изменению окраски индикаторов в присутствии полиоксисоединений

Эта группа методов [518, 929, 990] основана на реакции борной кислоты в водных растворах с полиоксисоединениями (маннит, глицерин, сорбит, инвертный сахар) с образованием более сильных комплексных кислот, изменяющих окраску вводимого индикатора тем в большей степени, чем выше содержание борной кислоты в растворе. Изменение окраски индикатора измеряют фотометрированием раствора при соответствующей длине волны или с подходящим светофильтром. Содержание бора находят по калибровочному графику. В качестве индикаторов были рекомендованы бромтимоловый синий [518] и универсальный индикатор Чута-Камен [929].

Вместо полиоксисоединений можно использовать фториды натрия или калия, реагирующие с борной кислотой также с изменением рН [325]. В этом случае при добавлении фторида натрия к раствору, содержащему борную кислоту, рН повышается в связи с выделением ионов гидроксидов по реакции:



Лучшим индикатором для определения бора этим способом оказался бромкрезоловый пурпурный.

Вследствие недостаточной чувствительности и точности, а также в связи с большим мешающим влиянием других элементов эти методы не получили широкого применения.

Фотометрические методы определения борорганических соединений и бороводородов

Способность дифенилкарбазона реагировать с борорганическими соединениями с образованием интенсивно окрашенных продуктов рекомендуется использовать для их фотометрического определения без предварительного разложения или разрушения связи С—В [860]. Окраска образующихся окрашенных соединений зависит от числа атомов углерода, связанных с атомом бора. Фенилборная кислота и ее производные образуют с дифенилкарбазоном продукты сине-фиолетового цвета (максимум светопоглощения при 551 мк), дифенилборная кислота и ее производные — продукты синего цвета (максимум светопоглощения при 571 мк).

Для определения декаборана использована его способность реагировать с N,N-диэтилникотинамидом с образованием продукта, придающего растворам оранжево-красную окраску (максимум светопоглощения при 430—500 мк). К 0,5 мл анализируемого раствора прибавляют 5 мл 2,5%-ного водного раствора N,N-диэтилникотинамида. В присутствии декаборана появляется оранжево-красная окраска, не изменяющаяся в течение 1,5 часа. Закон Бера соблюдается в пределах 20—240 мкг декаборана в пробе. Борная кислота и ее соли, диборан и пентаборан определению декаборана не мешают [621].

По другому методу [843] для определения декаборана использована его цветная реакция с β-нафтохинолином. Метод применен для определения декаборана в воздухе. Пробу воздуха пропускают через 2,5%-ный раствор β-нафтохинолина в ксилоле. Затем реакционную смесь нагревают 5 мин. на кипящей водяной бане (для полного развития окраски) и по охлаждению измеряют оптическую плотность раствора при 490 мк.

Содержание гидридов бора определяют по цветной реакции с хлоридом трифенилтетразолия. Метод основан на способности гидридов бора восстанавливать реагент в щелочной среде до формазана, имеющего интенсивную красную окраску [622, 720]. Метод подробно излагается в гл. VI.

Определение бороводородов по их собственному светопоглощению

Некоторые соединения бора, в частности бораны, поглощают в инфракрасной области спектра. Это свойство использовано для определения их содержания в смесях. Так, для определения диборана, дихлорборана и трихлорборана при совместном присутствии измеряют светопоглощение этой смеси при 5,35 мк (максимум светопоглощения диборана), 8,95 мк (максимум светопоглощения трихлорборана), 10,5 мк (максимум светопоглощения дихлорборана) и 12,5 мк (максимум светопоглощения борана).

симум светопоглощения дихлорборана) и 10,24 мк (максимум светопоглощения трихлорборана). Ошибка определения каждого из компонентов составляет около 2% [843].

Электрохимические методы

Потенциометрическое титрование

При алкалометрическом определении борной кислоты эквивалентную точку можно обнаружить потенциометрическим методом [438, 449, 619, 699, 791, 793, 822, 995, 1098]. Ход определения аналогичен визуальному титрованию: вначале нейтрализуют избыточные минеральные кислоты, а затем после добавления маннита (или другого комплексообразующего реагента) титруют маннитоборную кислоту. Описано несколько вариантов установления конечной точки титрования.

Метод «постоянного рН» основан на титровании растворов борной кислоты щелочью до определенного значения рН: 6,3 [1095]; 7,0 [350, 537, 706]; 7,2 [378]; 7,3 [1195—1197; 1217]; 7,4 [382]; 7,5 [404]; 7,6 [121], добавлении комплексообразующего вещества и последующем титровании раствора до первоначального значения рН. Выбор указанных величин рН несколько условный, однако ошибки в анализе можно избежать, если титр стандартного раствора щелочи устанавливать по количеству борной кислоты, близкому к определяемому [56].

Введение многоатомного спирта, например маннита, в раствор борной кислоты вызывает заметное повышение кислотности раствора. Считают [453], что изменение кислотности раствора на 0,5 единицы рН соответствует изменению концентрации бора на один порядок. Основываясь на этом, определяют микроколичества бора вплоть до 0,01 мг. Нейтрализация маннитоборной кислоты происходит при рН ~9,1. Поэтому после введения маннита титруют раствор борной кислоты до указанной величины рН [374, 1040]. Кривая титрования раствора, содержащего соляную и борную кислоты, приведена на рис. 7.

Метод постоянного рН в практическом отношении более прост и удобен, чем метод титрования до «нулевой точки» [976, 1147, 1196], заключающийся в том, что анализируемый раствор нейтрализуют до рН 7, устанавливают стрелку гальванометра на нуль, а затем после добавления комплексообразующего реагента вновь титруют раствором едкого натра до тех пор, пока стрелка не возвратится в начальное положение. Этот способ применяют при определении борной кислоты в природных водах [1196], стеклах, эмалях и других материалах [1147]. При потенциометрическом титровании борной кислоты, кроме маннита, применяют глицерин, инвертный сахар, пропи-

ленгликоль и т. д. [64, 1021] (их приготовление и дозировку см. стр. 96).

Изменение рН во время титрования фиксируют на потенциометре со стеклянным и каломельным электродами. В ранних работах применяли хингидронные электроды. Использование последних менее выгодно, так как не исключена возможность комплексообразования хингидрона с борной кислотой [927]. Титрование обычно проводят в закрытом сосуде, через который пропускают ток свободного от углекислого газа воздуха [787] или азот [537], гелий [1040]. Для удаления растворенной углекислоты рекомендуют предварительно через анализируемый раствор с $\text{pH} \leq 3$ в течение 10—15 мин. пропускать струю сжатого воздуха со скоростью 2,5—3,0 л/мин [1106]. В качестве рабочих растворов применяют 0,1—0,01 N растворы едкого натра и $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Минеральную кислоту можно нейтрализовать растворами карбоната кальция или бария, а затем, после кипячения, титровать маннитоборную кислоту едким натром [598].

Титрованию мешают карбонаты [1106], фосфаты, силикаты, арсенаты, молибдаты [1196], алюминий, титан, ванадий [414], железо, хром, марганец [316], органические соединения.

Вопрос об устранении влияния карбонатов рассматривали ранее. Органические вещества разрушают кипячением с окислителями, например перманганатом [537]. Алюминий связывают в комплекс с лимонной кислотой [317]. Остальные элементы обычно отделяют от борной кислоты одним из известных методов (см. гл. V).

Потенциометрическое титрование борной кислоты щелочью применяют при определении бора в природных водах [121, 382, 521, 537, 1026, 1196], растениях [1197], силикатах [706], стекле [1147], боридах металлов [374, 378, 414, 787], электролитах [428], металлическом железе [404], сплавах бора с ураном и торием [350], окиси дейтерия [1040], сталях [56, 564, 1147], удобрениях [734, 1204], органических соединениях [317, 342, 447, 494, 578, 727, 951, 1026, 1118] и других объектах [653, 1209].

Недавно разработан метод потенциометрического определения бора в ферроборе [317].

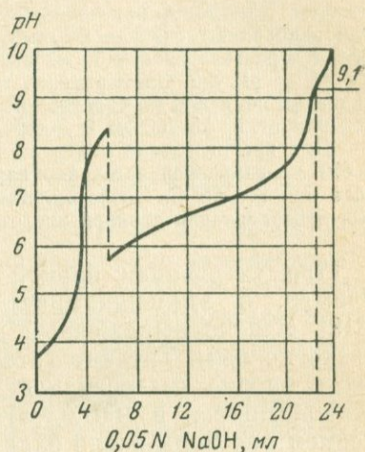


Рис. 7. Кривая потенциометрического титрования щелочью смеси $\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$

0,25—0,5 г ферробора, в зависимости от содержания бора, сплавляют в железном тигле с 5—6 г Na_2O_2 при 800—900° С. Плав выщелачивают 200—250 мл воды и после разбавления до 500 мл фильтруют через сухой фильтр. В коническую колбу помещают 250 мл фильтрата, добавляют 1%-ный раствор лимонной кислоты для связывания алюминия (12—15 мл при содержании менее 10% и 25—30 мл — при содержании 10—20%). Раствор подкисляют конц. HCl по метиловому оранжевому и кипятят 5 мин. для удаления углекислоты. После охлаждения раствор переносят в стакан, в который помещают электроды, присоединяют к потенциометру ЛП-5 и при помешивании прибавляют сначала 2%-ный, а затем 0,1 *N* раствор NaOH до pH 6,9. Затем в раствор вводят 50 мл инвертного сахара и титруют 0,1 *N* раствором NaOH до pH 6,9. Одновременно проводят контрольное титрование для установления поправки на содержание бора в применяемых реактивах. При определении от 10 до 100 мг В ошибка не превышает 3%.

Для приготовления инвертного сахара 1 кг пищевого сахара растворяют в 650 мл кипящей воды, добавляют 8 мл HCl (1:10) и выдерживают два часа при 80—90° С. После охлаждения прибавляют 10%-ный раствор NaOH для нейтрализации соляной кислоты.

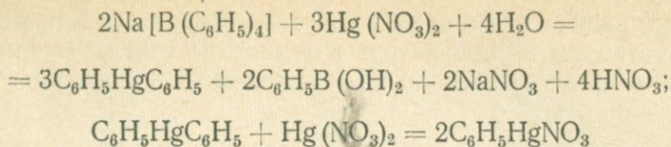
При титровании борной кислоты в неводных средах, (например, в этилендиаминае) используют аминоэтилат натрия [819]. Неясно выраженный конец титрования делает метод не очень точным. Титрант готовят растворением 25 г металлического натрия (навеску предварительно промывают этанолом и этаноламином) в 100 мл этаноламина с последующим разбавлением раствора после охлаждения до 500 мл. 0,1—1 г борной кислоты титруют в 75 мл этилендиамина при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой, применяя сурьмяные электроды.

Потенциометрический метод применяют также для определения В в тетрафенилборатных солях органических аминов [450]. Титрование проводят в ацетатной среде, используя в качестве титранта раствор азотнокислого серебра.

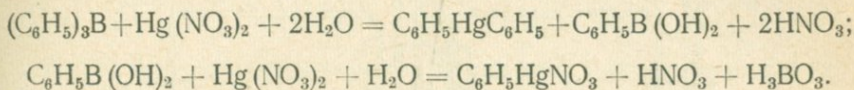
60—150 мг образца растворяют в 40 мл ацетона, добавляют 3 мл 3 *M* CH_3COOH , 3 мл 3 *M* CH_3COONa и 34 мл воды, включают мешалку и титруют водным 0,06 *N* раствором AgNO_3 , используя серебряный и стеклянный электроды.

При анализе 22 органических аминов [450] максимальная ошибка не превышает 2%.

Ароматические соединения бора [597] $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BOH}]$ титруют 0,1 *N* раствором нитрата или хлорида Hg (I) или Hg (II) в нейтральной или слабощелочной среде в 1—2%-ном растворе CH_3OH , используя индикаторный платиновый электрод, электролитически покрытый ртутью. Через раствор пропускают ток азота. На кривых титрования растворов с концентрацией ароматических соединений 10^{-4} *M* получаются два скачка: первый соответствует образованию $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ или $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$, а второй — превращению в соль $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ по следующим реакциям:



или



Кулонометрическое титрование

Кулонометрическое определение бора основано на способности маннитоборной кислоты и бороводородов реагировать с электролитически генерированными ионами OH^- [99, 885], бромом [98] и иодом [391]. Конечная точка может быть установлена амперометрически [391], фотометрически [99] или потенциометрически [885].

Возможность кулонометрического титрования боранов при постоянной силе тока электролитически генерируемым иодом с амперометрической индикацией установлена Браманом с сотрудниками [391]. Электролитическая ячейка емкостью 250 мл с внутренней генерацией титрующего агента снабжена платиновыми электродами (генерирующий анод, индикаторный анод и общий катод), помещенными в раствор бикарбонатно-иодидного электролита. Электролит приготавливают растворением 2 г иодида калия в 400 мл 0,5 М раствора бикарбоната натрия. Сила тока при генерации ($\sim 10,2$ ма) поддерживается автоматически при помощи специальной аппаратуры. Этим методом можно определить до 0,2 мкг боранов. Указывается, что все вещества, реагирующие с иодом или способные окислить иодид до иода, мешают определению.

При кулонометрическом определении бора в стали [99] маннитоборный комплекс титруется электролитически генерированными ионами OH^- на фоне 0,2 М NaBr и 0,01 N HCl. Конечную точку титрования определяют по изменению окраски индикатора метилового красного. Относительная ошибка при определении 50 мкг В не превышает 1,8%, однако при уменьшении количества бора точность снижается. Определению мешает железо, поэтому предварительно производят дистилляцию метилбората.

Предложено кулонометрическое определение борного ангидрида в тяжелой воде [885]. Электролитическая ячейка (рис. 8) снабжена генераторным платиновым катодом, стеклянным электродом и трубкой для подачи азота. При помощи солевого

мостика ячейка соединена с двумя стаканами, заполненными 1 М раствором KCl, в которые помещены соответственно генераторный анод и насыщенный каломельный электрод.

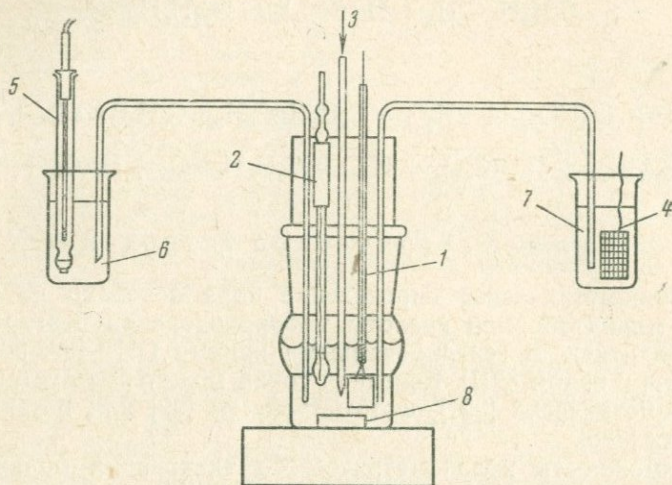


Рис. 8. Ячейка для кулометрического титрования:

1 — генераторный платиновый катод; 2 — стеклянный электрод; 3 — трубка для продувания азота; 4 — генераторный платиновый анод; 5 — каломельный электрод; 6, 7 — 1 М раствор KCl; 8 — магнитная мешалка

30 мл раствора, содержащего 3 г маннита и 2 г KCl, помещают в электролитическую ячейку, пропускают через раствор азот в течение 10 мин. и генерируют OH^- и OD^- до pH 8,5—9. Затем в ячейку вносят порцию анализируемого раствора (10—50 мг V_2O_5), пропускают азот и продолжают генерацию OH^- и OD^- при силе генераторного тока ~ 20 ма до получения первоначального значения pH. По графику, построенному в координатах pH — время генерации (количество пропущенного электричества), вычисляют содержание борного ангидрида.

При определении 25 мг V_2O_5 ошибка составляет 0,3%.

Другие кулометрические методики определения бора см. [955, 1213].

Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование [29] выполняют в приборе с вращающимся электродом — платиновой проволокой длиной 8—10 мм, диаметром 0,5 мм, впаянной в стеклянную трубку с загнутым концом. Вращение электрода со скоростью 600—800 об/мин осуществляется синхронным мотором. Электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод, который соединяется с сосудом для титрования агар-агаровым ключом.

Для измерения силы тока применяют микроамперметр чувствительностью $0,5-10^{-6}$ а/м. Титрование проводят при $0,55$ в.

50 мл раствора, содержащего ~ 10 мг В, помещают в стакан, включают схему прибора и, после того как стрелка микроамперметра установится на нуле, начинают добавлять по каплям $0,1$ N раствор NaOH. Сначала титруют минеральную кислоту, причем концу титрования соответствует резкий скачок потенциала. Затем добавляют 10 мл инвертного сахара или 1 г маннита (при этом стрелка микроамперметра возвращается в начальное положение) и титруют щелочью маннитоборную кислоту. По полученным данным строят кривую титрования и определяют объем израсходованной щелочи.

Кривая амперметрического титрования борной кислоты едкой щелочью показана на рис. 9. Определению мешают слабые кислоты, но титрование успешно проводится в присутствии минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). Метод применим для определения борной кислоты в никелевых электролитах (никель предварительно осаждают диметилглиоксимом и отфильтровывают).

При определении $5-20$ мг В относительная ошибка не превышает $\pm 0,4\%$. Амперметрическое титрование продолжается не более 5 мин.

Сопоставление данного метода с другими свидетельствует о значительном преимуществе амперметрического титрования. Так, например, установлено, что визуальное титрование с фенолфталеином и нафтолфталеином приводит к получению заниженных, а применение индикаторных смесей — завышенных результатов.

В основу метода амперметрического титрования боратов раствором фруктозы на фоне $LiCl + LiOH$ [1102] положена способность боратов уменьшать высоту полярографических волн сахаров при восстановлении их на капельном ртутном катоде без изменения значения потенциала полуволны [652, 1102]. Уменьшение диффузионного тока фруктозы (при $E_{1/2} = -2,05$ в) не пропорционально концентрации бора (рис. 10), однако, если титрование проводить до значения диффузионного тока $1,5$ ма, то пропорциональность соблюдается. Эту величину диффузионного тока принимают за эквивалентную точку (рис. 11).

Анализируемый раствор, содержащий $0,05-2$ мг В, нейтрализуют $0,1$ N раствором соляной кислоты или гидроокиси лития по фенолфталеину, причем при большом разбавлении рекомендуют предварительно упаривать раствор

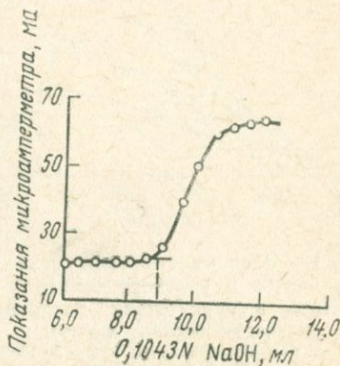


Рис. 9. Кривая амперметрического титрования борной кислоты (10 мг В в 50 мл) $0,1$ N раствором едкого натра при внешней э. д. с. $0,55$ в

до 15 мл. Затем добавляют 2,5 мл раствора электролита [смесь 1 M LiCl и 0,1 N Li(OH)] и доводят объем до 25 мл, 20 мл раствора переносят в ячейку, нейтрализуют до pH 12 при помощи HCl, LiOH, пропускают азот в течение 5 мин. и титруют 0,1 M раствором фруктозы при потенциале — 2,05 в относительно н. к. э. Одновременно через все стадии опыта проводят контрольное титрование, результат которого учитывают при расчете содержания бора по калибровочной кривой. При определении 0,05—2,0 мг В абсолютная ошибка не превышает $\pm 0,01$ мг.

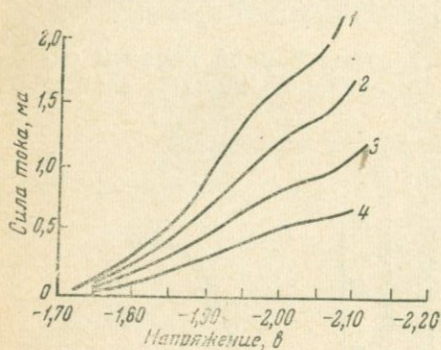


Рис. 10. Зависимость силы тока от напряжения в растворе $6,6 \cdot 10^{-4}$ M фруктозы в присутствии различных количеств борной кислоты: 1 — без борной кислоты; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$ M H_3BO_3 ; 3 — $1,25 \cdot 10^{-3}$ M H_3BO_3 ; 4 — $2,25 \cdot 10^{-3}$ M H_3BO_3 .

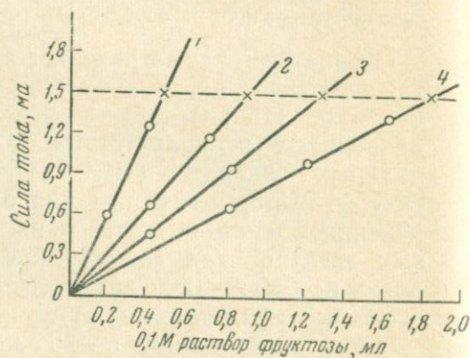


Рис. 11. Амперометрическое титрование борной кислоты в объеме 25 мл 0,1 M раствором фруктозы при внешней э. д. с. — 2,05 в: 1 — без борной кислоты; 2 — 0,3 мг В; 3 — 0,6 мг В; 4 — 1,0 мг В.

Катионы, которые восстанавливаются при более положительном потенциале на ртутном катоде, чем фруктоза, должны быть предварительно отделены на катионите. Анионы $B_3O_3^-$, JO_3^- восстанавливаются до B_2^- и J^- пропусканием SO_2 через щелочной анализируемый раствор.

Метод применяют при определении бора в соединениях, полученных при взаимодействии трипропилфосфина и диборана. Как указывают авторы, этот способ может быть использован для непосредственного титрования борной кислоты после омыления метилбората в растворе гидроксида лития.

Полярографическое определение

Методы прямого полярографического определения бора отсутствуют [129]. Однако введение борной кислоты в растворы, содержащие сульфит натрия и маннит, приводит к появлению на полярограмме двух волн с $E_{1/2}$, равными —0,50 и —1,01 в (относительно ртутного анода) [754], которые представлены на рис. 12. Несмотря на то что высота полярографических волн

пропорциональна концентрации бора в растворе, они вызваны восстановлением на ртутном капельном катоде не борной кислоты, а бисульфит-иона, который образуется при взаимодействии маннитоборной кислоты с сульфитом натрия:

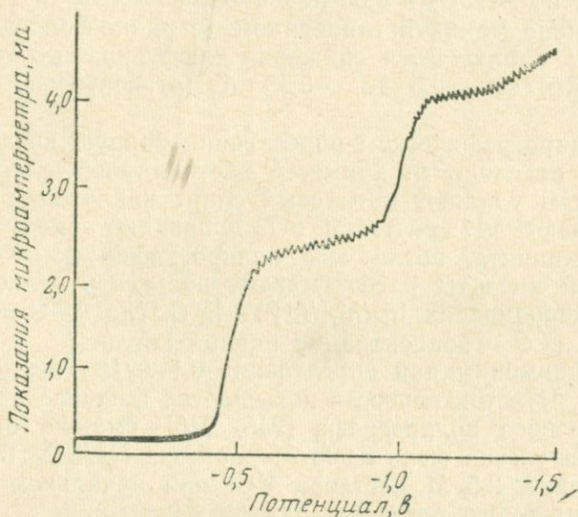
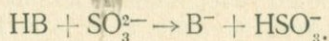
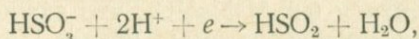
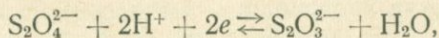


Рис. 12. Полярограмма борной кислоты на фоне 0,2 М сульфита натрия и 0,33 М маннита

Согласно исследованиям Кольтгоффа и Миллера [701], восстановление бисульфита протекает ступенчато, в начальной стадии по уравнению

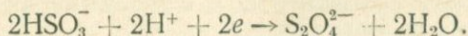


что соответствует первой волне на полярограмме, а затем в результате полимеризации HSO_2 происходит восстановление гидросернистой кислоты по уравнению



в результате чего появляется вторая волна.

Шалгоский [1027] считает, что в присутствии маннита более вероятно следующая электродная реакция:



В зависимости от рН раствора вид полярограммы меняется. В кислой среде (рН 1—4) фиксируется лишь первая волна; исчезновение второй волны можно объяснить неустойчивостью гидросернистой кислоты в этих условиях [754]. При рН 6—8,0 появляются две хорошо очерченные волны с $E_{1/2}$, равными $-0,67$ и $-1,23$ в (относительно н. к. э.). В щелочной среде (рН > 8) волны отсутствуют. В качестве фона используют раствор, 0,2 М по Na_2SO_3 и 0,33 М по манниту [754].

При замене маннита глицерином (с равной молярной концентрацией) наблюдается снижение диффузионного тока и изменение $E_{1/2}$ от $-0,5$ до $-0,55$ в (относительно ртутного анода).

При полярографическом определении борную кислоту предварительно отделяют от примесей дистилляцией в виде метилбората, затем удаляют метиловый спирт кипячением с КОН. Устанавливают рН раствора ~ 7 , добавляют смесь сульфита натрия и маннита, после чего полярографируют. Концентрацию борной кислоты рассчитывают, пользуясь калибровочной кривой в координатах $\lg(h^2/[H^+]^2) - \lg C$, где h — высота первой волны, а C — концентрация борной кислоты.

Метод применим для определения 0,1 мг/мл борной кислоты и более. Чувствительность повышается в случае применения катодно-лучевого полярографа [945, 946] — можно определить до 0,1 мкг/мл В на фоне 0,003 М раствора Na_2SO_3 , 0,2 М раствора маннита, 2,5 М раствора КСl при начальном значении рН анализируемого раствора, равном 3,9.

В случае полярографического определения борной кислоты вместо сульфита натрия можно применять нитрит натрия [1027]. При этом на полярограмме появляются две волны с $E_{1/2}$, равными $-0,64$ и $-1,21$ в (относительно н. к. э.), обусловленные восстановлением на ртутном капельном катоде азотистой кислоты. Механизм восстановления азотистой кислоты до конца не изучен. Максимальная чувствительность составляет 2 мкг/мл В на фоне 0,48 М маннита и 0,2 М NaNO_3 , что значительно превосходит возможности описанного выше метода [754]. Диффузионный ток в течение первых 10 мин. возрастает, а затем медленно понижается, что связано с самопроизвольным разложением азотистой кислоты. Рекомендуют проводить измерения по истечении 10 мин. после приготовления растворов, пропуская ток азота для удаления кислорода.

В полярографическую ячейку помещают 3 мл 0,8 М раствора маннита и 1 мл 1 М раствора нитрита натрия. Затем прибавляют 1 мл анализируемого раствора (предварительно удаляют кислород), перемешивают раствор пропуская струи азота в течение 20 сек., через 10 мин. снимают полярограмму в области от 0 до 1,2 в, используя внутренний ртутный анод. Содержание борной кислоты определяют по калибровочному графику, построенному по стандартным растворам борной кислоты.

В интервале от 2 до 20 мкг/мл борной кислоты соблюдается прямая пропорциональность между высотой волны и концентрацией бора в растворе.

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическим методом можно непосредственно титровать борную кислоту раствором едкого бария [319]. Из рис. 13 видно, что на кривых, полученных при титровании 0,003—0,04 N растворов борной кислоты 0,2940 N раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, точка

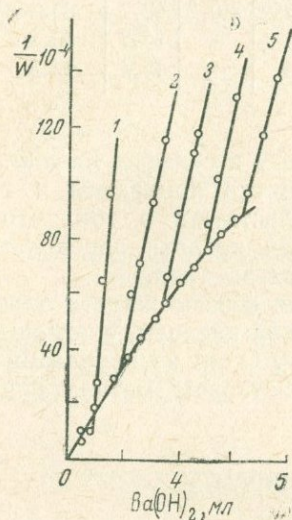


Рис. 13. Кривые кондуктометрического титрования борной кислоты 0,2940 N раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

1 — 0,005 N H_3BO_3 ; 2 — 0,01 N H_3BO_3 ;
3 — 0,02 N H_3BO_3 ; 4 — 0,03 N H_3BO_3 ;
5 — 0,04 N H_3BO_3

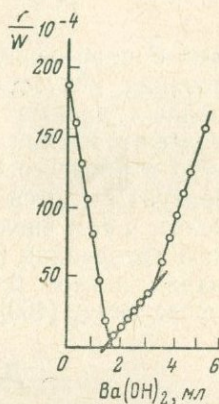


Рис. 14. Кривая кондуктометрического титрования смеси 0,1 N борной и 0,1 N серной кислот 0,312 N раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$

эквивалентности хорошо выражена. При титровании 15—130 мг борной кислоты относительная ошибка составляет $\pm 1\%$. Титрование проводят при перемешивании мешалкой в стакане емкостью 150 мл , используя платиновые электроды. Постоянная прибора S равна 0,159. Все измерения электропроводности проводят в термостатированных условиях ($20 \pm 0,1^\circ\text{C}$) [284].

Метод позволяет получать удовлетворительные результаты при определении борной кислоты в присутствии серной. Типичная кривая титрования смеси борной и серной кислот приведена на рис. 14. Первый отрезок кривой отражает титрование серной кислоты, второй — борной, а третий — избыток реагента.

Кондуктометрический метод можно применить для анализа маточного раствора (в производстве борной кислоты), содержа-

Титрование системы $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—MgSO}_4$ 0,3125 *N* раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$

H_2SO_4			MgSO_4			H_3BO_3		
взято, мг	найдено, мг	ошибка, %	взято, мг	найдено, мг	ошибка, %	взято, мг	найдено, мг	ошибка, %
24,5	24,2	-1,2	31,5	30,6	-2,9	30,9	30	-2,9
24,5	24,5	—	31,5	31,6	—	61,8	60,0	-2,9
24,5	24,5	—	94,5	94,7	+0,2	92,7	83,5	-9,9
24,5	24,5	—	94,5	94,5	—	92,7	80,2	-13,5
24,5	24,5	—	94,5	94,5	—	15,4	15,2	-1,3

щего помимо борной серную кислоту и сульфат магния. Результаты титрования искусственной смеси приведены в табл. 15.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что серная кислота, сульфат магния и борная кислота определяются довольно точно в процессе одного титрования.

В литературе имеются указания о возможности определения слабых кислот, в том числе и борной кислоты, с помощью высокочастотного титрования [469, 788]. Один из вариантов основан на титровании кислот 0,01 *N* раствором метилата натрия в 95%-ном формамиде [469].

Другие методы

Прямое титрование борной кислоты едким натром можно проводить автоматическим термометрическим методом [802]. Схема прибора приведена на рис. 15.

При добавлении маннита конечная точка титрования становится более отчетливой, однако определение возможно и в отсутствие комплексообразующего реагента.

Пример кривой титрования приведен на рис. 16.

Метод позволяет определять борную кислоту в присутствии соляной и серной кислот; первоначально титруется сильная кислота, а затем борная.

При термометрическом определении анализируемый раствор помещают в полиэтиленовый сосуд, включают прибор (мешалка, термистор, самописец) и через 5—10 мин. титруют из автоматической бюретки 1 *N* раствором едкого натра. Фактор пересчета рассчитывают, исходя из соотношения показаний шкалы прибора в сантиметрах к миллиэквивалентам добавленного при титровании едкого натра. В этих опытах показание шкалы в 2,5 см соответствовало 0,031 экв H_3BO_3 .

Точность термометрического метода составляет 1%.

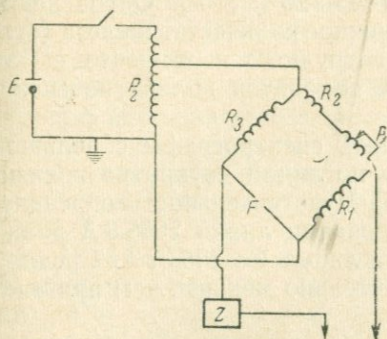


Рис. 15. Электрическая схема прибора для термометрического определения борной кислоты:

E — аккумулятор (1,5 в); P_1 , P_2 — потенциометры (1000, 50 ом); R_1 и R_3 — сопротивления (2000 ом); R_2 — сопротивление (1500 ом); T — термометр; Z — установка нуля

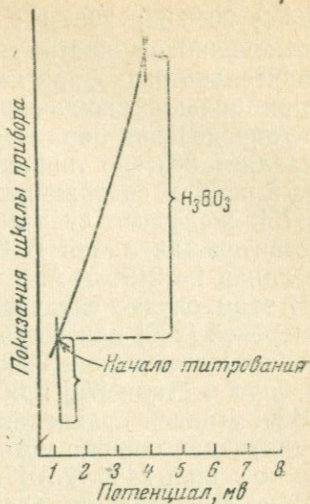


Рис. 16. Кривая термометрического титрования борной кислоты 1 N раствором NaOH

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектральный анализ

В настоящее время спектральный анализ — один из наиболее распространенных методов определения бора в материалах, применяемых в ядерной энергетике, полупроводниковой технике и металлургии.

Использование современных способов обогащения — метода фракционной дистилляции с носителем, метода испарения, физического и химического обогащения — позволило значительно повысить чувствительность и точность спектрального определения бора. Поэтому в книге эти вопросы рассмотрены более подробно. Основные же положения спектрального анализа, а также теоретическое обоснование отдельных методов изложены в ряде известных руководств [88, 169, 246].

Для спектрального определения бора рекомендуют использовать линии 2497,72 и 2496,77 Å. Линия 2497,72 Å, принадлежащая нейтральному атому бора с потенциалом ионизации 8,296 эв, более чувствительна. Остальные линии (2089,57;

2088,84; 2066,63; 2067,17; 2066,33; 2066,90 Å) расположены в коротковолновой части спектра и для работы используются сравнительно редко, так как могут быть зарегистрированы только при больших концентрациях бора. Например, чувствительность определения бора в минеральном сырье по линии 2067,17 Å составляет 3%, по линии 2066,90 Å — 20% [103]. Определение бора в пробах, содержащих повышенное количество железа (стали [75], железные сплавы [76]), затрудняется тем, что самая чувствительная линия В 2497,72 Å находится вблизи интенсивной линии Fe 2496,54 Å.

В этом случае следует применять спектрографы с большой дисперсией [236] или вести анализ по линии двукратно ионизированного атома бора 2065,8 Å [76]. Чувствительность определения бора в стали [76] при использовании линии 2065,8 Å равна 0,001%. Линией сравнения служит линия Fe 2063,7 Å. Средняя квадратичная ошибка метода значительно меньше, чем при анализе по линии 2496,77 Å [75].

При определении бора основной источник возбуждения спектра представляет дуга постоянного или переменного тока. Другие источники — искра [26, 38, 87, 895], двойная дуга [458], полый катод [156] — получили меньшее распространение, хотя перспективность их применения очевидна. Полый катод применяют для прямого определения бора в труднолетучих основах [156]. Преимущество его использования состоит в возможности регулировать процесс поступления компонентов пробы в разряд. Чувствительность определения бора в цирконии указанным методом составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$, что соответствует результатам, полученным по методу испарения.

Анализируемую пробу вводят в пламя дуги различными способами: путем испарения вещества из углубления угольного или графитового электрода; непрерывной подачи пробы на движущихся угольных или бумажных полосах; испарения проб, спрессованных в брикеты.

Испарение бора из кратера угольного электрода зависит от температуры кипения соединения, в форме которого он поступает в разряд. Окись бора имеет сравнительно невысокую температуру кипения — 2247°С [103], температура кипения бора — 3860°. При использовании угольных электродов бор поступает в разряд после испарения летучих элементов. Последнее связано с тем, что при 2500—2600°С бор реагирует с углеродом, образуя карбид бора, который имеет высокую температуру кипения 3500°С.

Этим объясняется трудность удаления следов бора при получении угольных безборных электродов*.

* Получение безборных электродов см. [78, 248].

Испарение бора происходит быстрее в дуге постоянного тока, так как при этом электроды нагреваются до высокой температуры, а следовательно, более быстро сгорают образцы. Кроме того, скорость испарения повышается при проведении анализа в атмосфере газов с небольшой теплопроводностью [513], а также при переведении бора в более летучие соединения, например BF_3 [392]. С увеличением скорости испарения бора устраняется опасность неполноты его извлечения из кратера угольного электрода ввиду изменения температуры дуги в процессе фракционного испарения элементов из пробы. Для стабилизации температуры и более равномерного испарения рекомендуют добавлять к пробам буферные смеси, например, соли щелочных и щелочноземельных металлов (LiCl [1061], Li_2CO_3 [523], SrCO_3 [728]), а также угольный порошок. Способ испарения бора из канала электрода применяют при его определении в графите, угле [392, 444, 513, 536, 555, 777, 803, 845, 848, 849, 861, 974]. В качестве внутреннего стандарта чаще применяют литий (Li 2741,3 Å) [845], Нио (2497,17 Å), цирконий (Zr 2457,4 Å) [777], иридий (Ir 2543,97 Å) [513]. Лучшую воспроизводимость результатов достигают при сжигании пробы графита в смеси аргона и кислорода [513], так как при этом наблюдается более стабильное горение дуги.

90 мг измельченного образца смешивают с 10 мг безборного графита, содержащего 1% Ir, затем 10 мг смеси вводят в кратер угольного электрода (диаметр 2 мм, глубина 5 мм) дуги постоянного тока и сжигают при 9 а в течение 90 сек. Аналитический промежуток составляет 2,5 мм. Для стабилизации разряда дугу помещают в камеру из плавленного кварца, в процессе сжигания пробы пропускают смесь 76% Ar и 24% O_2 со скоростью 4,2 л/мин. Спектр фотографируют при помощи спектрографа с линейной дисперсией 5 Å/мм; ширина щели равна 25 мк. Аналитические линии В 2497,73 Å и Ir 2543,97 Å. Содержание бора определяют по градуировочному графику, построенному по эталонам в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}\%$.

Чувствительность определения составляет $5 \cdot 10^{-5}\%$ В. Средняя ошибка при определении бора в области указанных концентраций не превышает 2%.

Для повышения скорости испарения бора к пробам добавляют фторидные соли [392]. При испарении из канала угольного электрода в течение 45 сек. 20 мг смеси графита с AlF_3 и NaF в отношении 2:1:1 чувствительность определения бора составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Большинство известных методов позволяет определять бор в графите в интервале концентраций $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$ [392, 513, 536, 777, 845]. Однако применение электродов из специального графита позволяет определить до $1 \cdot 10^{-6}\%$ В.

С целью концентрирования бора при анализе реакторного графита, содержащего менее $1 \cdot 10^{-5}\%$ В, производят озоление

образца* в присутствии избыточного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ путем медленного сжигания в муфельной печи при 800°C [555]. Считают, что в этих условиях образуется соединение $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$. Скорость поступления бора в плазму разряда зависит от формы его соединения в пробе, в частности, в графите; поэтому эталоны готовят также на основе чистого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, к которому добавляют соответствующее количество измельченного B_2O_3 . Вместо B_2O_3 при изготовлении эталонов с содержанием бора $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}\%$ применяют раствор H_3BO_3 [777].

К 1 г безборного графита добавляют 1; 2; 5; 10 мкг В в виде раствора борной кислоты, затем прибавляют маннит (для устранения потерь бора при выпаривании). После перемешивания смесь высушивают под инфракрасной лампой, а затем сухой остаток тщательно растирают в агатовой ступке.

Прямое спектральное определение бора в кремнии осложняется появлением при возбуждении в дуге многолинейного спектра SiO_2 . Однако, проводя работу в специальном кварцевом баллоне [297] в токе азота (рис. 17), можно определить до $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ В с ошибкой $\pm 15\%$.

Порошкообразный образец помещают в кратер анода (диаметр 4 мм; глубина 3 мм) и возбуждают спектр при силе тока 5 а в токе азота. Спектр фотографируют на спектрографе ИСП-22 на фотопластинке типа П. Экспозиция составляет 2,5 мин. Аналитические пары линий В 2497,73 Å — Si 2563,67 Å.

При изменении условий возбуждения спектра ошибка при определении $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}\%$ В возрастает до 40% [430]. Лучшая воспроизводимость результатов получена при переводе бора и кремния в более летучие соединения — BF_3 и SiF_4 , добавлении к образцу CuF_2 (1 : 1) [899].

Для повышения чувствительности анализа бора в кремнии предложены различные способы предварительного химического обогащения.

В одном из них концентрирование бора достигается при помощи диализа [781] (см. стр. 152). Обогащенный препарат испаряют из углубления графитового электрода, который служит анодом, в дуге постоянного тока при силе тока 10 а, экспозиции 20 сек. Анализ проводят в атмосфере аргона для предотвращения появления молекулярного спектра SiO_2 . Внутренний стандарт (индий) приготавливают путем растворения 19,5 мг металлического индия (99,999%-ной чистоты) в кипящей HCl соответствующей чистоты. К этому раствору, помещенному в платиновый тигель, добавляют спектрально чистый порошок графита, тщательно перемешивают и затем к обогащенной пробе добавляют 10 мг смеси. Аналитические пары линий В 2497,7 Å, In 2560,2 Å. Для построения градуировочных графиков применяют эталоны, изготовленные из очищенной при помощи диализа SiO_2 .

* Этот способ применяют также при определении бора в растениях [243, 1061].

Несмотря на невысокую воспроизводимость результатов ($\sim 25\%$), метод пригоден для определения бора вплоть до $1 \cdot 10^{-8}\%$, что превосходит возможности других методов.

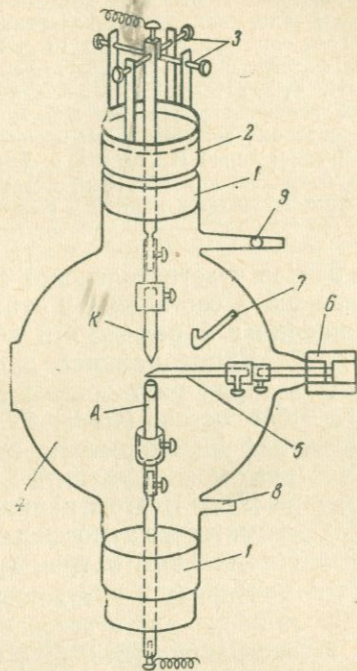


Рис. 17. Прибор для определения бора в токе азота:

1 — резиновые пробки; 2 — металлическое кольцо; 3 — винты для центрирования электродов; 4 — кварцевое окно; 5 — поджигающий электрод; 6 — вакуумный шланг; 7 — крючок; 8, 9 — отворотки для откачки воздуха и подачи азота; К, А — электроды

В другом варианте [40], который применяют при определении бора в кремнии, двуокиси кремния, трихлорсилане, концентрирование достигается путем удаления кремния в виде SiF_4 в присутствии маннита, который образует с бором труднолетучее соединение.

0,5 г Si помещают во фторопластовый стаканчик с крышкой, добавляют 0,5 мл 1%-ного раствора маннита, 3 капли 5%-ного раствора хлористой меди (катализатор), 8—10 мл 25%-ной HF и 5 мл H_2O_2 . Содержимое стакана нагревают на водяной бане до полного растворения пробы; затем раствор переносят во фторопластовую чашку, добавляют 20 мг угольного порошка и концентрируют бор на угольном порошке выпариванием раствора досуха на водяной бане.

При анализе двуокиси кремния навеска составляет 1 г. В случае анализа тетрахлорида или трихлорсилана пробы предварительно необходимо охладить.

К 30 мл деионизированной воды прибавляют 0,5 мл 1%-ного маннита, после чего при перемешивании вводят 4 мл анализируемой пробы, охлажденной сухим льдом, и по окончании гидролиза добавляют 7 мл 45%-ной HF. Нагревают на водяной бане до полного растворения пробы и продолжают анализ по описанной методике. Концентрат помещают в углубление графитового электрода (анод) (диаметр 4,2 мм, глубина 4 мм) и возбуждают спектр в дуге постоянного тока при силе тока 10 а. Верхний электрод заточен на конус. Спектры фотографируют спектрографом средней дисперсии на фотопластинке типа III, чувствительностью 5,5 единиц ГОСТ. Экспозиция составляет 2 мин. Внутренний стандарт не применяют. Содержание бора определяют по градуировочному графику, построенному по эталонам, в координатах: разность почернений линий В 2497,8 Å и фона — концентрация бора в эталоне. Основой эталонов служит угольный порошок, в который вводят бор в виде раствора буры, добавляют маннит и высушивают.

При обогащении в 25 раз чувствительность определения бора в кремнии при навеске 0,5 г составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$, а в двуокиси кремния при обогащении в 5 раз — $5 \cdot 10^{-5}\%$ из навески 1 г.

Кроме маннита, для связывания бора в труднорастворимое нелетучее соединение состава $(C_6H_5)_3CCl \cdot BCl_3$ используют трифенилхлорметан, в присутствии которого можно удалить $SiCl_4$ без потерь бора [239]. В этом варианте метода спектр снимают в атмосфере азота, используя специальный патрон (рис. 18).

Наряду с указанными способами обогащение достигается также при помощи экстракции [245, 625, 684, 721], электролиза [331], хроматографии [543]. При определении бора в сплавах на никелевой и железной основе [331] железо, никель, кобальт, предварительно отделяют путем электролиза на ртутном катоде.

Некоторые авторы, сочетая экстракционный прием выделения бора в виде тетрафторбората тетрафениларсония и спектральный метод анализа, разработали метод определения бора в UF_4 [625].

0,5—1 г UF_4 растворяют при нагревании на песчаной бане в смеси (1 : 1) конц. H_3PO_4 и 2 N HF, содержащей несколько капель HNO_3 . После разложения к раствору добавляют 5 мл 2 N HF и разбавляют водой до 40 мл, затем вводят 10 мл 0,1 N раствора хлорида тетрафениларсония в хлороформе и экстрагируют комплекс в течение 30 мин. К экстракту добавляют 15 капель 0,1 N NaOH, немного воды, 0,1 г графитового порошка, содержащего иридий, в соотношении 1 : 10 000. Смесь высушивают и помещают в канал графитового электрода. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока при силе тока 15 а и фотографируют на дифракционном спектрографе с обратной дисперсией 5,0 Å/мм. Экспозиция 60 сек. Аналитические пары линии: В 2497,73 Å — Ir 2502,98 Å.

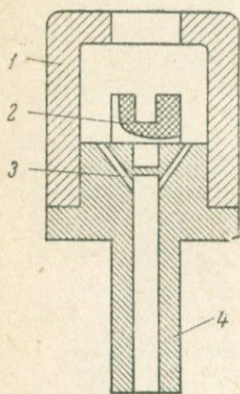


Рис. 18. Патрон для съемки в атмосфере инертного газа:

1 — крышка; 2 — вставка графитовая; 3 — каналы для газа; 4 — корпус

Спектральный метод, основанный на испарении бора из канала угольного электрода, применяют при анализе порошкообразных проб почв [956], пород [55, 790], руд [133], минералов [226], окиси алюминия [1154], стекла [728].

Метод фракционной дистилляции с носителем из канала графитового электрода в применении к анализу тугоплавких металлов рассматривается в специальном разделе (см. стр. 114).

Спектральное определение бора в солях [214], почве [219] может быть осуществлено также при непрерывной подаче пробы в разряд дуги переменного тока на медном электроде (медная пластина), движущемся со скоростью 1,4 мм/сек. Второй электрод (верхний) — медный стержень диаметром 8 мм. Определение проводят по линиям В 2497,7 Å и Fe 2510,8 Å в пределах концентраций B_2O_3 $1 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-2}\%$.

В других работах [541, 947] пробу помещают на вращающийся металлический электрод в форме диска. В этих условиях чувствительность определения бора в соляных водах составляет 0,4 мкг/мл, воспроизводимость результатов $\pm 3\%$. Определение проводят по линиям В 2497,7 Å и Ве 2494 Å. Бериллий вводят в виде раствора $BeCl_2$ (25 мкг/мл Ве) из расчета 2 мл на каждые 10 мл анализируемой воды. 1 мл полученной смеси помещают в фарфоровую лодочку для сожжения и анализируют по указанному выше методу. Иногда пробы вводят в разряд на бумажных полосах, пропитанных раствором $(NH_4)_2SO_4$. Чувствительность определения бора в золе растений [209] этим способом составляет $1 \cdot 10^{-3}\%$, средняя квадратичная ошибка $\pm 6\%$. По сравнению с методом испарения из канала угольного электрода перечисленные способы дают более воспроизводимые результаты.

При спектральном анализе исследования проводят не только с порошкообразными пробами, а также с пробами, предварительно спрессованными в брикеты, таблетки [234, 536, 543]. По сравнению с определением бора в золе после сожжения графита этот метод эффективнее, так как потери бора исключаются. В качестве связывающих веществ при изготовлении брикетов из порошка графита применяют патоку (С. Д. Мандельштам, И. А. Березин, 1950). Иногда к графиту добавляют раствор фенолформальдегидной смолы [536], раствор бакелита [543] и затем при давлении порядка 1000 атм и температуре $150^\circ C$ прессуют брикеты, которые помещают в графитовый электрод. В некоторых случаях брикеты сами могут служить электродами, например при определении бора в графите (С. Л. Мандельштам, И. А. Березин, 1950).

1 г порошкообразного графита перемешивают в течение 1 мин. с 2—3 каплями разбавленной патоки (добавляют для связывания частиц графита), помещают в матрицу и прессуют при давлении 80 кг/см². Затем нагревают 3—5 мин. в кварцевом тигле на электроплитке до прекращения выделения

паров воды и дыма и далее используют их в качестве электродов дуги постоянного тока при силе тока 10 а. Дуговой промежуток 4 мм. Верхний брикет, служащий катодом, предварительно затачивают на конус. Спектр фотографируют на спектрографе ИСП-22, применяя пластинки НИКФИ-1. Фотометрируют на микрофотометре МФ-2 почернение линии В 2497,733 А и почернение фона между этой линией и линией В 2496,778 А. Содержание бора определяют по градуировочному графику, построенному в координатах

$$C - \lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$$

где I_{λ} — интенсивность линии В 2497,733 А; I_{ϕ} — интенсивность фона. Эталоны готовят на основе пробы графита (100—150 меш), содержащей не более $1 \cdot 10^{-5}\%$ В (C_0), к которой добавляют определенное количество стандартного раствора борной кислоты, чтобы содержание бора в эталонах было следующее: $C_0 + 1 \cdot 10^{-5}\%$; $C_0 + 3 \cdot 10^{-5}\%$; $C_0 + 5 \cdot 10^{-5}\%$; $C_0 + 1 \cdot 10^{-4}\%$; $C_0 + 3 \cdot 10^{-4}\%$. После перемешивания пробы сушат в тиглях в сушильном шкафу при 40—50° С, а затем растирают в агатовой ступке. Этот способ позволяет определять бор при концентрациях 10^{-4} — $10^{-5}\%$ с ошибкой ± 15 —20%.

Поскольку скорость поступления бора в плазму разряда зависит от формы его соединения в пробе, состав эталонов должен быть согласован с составом проб (В. И. Малышев, Р. Ш. Халитов, 1952). В графите бор присутствует преимущественно в виде карбидного соединения B_4C , поэтому лучше вначале приготовить основной эталон с высоким содержанием бора ($\sim 1\%$) в условиях, аналогичных получению самого графита, а затем из него путем разбавления чистым графитом приготовить серию эталонов. Было замечено, что если вводить бор в эталон в виде B_4C , то структура основы не оказывает влияния на результаты анализа.

При определении бора в сталях в разряд вводят готовое изделие, которое помещают в электрод (графитовый, металлический) или используют в качестве второго электрода [159, 1046, 1089].

Один из вариантов спектрального анализа растворов плутония [760], актиния [104], искусственных радиоактивных изотопов [463], алюминия [1125], минеральных вод [657] основан на возбуждении спектра сухого остатка, полученного в результате выпаривания капли раствора на торцовой поверхности электрода. Метод высоко чувствителен и прост.

Особенно перспективен этот прием при анализе радиоактивных препаратов [1089]. Чувствительность определения бора в актинии при навесках 15—30 мкг составляет $\sim 0,1\%$ [104]. Анализируемый раствор $AsCl_3$, содержащий 15—30 мкг As, наносят на медный электрод и испаряют до получения сухого остатка. Спектр актиния возбуждают в конденсированной искре в атмосфере CO_2 в специальной колбе. Эта колба помещена внутри герметической камеры из органического стекла и предназначена для работы с α - и β -активными веществами. Время

экспозиции составляет 5 сек. Спектры фотографируют на спектрографе КС-55. В качестве внутреннего стандарта в пробы вводят раствор GaCl_3 . Для приготовления эталонов вместо актиния вводят лантан, так как эти элементы по своим свойствам близки. Точность составляет $\pm 10\%$.

В минеральных водах определение бора возможно в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}\%$ [657].

Несмотря на то, что температура дуги между угольными электродами выше, чем между медными, последние при определении следов бора имеют существенное преимущество, так как они не загрязнены бором. Металлические электроды широко применяют при анализе сплавов [120, 142], сталей [34, 165, 689, 980, 1038]. Анализируемые пробы вводят в углубление медного электрода [35, 36, 1052, 1053] или в дуговой разряд между горизонтальными электродами [274]. Первым способом определяют в графите $1 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-4}\%$ В [1052, 1053] со средней квадратичной ошибкой ± 12 — 14% , а в чугунах — $5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}\%$ В [35].

1 г графита смешивают с 0,2 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 15 мл воды, после упаривания остаток прокалывают при 850°C в течение 1,5 час. Пробу растирают, отбирают 35 мг, которые смешивают с 7 мг Li_2CO_3 . Оба медных электрода (с внутренним диаметром 4,50 и 3,7 мм) наполняют указанной смесью, возбуждают спектр в дуге переменного тока при 10 а. Экспозиция 2 мин. Градуировочный график строят в координатах $\lg I - \lg C$ с учетом фона по линии В 2497,7 А.

В методе «медной искры» [401, 687] и методе «просыпки проб через разряд», наряду с дуговым источником возбуждения [300, 461, 462], применяют также искровой [185, 457, 459, 460, 979], который характеризуется более высокой стабильностью разряда. Сущность метода «медной искры» состоит в возбуждении спектра сухого остатка, выпаренного на поверхности медного электрода [401]. Таким путем удается определять менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ В в уране и $5 \cdot 10^{-4}\%$ в плутонии [401]*. Сопоставление результатов, полученных при определении $0,056 \text{ мкг/мл}$ В с дуговым и искровым источниками возбуждения, показывает, что в последнем случае ошибка значительно меньше ($\pm 3\%$) [1153].

Метод «просыпки проб через разряд» использовали при определении бора в кремнии, фтористом аммонии [461], графите [462]. В случае анализа графита применяли электроды особой формы: нижний электрод (диаметром 5 мм) заточен на плоскость, а верхний (диаметром 6 мм) имеет сквозной канал, в который вставляют медную воронку для просыпки проб. Рас-

* Предварительное концентрирование бора достигают при помощи экстракции [684], хроматографии [401].

стояние между электродами составляет 2 мм. При определении бора в области концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$ ошибка равна ± 9 — 12% .

Имеются указания [277], что хорошие результаты получаются при определении бора в никелевых сплавах при помощи многоканального квантометра при режиме низковольтной искры. Средняя арифметическая ошибка при содержании $2 \cdot 10^{-2}\%$ В составляет $\pm 6\%$.

Метод фракционной дистилляции с носителем

В процессе испарения вещества из кратера электрода происходит фракционное разделение элементов. При этом последовательность поступления элементов в разряд определяется упругостью паров их окислов или карбидов [245]. Эффективность фракционного испарения повышается при использовании графитового электрода специальной конструкции, которая обеспечивает равномерность нагрева по всему объему пробы, а также при добавлении к анализируемому образцу носителя, упругость пара которого занимает промежуточное положение между упругостью пара определяемого элемента и основы. Роль носителя сводится к обеспечению стабильного горения дуги, что улучшает условия возбуждения спектров. При определении бора в тугоплавких металлах (уране [678, 922, 1023], цирконии [26, 475], бериллии [231], тантале [208] и др.) в качестве носителя чаще применяют окись галлия.

При определении бора в металлическом уране [678, 1023] пробу предварительно переводят в закись-окись прокаливанием в муфельной печи при 800°C , добавляют Ga_2O_3 в весовом отношении 98:2, после чего 100 мг пробы помещают в канал безборного графитового анода (рис. 19). Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 10 а и фотографируют их на спектрографах с диффракционными решетками или на приборах средней дисперсии (ИСП-22 и ИСП-51). Экспозиция составляет 30 сек. Определение проводят по абсолютной интенсивности линии 2497,7 Å. Для построения градуировочных графиков используют эталоны, приготовленные на основе U_3O_8 , предварительно очищенной от

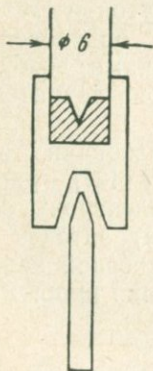


Рис. 19. Электрод для метода фракционной дистилляции с носителем

примесей эфирной экстракцией. Этим методом определяли содержание бора до $8 \cdot 10^{-6}\%$ с ошибкой $\pm 10\%$.

Аналогичный способ используют при определении бора в плутонии [798] с чувствительностью $1 \cdot 10^{-5}\%$. Помимо Ga_2O_3 в случае анализа урана, тетрафторида урана, плутония в качестве носителя применяют также NaF [357, 664, 850], который при нагревании в кратере электрода, в отличие от Ga_2O_3 , вступает в химическую реакцию с бором, образуя летучий BF_3 . Проведение анализа в атмосфере аргона повышает чувствительность определения бора в уране до $2 \cdot 10^{-6}\%$ [850].

При анализе циркония [475, 559, 1083] в качестве носителя, помимо галлия [26], используют также $AgCl$, количество которого составляет 5% от веса ZrO_2 . Ввиду образования BCl_3 испарение ускоряется, время экспозиции уменьшается и чувствительность определения бора повышается до $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Принцип фракционной дистилляции положен в основу определения бора в металлическом бериллии в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-5}\%$ [106, 231]. В качестве носителя применяют окись галлия (1%).

Металлический бериллий помещают в кварцевую лодочку и сжигают в печи Марса в токе увлажненного кислорода в течение 2 час. при $900^\circ C$. 100 мг окиси бериллия испаряют в дуге переменного тока (10 а, 180 в) из канала графитового анода глубиной 7 мм, диаметром 4 мм. Спектры фотографируют на спектрографе ИСП-22, используя фотопластинки спектральные, тип III. Для повышения чувствительности на одно и то же место фотопластинки фотографируют спектры двух навесок пробы. Экспозиция составляет 30 сек.

Эффективность определения бора в пятиокиси тантала [208] повышается не только в результате образования BCl_3 , но и в результате понижения температуры дуги, что связано с добавлением к пробам веществ с низким потенциалом ионизации (Na_2CO_3). При помощи этого метода определяют от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-2}\%$ В в пятиокиси и пентахлориде тантала.

Таким способом, без добавки Na_2CO_3 , а только с $AgCl$, можно определять $3 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}\%$ В в карбонате бария; $4 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-3}\%$ В — в металлическом барии; $5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}\%$ В — в карбонате стронция и $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$ В — в металлическом стронции [207].

Метод испарения

В отличие от фракционной дистилляции с носителем в указанном методе испарения процессы испарения и возбуждения полностью разделены [89, 170]. Чувствительность определения бора при этом повышается благодаря возможности регулировать процессы фракционного испарения проб, применять боль-

шие навески образцов и искровой источник возбуждения спектра. Бор предварительно отделяют от основы путем испарения из пробы, помещенной в графитовый стаканчик, который нагревают до $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$ током $200\text{--}300\text{ а}^*$. Бор конденсируется на торце графитового или металлического приемника. После окончания испарения приемник с конденсатом используют в качестве электрода (анода) дуги или искры.

Описано два варианта метода физического обогащения пробы: в одном из них испарение проводят в атмосфере воздуха [170], а в другом — в вакууме [89]. Последний способ имеет преимущество в том случае, если основа при нагревании в вакууме не становится летучей. Было замечено, что скорость диссоциации U_3O_8 на UO_3 и UO_2 значительно возрастает при нагревании в вакууме; поэтому указанный метод не применим для определения бора в урановых материалах. При испарении в вакууме получают тонкие и ровные слои конденсата, что приводит к повышению чувствительности и точности определения.

Для успешного определения бора методом испарения необходимо перевести образец в такое соединение, чтобы между упругостью пара основы и упругостью пара бора существовала наибольшая разница. При анализе металлических урана [170], тория [87], бериллия [87], плутония [86], циркония [38] возгон бора осуществляют из их окисей. Для получения U_3O_8 металлический уран прокаливают в печи при 800°C в течение 2 час. 250 мг пробы, содержащей 0,2% Ga_2O_3 , помещают в графитовый стаканчик (рис. 20), закрывают крышкой из мягкого графита, переворачивают его и нагревают при 1800°C в испарителе ИС-3. Процесс испарения бора заканчивается через 40 сек. Графитовый приемник с конденсатом (рис. 21, а) служит анодом, графитовые или медные стержни (рис. 21, б) — катодом. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока силой 10 а и фототрафируют на спектрографе ИСП-22. Экспозиция составляет 6 сек. Анализ проводят по методу трех эталонов. Для этого используют эталоны с концентрацией бора: C_0 (начальное содержание бора в основе); $C_0 + 1 \cdot 10^{-5}\%$; $C_0 + 3 \cdot 10^{-5}\%$; $C_0 + 1 \cdot 10^{-4}\%$. Фотометрируют линию В 2497,73 А. Градуировочный график строят в координатах $I - \lg C$. В этом методе бор определяется с чувствительностью $7 \cdot 10^{-6}\%$; средняя ошибка составляет $\pm 10\text{--}15\%$. При замене борной кислоты на эквивалентное количество борного ангидрида положение градуировочного графика меняется. Причина этого явления не выяснена.

Метод испарения позволяет определять бор в тетрафториде урана с чувствительностью $10^{-5}\%$ (С. Л. Мандельштам, В. И. Малышев, С. А. Мячкова, Е. И. Маликова, 1951), в то

* В литературе описаны различные типы испарительных установок [1089].

время как другие способы спектрального анализа не дают удовлетворительных результатов. Считают, что испарение бора как из самого UF_4 , так и после введения добавок борной кислоты происходит в виде BF_3 .

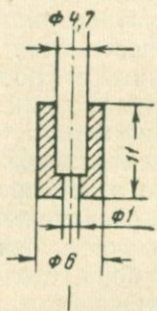


Рис. 20. Схема графитового стаканчика

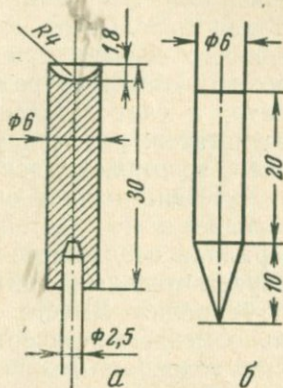


Рис. 21. Схема приемника для конденсата (а) и графитового электрода (б)

100 мг предварительно тщательно растертого UF_4 помещают в графитовый стаканчик и нагревают в течение ~ 2 мин. на испарителе ИС-3 при $900^\circ C$. Продукты испарения конденсируются на медном электроде, который располагают над стаканчиком с пробой на расстоянии 1,5 мм, а затем используют в качестве нижнего электрода дуги. Спектр возбуждают в дуге переменного тока силой 4,5 а и фотографируют на спектрографе ИСП-22 с шириной щели 0,025 мм, используя пластинки НИКФИ, тип II. Экспозиция составляет 20 сек. Фотометрируют линию В 2497,733 А на микрофотометре МФ-2, по градуировочному графику определяют содержание бора в пробе.

Для построения градуировочного графика применяют четыре эталона с содержанием бора C_0 ; $C_0 + 1 \cdot 10^{-5}\%$; $C_0 + 3 \cdot 10^{-5}\%$ и $C_0 + 1 \cdot 10^{-4}\%$, где C_0 — содержание бора в образце, выбранном в качестве основы. Содержание бора в основе определяют спектральным методом. Для этого величины C_n задают различные значения и строят серию кривых, выражающих зависимость почернения от $\lg C$, где $C = C_0 + C_n$. У полученного семейства кривых одна прямая линия, по обе стороны которой кривизна линий имеет различный знак. Считают, что эта прямая получается при таком значении C_0 , которое соответствует истинному содержанию бора в основе. Бор в основу вводят в виде раствора борной кислоты. Точки на графике усредняют по результатам трех измерений.

Этим методом можно определять $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}\%$ В с точностью $\pm 20\%$. Представляет интерес работа, посвященная определению бора в цирконии [37, 38]. Чувствительность при использовании высокоочищенной основы достигает $\sim n \cdot 10^{-6}\%$ В. При содержании $10^{-5} - 10^{-4}\%$ В средняя арифметическая ошибка составляет $\pm 20\%$.

Метод испарения бора в вакууме эффективен при определении бора в соединениях тория, бериллия [87], плутония [86], алюминия (С. А. Мандельштам, С. А. Мячкова, Е. Д. Маликова, 1951), кальция (В. И. Малышев, Н. Ф. Литвинова, Е. Д. Маликова, 1952). В качестве исходных веществ для спектрального анализа используют окиси металлов, так как они не изменяют своего состава при нагревании в вакууме даже при очень высоких температурах. Для улучшения плотности слоя конденсата, а следовательно, для повышения воспроизводимости результатов, рекомендуют вводить в пробы растворы солей золота, возгоняющегося при прокаливании из пробы подобно бору. Чувствительность определения бора в тории этим способом составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$. Прямое спектральное определение бора в бериллии осложняется тем, что в непосредственной близости от чувствительных линий бора расположены интенсивные линии бериллия. Вместе с тем летучесть окиси бериллия, значительно меньше летучести окиси бора, следовательно, в определенных условиях можно осуществить полное испарение бора из основы. Метод испарения в вакууме позволяет определять бор в ВеО с чувствительностью $3 \cdot 10^{-5}\%$; точность единичного определения составляет $\sim 15\%$ [87].

30 мг ВеО помещают в графитовый тигель и нагревают при $1750\text{--}1800^\circ\text{C}$ в течение 90 сек. Возгоняющийся бор оседает на медном капсюле, сжигается в конденсированной искре. Спектр фотографируют на спектрографе большой дисперсии (например, КС-55). Анализ проводят по линии $2496,78 \text{ \AA}$. Градуировочный график строят на основе чистой окиси бериллия и координатах $I - I_0$.

Исследовалась возможность применения метода испарения в вакууме для анализа окиси плутония [86]. Оказалось, что испарение примесей, в том числе и бора, следует проводить при температуре, не превышающей 1800°C , так как иначе на торце электрода конденсируется значительное количество плутония. Для построения градуировочных графиков в качестве основы для эталона вместо PuO_2 можно применять ThO_2 , что значительно упрощает методику анализа.

Метод испарения в вакуумном варианте оказался надежным и удобным для определения бора в алюминии (С. Д. Мандельштам, С. А. Мячкова, Е. Д. Маликова, 1951). Металлический алюминий переводят в Al_2O_3 путем обработки раствором азотной кислоты ртути с последующим прокаливанием в печи при 900°C в течение 2 час.

Для перевода 1 г алюминия в Al_2O_3 достаточно 8 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, содержащего 0,5 г Hg и 1 мл HNO_3 в 100 мл водного раствора (В. И. Малышев, С. А. Мячкова, Е. Д. Маликова, 1953). Примерно 150 мг Al_2O_3 загружают в графитовый тигель и проводят испарение в вакуумном испарителе при 2050°C в течение 2 мин. Медный электрод с конден-

сатом используют в качестве электрода дуги переменного тока силой 4,5 а. Спектр фотографируют на спектрографе ИСП-22. Экспозиция составляет 20 сек. Фотометрируют линию В 2497,733 Å. Содержание бора в образце рассчитывают по градуировочному графику, построенному по эталонам с концентрациями бора C_0 ; $C_0 + 1 \cdot 10^{-4}\%$; $C_0 + 3 \cdot 10^{-4}\%$; $C_0 + 1 \cdot 10^{-3}\%$, где C_0 — содержание бора в основе, определенное предварительно химическим методом. Пределы определяемых концентраций — $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-5}\%$ В; точность $\pm 10\%$.

Метод испарения применен для анализа кальция (В. И. Малышев, Н. Ф. Литвинова, Е. Д. Маликова, 1952). К пробам в виде СаО добавляют 0,05% Al_2O_3 . Кроме Al_2O_3 в качестве носителей исследовали Ga_2O_3 и SiO_2 , однако их влияние на повышение чувствительности определения бора менее эффективно. Для переведения металлического кальция в $Ca(OH)_2$ образец первоначально обрабатывают дважды дистиллированной водой в платиновой чашке, а затем полученную массу сушат в сушильном шкафу при 80—90° С. После тщательного растирания ее прокаливают в муфельной печи при 550—600° С в течение 1,5 час. Полученную окись кальция хранят в эксикаторе с КОН или P_2O_5 .

В работе применяют испарение в вакууме на поверхность медного электрода.

Около 200 мг пробы помещают в графитовый тигель и вначале нагревают в испарителе до 1000° С, после чего откачивают воздух из колпака форвакуумным насосом РВН-20 ($2,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Испарение ведут 1,5 мин. при 1740° С, а затем возбуждают спектр конденсата, сконцентрированного на медном электроде в дуге переменного тока силой 5 а. Межеlectродный промежуток равен 2,5 мм, экспозиция составляет 1,5 мин. Фотографируют спектр на спектрографе ИСП-22, применяя пластинки спектральные, тип II.

Абсолютное почернение линии В 2497,73 Å определяют на микрофотометре МФ-2. Содержание бора в стандартах составляет: $1 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}\%$.

Чувствительность определения — $2 \cdot 10^{-5}$ В, точность $\pm 13\%$.

Метод фотометрии пламени

Метод фотометрии пламени — один из вариантов спектрального анализа растворов с использованием пламени в качестве источника возбуждения спектра. В пламя равномерно вводят при помощи распылителя анализируемую пробу.

Для определения бора этот метод применяли сравнительно мало [395, 396, 409, 470, 522, 923], хотя установлено, что он дает хорошую воспроизводимость результатов и требует небольшой затраты времени.

Исследовали различные составы горючих смесей, обеспечивающие возбуждение спектра бора; наиболее эффективны-

ми оказались ацетилено-кислородное и водородно-кислородное пламя.

Интенсивность эмиссионного спектра бора изменяется в зависимости от природы распыляемого раствора; относительная интенсивность возрастает при добавлении органических растворителей к водному раствору борной кислоты. Это приводит к более интенсивному распылению проб, полному испарению бора, повышению чувствительности определения. Лучшие результаты получены в водно-метанольных растворах (1:1) [470, 522, 923].

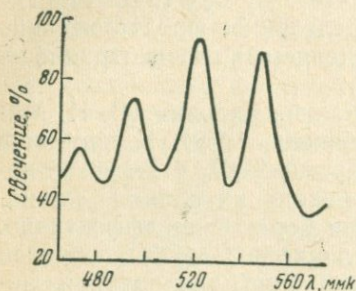


Рис. 22. Эмиссионный спектр бора в метанольно-водном растворе (1:1)

Кислотность раствора может колебаться в пределах 0,01—0,5 М по HCl [470]. Эмиссионный спектр бора (рис. 22) при этих условиях в области 440—570 мкм имеет три полосы с максимумами 492; 518 и 546 мкм [470].

Определение бора возможно в присутствии NH_4^+ , Cd, Cu, Pb, Ag, Zn, но Cr, F, Mn, Fe, Co, Mg, K, Ca, CH_3COO^- мешают. Для устранения влияния посторонних элементов на точность анализа предложены различные способы: уменьшение щели фотометра до 0,03 мм [470], специальные приемы расчета при фотометрировании [522]. Первый способ применяют при определении бора в минеральном сырье [470].

Расхождение результатов титриметрического метода и фотометрии пламени при содержании в пробе 50—200 мкг В не превышает 1%.

Для избежания ошибки при определении бора в никелевых электролитах [522] следует учитывать, что на относительно интенсивную линию бора при 518 мкм накладывается фон излучения никеля. Установлено, что между этими величинами существует определенная зависимость, которая выражается следующим равенством:

$$L_{\text{Ni+B}} - L_{\text{Ni}} = L_{\text{B}},$$

где L — интенсивность линий при 518 мкм.

Таким способом можно определить до 10 мкг/мл В. Ошибка при определении 300 мкг/мл В составляет $\pm 1,4\%$. Отмечено, что изменение концентрации никеля в пределах 1,95—0,65 мг/мл не оказывает существенного влияния на результаты определения.

К 0,250 мл анализируемого раствора добавляют 5 мл метанола, разбавляют деионизированной водой до 10 мл, затем вводят раствор при помощи распылителя в пламя. Для анализа применяют спектрофотометр Бекмана, снабженный приставкой для кислородного пламени (давление кислорода 0,64 кг/см², водорода — 0,19 кг/см²) и фотоумножителем. Определяют интенсивность линии никеля при 352,2 мкм, а по калибровочному графику находят концентрацию никеля в анализируемом растворе. Эталонные растворы содержат 0; 0,5; 1,0; 1,50; 2 мг/мл Ni. Зная содержание никеля в растворе, по другому калибровочному графику, выражающему зависимость интенсивности фона излучения никеля при 518 мкм от его концентрации, определяют интенсивность фона. Затем измеряют интенсивность общего свечения анализируемого раствора при 518 мкм и, вычитая интенсивность фона, находят величину L_B , после чего по калибровочному графику определяют содержание бора. Калибровочный график заранее строят по эталонам с содержанием 0; 100; 200; 300; 400; 500 мкг/мл В.

Метод определения бора (до 0,1%) в органических соединениях, например, в эфирах борной кислоты [409], состоит в распылении анализируемого вещества в смеси лигроин-2-пропанол и последующем фотометрировании излучения бора при 519,5 мкм. Точность метода составляет 1—2%.

Значительный интерес представляет косвенный метод определения бора, основанный на осаждении боротартрата бария (см. стр. 160) с последующим фотометрированием излучения бария в водородно-кислородном пламени при 873 мкм [396]. Относительная ошибка определения 4—20 мкг В не превышает $\pm 4\%$. Метод применяют при анализе солей урана [395].

Флуоресцентный метод

Использование флуоресцентного метода для качественного обнаружения бора [445, 511, 856, 932—934, 936, 1105] описано на стр. 37. В данном разделе будут рассмотрены преимущественно флуориметрические реакции, применяемые для количественного определения бора.

Наибольшей чувствительностью характеризуется реакция бора с бензоином [1184]. В спиртовом щелочном растворе бор в виде борной кислоты образует с бензоином комплексное соединение с отношением 1:1 [1063], которое дает интенсивную флуоресценцию в области 450—520 мкм с максимумом светопоглощения при ~ 370 мкм. Спектры растворов боробензоинового комплекса приведены на рис. 23 [310]. Данные о спектре Рамана боробензоинового комплекса приведены в работе Паркера [882].

Интенсивность флуоресценции изменяется во времени: максимального значения свечение достигает через 4 мин. после смешивания растворов, а затем медленно падает (рис. 24) [1185]. Яркость свечения раствора зависит от концентрации щелочи и воды. С увеличением содержания бензоина флуорес-

центрация бора возрастает, однако применять большой избыток реагента не рекомендуют; лучшие результаты получены при конечной концентрации бензоина 0,04—0,05%. Высокая концентрация бензоина приводит к экранированию возбуждающего излучения, что понижает флуоресценцию комплекса [310, 1185]. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации бора линейна до 1 мкг/мл В.

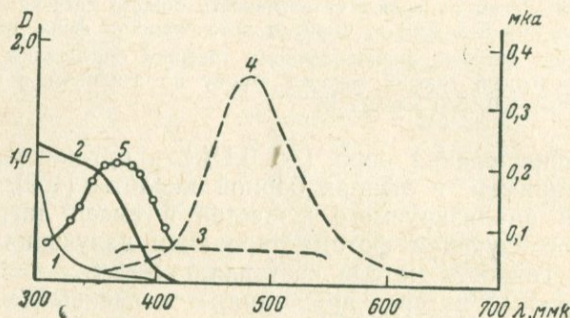


Рис. 23. Спектры растворов бензоина и боробензионового комплекса:

1 — спектр поглощения бензоина; 2 — спектр поглощения боробензионового комплекса; 3 — спектр излучения бензоина; 4 — спектр излучения боробензионового комплекса; 5 — спектр возбуждения боробензионового комплекса

При сопоставлении яркости флуоресценции в различных спиртовых средах лучшие результаты получены в случае применения этанола [1185]. В практической работе чаще применяют 75%-ные спиртовые среды [884].

К 5 мл анализируемого раствора прибавляют 0,5 мл 0,6 N раствора NaOH и разбавляют этанолом до 45 мл. Добавляют 4 мл 0,5%-ного спиртового раствора бензоина, засекают время секундомером, встряхивают раствор, доводят объем до 50 мл этанолом. Перемешивают раствор, наливают в кювету и измеряют яркость флуоресценции при помощи люметра 402EF через 2 мин. после добавления бензоина. Количество бора находят по калибровочному графику, построенному по стандартным растворам борной кислоты.

Чувствительность метода составляет 0,1 мкг В. При определении 2—10 мкг В в растворах, свободных от мешающих примесей, средняя ошибка определения не превышает 1,5% [1185].

Несмотря на то, что реакция бора с бензоином избирательна, ряд элементов гасят флуоресценцию борного комплекса. Мешающее влияние щелочноземельных металлов, магния, свинца, устраняют добавлением раствора комплексона III [10]. Цинк, кобальт, никель, кадмий, ртуть и серебро маскируют при помощи KCN, а бериллий и UO_2^{2+} — карбонатом натрия [1063].

Железо, алюминий, марганец, ванадий, хром необходимо предварительно отделить от борной кислоты адсорбцией на катионообменной смоле. Кислород удаляют из раствора пропусканием струи азота после смешивания реактивов. Определению

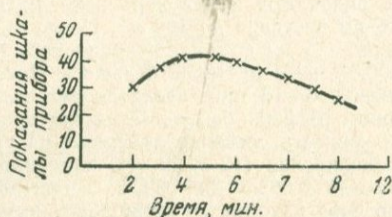


Рис. 24. Изменение интенсивности свечения боробензоинового комплекса во времени: Содержание бора 10 мкг в 50 мл раствора, 85%-ного по C_2H_5OH , 0,04%-ного по бензолу и 0,01 N по NaOH

мешают щавелевая, винная кислоты, а также оксикислоты, которые с бором образуют более устойчивые комплексы [1063].

Влияние фторидов на яркость свечения показано на рис. 25. Увеличение содержания фторидов до 300 мкг приводит к повышению яркости флуоресценции, затем наступает медленное

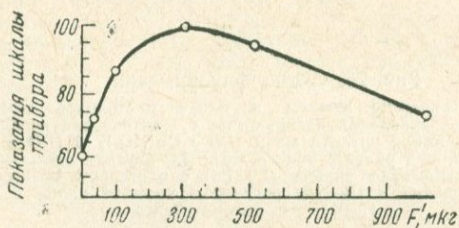


Рис. 25. Влияние фторидов на интенсивность свечения боробензоинового комплекса. Содержание бора 10 мкг в 6 мл раствора, 75%-ного по C_2H_5OH , 0,05%-ного по бензолу; pH раствора 12,8; измерение на монохроматоре СФЭУ-19, лампа СВД-120А со стеклом УФС-4

снижение [310]. Однако даже при содержании 1000 мкг F⁻ (100-кратном избытке) свечение раствора более интенсивно, чем в отсутствие фтора. Поэтому при определении бора в минеральном сырье рекомендуют специально вводить соответ-

ствующее количество фторидов в буферный раствор (глициновый буфер, pH 12,8), который добавляют для стабилизации комплекса [1183]. Для приготовления глицинового буфера смешивают 7,5 г глицина и 5,85 г NaCl в 1 л воды с 450 мл раствора, содержащего 2 г NaOH в 500 мл воды [1183].

0,1—0,5 г образца сплавляют с 2 г карбоната натрия, выщелачивают плав водой, доводят объем раствора до 100 мл. После отстаивания отбирают 1 мл раствора, добавляют 0,5 мл фторидно-глицинового буфера, прибавляют 4 мл этанола и 0,5 мл 0,5%-ного раствора бензоина. Интенсивность флуоресценции измеряют в течение 5—15 мин. после добавления бензоина, так как в присутствии глицинового буфера она остается постоянной в течение указанного времени [1183]. Яркость свечения измеряют на упрощенном флуориметре [312] с лампой накаливания (12 в, 30 вт), применяя в качестве первичного светофильтра — стекло УФС-3 или ФС-6, вторичного — стекло ЖС-17 или ЖС-18. Количество бора находят по калибровочному графику, построенному по стандартным растворам.

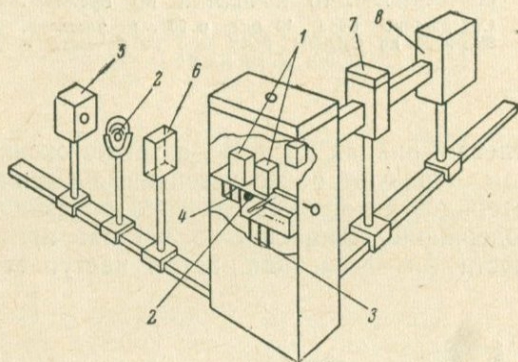


Рис. 26. Схема флуориметра:

1 — флуориметрические кюветы в блоке постоянной температуры; 2 — линзы; 3 — зеркальная поверхность; 4 — оптическая ячейка (1 см), содержащая раствор нитрата меди ($100 \text{ г Cu(NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ в 60 мл 1N HNO_3) и 0,75%-ный раствор иода в CCl_4 ; 5 — ртутная лампа мощностью 250 вт; 6 — оптическая ячейка (1,5 см) с раствором 1%-ного нитрата натрия; 7 — ячейка с 1%-ным раствором хромата калия в 0,05%-ном NaOH; 8 — фотоумножитель

Метод пригоден для определения 0,5—30 мкг В в пробе с точностью, соответствующей точности фотометрического метода. Проведение холостых определений, а также применение специальной аппаратуры позволяет повысить чувствительность определения бора в среде этанола до 0,01—0,08 мкг В [883, 884]. Предельная чувствительность при определении бора, например, в кремнии составляет 0,03 мкг [884].

Этот метод применяют при определении бора не только в кремнии, но и в сталях, морской воде [884]. От мешающих примесей борную кислоту отделяют дистилляцией или при помощи

ионного обмена (при анализе морской воды, см. стр. 231). Измерения производят на флуориметре, схема которого приведена на рис. 26. В качестве источника возбуждения применяют Нг-лампу мощностью 250 в. Линия ртути при 405 мкм выделяется при помощи жидкостных фильтров (раствор нитрата натрия, нитрата меди и раствор меди в CCl_4). Концентрация реагентов в конечном растворе составляет 72% C_2H_5OH , 0,42% Na_2CO_3 , 0,14% бензоина. Измеряемый раствор термостатируют при 20° С. Определения проводят в атмосфере азота. При анализе морской воды, содержащей 5 мг/л В, точность составляет $\pm 2\%$. Флуоресцентная реакция бора с бензоином применена для анализа четыреххлористого кремния [49]. Определению предшествует удаление кремния путем обработки навески образца фтористоводородной кислотой в присутствии маннита [286]. Чувствительность метода составляет $1-2 \cdot 10^{-5}\%$.

Интенсивность флуоресценции возрастает в 5 раз при замене этанола формамидом или его N-производными [500]. Одновременно сводится до минимума мешающее влияние кислорода. В качестве основания при этом вместо глицина применяют изопропиламин или изобутиламин* [1183], которые так же, как глицин, стабилизируют комплексное соединение.

Другим флуоресцентным реактивом для количественного определения бора является морин [837]. Установлено, что остаток после выпаривания солянокислого — щавелевокислого раствора, содержащего бор и морин, хорошо растворяется в ацетоне, и полученный раствор обладает довольно устойчивой флуоресценцией желто-зеленого цвета.

К анализируемому раствору добавляют 0,5 мл 1 N раствора Na_2CO_3 и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 2 мл 1 N HCl, добавляют 1,5 мл 0,1%-ного раствора $H_2C_2O_4$, 1,5 мл 0,02%-ного спиртового раствора морина и снова выпаривают досуха. Остаток высушивают в течение 30 мин. в сушильном шкафу при 110° С, охлаждают, и экстрагируют комплекс бора с морином 10 мл ацетона. Через 30 мин. измеряют интенсивность флуоресценции при помощи флуориметра новой конструкции [66]. В качестве источника ультрафиолетового излучения применяют ртутно-кварцевую лампу ПРК-4 со светофильтром УФС-3.

Минимальная концентрация бора для обнаружения этим прибором составляет 0,06 мкг/мл.

Определению мешают алюминий, железо, кальций, магний [66]. Присутствие 100 мкг окиси бария вызывает занижение результатов на 20%, 200 мкг — на 30%. Пятикратный избыток фторида не влияет на результаты анализа.

Реакция определения бора с фенилфлуороном [311] представляет интерес в связи с возможностью проведения определения в водной среде. Установлено, что при рН 9,5 фенилфлу-

* В присутствии глицинового буфера в формамидной среде флуоресценция не наблюдается.

орон в присутствии бора в щелочной среде дает интенсивную зеленую флуоресценцию, которая с течением времени возрастает. Бор при концентрации 1 мкг/мл обнаруживают даже по прошествии суток. Ацетаты, нитраты, сульфаты, хлориды и иодиды не мешают, однако фосфаты и многие катионы гасят флуоресценцию.

Для определения бора в стекле предложен метод, основанный на флуоресценции комплекса борной кислоты с 1,8-дигидроксиантрахиноном в сернокислой среде [978]. Чувствительность метода составляет 0,5 мкг/мл В, в то время как при спектрофотометрическом определении, основанном на этой реакции, можно обнаружить 0,1 мкг/мл В. Метод не имеет существенных преимуществ перед методами, рассмотренными ранее.

Радиоактивационный метод

Один из способов определения бора основан на свойстве его ядер поглощать тепловые нейтроны [783]. При этом величина ослабления потока нейтронов n пропорциональна концентрации бора в образце, т. е. $n=f(Q)$, где n — величина ослабления потока; Q — концентрация бора в образце.

Таблица 16

Эффективные сечения σ_3 захвата тепловых нейтронов ядрами различных элементов

Элемент	σ_3 , барн	Элемент	σ_3 , барн
H	0,329	Fe	2,43
B	752	Mn	12
C	0,0045	Cd	2400
N	1,78	Hg	380
O	0,0002	In	190
Na	0,5	Cl	31,6
Al	0,215	Li	70
Si	0,13	Sm	6500
K	1,97	Gd	44000
Ca	0,43		

Метод применяют при анализе твердых (горные породы [17, 28, 287, 288, 783], руды [213], стекло [724]) и жидких проб [473, 1024], так как результаты не зависят от химической связи атомов в молекуле. Последнее обусловлено тем, что коэффициент ослабления определяется особенностью строения ядра элемента, а не электронной оболочки. Поскольку бор обладает значительно более высокой способностью поглощать тепловые

нейтроны по сравнению с основными элементами, входящими в состав горных пород (железо, кальций, алюминий, кремний, кислород, углерод, водород), его количественное определение возможно в большинстве случаев без предварительной химической обработки. Однако эффективность метода значительно снижается, если в образцах содержатся значительные количества лития ($>0,07\%$), церия ($>0,76\%$), марганца ($>3,0\%$), кадмия ($>0,032\%$), ртути ($>0,36\%$), индия ($>0,42\%$), гадолиния ($>0,002\%$), т. е. элементов, обладающих подобно бору высоким сечением захвата тепловых нейтронов. Для устранения мешающего влияния водорода, характеризующегося высоким сечением рассеяния нейтронов (38 барн) по сравнению с бором (сечение рассеяния равно 4 барна), необходимо, чтобы его содержание в контрольной и анализируемой пробах было равноценно [287].

В табл. 16 приведены сечения захвата тепловых нейтронов (с энергией 0,025 эв) ядрами некоторых элементов.

Установка для нейтронного анализа бора [287, 288] состоит из источника нейтронов, замедлителя нейтронов и регистрирующей схемы. На рис. 27 представлена схема внутреннего устройства замедлителя. В качестве источника нейтронов применяется полоний-бериллиевый источник мощностью 2 кюри. Замедлителем служит вода, помещенная в металлический бак емкостью 60 л, в верхней части которого имеется цилиндрическое отверстие для укрепления парафиновой капсулы, куда вставляют коробку с образцом (навеска 25—50 г). Подробно методика описана на стр. 173.

Эталоны готовят смешиванием аморфного бора с образцами пород, близкими по минералогическому составу к анализируемой пробе, но не содержащими бора. Эталонную пробу без добавки бора используют в качестве контрольной. Чувстви-

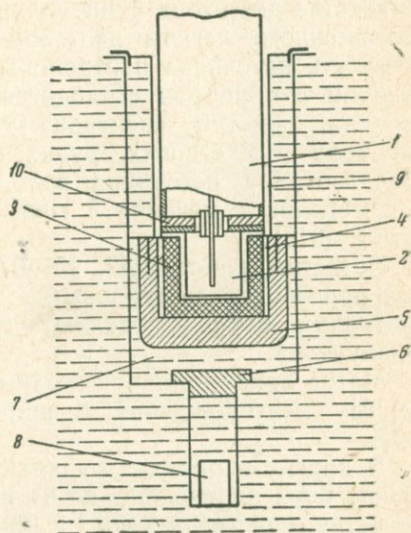


Рис. 27. Схематический разрез внутреннего устройства замедлителя с выносным блоком в положении «измерение»

1 — внутренний блок усилителя; 2 — нейтронная камера; 3 — коробочка с анализируемой пробой; 4 — держатель коробочки; 5 — парафиновая капсула; 6 — свинец; 7 — вода; 8 — Po — Be-источник; 9 — направляющий тубус; 10 — кадмий

тельность метода составляет 0,03% по B_2O_3 . При анализе проб с высоким содержанием бора (15—30% B_2O_3) рекомендуются большие навески образцов (5—10 г) разбавлять до 25—50 г пустой породы. Воспроизводимость единичного измерения $\pm 3\%$, сходимость с результатами химического метода — $\pm 20\%$. Наряду с простотой проведения опыта метод отличается высокой производительностью — за 8 час. можно сделать 100 анализов.

При использовании в нейтронно-измерительной аппаратуре в качестве детектора сцинтиллирующего литиевого стекла [318], обогащенного легким изотопом лития Li^6 , можно понизить мощность источника нейтронов до 10—20 мкюри; при этом обращение с прибором становится более безопасным. При помощи установки типа «нейтрон» [318] можно определять содержание бора в растворах, рудах и других образцах [213]. При использовании источника полония активностью 5—10 мкюри и измерении в течение 3 мин. точность анализа составляет $\pm 10\%$ [318].

Известны работы [52, 95—97], в которых облучение образцов производят не тепловыми, а быстрыми нейтронами и концентрацию бора определяют путем регистрации вторичного γ -излучения.

Метод применяют при геохимических поисках и анализе руд борных месторождений в широком интервале концентраций B_2O_3 .

В других вариантах радиоактивационного анализа концентрацию бора определяют не по поглощению нейтронов, а по количеству α -частиц и ядер Li^7 [292, 301, 517, 535, 740], возникающих при ядерной реакции $B^{10}(n, \alpha)Li^7$. Метод применяют при анализе руд [517], газовых смесей [292], почвы [535]. Ошибка при содержании бора более 1% не превышает $\pm 10\%$; малым концентрациям соответствует большая ошибка [301].

Определение бора по поглощению тепловых нейтронов отличается малой селективностью. Этого недостатка лишен метод, основанный на измерении выбиваемых нейтронов при бомбардировке образцов α -частицами по реакциям $B^{10}(\alpha, n)N^{13}$, $B^{11}(\alpha, n)N^{14}$ [224]. Выход ядерной реакции для бора составляет 24 нейтрона на 10^6 α -частиц, что значительно превышает выход нейтронов для других элементов (для алюминия — 0,74, кремния — 0,16, углерода — 0,11, кислорода — 0,07, фтора — 12 нейтронов), за исключением бериллия (80 нейтронов на 10^6 α -частиц). Поэтому при определении бора в богатых рудах и концентратах, где содержание бора намного превышает содержание бериллия, можно считать, что число выбиваемых нейтронов пропорционально концентрации бора в образце. Количество выбиваемых нейтронов измеряют при помощи установки, представленной на рис. 28. В качестве источника α -излучения вы-

годно использовать изотоп Po^{210} активностью 250 мкюри, так как при его распаде наблюдается лишь слабое γ -излучение. При определении бора пользуются градуировочным графиком, построенным по эталонам, состав которых аналогичен составу анализируемых образцов. Точность метода при измерении в течение 15 мин. составляет 1,5—2%. Метод применяется при разведке полезных ископаемых и анализе сплавов [224].

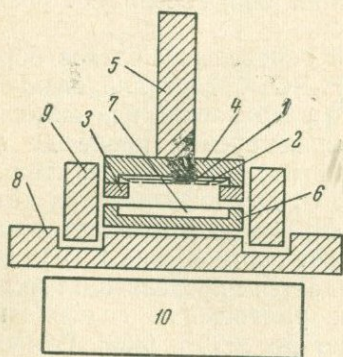


Рис. 28. Устройство для количественного анализа продуктов обогащения руд бомбардировкой α -частицами

1 — платиновая фольга; 2 — слой полония; 3 — прижимное кольцо; 4 — эбонитовый держатель; 5 — ручка; 6 — кассета; 7 — контролируемый продукт; 8 — столик; 9 — центрирующее кольцо; 10 — счетчик нейтронов

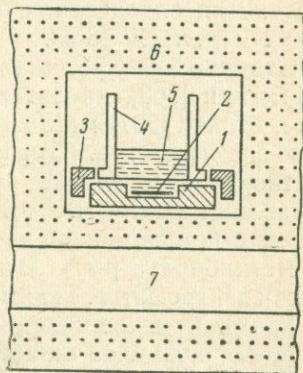


Рис. 29. Устройство для определения элементов в растворах по ядерной реакции (α, n):

1 — держатель; 2 — слой Po^{210} ; 3 — центрирующее кольцо; 4 — чювета с тонким слоем; 5 — анализируемый раствор; 6 — замедлитель; 7 — счетчик нейтронов

Ядерная реакция (α, n) может использоваться также при определении бора в растворах [221]. Поскольку α -излучение имеет малую проникающую способность, то для анализа отбирают небольшой объем раствора (~ 1 мл) и помещают его в чювету с тонким дном ($1,8 \text{ мг/см}^2$). Лучшие результаты получают, когда α -источник помещают непосредственно над поверхностью жидкости. Принципиальная схема установки показана на рис. 29. Определению бора по реакции (α, n) мешают бериллий, фтор, литий, т. е. элементы, имеющие большое сечение реакции (α, n). В этом случае более эффективно проводить измерение по γ -квантам [223], излучаемым возбужденными ядрами N^{13} , N^{14} и C^{13} в результате реакции $\text{B}^{10}(\alpha, n)\text{N}^{13}$, $\text{B}^{11}(\alpha, n)\text{N}^{14}$ и $\text{B}^{10}(\alpha, p)\text{C}^{13}$. В γ -спектре, который возникает при взаимодействии α -частиц с ядрами бора; имеются γ -кванты с энергией 2,3 Мэв (N^{13} , N^{14}) и 3,8 Мэв (C^{13}), в то время как энергия γ -квантов, возникающих при взаимодействии α -частиц с ядрами бериллия, составляет 4,45 Мэв, фтора — 1,24 Мэв [222]. Ре-

гистрируя характерные для каждого элемента γ -кванты (для бора 2,3 Мэв) при помощи специальной установки [222], можно осуществить раздельное определение BeO , B_2O_3 и CaF_2 в смеси берилла с флюоритом и ашаритом.

Одно из преимуществ этого способа состоит в возможности анализировать навески образцов порядка десятых долей грамма; основное же преимущество метода — высокая селективность. Для определения бора в кремнии [865] используют реакцию $\text{B}^{11}(\rho, n)\text{C}^{11}$ [865].

Отдельно следует остановиться на определении следов бора в кремнии [863], кислотах (HNO_3 , H_3PO_4), дистиллированной воде, сталях [897] методом изотопного разбавления при помощи масс-спектрометра. Для этого к анализируемой пробе до ее растворения (в случае кремния) или после (в случае стали) добавляют изотоп B^{10} , отделяют бор от других элементов диализом с ионообменной мембраной [863] или дистилляцией в виде метилбората [897], затем определяют соотношение $\text{B}^{10}/\text{B}^{11}$ на масс-спектрометре. Таким способом удается определить 0,1 мкг В в кремнии с ошибкой $\pm 1\%$; при уменьшении содержания бора до 0,001 мкг ошибка возрастает до $\pm 30\%$ [863]. Относительная ошибка определения 0,0005—150 мкг В в реактивах, кислотах, сталях составляет ± 10 —20% [897].

1—2 г стали растворяют при нагревании в 10 мл 85%-ной H_3PO_4 , добавляют 1 мл раствора, содержащего 13 мкг В, обогащенного до 92% по B^{10} , 50 мл метанола, затем отгоняют борнометиловый эфир при 75°С. Собирают дистиллят в приемник с 25 мл воды, 5 мл 0,01 N Na_2CO_3 в 1%-ном растворе глицерина и выпаривают вначале досуха на водяной бане при 80, а затем при 150°С. Сухой остаток растворяют в нескольких каплях воды и наносят на танталовую нить для определения методом термоионной эмиссии отношения количества ионов $\text{Na}_2\text{B}^{10}\text{O}_2^+$ и $\text{Na}_2\text{B}^{11}\text{O}_2^+$ с массами 88 и 89.

Методы изотопного анализа бора изложены в ряде работ [117, 266, 303, 881].

Поляриметрический метод

Метод заключается в измерении увеличения угла вращения плоскости поляризации света, проходящего через растворы многоатомных спиртов или оксикарбоновых кислот, при добавлении борной кислоты.

В одном из вариантов поляриметрического определения используют реакцию борной кислоты с винной кислотой [692, 964, 1021], которая позволяет определять до 1,2 мг/мл В [692]. Поскольку оптические свойства комплекса зависят от кислотности среды [467], определение следует проводить в строго определенном интервале рН 4,10—4,15 [692], что соответствует максимуму на кривой, представленной на рис. 30. В этих условиях увеличение угла вращения плоскости поляризации света пропорционально концентрации борной кислоты.

Для определения 0—30 мг В рекомендуется следующая методика [692].

К 10 мл 10%-ного раствора винной кислоты прибавляют аликвотную порцию анализируемого раствора (общее содержание бора не превышает 30 мг), вводят 1 мл 10 N NaOH и разбавляют водой до 25 мл. Раствор помещают в кювету емкостью 20 мл, измеряют угол вращения плоскости поляризованного света на поляриметре при 12—14° С. Содержание бора рассчитывают по формуле [692].

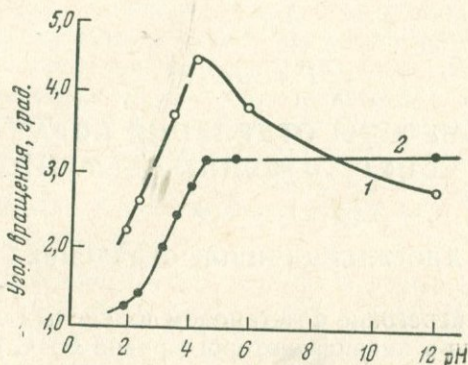


Рис. 30. Зависимость угла вращения плоскости поляризации света от кислотности среды

Содержание борной кислоты 15 мг, винной кислоты 1 г в 25 мл.
1 — раствор борной кислоты + винная кислота; 2 — раствор винной кислоты

Средняя ошибка составляет $\pm 0,13$ мг, чувствительность — 0,1 мг на $0,01^\circ$.

Молибден, вольфрам, алюминий, бериллий, ванадий, хром, цинк, кальций мешают определению, но метод дает хорошие результаты в присутствии кремния, что позволяет использовать его при определении бора в стекле [692].

Кроме винной кислоты для поляриметрического определения бора применяют маннит [472, 693]. Чувствительность этого способа в два раза выше и составляет 0,1 мг на $0,01^\circ$ при измерении в 10-сантиметровой кювете [693], но правильность результатов определения зависит от порядка сливания реактивов и времени выдерживания растворов после прибавления маннита. Лучшие результаты получают, когда к анализируемому раствору вначале добавляют маннит, а лишь через 3 часа вводят едкий натр.

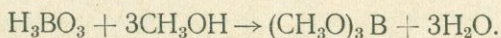
Метод не отличается селективностью: помимо бора, этим способом могут быть определены и другие элементы: германий, таллий, молибден, вольфрам, уран. Кремний, алюминий, хром, цинк также мешают, но определение возможно в присутствии F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} .

Глава V

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ БОРА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ДИСТИЛЛЯЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Бораты при перегонке с метанолом из кислых сред образуют эфир, температура кипения которого равна 65° С [557, 962]:



Отгоняемый эфир поглощают и омыляют раствором щелочи, а затем после удаления спирта определяют содержание бора одним из известных методов.

Дистилляцию борнометилового эфира чаще проводят в присутствии концентрированных серной [962] или фосфорной [1080] кислот, так как соляная [433] и азотная [557] кислоты также отгоняются с метанолом и повышают кислотность дистиллята, что мешает многим методам определения бора. При замене серной кислоты лимонной [770] и другими кислотами получаются заниженные результаты.

Если бор определяют титриметрически и с куркумином, то дистилляцию можно проводить и из солянокислой среды [404, 1015, 1103].

Борнометиловый эфир легко гидролизуеться в присутствии даже небольших количеств воды, поэтому образец лучше разлагать непосредственно в дистилляционной колбе и уже к сухому остатку добавлять метанол. В последнее время для растворения металлов (лития, магния, алюминия, кальция, стронция и др.) перед экстракционным извлечением бора применяют смеси серной либо фосфорной кислот с метанолом [909]. Если для анализа используют водный раствор образца, то необходимо предварительно отогнать воду из щелочного раствора или добавить безводный хлористый кальций [761].

Помимо хлористого кальция в качестве обезвоживающих веществ используют концентрированные серную и фосфорную кислоты. Метанол обезвоживают кипячением с окисью кальция, а затем перегоняют. Первые 200 мл спирта отбрасывают.

Приборы для отгонки борнометилового эфира разнообразны, однако принципиально большого различия в их конструкции нет. Основными частями приборов являются: дистилляционная колба, в которую помещают анализируемый образец, холодильник для конденсации паров метилбората, колба-приемник для дистиллята. Дистилляционную колбу погружают в водяную, масляную или парафиновую баню, вместо парафина применяют насыщенный раствор хлористого кальция. Вся аппаратура изготовляется из кварца. Удобнее применять приборы, обеспечивающие непрерывную циркуляцию паров метанола через жидкость [14, 366, 503, 770, 991], вместо приборов, в которых спирт добавляется периодически [557, 962]. Прибор первого типа представлен на рис. 31.

Колбу 1, снабженную U-образной трубкой с ртутью, служащей гидравлическим затвором, и капилляром, обеспечивающим равномерное кипение жидкости, заполняют метанолом и нагревают его до кипения. При этом происходит перегонка спирта из колбы 1 в колбу 2, куда предварительно помещают анализируемый образец. Когда в колбе 2 собирается около 25—30 мл спирта, водяную баню под колбой 2 начинают подогревать; температуру поддерживают такую, чтобы уровень жидкости в колбе 2 не изменялся. Если в колбу 2 поступает слишком много спирта, то уменьшают нагревание колбы 1 или прекращают доступ паров спирта при помощи винтового зажима А. Во избежание переброса жидкости из колбы 1 в колбу 2, а также из колбы 2 в приемник некоторые авторы [6] рекомендуют вместо ртутного затвора применять в колбе 1 специальное приспособление, которое состоит из длинной кварцевой трубки, снабженной наверху делительной воронкой с краном и помещенной нижним концом в жидкость. При открытии крана наполовину давление внутри колбы 2 регулируется атмосферным давлением. В случае недостаточного нагревания колбы 2 вместо всасывания из колбы 1 происходит понижение столба спирта в трубке, при сильном нагревании — повышение этого столба. Отгоняемый борнометиловый эфир собирают в приемник 4 порциями по 100 мл. Число собираемых дистиллятов находится в прямой зависимости от содержания бора: чем больше бора, тем больше требуется собрать дистиллятов.

Конец дистилляции устанавливают в отдельных случаях, например, при определении бора в силикатах, путем предварительного титрования [6, 433] спиртовых растворов едким натром сначала в присутствии паранитрофенола (нейтрализация свободной минеральной кислоты), а затем по фенолфталеину до появления окраски индикатора.

Хотя точка титрования нерезко выражена, приблизительное содержание борной кислоты можно рассчитывать по количеству щелочи, израсходованной при титровании по фенолфталеину, считая [9], что дистилляцию можно прекратить, если на титрование 100 мл дистиллята идет менее 0,2 мл 0,1 N NaOH. При дистилляции микроколичеств бора указанный способ установления конца титрования неприменим.

После установления конца дистилляции закрывают винтовой зажим А, прекращают нагревание колбы 1, повышают температуру бани под колбой 2 до 100°С и продолжают перегонку до прекращения кипения жидкости в колбе 2 [6]. Подобный ход анализа силикатов по методу Чэпика изложен в книге Гиллебранда [56].

Прибор, предусматривающий добавление метанола в процессе перегонки отдельными порциями, изображен на рис. 32. В качестве примера рассматривается выделение бора из пород [114].

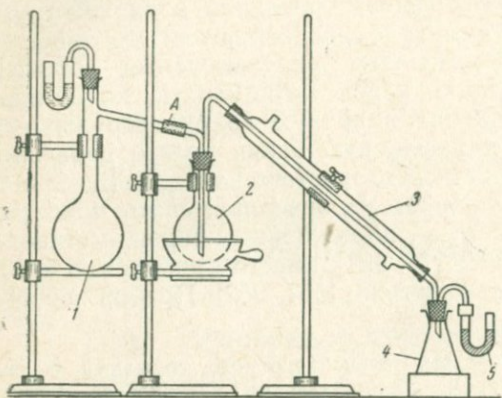


Рис. 31. Прибор для отгонки борнометилевого эфира:

1 — колба для метилового спирта; 2 — колба для разложения минерала; 3 — стеклянный холодильник; 4 — приемная колба; 5 — предохранительный клапан; А — винтовой зажим

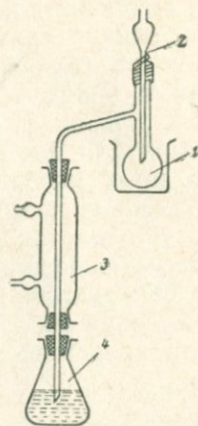


Рис. 32. Прибор для отгонки борнометилевого эфира [114]:

1 — дистилляционная колба; 2 — капельная воронка; 3 — холодильник; 4 — приемник

Анализируемый раствор, содержащий $\leq 0,2$ г B_2O_3 , нейтрализуют по лакмусу, подкисляют несколькими каплями 10%-ной уксусной кислоты, а затем переносят в дистилляционную колбу, которую помещают в парафиновую баню. Колбу соединяют с холодильником и при $130-140^\circ C$ отгоняют по возможности всю жидкость в приемник, содержащий едкую щелочь или карбонат аммония. Затем через капельную воронку приливают 10 мл CH_3COOH и отгоняют бор при $80-90^\circ C$. Эту операцию повторяют три раза. Добавляют 2-3 мл 10%-ной CH_3COOH и еще 2-3 раза проводят дистилляцию. Бор в дистилляте определяют весовым или объемным методами.

Иногда используют дистилляционные приборы с восходящим и нисходящим холодильниками [929]. Восходящий, т. е. обратный холодильник, находится непосредственно над колбой, в которой происходит разложение образцов, что способствует ускорению процесса растворения. Схема прибора дана на рис. 33.

Описана вакуумная дистилляционная аппаратура, преимущество которой состоит в проведении дистилляции в герметической системе, устраняющей опасность загрязнения дистиллята извне, а также позволяющей вместо метанола использовать этанол, в среде которого затем производят непосредственное флуориметрическое определение бора [884].

Борноэтиловый эфир кипит при 120°C ; поэтому в обычном дистилляционном приборе количественное выделение бора затруднено. Этот способ в сочетании с гидротермическим методом разложения [765] применен с успехом для выделения следов

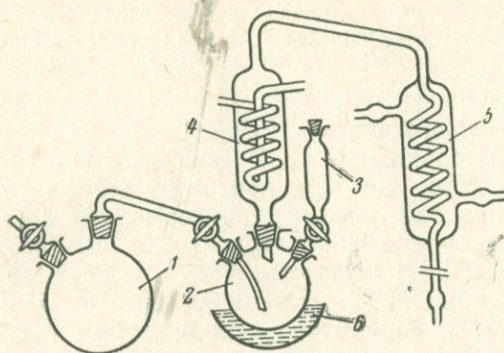


Рис. 33. Прибор для отгонки борнометилового эфира [929]:

1 — колба для метилового спирта; 2 — дистилляционная колба; 3 — воронка; 4 — восходящий спиральный холодильник; 5 — нисходящий спиральный холодильник; 6 — парафиновая баня

бора из высокочистого кремния; при этом $0,08\text{--}0,44\text{ мкг В}$ извлекаются на $82\text{--}91\%$. В случае обработки кремния слабым щелочным раствором в специальном стальном автоклаве при высокой температуре и давлении образуется не силикат натрия, способный увлекать микропримеси, а кристаллический кварц. Этим достигается количественный переход следов бора в раствор.

Необходимость длительного отгона метилбората, особенно при извлечении микроколичеств бора — недостаток дистилляционного метода.

Этого недостатка лишена методика [495], основанная на дистилляции бора из безводных бромметанольных растворов. Результаты опытов анализа бериллия показывают, что 100% -ное извлечение 100 мкг В происходит при отгонке 50% метанольного раствора, т. е. в первых 50 мл дистиллята.

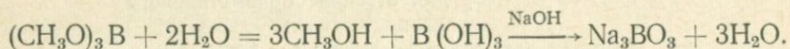
1 г металлического бериллия помещают в дистилляционную колбу, добавляют 100 мл метанола, а затем 2 мл брома. Перед добавлением брома раствор охлаждают. Колбу погружают на $2\text{--}3\text{ см}$ в горячую воду, нагретую до $85\text{--}95^{\circ}\text{C}$, и отгоняют $\sim 55\text{ мл}$ дистиллята в приемник, содержащий суспензию окиси кальция. Если образец содержит менее 10 мкг В , в приемник наливают 15 мл $0,37\%$ -ной суспензии окиси кальция. В случае больших количеств бора дистиллят предварительно следует разбавить. После упаривания дистиллята бор определяют фотометрически с диаминхризазином (см. стр. 81).

Этот способ с некоторым изменением рекомендуется для определения бора в металлическом уране, тории и цирконии.

К 5 г металлического урана, предварительно быстро промытого 8 M HNO₃, водой и этанолом для снятия пленки окислов, добавляют 2 мл брома в 25 мл метанола. По окончании растворения образца прибавляют 75 мл метанола и 0,5 г металлического бериллия для связывания избытка брома и предотвращения его дистилляции. Далее методика аналогична описанной выше.

Метод применяют также при анализе циркониевых сплавов [526], металлического висмута [876].

Отгоняемый борнометиловый эфир следует собирать в закрытый сосуд, так как при контакте дистиллята с воздухом даже при комнатной температуре возможны потери бора [9]. При объемном определении эфир чаще омыляют раствором NaOH [6, 56, 988]. При фотометрическом определении используют наряду с NaOH [440, 478, 660] водную суспензию окиси кальция [323, 874]. Борнометиловый эфир при взаимодействии с водой полностью гидролизуетеся и в присутствии избытка NaOH превращается в устойчивый борат натрия [660]:



Гидролиз эфира происходит и при пропускании метанольного дистиллята, который отгоняют в присутствии серной кислоты, через колонку с анионитом Дауэкс-2 [1130]. При этом бор сорбируется на анионите, а метанол проходит в фильтрат. Преимущество этого способа состоит в том, что устраняется длительная операция удаления метанола из раствора упариванием.

С этой же целью предложен другой вариант дистилляционного метода, основанный на сожжении выделяющегося борнометилового эфира в специальном аппарате [1191].

Анализируемую пробу (каолин, стекло и др.) помещают в дистилляционную колбу, соединенную с аппаратом для сожжения эфира и с приемником, содержащим раствор NaOH для поглощения B₂O₃. Образец нагревают с конц. H₂SO₄ до появления паров SO₂. После охлаждения в колбу из капельной воронки небольшими порциями вводят 50 мл метанола и нагревают до 70° С на водяной бане. Образующийся борнометиловый эфир и пары метанола током азота переносятся к горелке и сгорают с образованием CO₂, H₂O и B₂O₃. Эти продукты улавливаются в приемнике. Дистилляцию продолжают еще несколько минут после того, как пламя горелки перестанет окрашиваться в зеленый цвет. Раствор, содержащийся в приемнике, кипятят в течение 10—15 мин. для удаления CO₂; затем в нем определяют содержание бора объемным методом.

В настоящее время для выделения микроколичеств бора чаще применяют первый вариант дистилляционного метода; поэтому ниже указаны меры предосторожности, которые необходимо соблюдать при упаривании метанольных дистиллятов. Дистиллят должен содержать избыток щелочи, так как иначе образуется неустойчивый метаборат натрия, и при упаривании возможны потери бора [6]. Кроме того, испарение метанольных

дистиллятов следует проводить при температуре не более 55°C ; при повышении температуры до $80\text{--}99^{\circ}\text{C}$ улетучивается до $82\text{--}97\%$ В [385]. Значительно лучше упаривать щелочные растворы в присутствии глицерина [1073—1075]; менее пригоден для этой цели маннит [1076]. Например, при добавлении $0,07\text{--}0,14$ г глицерина к 75 мл метанольного дистиллята, содержащего $0,02$ г NaOH . 33% воды, $5\text{--}15$ мг В, в высушенном остатке найдено $93\text{--}95\%$ от первоначального количества бора, а в отсутствие глицерина — $78\text{--}84\%$ [1076]. Щелочной раствор глицерина обычно приготавливают заранее, а затем вводят в приемник для дистиллята. Например, при определении $0,01\text{--}0,2$ мг В эфир поглощается раствором, содержащим 12 мл воды и 1 мл смеси, $0,4\%$ -ной по NaOH и 1% -ной по глицерину [1075]. Дистиллят упаривают вначале досуха на водяной бане при $85\text{--}90^{\circ}\text{C}$, а затем выдерживают при $150\text{--}250^{\circ}\text{C}$ до полного удаления следов глицерина. В этой операции большое значение имеет содержание воды в дистилляте [1076]. Если в 250 мл метанола всего $0,5\%$ воды, то потери бора при упаривании составляют 30% . При добавлении воды в количестве, равном половине объема метанола, теряется всего $2\text{--}4\%$ В. В некоторых работах для связывания бора в нелетучие соединения применяют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [931], $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [962], $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [407, 776].

При дистилляции многие вещества также отгоняются вместе с борнометиловым эфиром; поэтому их следует предварительно удалить из анализируемого раствора или перевести в нелетучее соединение. Углекислоту удаляют кипячением слабоподкисленного раствора с обратным холодильником [6]. Фториды связывают в комплекс с алюминием, для чего в дистилляционную колбу добавляют AlCl_3 [327, 869, 1015, 1103]. Мышьяковистую кислоту окисляют перекисью водорода до мышьяковой. Для связывания свободного брома добавляют металлический бериллий [495]. Устранение влияния органических веществ см. [900, 1037]. Если в дистилляте содержатся следы NO_2^- , то перед упариванием дистиллята рекомендуют добавить $0,01\text{--}0,02$ г глюкозы [1103]. Аммонийные соли можно удалить отгонкой из щелочного раствора. Алюминий и железо предварительно отделяют путем гидролитического осаждения [114] карбонатом бария в присутствии избытка BaCl_2 .

Силикаты и SiO_2 осложняют отделение бора. Предварительное осаждение кремния в щелочном растворе в присутствии метанола приводит к потерям бора вследствие окклюзии его осадком Na_2SiO_3 [764]. Ошибки в анализе можно избежать, если для разложения кремния применять гидротермический метод [765], принцип которого изложен на стр. 138. Щелочные растворы, извлеченные из гидротермического автоклава, после отстаивания и отделения от основной массы SiO_2 подкисляют соляной кислотой,

затем отгоняют микроколичества бора в виде борнометилового эфира. Этот способ в сочетании с флуориметрическим определением позволяет обнаружить менее $10^{-6}\%$ В в кремнии [884].

Несмотря на продолжительность выполнения, дистилляционный метод дает достаточно точные и воспроизводимые результаты. Поэтому он широко применяется при определении бора в почвах [14, 110, 268, 269, 290], водах [101, 278], минералах и горных породах [6, 432, 691, 706, 1088, 1174], стекле [630], металлах: алюминии [73], железе [404], никеле [763], магнии, кальции, стронции [82], германии [764], а также в гидриде циркония [1166], двуокиси германия [764], кремнии [764, 765, 884, 912] и его соединениях [1010], титановых [440] и циркониевых [526] сплавах, сталях [39, 384, 646, 655, 682, 726, 1185, 1200], угле [723], металлическом уране [478, 874, 1100], диуранатах щелочных и щелочноземельных элементов [415, 1141, 1142], уранилнитрате [515, 868, 1140], металлическом тории [478, 874], двуокиси тория [874] и нитрате тория [478], графите [825, 827, 831, 1110], бериллии и его соединениях [323], фториде аммония [869], газообразном CO_2 [1137], минеральных удобрениях [972], биологических материалах [879].

ОТДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ПИРОЛИЗА

Один из способов извлечения бора из тугоплавких материалов состоит в обработке навески образца при высокой температуре водяным паром [1201]. При этом борная кислота отгоняется с паром. Ее содержание в дистилате может быть определено затем одним из известных методов. Скорость извлечения бора

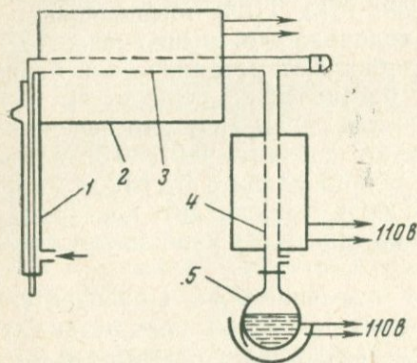


Рис. 34. Схема аппаратуры для пиролиза:

1 — холодильник; 2, 6 — печи; 3 — платиновая реакционная трубка; 4 — стеклянная трубка; 5 — колба для получения пара (емкостью 1 л)

повышается в присутствии катализаторов. С этой целью были изучены SiO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 , MgO , MnO_2 , Na_2WO_4 , однако более эффективной оказалась U_3O_8 , особенно в присутствии небольших добавок $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Изучение зависимости степени извлечения бора от температуры [1201] показало, что он количественно извлекается при температуре выше 1300°C . Схема прибора приведена на рис. 34; подробное описание прибора см. [1201].

0,25—0,5 г боросиликатного стекла, 3,0 г порошкообразной U_3O_8 и 0,1 г $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ тщательно растирают в агатовой ступке, переносят в платиновую лодочку, которую помешают в платиновую трубку 3, находящуюся в печи 2. Когда в реакционной трубке температура станет равной 1300—1350° С, через нее пропускают пар со скоростью $5,5 \pm 0,2$ мл/мин, который поступает через трубку 4 из колбы 5. Дистиллят, образующийся при конденсации пара в холодильнике 1, собирают порциями по 100 мл (всего пять порций), определяют содержание бора потенциметрически.

Продолжительность выделения бора пиролизом при 1300° С в отдельных случаях, например, при анализе циркония и его сплавов с ураном, карбида бора и других материалов, достигает 30 мин. [1192].

Платиновая реакционная трубка может быть заменена никелевой [1192], но ввиду малой устойчивости последней к высоким температурам пиролиз в этом случае следует проводить при 1100° С. При этом время анализа возрастает до полутора часов.

В условиях опыта кроме бора дистиллируются иодиды, бромиды, хлориды, фториды. Количественному извлечению бора мешают большие количества свинца, цинка, фосфора.

Этот способ применен для выделения микроколичеств бора из реакторных материалов [1193].

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Экстракционные методы извлечения бора основаны на способности борной кислоты и соединений ее комплексных галогеноскислот с высокомолекулярными основаниями или с основными красителями растворяться в органических растворителях.

Экстрагирование борной кислоты

Борная кислота хорошо экстрагируется из водноспиртовых растворов диэтиловым эфиром [387, 550, 965, 969]. Величина коэффициента распределения зависит от температуры, концентрации спирта и кислоты, а также от природы кислоты [550]. Так, например, при извлечении борной кислоты из 0,4 М солянокислого раствора коэффициент распределения ($\alpha = 0,668—0,0469 T$) выше, чем при извлечении из 0,4 М сернокислой среды ($\alpha = 0,417—0,00232 T$) [550]. Повышение температуры ведет к уменьшению коэффициента распределения ($\alpha_{13}^* = 0,616$; $\alpha_{28}^* = 0,608$) [969]. При экстрагировании борной кислоты из водноэтанольных растворов (4 М по HCl и 2 М по $AlCl_3$) равным объемом диэтилового эфира и температуре 13—28° С коэффициент распределения составляет $0,59 \pm 0,2$ [969].

Этот способ успешно применен для выделения бора из стекол [550] и фторидных солей [969].

Изучалось экстрагирование борной кислоты из водного раствора смесью метанола и изопропилового эфира (1:2) [911].

Коэффициент распределения в этой системе при 25°С равен 0,178. Полное извлечение борной кислоты в циркуляционном приборе при рН 2—3 происходит в течение 4 час. Преимущество метода состоит в возможности отделения микрограммовых количеств бора от граммовых количеств SiO₂. В процессе экстракции через анализируемый раствор, который перемешивают магнитной мешалкой, непрерывно пропускают поток мелких капель смеси растворителей. При этом SiO₂ собирается в крупные хлопья и удерживается в виде тонкой суспензии, что не мешает количественному извлечению бора.

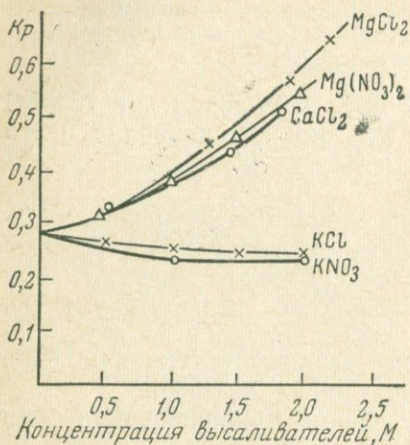


Рис. 35. Влияние концентрации высаливателей на коэффициент распределения борной кислоты при экстракции изоамиловым спиртом

рат Сокслета и проводят экстракцию в течение 2 час. [743].

В качестве экстрагирующих агентов для извлечения борной кислоты из водных растворов используют также амиловый и изоамиловый спирты [206]. Эффективность высаливателя при экстракции борной кислоты из водного раствора изоамиловым спиртом зависит как от природы катиона высаливателя,

Таблица 17

Влияние высаливателей на степень извлечения борной кислоты изоамиловым спиртом

Высаливатель	Концентрация, М	Коэффициент распределения		
		при 25°С	при 50°С	при 75°С
MgCl ₂	1,98	0,638	0,586	0,551
LiCl	2,17	0,445	0,414	0,395
NaCl	2,64	0,315	0,332	0,340
KCl	3,11	0,258	0,269	0,278
CsCl	1,11	0,256	0,269	0,266
Без высаливателя	—	0,282	0,279	0,275

Коэффициенты распределения борной кислоты между водным раствором и изоамиловым спиртом в зависимости от концентрации HCl

Концентрация в водной фазе, вес. %		Коэффициент распределения при 25°C
H ₃ BO ₃	HCl	
0,09	—	0,27
0,38—5,19	—	0,28
0,23—4,41	3,21	0,34
0,45—3,67	6,65	0,39
0,51	12,21	0,43
0,44	22,11	0,50

так и от его заряда [48, 322]. При увеличении концентрации солей двухвалентных металлов (MgCl₂, Mg(NO₃)₂, CaCl₂) в водной фазе наблюдается повышение коэффициента распределения борной кислоты, а при увеличении концентрации солей одновалентных металлов (KCl, KNO₃) — уменьшение (рис. 35).

Кроме того, влияние высаливателя обнаруживают и при исследовании зависимости коэффициента распределения борной кислоты от температуры. Согласно данным табл. 17, повышение температуры в присутствии хлоридов магния и лития сопровождается понижением коэффициента распределения борной кислоты, а в присутствии хлоридов натрия, калия и цезия — возрастанием коэффициента распределения.

Извлечение борной кислоты изоамиловым спиртом зависит также от концентрации минеральной кислоты в водной фазе [47]. Из результатов, приведенных в табл. 18, видно, что по мере возрастания концентрации HCl коэффициент распределения борной кислоты увеличивается.

Помимо жидкофазной экстракции борной кислоты применяют экстракцию из твердой фазы. Известно, что борная кислота хорошо растворяется в этаноле. Например, более 0,9 мг В на 72—88% извлекаются этанолом из металлического натрия [984]. Метод значительно проще, быстрее, чем дистилляция метилбората из концентрированных растворов хлорида натрия.

К 2 г металлического натрия добавляют 50 мл воды и после охлаждения нейтрализуют 4,5 N HCl по метиловому красному. Раствор упаривают досуха, добавляют несколько капель 10%-ной соляной кислоты, а остаток обрабатывают 15 мл 95%-ного этанола. Эту операцию повторяют еще два раза, причем предварительно к порции этанола добавляют 1 каплю 10%-ной HCl. В объединенных экстрактах определяют содержание бора с куркумином. Метод позволяет определять $\geq 5 \cdot 10^{-5}\%$ В с ошибкой $\pm 20\%$.

Экстрагирование борной кислоты в виде солей с высокомолекулярными основаниями и основными красителями

Способность тетрафтороборат-иона образовывать с органическими катионами растворимые в органических растворителях комплексные соли положена в основу отделения следов бора от других элементов. Отделение включает две стадии: превра-

щение борной кислоты в тетрафтороборат-ион и экстракцию последнего в виде комплекса с органическим катионом. Образование тетрафтороборат-иона при взаимодействии борной и фтористоводородной кислот протекает не мгновенно и зависит от температуры, кислотности среды. При pH 3 реакция идет медленно [448]. Несмотря на то, что нагревание смеси до кипения [228, 625] или выдерживание смеси в течение 18 час. при комнатной температуре [448] ускоряет процесс образования тетрафтороборат-иона, при этом, однако, не происходит полного связывания бора [13]. Повышение кислотности среды до $\text{pH} \leq 0,5$ способствует установлению равновесия реакции за 30 мин. даже на холоду [13]. Условия образования и экстрагирования комплексов тетрафторобората с различными органическими катионами рассматриваются ниже.

Экстрагирование тетрафторобората тетрафениларсония

Ион тетрафениларсония $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ образует в водном растворе при pH около 3 с анионом BF_4^- соединение состава $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BF}_4$, которое хорошо растворяется в хлороформе [448].

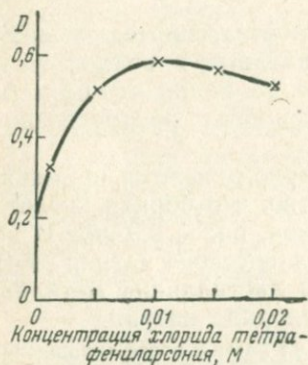


Рис. 36. Влияние концентрации хлорида тетрафениларсония на извлечение фторобората

На рис. 36 показано влияние концентрации хлорида тетрафениларсония на степень извлечения тройного комплекса; максимум на кривой соответствует 0,01 М концентрации хлорида тетрафениларсония в растворе. Тетрафтороборат тетрафениларсония экстрагируется хлороформом не более чем на 90%; продолжительность экстрагирования составляет 30 мин. Проведение ряда последовательных экстракций, так же как и увеличение времени экстрагирования, не повышает степени извлечения комплекса [448].

5 мл анализируемого раствора, содержащего от 0,05 до 1 мкг В, с $\text{pH} < 3,2$ и общей концентрацией фтора в растворе, равной 0,8 М, помещают в полиэтиленовую или платиновую посуду и выдерживают 18 час., после чего добавляют 5 мл 0,02 М раствора хлорида тетрафениларсония в хлороформе и встряхивают смесь в течение 30 мин. Удаляют воду полиэтиленовой пипеткой, промывают экстракт последовательно тремя порциями воды, по 5 мл каждая, и переносят экстракт в платиновый тигель. Добавляют 15 капель 0,1 N раствора NaOH, осторожно выпаривают экстракт под инфракрасной лампой. Остаток растворяют в 1 мл трихлоруксусной кислоты, а через 10 мин. добавляют 1 мл 95%-ного этанола, 1 мл 0,25%-ного раствора куркумина и определяют содержание бора фотометрическим методом.

Способ применен для выделения малых количеств бора из кремния [492], окиси бериллия [804], а также для концентрирования бора, определяемого спектральным методом, при анализе урана и его соединений [625].

0,5—1 г металлического урана или тетрафторида растворяют при нагревании на песчаной бане в 5—10 мл смеси (1:1) концентрированной фосфорной и 2 *N* фтористоводородной кислот. Затем добавляют еще 10—15 мл 2 *N* HF и вводят несколько капель HNO₃ для окисления U (IV) в U (VI). К раствору после охлаждения добавляют 5 мл 2 *N* HF, разбавляют водой до 40 мл, прибавляют 10 мл 0,1 *N* раствора хлорида тетрафениларсония в хлороформе и экстрагируют в течение 30 мин. Экстракт переносят в платиновую чашку, добавляют 15 капель NaOH, упаривают досуха. Остаток смешивают с 0,1 г графитового порошка, содержащего иридий (внутренний стандарт) в соотношении 1:10 000, и определяют бор спектральным методом.

Экстрагирование тетрафтороборатов родамина ЗБ и бутилродамина

Преимущество экстрагирования бора в виде соединений с катионами органических красителей, в частности с родаминами, состоит в том, что образующиеся окрашенные экстракты можно тотчас фотометрировать [141]. Лучшие результаты получены при экстракции толуолом соединения тетрафтороборат-иона с родамином ЗБ и бутилродамином из водного раствора с рН 4. Однако экстрагирование не избирательно: многие катионы и анионы мешают (фторидные соединения тантала и олова, молибден, вольфрам и др.).

Экстрагирование тетрафторобората метилового фиолетового и тетрафторобората кристаллического фиолетового

Тetraфтороборат-ион способен экстрагироваться бензолом в виде окрашенного соединения с метиловым фиолетовым при рН 3,4 [228, 834]. Недостаток метода—сравнительно малая прочность этого соединения ($K_{\text{неуст}} \sim 0,8 \cdot 10^{-3}$), что обуславливает низкое значение коэффициента распределения тетрафторобората метилового фиолетового между бензолом и водой ($K_{\text{распр}} \approx 0,14$).

Степень извлечения бора можно повысить до 80%, если проводить трехкратную экстракцию из растворов, содержащих избыток красителя, при соотношении фаз 25 мл бензола:3 мл водного раствора.

Помимо метилового фиолетового применяют также кристаллический фиолетовый. Для повышения чувствительности определения рекомендуют проводить экстрагирование при помощи 15 мл бензола из водных растворов объемом 3 мл с рН 1,6—1,7. Вместо фтористоводородной кислоты можно вводить в раствор

нейтральную соль из расчета 2 г фтористого натрия на 0,15 г образца, а кислотность среды регулировать серной кислотой. Экстракт предварительно термостатируют при 20° С, иначе колебания температуры на 1° С искажают результаты примерно на 1%. Экстрагирование тетрафторобората кристаллического фиолетового используют при определении бора в минеральном сырье (соленосные породы, гипсы, железные и марганцевые руды и др.), а также при анализе воды.

К водному раствору образца (50 мл) добавляют 20 мл 4 N H₂SO₄, 2,0 г фтористого натрия, нагревают раствор до кипения и кипятят 10—15 мин. После охлаждения раствор разбавляют водой точно до 250 мл, отбирают аликвотную порцию 25 мл при содержании бора не более 0,05%. Этот раствор помещают в делительную воронку, в которой налито 25 мл бензола, прибавляют 0,5 мл 1%-ного раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют 30 сек. После расслоения жидкостей сливают экстракт и оставляют его на 40—60 мин. Затем раствор помещают в 5-миллилитровую кювету, измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 6, применяя в качестве раствора сравнения бензол. Одновременно через весь анализ проводят холостой опыт, результат которого учитывают при расчете содержания бора.

Экстрагирование тетрафторобората бриллиантового зеленого

Образование тетрафторобората бриллиантового зеленого, способного экстрагироваться бензолом, происходит в пределах рН 3—5 [13]. При более низких значениях рН бриллиантовый зеленый находится частично в виде желтого двухзарядного катиона, образующего с RF₄⁻ неэкстрагирующееся соединение. Тетрафтороборат бриллиантового зеленого в водных растворах при рН > 1 очень непрочен, поэтому экстрагирование должно быть проведено в течение 2 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности встряхивания приводит к уменьшению концентрации бора в органической фазе, что связано с гидролизом тетрафторобората бриллиантового зеленого. При повышении температуры водного раствора концентрация бора в органической фазе понижается [107].

Несмотря на то что полное извлечение тетрафторобората бриллиантового зеленого в органическую фазу достигается только при трехкратном экстрагировании, однократная экстракция при соблюдении всех условий постоянными позволяет получать точные и хорошо воспроизводимые результаты. В бензольную фазу кроме бора извлекаются также бихроматы, перхлораты, сульфаты, оксалаты, гексафторотанталаты и в незначительной степени — хлориды, ацетаты, тартраты, комплексон III. Молибдаты и вольфраматы флотируются. Если в исследуемом растворе присутствуют алюминий, железо, титан, цирконий, бериллий, т. е. элементы, которые образуют более прочные

комплексы с фтором, чем бор, то необходимо увеличить концентрацию фторидов в растворе. Большого избытка фторидов следует избегать, так как при концентрации выше 0,8 г-экв/л экстрагируется фторид бриллиантового зеленого [13].

Этот способ применен для выделения бора при анализе сталей [13], металлического циркония, титана [178], окиси бериллия [107]. Метод более чувствителен, чем экстрагирование тетрафторобората метилового фиолетового [832].

В случае выделения бора из окиси бериллия [107] было замечено, что при малых объемах водной фазы содержащийся в ней BeF_2 , а также NH_4F , образующийся при нейтрализации водного раствора уротропином, оказывают высаливающее действие по отношению к самому бриллиантовому зеленому, который в условиях опыта при рН 4 в заметных количествах переходит в органическую фазу и мешает определению бора. Разбавление водного раствора до 15 мл полностью устраняет указанное явление. Кроме того, установлено [107], что присутствие водной фазы в органическом экстракте в виде тонкой мути после разделения слоев вызывает разложение тетрафторобората бриллиантового зеленого. Поэтому вместо длительного отстаивания экстрактов перед их фотометрированием рекомендуют применять центрифугирование. Подробности методики см. стр. 91.

Экстрагирование тетрафторобората тионинных производных

При экстракции тетрафтороборатов производных тионина хлорсодержащими растворителями лучшие результаты получены с метиленовым голубым [88, 887].

Комплекс тетрафторобората с метиленовым голубым, в отличие от бриллиантового зеленого, образуется в более кислых растворах [889], даже при рН менее 1. Экстрагирование из кислых растворов позволяет полностью подавить гидролиз тетрафторобората, что значительно упрощает проведение самого определения. Кроме того, метод может быть применен для выделения следов бора из металлов, которые не образуют устойчивых комплексов с фторидами и при рН порядка 3—4 сами гидролизуются, например из урана и его соединений.

Степень извлечения комплекса по мере увеличения рН возрастает, в то время как извлечение самого реагента уменьшается. Это различие даже при рН менее 1 вполне достаточно, чтобы проводить определение.

Серная и фосфорная кислоты не мешают экстракции, но в присутствии соляной, хлорной кислот и при высоких концентрациях фтористоводородной кислоты получаются нестабильные результаты. Экстракцию рекомендуют проводить из растворов,

0,3 М по HF; окислители должны отсутствовать. Преимущество способа состоит и в том, что экстрагируемый дихлорэтаном комплекс устойчив в органической фазе в течение длительного времени (более 6 час.).

Метод применен для определения следов бора в кремнии [492], стали [189, 563, 889, 968, 1126], водах минеральных источников [189], тетрафториде урана [108].

При определении бора в тетрафториде урана концентрация урана в водной фазе не должна превышать 12 мг/мл, так как иначе происходит выпадение окрашенного осадка, в присутствии которого экстрагирование становится практически невозможным.

Экстрагирование тетрафторбората кислородсодержащими и азотсодержащими растворителями

Тetraфторборат-ион из 0,1 N солянокислых растворов экстрагируется хинолином с коэффициентом распределения, равным 50 [141]. Из 8 M солянокислого раствора, содержащего 20% по объему концентрированной фтористоводородной кислоты, тетрафторборат-ион экстрагируется метилизобутилкетонам ($\alpha=3$). Циклогексанон наиболее полно экстрагирует BF_4^- ($\alpha=4$) из 3N солянокислого раствора, содержащего 5% по объему фтористоводородной кислоты. Экстрагирование кислородсодержащими растворителями не избирательно, так как одновременно с бором циклогексаноном извлекаются олово, тантал ($\alpha=30-100$), ниобий, молибден, мышьяк, кадмий ($\alpha=1-3$), титан и цирконий ($\alpha<0,5$).

Экстрагирование соединений бора с фенолкарбоновыми кислотами

Было изучено экстрагирование комплексных соединений бора с фенолкарбоновыми кислотами в присутствии органических оснований [195]. Отмечена способность соединений борной кислоты с салициловой, β -резорциновой кислотами, пирокатехином и пирогаллолом в присутствии метилового фиолетового, метиленового голубого и других органических оснований экстрагироваться неводными растворителями.

Лучшие результаты получены при экстрагировании соединений борной кислоты с салициловой кислотой и метиловым фиолетовым трибутилфосфатом в четыреххлористом углероде.

К 3 мл раствора, содержащего не менее 0,6 мкг В (в виде борной кислоты), с pH 2 прибавляют 3 мл насыщенного раствора салициловой кислоты и 1 мл 0,02%-ного раствора метилового фиолетового; выдерживают 30 мин. и экстрагируют при помощи 5 мл 25%-ного раствора трибутилфосфата в четыреххлористом углероде. Экстракт отфильтровывают и фотометрируют.

Ионообменные методы

При анализе борсодержащих материалов особый интерес представляют ионообменные сорбционные процессы, при помощи которых можно отделить бор от многих элементов. Особенно широко применяют динамические ионообменные процессы. В зависимости от характера используемых для этих целей органических сорбентов можно выделить три группы методов.

1. Методы катионного обмена. То обстоятельство, что бор в слабокислых растворах находится в виде аниона, предопределяет предельную простоту отделения его от Ni, Co, Fe(II), Fe(III), Cu(II), Ag, Al [51, 642] и других катионов путем пропускания анализируемого раствора через слой катионита. При этом только борная кислота проходит в фильтрат, а все указанные примеси сорбируются на катионите. Для этих целей применяют преимущественно монофункциональные сорбенты (СБС, СДВ, дауэкс-50, амберлит IR-120, КУ-2 и др.).

На указанном принципе построена методика определения борной кислоты в никелевых электролитах [91, 148], содержащих 140—250 г/л Ni, щелочные металлы, а также примеси железа, меди, свинца, цинка и других металлов.

15 мл электролита разбавляют водой в 5 раз, раствор пропускают через катионит СБС в Н-форме со скоростью 12—15 мл/мин. Емкость колонки 80 мл; высота столбика катионита 28 см. Колонку промывают водой, а в объединенных фильтратах определяют содержание борной кислоты объемным методом. Полученные результаты полностью соответствуют данным других химических методик, однако продолжительность времени анализа сокращается в 5—6 раз.

Аналогичны методики выделения бора* из других электролитов [1, 291, 533], в том числе из свинцово-борофтористоводородного [70], кадмиево-борофтористоводородного [69].

В работе Норуица и Коделла [867] показана возможность частичного разделения бора и титана на колонке катионита дауэкс-50 в Н-форме. В разбавленной соляной кислоте титан не сорбируется полностью на колонке; поэтому он содержится в небольшом количестве в фильтрате наряду с борной кислотой и мешает дальнейшему спектрофотометрическому определению бора с кармином. Калкинс и Стенгер [417] устранили мешающее влияние следов титана путем предварительного связывания его в пероксидный комплекс, который полностью сорбируется на катионите. Метод применяют для определения бора в металлическом титане и его сплавах [467, 862], содержащих от 0,005 до 0,1% В.

В качестве сорбента используют дауэкс 50-Х8 (20—50 меш) в Н-форме. Смолу помещают в трубку диаметром 1 см и высотой 50 см, изготовленную из безборного стекла пирекс 74280.

Колонку предварительно промывают 100 мл жидкости, содержащей 2 мл 30%-ной H_2O_2 и 1 мл H_2SO_4 (1:4) на 100 мл дистиллированной воды.

1 г пробы растворяют при нагревании в 10 мл H_2SO_4 (1:4), после охлаждения объем доводят до 50 мл разбавленным раствором перекиси водорода. К 10 мл полученного раствора добавляют 2 мл 30%-ной H_2O_2 , 18 мл воды и пропускают через сорбент со скоростью одна капля за 2 сек. Колонку промывают 70 мл промывного раствора, в объединенных фильтратах определяют содержание борной кислоты фотометрическим методом с кармином.

При анализе ферробора [149] анализируемый раствор пропускают через катионит СБС в Н-форме или через дауэкс-50 в случае определения бора в сталях [787].

Хроматы, ванадаты и другие ионы, которые при ионообменной процедуре также проходят в фильтрат и мешают объемному определению борной кислоты, рекомендуют предварительно восстанавливать хлористым оловом.

Метод катионного обмена успешно применяют при определении бора в различных сортах сталей [422, 655], в том числе в углеродистых и низколегированных, содержащих 0,0005—0,02% В, 2% Сг и до 5% -V. Этим методом отделяют микроколичества бора от алюминия [100, 961].

Описано определение бора в кремнеалюминиевых сплавах [1127], а также сплавах бора с торием и ураном [350].

Сплав бора с ураном растворяют при нагревании в HNO_3 (1:6), разбавляют до 250 мл водой, отбирают аликвотную порцию раствора, устанавливают рН 3 и пропускают через колонку, содержащую 2 г цеокарба-255 в Н-форме. В фильтрате и промывных водах определяют борную кислоту объемным методом.

Для отделения катионов, мешающих определению борного ангидрида, Брунишольц и Боннэ [405] применяли амберлит IR-120. Этот же прием, но с применением отечественных катионитов КУ-2 и СДВ-3, использовали позднее Янковский и Янковская [321] при определении бора в минералах и породах.

0,5—4 г образца (в зависимости от содержания бора) разлагают при нагревании в 40 мл 5%-ной HCl . После охлаждения раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу и разбавляют водой до 250 мл. Отфильтровывают жидкость, отбирают аликвотную часть раствора, содержащую не более 80 мг борного ангидрида. Нейтрализуют избыток кислоты 4%-ным раствором $NaOH$ до появления мути, которую затем растворяют несколькими каплями 5%-ной HCl . Раствор пропускают со скоростью 5 мл/мин через колонку, содержащую 10 г катионита КУ-2 или СДВ-3 в Н-форме. После этого колонку 3—5 раз промывают 15—30 мл воды. Основной фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу емкостью 500 мл, затем определяют содержание борной кислоты объемным методом. Авторы рекомендуют параллельно проводить холостой опыт.

Высокая степень очистки борной кислоты при помощи катионитов [329] позволила применить метод для получения боратных люминофоров [1208], а также при анализе минералов

[254, 706], вод [884], удобрений [734], органических соединений [1013].

2. Методы анионного обмена. Сорбция бора на анионитах зависит от степени основности анионита, природы обменивающихся ионов, а также от кислотности среды.

На слабоосновных анионитах заметное поглощение борной кислоты наблюдается только при использовании смолы в гидроксильной или карбонатной формах [58, 111].

Наиболее эффективное поглощение достигается на сильноосновных анионитах [722]. Характер поглощения на мо-

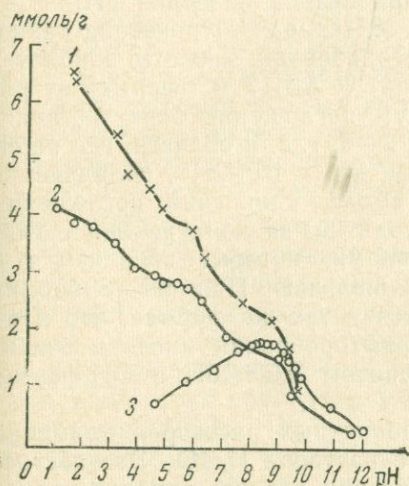


Рис. 37. Зависимость поглощения бора на смоле ЭДЭ-10П в Cl- и OH-формах от рН равновесного раствора (в ммоль/г):

1 — 0,13 М HBF_4 (ЭДЭ-10П OH-форма);
 2 — 0,13 М HBF_4 (ЭДЭ-10П Cl-форма);
 3 — 0,10 М H_3BO_3 (ЭДЭ-10П, Cl-форма)

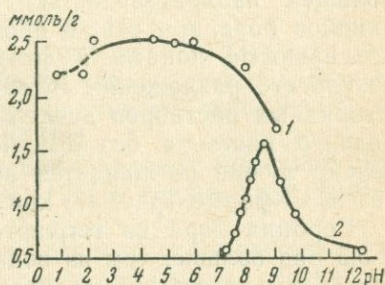


Рис. 38. Зависимость поглощения бора на смоле АВ-17 (Cl-форма) от рН равновесного раствора:

1 — 0,10 М HBF_4 ; 2 — 0,10 М H_3BO_3

нофункциональном анионите, например АВ-17, зависит главным образом от форм существования бора в растворе и избирательности их к смоле. В случае полифункционального анионита, например ЭДЭ-10П, поглощение зависит также и от изменения емкости в зависимости от кислотности раствора [181].

Из водных растворов борной кислоты и боратов бор значительно поглощается в щелочной области [505], в то время как при $\text{pH} < 5$ сорбции практически не происходит. Кривые зависимости поглощения бора (в виде H_3BO_3) на анионитах от рН равновесного раствора (рис. 37, кривая 3, рис. 38, кривая 2) имеют максимум при $\text{pH} 7,5-9,0$. Высказано предположение, что в этой области преимущественно сорбируется двухзарядный тетраборат-ион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ [180]. Снижение сорбции при дальнейшем повышении рН, по-видимому, связано с появлением в растворе однозарядного иона BO_2^- [180].

Несмотря на то что вообще емкость полифункционального анионита значительно выше монофункционального, даже в области максимума 1 г анионита ЭДЭ-10П поглощает только 0,83 ммоль В [181]. Последнее связано с тем, что полифункциональные аниониты имеют высокую емкость только в кислой области; поэтому для извлечения целесообразно связать бор в комплекс, обладающий свойствами кислоты (например, HBF_4), который может сорбироваться при низком значении рН.

На рис. 37 (кривые 1 и 2) и 38 (кривая 1) показана также зависимость поглощения тетрафтороборной кислоты анионитами ЭДЭ-10П (в Cl- и OH-формах) и АВ-17 (Cl-форме) от рН равновесного раствора. Максимум поглощения бора на анионите АВ-17 наблюдается при рН 2—6, т. е. в области, где наряду с ионами BF_4^- появляются ионы BF_3OH^- , обладающие большей избирательностью к смоле. Снижение поглощения анионов бора при рН > 6 происходит из-за конкуренции с гидроксильными ионами и фтор-ионами, которые появляются в результате разложения BF_3OH^- щелочью. При рН > 8 бор из фторидных растворов поглощается в тех же формах, что и из водного раствора без HF. Тетрафтороборная кислота значительно лучше поглощается анионитом ЭДЭ-10П в OH-форме, чем в Cl-форме (рис. 37, кривые 1 и 2).

Сорбция бора из тетрафтороборатных растворов примерно в 5,5 раз больше, чем из водного раствора H_3BO_3 . Это обстоятельство может быть использовано при анализе природных вод.

Способность борной кислоты не сорбироваться анионитом в кислой среде можно использовать для количественного отделения ее от мешающих анионов [839], а также от катионов, находящихся в растворе в форме комплексных анионов. В качестве примера может служить определение бора в металлическом уране и плутонии [402].

1 г металлического урана растворяют при нагревании в 15 мл 12 N HCl с добавлением нескольких капель HNO_3 , после охлаждения пропускают раствор через колонку (диаметром 10 мм, высотой 200 мм, заполненную анионитом дауэкс-1 в Cl-форме). В сильноокислых хлоридных средах уран образует комплексное соединение анионного характера и поглощается анионитом, а бор проходит в фильтрат.

0,2 г Pu растворяют таким же образом, однако Pu(III), образующийся при растворении, неполностью превращается в Pu(IV) или Pu(VI), в то время как полностью поглощаются смолой именно четырех- и шестивалентный плутоний. Поэтому для окисления Pu(III) рекомендуют добавлять большее количество (1 мл) конц. HNO_3 .

Метод анионного обмена применяют при определении бора в металлическом алюминии [960]. Условия отделения бора от алюминия [960] описаны на стр. 192.

Метод анионного обмена позволяет упростить длительную операцию выделения бора из метилбората после дистилляции [1130], так как при прохождении дистиллята через колонку, наполненную анионитом дауэкс-2, происходит гидролиз метилбората. Метанол удаляют из колонки промыванием водой. Борную кислоту десорбируют 1 N HCl.

Анионный обмен применяют для концентрирования борной кислоты из водных и карбонатных растворов [428], очистке борной кислоты [72, 262, 1041].

3. Методы, основанные на применении смешанных ионитовых колонок. Эффективное отделение боратионов от примесей сильных электролитов достигается пропусканием анализируемого раствора через смесь анионита амберлит IR-45 в OH-форме и катионита нальцит HCR в H-форме [402]. Указанным способом отделяют бор от больших количеств Fe(III), Sn(IV), PO_4^{3-} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.

В ряде случаев бывает выгодно пропускать растворы сначала через смешанный слой, а затем через колонку с анионитом [428], либо комбинировать одновременное применение колонок с катионитом и анионитом [1211].

При помощи смешанных ионитовых колонок выделяют борную кислоту из образцов сталей [419], а также при анализе удобрений [1019].

Для выделения борной кислоты, помимо динамического способа ионного обмена, в ряде работ применен статический способ.

Этот способ осуществляется путем контактирования исходного раствора с катионитом или анионитом, причем для ускорения обмена рекомендуют перемешивание. Проведение указанных операций приводит к концентрированию элементов из разбавленных растворов, а одновременно и к их разделению. Этот способ используют для выделения следов бора из графита, применяемого в ядерной технике [549, 644].

1 г пробы прокаливают с 50 мг CaO в течение 2 час. при 800° C; остаток растворяют в смеси 40 мл воды (трижды перегнанной) и 5 мл 1 N HCl. Полученный раствор взбалтывают в течение 30 мин. с 10 г амберлита IR-120, который адсорбирует катионы и оставляет борную кислоту в растворе. Фильтрат упаривают, затем определяют борную кислоту спектрофотометрическим или спектральным методами.

В основе разделения смесей методом ионообменной хроматографии, в отличие от способа динамического ионного обмена,— не однократность, а многократность сорбционно-десорбционных актов. Этот способ применяют обычно для разделения близких по своим свойствам элементов, что достигается последовательным вымыванием сорбированных на смоле компонентов. В качестве примера приведем разделение боратов и силикатов [644, 1099].

Анализируемый раствор пропускают через колонку высотой 50 см и диаметром 1 см, заполненную смолой дианион SA-100 в OH-форме, а затем последовательно вымывают борат-ион 0,03 N, а силикат—0,3 N раствором (с pH 7—8), содержащий борат-ион, переносят в чашку и после упаривания проводят спектральное определение.

Большой интерес в практическом отношении представляют также ионообменные мембраны, применение которых при электролизе обеспечивает тщательную очистку металлического натрия [759], кремния [817] от следов бора.

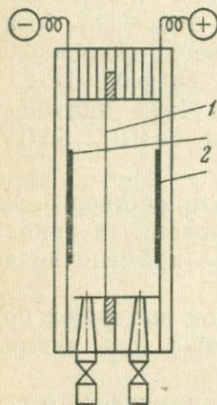


Рис. 39. Схема электролитической ячейки:

1 — мембрана; 2 — электроды

Наряду с использованием трехкамерной ячейки, разделенной катионообменной и анионообменной мембранами, применяют также ячейки только с одной из мембран, например с катионообменной (см. рис. 39). В процессе электролиза борат-ион остается в анодном отделении, а большая часть катионов проходит через мембрану в катодное отделение. Если некоторые примеси (алюминий, хром, марганец) при этом удаляются не полностью, то раствор затем пропускают через колонку с катионитом цеолитом Ц-255 в H-форме. Этот прием используют для получения едкого натра, свободного от бора.

В некоторых случаях рекомендуют применять специальную ячейку из трех отделений с катионообменной и анионообменной мембранами.

Электролиз с катионообменной мембраной (амберплекс С-1) с успехом применен для выделения и концентрирования микроколичеств бора, содержащегося в кремнии [817].

Устройство ячейки для электролиза показано на рис. 39.

1 г кремния разлагают при нагревании в платиновом тигле в присутствии 2,1 г NaOH и 20 мл деионизированной воды. Раствор помещают в верхнюю камеру полиэтиленовой электролитической ячейки и разбавляют до 60 мл деионизированной водой. В нижнюю камеру вводят 200 мл воды и 0,6 г NaOH. В обе камеры помещают платиновые электроды. Погружают верхнюю камеру в нижнюю, а последнюю — в ледяную воду. Измеряют сопротивление ячейки, начинают электролиз, который продолжается примерно 5 час. К концу электролиза сопротивление равно 400—500 ом. Раствор из верхнего отделения (с pH 7—8), содержащий борат-ион, переносят в чашку и после упаривания проводят спектральное определение.

Этот способ с некоторым изменением применен для определения бора в кристаллах кремния полупроводниковой чистоты [863].

1 г измельченного кремния, содержащего не менее 0,001 мг В, предварительно обработанного смесью азотной и фтористоводородной кислот в отношении 8 : 5, а затем 10%-ным раствором NaOH, помещают в платиновую чашку, прибавляют 20 мл 10%-ного раствора NaOH и 1 мг В¹⁰. После нагревания в течение 30 мин. на водяной бане раствор переносят в анодное отделение электролитической ячейки, а в катодное отделение вводят 30 мл 1%-ного раствора NaOH. Начинают электролиз при силе тока 0,7 а и напряжении ~5 в, а затем постепенно повышают напряжение. Электролиз ведут 2,5 часа (конечная сила тока 50 мка при напряжении 50 в). Анализ выпаривают, а затем определяют содержание бора методом изотопного разбавления.

Тысячные доли микрограмма бора определяют с ошибкой 30%, а более 0,1 мг с ошибкой 1%.

Распределительная хроматография на бумаге и электрохроматография

Распределительная хроматография на бумаге для бора представлена сравнительно небольшим количеством работ [326, 520, 685, 729, 840, 841, 846, 847, 871, 925, 1111].

Для получения хроматограммы на полосу фильтровальной бумаги вблизи одного из ее концов наносят каплю анализируемого раствора. Подсушив на воздухе образовавшееся пятно, погружают конец полоски в соответствующий органический растворитель. Последний при движении между волокнами бумаги экстрагирует компоненты смеси, которые перемещаются в соответствии со значением коэффициентов распределения R_f , в результате чего происходит разделение смеси.

Значение величин R_f борной кислоты зависит от состава подвижного растворителя [926]:

Подвижный растворитель	Величина R_f
90% уксусной кислоты и 10% бензола	0,31
75% ацетона, 20% бензола и 5% HCl	0,55
85% ацетона, 5% бензола и 10% HCl	0,79
90% ацетона и 10% HCl	0,57
95% ацетона и 5% HCl	0,75
Уксусная кислота	0,51
90% ацетона и 10% HCl	0,67

Для проявления хроматограммы бумагу опрыскивают раствором реактива, дающего цветную реакцию с бором.

Для этого чаще всего используют раствор куркумина. Чувствительность реакции можно повысить до 0,02 мг В путем пульверизации проявленной хроматограммы 5%-ным раствором салициловой кислоты в хлороформе [925]. Разделение BO_2^- , Cl^- , Br^- , J^- , CNS^- , ClO_3^- , NO_3^- на бумаге производят смесью 9 объемов воды и 1 объема ацетона, а разделение BO_2^- , F^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} ,

CrO_4^{2-} , JO_3^- , AsO_3^{3-} — смесью, состоящей из 1 объема бутанола, 3 объемов метанола, 1 объема воды [1111]. Для отделения боратов от Ti , MoO_4^{2-} , Zr применяют смесь бутанола и бромистоводородной кислоты [685], а бор обнаруживают при помощи раствора куркумина в этаноле. При этом величины R_f имеют следующие значения:

Zr	Ti	MoO_4^{2-}	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$
0,01	0,19	0,38	0,74

Типичная хроматограмма приведена на рис. 40.

Согласно работе Кертеза и Ледерера [685], в области расположения бората, т. е. при $R_f \sim 0,74$, нет других катионов и анионов, за исключением As(III) и SeO_3^{2-} ; поэтому метод может быть использован для количественного выделения бора.

Хроматографическим методом с применением бумаги бор отделяют от кремния, молибдена [729], серебра, ртути, свинца [841].

Перемещение ионов на полосах бумаги происходит и под действием электрического тока [480]. Для этого к концам бумажной полосы, на которую нанесен анализируемый раствор и соответствующий электролит, подключают электроды, устанавливают определенную силу тока и отмечают напряжение электрического тока на клеммах электрода. Используя способность борат-ионов перемещаться в электрическом поле по направлению к аноду в среде электролита (рН 3,5), состоящего из 1 ч. 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 10 ч. 0,1 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, можно выделить вплоть до 0,01 мкг В из биологических и других материалов [880]. В течение 30 мин. при напряжении 175 в борат-ион перемещается на 20—40 мм от места нанесения анализируемого раствора. Хотя Fe (III) в виде оксалатного комплекса также перемещается по направлению к аноду, скорость его перемещения значительно больше, чем борат-иона.

При электрохроматографическом отделении борат-иона от JO_3^- и JO_4^- в качестве электролита применяют 2%-ный раствор карбоната аммония [744]. Разделение анионов происходит в течение 1 часа при напряжении 150 в. Из кислой среды при напряжении 200 в бораты отделяются от CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , Fe(CN)_6^{4-} , Fe(CN)_6^{3-} [1030].

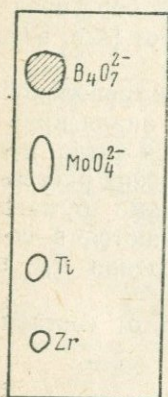


Рис. 40. Разделение Zr , Ti , MoO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ в среде бутанола, насыщенного НВг (бумага ватман I)

Другие методы

Метод газовой хроматографии применяют для разделения гидридов бора [381, 676, 924]. Анализ проводят в атмосфере гелия в специальном приборе, соединенном с вакуумной системой [676]. Хроматографические колонки, изготовленные из медной трубки, имеют спиральную форму и заполняются кизельгуром (цеолит-545). Стационарная фаза — парафиновое масло, трикрезилфосфат или октойль S. Разделение смеси (B_2H_6 — B_4H_{10} — B_5H_9 — B_5H_4) осуществляется за 30 мин. при $27^\circ C$. Чистоту фракций проверяют методом инфракрасной спектроскопии. В других модификациях метода газовой хроматографии производят разделение сложных газовых смесей трех- и четыреххлористого кремния, треххлористого фосфора, треххлористого бора [1214], хлорборанов, диборанов [640].

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Электролитические методы не используют широко для отделения бора от других элементов.

Электролиз на ртутном катоде применяют при анализе стали [373, 671, 672, 1133], чугуна [566], боридов металлов [414], сплавов [60], а электроосаждение на платиновом катоде — при анализе электролитов [158], содержащих фтороборат меди, борофтористоводородную и борную кислоты. Недостаток обоих методов состоит в том, что они обеспечивают отделение бора лишь от небольшого числа элементов (железо, медь, кобальт, никель, хром), в то время как молибден, алюминий, титан, ванадий, цирконий и другие элементы остаются в растворе и мешают дальнейшему определению бора.

Электролиз на ртутном катоде

Электролиз проводят из слабокислых растворов обычно при силе тока 2—4а и непрерывном охлаждении электролитической ячейки водой комнатной температуры. Объем электролита изменяют в зависимости от навески образца, в отдельных случаях он не превышает 5 мл [59]. Продолжительность электролиза колеблется от 15—20 мин. до 2 час.

Никель, кобальт, медь осаждаются на ртутном катоде в широком диапазоне кислотности. Количественное выделение железа происходит лишь в растворах, близких к нейтральным. Поэтому кислоту, которая выделяется в процессе электролиза, необходимо нейтрализовать щелочью. Марганец, молибден осаждаются неполностью, а алюминий, титан, ванадий, цирконий остаются в растворе. Полноту выделения отдельных ме-

таллов контролируют при помощи капельных реакций. Наряду с платиновым анодом выгодно применять аноды из анализируемых металлов. Например, применение никелевого анода при определении следов бора в никеле [436] позволяет значительно сократить расход кислоты для растворения образца и ускорить анализ, так как кислота непрерывно регенерируется в процессе электролиза, а растворение анода и выделение никеля на катоде происходит одновременно. Схема прибора приведена на рис. 41.

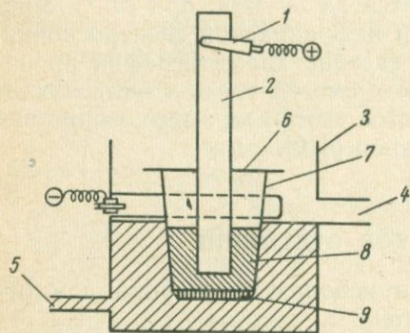


Рис. 41. Схема прибора для электролиза:

1 — зажим; 2 — никелевая пластина; 3 — резервуар с водой для охлаждения; 4 — отвод охлаждающей воды; 5 — приток охлаждающей воды; 6 — полиэтиленовая крышка; 7 — платиновый тигель; 8 — электролит; 9 — грунт

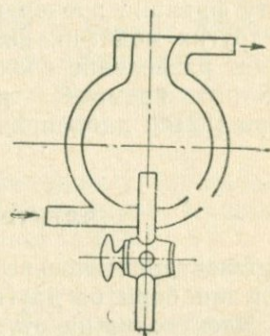


Рис. 42. Воронка-электролизер

В платиновый тигель емкостью 25 мл помещают 2 мл Hg, 15 мл H₂O, 0,3 мл конц. H₂SO₄. Анализируемый образец никеля в виде прямоугольной пластины шириной 1,20—1,90 см и длиной 5,6 см укрепляют так, чтобы часть ее весом 0,2—0,5 г была погружена в электролит. Электролиз проводят при силе тока 3 а и непрерывном охлаждении тигля водой с температурой, не превышающей 30° С, в течение не менее 15 мин. (0,5 г Ni растворяются примерно за 30 мин.). По окончании электролиза пластину высушивают, взвешивают, затем определяют количество растворенного никеля. Электролит при помощи пипетки переносят в платиновый тигель и определяют содержание бора колориметрическим методом с куркумином.

Для определения бора в сложнoleгированных сплавах на никелевой, кобальтовой, железной основе предложена модель воронки-электролизера [59], приведенная на рис. 42. Электролизер имеет двойные стенки, между которыми циркулирует проточная вода. Поэтому температура электролита во время электролиза не превышает 20° С. Небольшая емкость электролизера (35 или 5 мл) позволяет проводить опыты с небольшими навесками образца в малых объемах, что упрощает отделение бора от сопутствующих элементов и сокращает время анализа.

Электролиз на платиновом катоде

Этот метод позволяет выделить медь на платиновом сетчатом катоде из растворов, содержащих фтороборат меди, борфтористоводородную и борную кислоты [158].

К 2 мл электролита добавляют 100—150 мл дистиллированной воды, нагревают до 60—70° С, затем проводят электролиз в течение 30 мин. при силе тока 0,5—1 а. Электролиз заканчивают, если на свежей поверхности катода при повышении уровня электролита (добавляют воду) в течение 10 мин. не появится налета меди. После кипячения электролита с сульфатом магния для разложения BF_4^- борную кислоту определяют титриметрическим методом (см. стр. 48).

Электролиз с применением ионитовых мембран рассмотрен выше (см. стр. 152).

ОТДЕЛЕНИЕ ОСАЖДЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Отделение бора от других элементов достигается в большинстве случаев путем осаждения посторонних катионов щелочами и карбонатами с оставлением бора в растворе или осаждением бора при помощи органических реагентов.

В последнем случае наибольшее значение имеют реакции с нитроном, позволяющие определять бор во фторидных растворах, а также с тартратом бария, которые применимы для выделения микроколичеств бора. Первые методы просты, занимают сравнительно немного времени, однако для отделения следов бора они непригодны. В этом отношении перспективны дистилляционные, экстракционные, ионообменные способы.

Осаждение щелочами и карбонатами

Железо, алюминий, никель, хром, марганец, уран, кремний можно отделить от бора гидролитическим осаждением в присутствии едкого бария [255, 378], едкого натра [154, 316, 499, 838, 854, 1171]. Для получения надежных результатов необходимо строго соблюдать условия проведения опыта.

Потери бора могут быть вызваны соосаждением бора с осадком гидроокисей, а также осаждением самих боратов, растворимость которых зависит от щелочности среды [255]. В первом случае рекомендуют проводить операцию переосаждения, во втором — строго контролировать объем раствора, из которого проводится осаждение.

При анализе сплавов с содержанием бора не более 1,5% используют навеску в 0,1 г; объем раствора при осаждении едким барием можно изменять от 25 до 100 мл. Однако при дальнейшем увеличении концентрации бора объем раствора

должен быть не менее 100 мл, так как в противном случае результаты определения бора будут занижены [255].

Осаждение щелочами имеет некоторое преимущество перед осаждением карбонатами: оно происходит значительно быстрее. Исключается мешающее влияние угольной кислоты на последующее титриметрическое определение бора и устраняется возможность комплексообразования металлов с карбонат-ионом. Так, например, никель при определении бора в бориде никеля [378] не осаждается карбонатом бария даже при длительном кипячении. Нейтрализация анализируемого раствора до рН 7,2 едким натром приводит к полному осаждению никеля.

100 мг борида никеля разлагают 40 мл царской водки при нагревании с обратным холодильником. После окончания растворения образца добавляют 100 мл воды и продолжают нагревание в течение 15 мин. Охлаждают раствор, прибавляют порциями сухой NaOH до рН 5, а затем при помощи раствора NaOH доводят рН до 8. После нагревания в течение 30 мин. образовавшийся осадок отфильтровывают, и в фильтрате определяют бор потенциометрическим методом.

Для определения бора в хромоникелевой стали и сплавах железо — алюминий Яковлев и Козина [316] предложили следующую методику.

1 г стали или сплава растворяют в 30 мл HCl (1 : 1) с последующим добавлением 10—20 мл 3%-ной H₂O₂. После кипячения в течение 10 мин. раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют водой до 350—400 мл. Осаждают гидроокиси металлов 20%-ным раствором NaOH, дополнительно вводят 10—15 мл NaOH, а затем раствор доводят дистиллированной водой до метки. Отфильтровывают 250 мл раствора, фильтрат подкисляют HCl, а после удаления углекислого газа кипячением в течение 5 мин. определяют содержание бора потенциометрическим методом.

При осаждении металлов гидроокисью бария в анализе ферробора, для разложения которого применяют соляную кислоту и перекиси водорода, необходимо учитывать возможность образования устойчивого пербората бария в случае неполного удаления перекиси водорода перед добавлением щелочи, что искажает результаты определения бора [255]. Поэтому растворы, полученные после растворения ферробора, следует прокипятить в течение 25—30 мин., а затем ввести едкий барий.

0,1 г сплава, например ферробора, растворяют при нагревании в течение 25—35 мин. в 10 мл HCl (1 : 2) с добавлением нескольких капель H₂O₂. После кипячения в течение 25 мин. к полученному раствору прибавляют 90 мл воды, 8 г кристаллического едкого бария и нагревают в течение 25—30 мин., доводя раствор почти до кипения. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза небольшим количеством воды. В объединенных фильтрате и промывных водах после подкисления соляной кислотой и кипячения титриметрически определяют содержание бора.

Для отделения слабых оснований применяют также методы, основанные на нейтрализации раствора избытком углекислого кальция [757, 867, 1097, 1178, 1180], углекислого бария [29, 137, 139, 374—376, 992, 1172], углекислого аммония [6, 864] или осаждают карбонат бария, вводя хлористый барий и нейтрализуют затем жидкость содой [109, 184, 193].

Применение первого метода связано со значительными потерями бора, соосаждающегося с осадком полуторных окислов, образующихся при нейтрализации раствора. Уэрри [1178], указывая на этот недостаток метода, советует растворять гидроокиси алюминия и железа, а затем проводить вторичное осаждение.

Тем не менее, указанный метод не пригоден для точных анализов [192, 1180].

Потери бора при работе по второму методу (осаждение BaCO_3) значительно ниже. Это, по-видимому, объясняется тем, что борат бария примерно в 10 раз более растворим, чем борат кальция. Карбонат бария применяют для отделения бора от полуторных окислов и кремния при анализе минералов [992], а также от железа, тория, кальция, алюминия [374], вольфрама, титана, циркония, ниобия, тантала [29, 138, 374], ванадия [138, 374], хрома [220], р. з. э. 139, [374] при анализе боридов металлов.

Около 0,1 г боридов разлагают сплавлением с десятикратным избытком Na_2CO_3 (K_2CO_3) с добавкой 0,1—0,2 г NaNO_3 [374] или щелочью с перекисью натрия [220]. Плав выщелачивают водой или растворяют в HCl . Солянокислый раствор разбавляют водой до 200 мл, добавляют 20 мл, 1—2 N NaOH , 10 г BaCO_3 , затем медленно нагревают раствор до кипения. После кипячения в течение 5 мин. осадок отстаивают 30 мин., далее фильтруют и определяют в фильтрате и промывных водах бор титриметрически или потенциометрически.

Карбонат бария не осаждает полностью хромат-иона; поэтому при анализе борида хрома [374] добавляют наряду с BaCO_3 10 мл 10%-ного раствора хлорида бария. Избыток хлорида бария, согласно работам многих авторов [150, 151, 183, 184], также необходим для полного перевода в раствор метабората бария, который образуется при действии на бор карбоната бария.

Один из способов отделения бора от полуторных окислов состоит в добавлении к раствору хлористого бария с последующей нейтрализацией жидкости содой [109, 184, 193]. Необходимость кипячения густой суспензии BaCO_3 , что может привести к потерям бора,— существенный недостаток метода. Однако при тщательном соблюдении условий проведения опыта получают правильные результаты.

0,25—1 г жаропрочного сплава на никелевой, хромовой, железной, кобальтовой основе [193] растворяют в 20 мл HCl (1:1) при нагревании, вводят 2—3 мл HNO₃ и продолжают кипячение до удаления окислов азота. К раствору добавляют при тщательном перемешивании 7—10 г BaCl₂, а затем небольшими порциями соду до полной нейтрализации кислоты и выпадения осадка. Раствор с осадком нагревают до кипения, охлаждают и разбавляют водой до 500 мл. Отфильтровывают 250 мл щелочного раствора, подкисляют HCl по метиловому оранжевому, а после кипячения определяют бор титриметрическим методом.

При определении бора в боратах и породах к раствору, полученному после разложения образцов, прибавляют 30%-ный раствор BaCl₂ (10 г BaCl₂ на 1 г бората и 30 г BaCl₂ на 1 г породы с высоким содержанием полуторных окислов), а затем насыщенный раствор соды до выпадения осадка карбонатов. К колбе присоединяют обратный холодильник, кипятят раствор в течение 20—30 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу, доводят объем до метки, а после отстаивания определяют бор.

При определении бора в стеклах и эмалях алюминий, железо, титан, цинк, свинец осаждают NaOH в присутствии избытка BaCl₂ [498]. При анализе магнезита [586] осаждают железо, титан, кальций, магний при помощи Na₂CO₃ и NaOH.

Осаждение нитроном

В присутствии фтористоводородной кислоты и нитрона бор количественно осаждается в виде C₂₀H₁₆N₄·HBF₄ [23, 735, 762]. Реакция неизбирательна, так как в этих условиях кроме бора могут осаждаться также нитраты, иодиды, хроматы, бромиды и др. Мешающее влияние иодидов и бромидов можно устранить нагреванием анализируемого раствора с хлорной водой; нитратов, хроматов — обработкой раствором гидразинсульфата. Слабые основания и кислоты не мешают. Условия осаждения нитроном описаны на стр. 46.

Несмотря на то что метод довольно длителен, а реагент не избирателен по отношению к бору, возможность определения бора в присутствии больших количеств фторидов — основное его преимущество.

Осаждение сахаратом бария

Метод с применением осаждения сахаратом бария подробно описан на стр. 47.

Осаждение тартратом бария

Из слабоаммиачных растворов бор в присутствии винной кислоты и хлорида бария количественно осаждается в виде боротартрата бария [379, 380, 395, 396, 539, 1101, 1161]. Осадок Ba₅B₂C₁₂H₈O₂₄·4H₂O малорастворим, что позволяет выделить бор в количестве 5—20 мкг, например из растворов солей урана [395].

Раствор хлорида или нитрата уранила, содержащий 5 мг U и 5—20 мкг В, подщелачивают раствором NaOH, выпаривают до объема 0,2 мл, прибавляют 0,05 г солянокислого гидроксилamina, вводят 0,8 мл раствора осадителя (13 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 14 г винной кислоты, 240 г NH_4Cl растворяют в воде, разбавляют до 1 л, выдерживают 24 часа и фильтруют), который предварительно смешивают с 1 ч. концентрированного аммиака и двумя каплями ацетона. Смесь выдерживают ~2 часа, центрифугируют 15 мин. при 5000 об/мин. Осадок боротартрата бария промывают и растворяют в 5 мл 1 N HCl. Пламенно-фотометрическим методом определяют содержание бора. При осаждении миллиграммовых количеств бора определение заканчивают весовым [1161], косвенным объемным [379, 380] или фотометрическим методами.

Осаждением тартратом бария можно отделить бор от кремния, алюминия, хрома, молибдена, ванадия, железа [1161].

Цетилтриметиламмоний [993] образует малорастворимый осадок с тетрафтороборатом, но осаждение не селективно.

Частные случаи отделения бора

Отделение от молибдена. Щелочной раствор молибдена насыщают сероводородом, затем подкисляют разбавленной серной кислотой и нагревают до кипения. Осадок MoS_3 [414] отфильтровывают, фильтрат обрабатывают бромной водой (для разрушения H_2S), кипятят, затем определяют содержание бора потенциометрическим методом.

Отделение от железа, титана, циркония. Железо, титан, цирконий осаждают оксихинолином из аммиачной среды; бор остается в растворе [767, 995].

Отделение от хрома. Из кислого раствора хлорид бария осаждают $BaCrO_4$, бор остается в растворе [574].

Отделение от кобальта. Кобальт осаждают в виде кобальтцианида серебра; фильтрат после отделения осадка используют для определения борной кислоты [574].

Отделение от фтора. Фтор осаждают в виде CaF_2 при кипячении фтороборатов с хлористым кальцием; количество борной кислоты определяют титриметрическим методом [282]. Подробно этот вопрос рассмотрен в разделе, описывающем титриметрические методы (см. стр. 51).

Отделение от вольфрама, молибдена, ванадия. Вольфрам, молибден, ванадий осаждают перхлоратом свинца в виде $PbWO_4$, Pb_2MoO_4 и $Pb(VO_3)_2$; бор остается в растворе [564].

Глава VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В МИНЕРАЛАХ, РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Методы разложения

Разложение борных минералов, руд и горных пород с целью переведения всего содержащегося в них бора в раствор — важная стадия количественного определения бора. В процессе разложения анализируемого материала необходимо соблюдать особые меры предосторожности с целью предотвращения потерь бора в таких операциях, как выпаривание, высушивание, прокаливание, а при некоторых условиях и в процессе сплавления с карбонатами щелочных металлов [56]. Особенно большие потери бора, обусловленные летучестью борной кислоты с водяным паром (см. стр. 17), могут быть при выпаривании кислых растворов, содержащих малые количества бора [333, 452, 512, 1132, 1207], а также в процессе разложения анализируемого материала [1159]. Правда, было показано, что при кипячении растворов с большой концентрацией борной кислоты (6—52 г/л) потери бора практически отсутствуют [11, 130]. Однако при выпаривании досуха растворов, содержащих микрограммовые количества бора, в некоторых условиях даже в присутствии едкого натра теряется до 50—60% В [418]. Вследствие этого выпаривание таких растворов рекомендуется проводить в присутствии гидроксида кальция, маннита [512] или глицерина [982, 1075], более прочно удерживающих борную кислоту в растворе.

Потери бора отсутствуют при упаривании сернокислых растворов с концентрацией серной кислоты более 60% [140, 217].

Однако в случае длительного выпаривания при температуре выделения белого дыма потери бора также наблюдаются [1159]. Значительные количества бора теряются при нагревании твердой борной кислоты до образования борного ангидрида.

Летучесть буры при нагревании ее до не слишком высоких температур окончательно не установлена [56]. С одной стороны, при прокаливании безводной буры в электрической печи при 800°C потерь не обнаружено [696], с другой,— было отмечено, что при нагревании в течение нескольких часов при 700 — 800°C бура теряет некоторое количество Na_2O [399, 400]. Бор также частично теряется в процессе сплавления с карбонатом натрия стекол, содержащих более 10% B_2O_3 [484].

Для устранения возможных потерь бора при разложении анализируемого материала рекомендуется [926] проводить разложение навески при возможно низкой температуре, а при необходимости упаривания растворов их следует предварительно подщелачивать. Там, где это необходимо, разложение анализируемого материала проводят в колбе с обратным холодильником.

Дополнительные трудности возникают при разложении анализируемого материала с малым содержанием бора. Одна из них связана с возможностью загрязнения анализируемого материала бором, содержащимся в применяемой посуде. В связи с этим, когда надо определять малые количества бора или требуется высокая точность, все операции необходимо проводить в платиновой или кварцевой посуде, а где это возможно — в посуде из фторопласта, полиэтилена и других подходящих пластмассовых материалов. При разложении анализируемого материала с малым содержанием бора еще большие трудности вызывает введение бора с применяемыми реактивами, в которых содержание бора иногда бывает довольно заметным. Поэтому применяемые реактивы всегда должны проверяться на содержание в них бора. В некоторых случаях их необходимо подвергать специальной очистке.

Выбор того или иного метода разложения руды, минерала или породы зависит от их минералогического и химического состава, а также от характера распределения в них бора. Непременное условие быстрого и количественного разложения анализируемого материала — достаточная степень его измельчения. Измельчение до тонкого порошка (до 200 меш) вполне достаточно.

Величина навески руды, породы и минерала зависит от содержания в них бора, а также от того, какой метод выбран для определения бора и какая требуется точность. В связи с этим навеска может составлять от 5 мг до 5 г.

Многие руды, минералы и породы растворяют в соляной или серной кислотах. Для растворения лучше применять ту кислоту, в среде которой будет проводиться определение. Для полного извлечения бора из таких минералов, как ашарит, да-толит, гидроборцит, колеманит и других подобных минералов (см. табл. 1), достаточно кипячения их (навеска около 0,5 г)

с 40—50 мл разбавленной кислоты (например, 0,4 N H₂SO₄) с обратным холодильником в течение 5—10 мин. По охлаждении раствор фильтруют, фильтр с нерастворившимся остатком промывают 2—3 раза той же холодной кислотой, затем определяют бор титрованием раствором NaOH в присутствии инвертного сахара или маннита [102].

Если анализируемый материал (например, турмалин, аксинит) не растворяется в кислотах, то его сплавляют с карбонатом натрия или со смесью карбонатов натрия и калия, а затем растворяют в кислоте. В этом случае плавень следует отвешивать с точностью до 1 мг, чтобы можно было установить заранее количество кислоты, требуемое для растворения плава.

Для разложения анализируемого материала с целью последующего отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира рекомендуется сначала расплавить 2 г безводного двухзамещенного фосфата натрия и 1 г фосфорной кислоты в платиновом тигле, а затем прибавить тонкоизмельченную пробу и осторожно нагревать до полного сплавления смеси [654]. Если требуется, закрытый тигель можно нагревать несколько минут на паяльной горелке. По окончании сплавления плотно закрытый еще горячий тигель не полностью погружают в холодную воду, и отделившиеся кусочки плава помешают в дистилляционную колбу. Частицы плава, приставшие к тиглю, удаляют нагреванием с сиропообразной фосфорной кислотой и также переносят в дистилляционную колбу, в которую сверх этого добавляют еще 10 мл сиропообразной фосфорной кислоты. После этого колбу соединяют с холодильником, смесь нагревают до удаления воды и получения гомогенного раствора. Затем вводят метанол и отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

Для разложения силикатных пород рекомендуется [577, 816] пробу разлагать сплавлением при 900°С со смесью карбоната натрия и окиси цинка (2 : 1) в течение 10 мин. При сплавлении с указанной смесью кремний полностью переходит в нерастворимое соединение и легко может быть отделен от растворимых компонентов. Плавы выщелачивают горячей водой и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют HCl (1 : 10) и бор определяют в нем титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита.

Для определения бора в промышленных борсодержащих рудах (см. табл. 2) его извлекают в виде борной кислоты обработкой навески (0,3—0,5 г) 40 мл 10%-ной соляной кислоты при кипячении в колбе с обратным холодильником в течение 40 мин. [24]. После охлаждения до комнатной температуры холодильник споласкивают водой, затем вводят в колбу карбонат кальция до полной нейтрализации раствора. После каждой добавки CaCO₃ колбу прикрывают часовым стеклом. Карбонат кальция прибавляют до тех пор, пока он не перестает раство-

ряться и не прекратится выделение CO_2 . По окончании нейтрализации содержимое колбы кипятят 20 мин. с обратным холодильником. По охлаждении раствор фильтруют, осадок промывают два раза водой и в фильтрате определяют бор титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита. Средняя ошибка — около 1%.

Интересный метод разложения силикатов предложен недавно Штефлом [1088]. Он состоит в том, что навеску тонкорастертого анализируемого материала смешивают в пробирке из термостойкого стекла, не содержащего бора, с порошком алюминия и растертым сухим едким натром. После непродолжительной сильно экзотермической реакции, начинающейся при слабом нагревании и сопровождающейся выделением водорода, смесь нагревают 2—3 мин. на светящемся пламени горелки. Образующийся рыхлый плав полностью растворяется в кислотах. Оптимальное количество добавляемого алюминия составляет 25—35% от веса анализируемого материала при 8—10-кратном (по отношению к алюминию) весе едкого натра. После растворения плава и отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира бор определяют либо спектрофотометрическим методом с применением кармина по методике Рябчикова и Даниловой [254], улучшенной Гетчером и Уилкоксом [580], или другим подходящим методом.

Для серийного определения бора в осадочных породах с отделением бора отгонкой в виде борнометилового эфира с применением 1,1'-диантримида рекомендуется следующий способ разложения [1174]. Навеску породы (около 350 мг), содержащую 1—5 мкг В, смешивают с 1 г Na_2CO_3 в тигле, засыпают сверху еще 0,5 г Na_2CO_3 и постепенно нагревают до 875°C , при этой температуре выдерживают в течение часа. Плав растворяют в 10 мл H_2SO_4 (1 : 1).

Некоторые из методов разложения руд, минералов и горных пород описаны в других работах [151, 579, 710, 969, 1088] и специальных руководствах [8, 24, 56, 1205].

Методы отделения бора от других элементов и методы его определения

Так как большинство методов, применяемых для определения бора, не свободны от мешающего влияния других элементов, то после разложения анализируемого материала из полученного раствора бор предварительно выделяют с целью отделения от других элементов. В ряде случаев из раствора выделяют не бор, а мешающие элементы.

Один из важнейших методов отделения бора от других элементов — отгонка его в виде борнометилового эфира из кислых растворов (соляная, серная или фосфорная кислоты). Этот

метод подробно описан в гл. V. Наиболее распространенный и универсальный вариант — метод Чэпина [56, 433].

Навеску (до 0,5 г) тонкоизмельченного минерала или породы, содержащую до 0,1 г В, помещают в колбу дистилляционного аппарата, обрабатывают не более чем 5 мл HCl (1:1) и нагревают на водяной бане до полного растворения.

Если анализируемый материал не растворяется в соляной кислоте, то его смешивают с шестикратным количеством карбоната натрия или его эквивалентной смеси с карбонатом калия и сплавляют. По охлаждении плав в тигле разлагают, постепенно прибавляя вычисленное количество соляной кислоты (1:1). Эту операцию проводят, поместив тигель в чашку и держа его по возможности все время закрытым крышкой. К концу растворения плава можно применить нагревание, но доводить до кипения не следует для предотвращения возможных потерь бора с водяным паром. Затем раствор переносят в дистилляционную колбу, споласкивают тигель небольшим количеством воды и вносят безводный хлористый кальций по 1 г на каждый миллилитр раствора. После легкого встряхивания колбы для растворения хлористого кальция ее опускают в водяную баню, затем из другой колбы начинают отгонку метилового спирта. Подробное описание прибора и проведение отгонки приведено на стр. 133; схема прибора представлена на рис. 31.

По получении 100 мл дистиллята приемник заменяют другим и продолжают отгонку. К первому дистилляту прибавляют 1 каплю 1%-ного раствора паранитрофенола в 75%-ном этаноле и нейтрализуют свободную кислоту. После этого прибавляют 0,2 мл 0,5%-ного раствора фенолфталеина в 50%-ном этаноле и титруют до появления розовой окраски. Хотя конечная точка титрования не очень резко выражена, количество едкого натра, затраченное на титрование до появления красной окраски фенолфталеина, приблизительно соответствует содержанию борной кислоты в дистилляте. Когда в анализируемом материале содержится 3—4% B_2O_3 , для титрования применяют 0,5 N раствор едкого натра, чтобы меньше разбавлять дистиллят.

По окончании титрования из дистилляту прибавляют двукратное количество щелочи по отношению к израсходованному на титрование, затем переносят дистиллят во второй дистилляционный прибор для отгонки метанола. Отгонку в первом дистилляционном аппарате продолжают до получения вторых 100 мл дистиллята, после чего прекращают дистилляцию. Второй дистиллят обрабатывают так же, как первый, и затем вводят его в колбу дистилляционного аппарата для отгонки метанола.

Отгонку метанола из объединенных дистиллятов продолжают до тех пор, пока не прекратится кипение при нагревании на водяной бане. После этого остаток раствора из дистилляционного аппарата переносят в чашку, колбу споласкивают 1—2 раза водой и упаривают до получения остатка объемом около 25 мл, если титрование проводилось 0,1 N раствором едкого натра, и много меньше, если титрование проводилось 0,5 N раствором щелочи.

Упаренный раствор переносят снова в колбу и при перемешивании вводят из капельной воронки соляную кислоту (1:1) до исчезновения окраски обоих индикаторов. Колбу нагревают на водяной бане 1—2 мин., затем соединяют ее с насосом и кипятят при пониженном давлении до тех пор, пока раствор не станет почти холодным и не будут появляться лишь отдельные пузырьки.

Удалив таким образом углекислый газ, нейтрализуют избыток соляной кислоты 0,5 N раствором едкого натра до появления желтой окраски паранитрофенола, после чего снова доводят до кислой реакции 0,1 N раствором соляной кислоты и опять нейтрализуют 0,1 N раствором едкого натра до слабо-желтой окраски раствора, что соответствует строго нейтральной реакции. Затем прибавляют 1 г маннита (в случае отсутствия маннита вводят 40 мл нейтрального глицерина) и титруют 0,1 N раствором едкого натра до розовой окраски раствора. После этого вводят еще 1 г маннита и, если при

этом розовая окраска исчезнет, продолжают титровать раствором едкого натра до ее появления. Одновременно проводят холостой опыт, т. е. определяют количество едкого натра, расходуемое на титрование одних реактивов в тех же условиях.

Исключая время, необходимое на подготовку прибора и приготовление реактивов, за 8 час. можно выполнить четыре определения.

Если анализируемый материал содержит мышьяковистую кислоту, ее предварительно окисляют перекисью водорода до мышьяковой кислоты, которая не мешает определению бора. Присутствие фторида в количестве до 0,1 г (считая на KF) также не мешает. Органические вещества устраняют окислением при помощи H_2O_2 в щелочном растворе [1062], а также смесью Na_2O_2 , $KClO_3$ и сахара [900] или, в некоторых случаях, экстракцией [490].

Виберг [1187] описывает несколько видоизмененный метод, по которому отгонку осуществляют в присутствии конц. H_2SO_4 . Метод рекомендуется для выделения бора из различных материалов как не содержащих SiO_2 , так и из стекол и эмалей для отделения макро- (более 1 мг) и микроколичеств (0,02—1 мг) бора.

Более простой метод отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира описан Книпович [8]. Он заключается в отгонке борнометилового эфира из раствора, нейтрализованного по лакмусу и подкисленного несколькими каплями 10%-ной уксусной кислоты, при температуре 130—140°С (парафиновая баня). Дистиллят собирают в приемник с раствором едкого натра или карбоната аммония. Отгонку с новыми порциями метилового спирта повторяют еще три раза при 80—90°С, а затем прибавляют 2—3 мл 10%-ной уксусной кислоты и отгонку повторяют еще 2—3 раза.

После отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира, кроме титрования борной кислоты раствором едкого натра в присутствии маннита или другого многоатомного спирта, часто применяют и другие методы. Это связано с тем, что титрованием с достаточной точностью можно определять только до 1 мг В. Для определения малых количеств бора (<1 мг) наиболее подходящи фотометрические методы. Отгонку микроколичеств бора проводят несколько иначе. Количество дистиллята в этом случае составляет около 50 мл и редко достигает 100 мл. Если навеска содержит до 20 мкг В, то работу необходимо проводить в кварцевой и платиновой посуде и приборах. В большинстве методов борную кислоту переводят в борнометиловый эфир в присутствии водуотнимающих веществ, как, например, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, H_2SO_4 , H_3PO_4 . Простейший способ удаления воды выпариванием применяется ограниченно в связи с потерями борной кислоты с водяным паром. Однако при

определении следовых количеств бора (менее 20 мкг) его потери при отгонке воды относительно невелики, если упаривание продолжать до объема не менее 2—3 мл. Если раствор содержит много солей, то отгонку в таких случаях продолжают до получения их сухого остатка. Потери бора в этих условиях не превышают нескольких процентов.

Влияние концентрации кислоты в растворе на образование и отгонку борнометилового эфира не очень существенно, если в метаноле содержится немного воды. Необходимо только, чтобы перед отгонкой воды раствор был кислым (рН 1,5—2,0). Более низкие значения рН неудобны, так как в этих условиях отгоняется заметное количество кислоты. При $\text{pH} > 2$ происходит выпадение осадков гидроокисей некоторых металлов, однако это не представляет больших затруднений вплоть до рН 4—5. При более высоких значениях рН борная кислота уже не полностью реагирует с метанолом с образованием борнометилового эфира, что обуславливает неполное отделение бора.

С целью устранения потерь бора при удалении воды перед дистилляцией борнометилового эфира отгоняемую воду рекомендуют собирать в платиновую чашку с раствором едкого натра, содержащим также глицерин и каплю раствора тимолового синего (индикатор). В процессе отгонки воды раствор в чашке должен все время оставаться синим. Эту чашку вместе с водой в дальнейшем рекомендуется использовать для приемки дистиллята борнометилового эфира.

Для отделения бора от других элементов часто пользуются также экстракцией. Как указывалось выше (см. табл. 7), борная кислота хорошо растворяется во многих кислородсодержащих органических растворителях, что используется для экстракции бора. В качестве органических растворителей для этой цели применяют диэтиловый эфир [56, 206, 388], изоамиловый спирт [48, 206] и некоторые другие растворители [206, 743, 1011]. Иногда в раствор вводят этиловый спирт, образующий с борной кислотой борноэтиловый эфир, который экстрагируют затем одним из подходящих несмешивающихся с водой органических растворителей, например диэтиловым эфиром. Эффективность экстракции в данном случае значительно выше, чем при использовании только одного диэтилового эфира. Более подробные сведения, относящиеся к отделению бора экстракцией органическими растворителями, см. в гл. V.

Метод экстракции наиболее часто сочетается с последующим определением бора титрованием его раствором едкого натра в присутствии маннита. Для определения малых количеств бора пользуются фотометрическими методами. Так, например, для определения малых количеств бора в силикатах рекомендуется следующий метод [742, 743].

Навеску анализируемого материала помещают в платиновую чашку, прибавляют 5 г чистой двуокиси кремния, хорошо перемешивают и растворяют при нагревании в 20 мл 20%-ного раствора едкого натра. По охлаждении раствор нейтрализуют HCl (1:1) до pH 8, выпаривают досуха, а из сухого остатка в аппарате Сокслетта извлекают бор ацетоном в течение 2 час. Экстракт переносят в кварцевую чашку, добавляют 2 мл 0,125%-ного раствора куркумина в уксусной кислоте и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5—15 мл (в зависимости от содержания бора) смеси равных объемов ацетона с водой и измеряют оптическую плотность полученного раствора при 540 мкм.

Железо, марганец, алюминий, олово и свинец не мешают, если их содержание в пробе не превышает нескольких миллиграммов. При определении более 0,1 мкг В в пробе ошибка составляет около 10%. Для меньших количеств бора ($\geq 0,01$ мкг бора) она возрастает до 20—50%.

Другие методы определения бора в горных породах и минералах с применением куркумина см. в работах [74, 92, 649, 771, 916].

В методе определения малых количеств бора в осадочных породах [1174], включающем разложение пробы сплавлением с карбонатом натрия и отгонку бора в виде борнометилового эфира, рекомендуется применение 1,1'-диантримида.

Дистиллят принимают в приемник, содержащий 10 мл 0,1 N Ca(OH)₂, емкостью 100 мл и разбавляют водой до 100 мл. 10 мл этого раствора упаривают досуха, к остатку прибавляют 10 мл 0,052%-ного раствора 1,1'-диантримида в концентрированной серной кислоте, добавляют несколько кристалликов сульфата гидразина и нагревают при 70°С в течение 5 час. По охлаждении измеряют оптическую плотность этого раствора при 620 мкм в кювете с толщиной слоя 10 мм, применяя холостую пробу в качестве раствора сравнения.

При содержании бора в анализируемом материале около 0,005% ошибка определения составляет ~10%.

В работе [910] описан метод определения малых количеств ($\geq 5 \cdot 10^{-3}\%$) бора в рудах и горных породах без его предварительной отгонки в виде борнометилового эфира.

К 0,01—1 г тонкоизмельченной анализируемой руды или породы прибавляют 5 мл раствора сахарата кальция (1,5 г металлического кальция растворяют в 500 мл 10%-ного раствора сахарозы) и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при 900°С до полного удаления частичек углерода, прибавляют 5 мл конц. H₂SO₄, отфильтровывают нерастворившийся остаток на фильтрующей воронке с пористым дном и промывают его серной кислотой. Сернокислый фильтрат разбавляют до объема 25 мл водой. К 2 мл этого раствора прибавляют 10 мл конц. H₂SO₄, 10 мл 0,05%-ного раствора кармина в серной кислоте, а через 45 мин. сравнивают окраску полученного раствора с окраской стандартных растворов.

Ошибка определения составляет около 15%. В последнее время для отделения бора часто пользуются методом, включающим экстракцию соли, образуемой тетрафторборатом с катионом

органического основания. Вначале в качестве органического основания было рекомендовано применять тетрафениларсоний, а также тетрафенилфосфоний и тетрафенилстибоний [145, 448]. Позже было предложено в качестве органических оснований применять основные красители [27, 141, 153, 491]. В этом случае определение бора значительно упрощается: оно состоит в измерении оптической плотности полученного экстракта. Подробное изложение этих методов приведено в гл. IV и V.

Преимущество этих методов состоит в их простоте и отсутствии мешающего влияния фтора и очень больших количеств многих других элементов. В связи с высокой чувствительностью указанные методы целесообразно применять для определения бора в материалах с малым его содержанием. В качестве примера приводим метод, предложенный для определения малых количеств бора в различных видах минерального сырья [27].

Для определения общего содержания бора навеску не более 0,25 г (а при анализе высококремнистых материалов — не более 0,15 г) сплавляют в платиновом тигле с 3 г безводного $KNaCO_3$. При анализе некоторых материалов с низким содержанием кремнекислоты (железные, марганцевые руды) для обеспечения лучшего сплавления к взятой навеске прибавляют 50—70 мг хорошо измельченной кремнекислоты. Тигель с плавом вносят в фарфоровый стакан емкостью 300 мл, содержащий 50 мл воды и 20 мл 4 N серной кислоты. После растворения плава (можно вести при нагревании) тигель вынимают, ополаскивают, а в стакан вносят 2 г NaF. Закрывают стакан часовым стеклом, раствор нагревают до кипения и кипятят 10—15 мин.

При определении кислоторастворимого бора навеску не более 0,25 г помещают в стакан, прибавляют 70 мл воды и 4 мл 4 N серной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до кипения и кипятят 10 мин. Затем вносят 1 г NaF и кипятят 5—7 мин.

Дальнейший ход анализа в обоих вариантах одинаков. После охлаждения растворов их разбавляют в мерной колбе емкостью 250 мл водой до метки и сразу же во избежание извлечения раствором бора из стекла переливают обратно в фарфоровый стакан. Величину аликвотной части, отбираемой для определения, устанавливают в зависимости от содержания бора в пробе. При анализе материала с содержанием не более 0,05% бора отбирают 25 мл раствора в делительную воронку и экстрагируют бензолом тетрафторборат кристаллического фиолетового по методике, изложенной на стр. 144.

При анализе проб с содержанием бора более 0,05% отбирают 2,5 мл раствора в пробирку с притертой пробкой емкостью 30—40 мл, содержащую 15 мл бензола. Сразу же прибавляют 0,5 мл 1%-ного раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют 30 сек. Экстракт после отстаивания фотометрируют в кювете с толщиной слоя 30 мм.

Средняя ошибка определения бора не превышает 10%.

Для отделения мешающих элементов часто пользуются методом ионного обмена [147, 321, 405, 419, 534, 634, 1099]. Отделение основано, как правило, на выделении катионов мешающих металлов на катионообменных смолах, что в ряде случаев достаточно для последующего определения бора (см. стр. 147). Применяя сильноосновные смолы, поглощают борат-ион на анионитах, который затем вымывают подходящими растворите-

лями. Подробно методы отделения бора от других элементов при помощи ионного обмена рассмотрены в гл. V. После отделения мешающих катионов сорбцией их на катионитах бор определяют в фильтрате чаще всего титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита или другого многоатомного спирта.

В качестве примера приводим метод, рекомендованный для отделения борной кислоты от железа, меди, никеля, кобальта, серебра и других элементов [634].

Анализируемый раствор с рН 3 пропускают через колонку диаметром 2,5 см и высотой 76 см, заполненную катионитом цеокарб-225 в Н-форме. В фильтрат переходит борная кислота. Этот фильтрат нейтрализуют, прибавляют маннит и титруют образовавшуюся маннитоборную кислоту раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Ошибка определения составляет 0,5%.

Для определения бора в борсодержащих рудах рекомендуется следующий метод [53].

0,6 г руды спекают с 2 г смеси соды с щавелевой кислотой (в отношении 5 : 1) на подложке из 1 г окиси кальция в течение 3 мин. при 920—930° С. Спек смачивают 3 мл воды, растворяют в 10 мл конц. HCl и кипятят 15 мин. с 1 мл 30%-ной перекиси водорода. Кремневую кислоту осаждают из горячего раствора при помощи 5 мл 1%-ной желатинны, разбавляют водой до 300 мл и пропускают со скоростью 15—20 мл/мин через колонку с ~60 г катионита КУ-1. Полученный фильтрат титруют в присутствии маннита раствором едкого натра.

При содержании в руде около 0,1% В и выше ошибка составляет 2%.

Для отделения легкогидролизующихся катионов, мешающих определению бора титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита, особенно полезно применение сильноокислотной катионообменной смолы IR-120 в Н-форме [405]. Впоследствии было установлено [321], что для этой цели с успехом могут применяться катиониты отечественного производства КУ-2 и СДВ-3 (см. стр. 147). В полученных фильтратах бор легко определяют титрованием в присутствии маннита. Метод дает более точные результаты по сравнению с методом, включающим отделение мешающих примесей соосаждением с BaCO_3 [7].

В другом методе борную кислоту выделяют из растворов, полученных после разложения силикатных пород сплавлением с карбонатами, поглощением ее сильноосновным анионом дианион SA-100 или SA-200 [1099].

Анализируемый раствор пропускают через колонку диаметром 1 см и высотой 50 см, наполненную одной из указанных смол в ОН-форме, после чего элюируют борат-ион 0,03 N раствором едкого натра. Разделение происходит практически количественно (выделяется более 99% борной кислоты). Коэффициент распределения борат-иона при извлечении из растворов с его содержанием 0,00008—0,07 моль/л практически постоянен и лишь немного уменьшается в случае малых концентраций. Для регенерации смолы колонку

промывают 0,3 *N* раствором едкого натра. При малом содержании в элюате (1—500 *мкг*) бор определяют фотометрическими методами, а при большом содержании — титрованием в присутствии маннита.

Возможно отделение бора от многих элементов электролизом с ртутным катодом [854, 1108] или осаждением мешающих элементов в виде гидроокисей или других нерастворимых соединений [3, 199]. Так, для определения бора в рудах, горных породах, минералах и многих других материалах используют следующий метод [854].

Тонкоизмельченную навеску анализируемого материала (до 5 г), содержащую более 0,02% В, разлагают нагреванием с 150 мл серной кислоты (1 : 1) в колбе с обратным холодильником. Раствор фильтруют, а остаток озолоты и сплавляют с 15 г карбоната натрия при 950°С в течение 30—40 мин. Тигель с плавом помещают в стакан, в который вносят ранее полученный фильтрат, и после растворения плава разбавляют водой до 500 мл. Если раствор содержит осадок, его отфильтровывают. Аликвотную порцию раствора (~50 мл) помещают в электролизер с ртутным катодом, затем проводят электролиз в течение 1—2 час. при силе тока 6 а. Далее раствор переносят в полиэтиленовый сосуд, прибавляют раствор едкого натра до рН 7,5, а выделившийся небольшой осадок гидроокисей отфильтровывают. Фильтрат помещают в колбу с обратным холодильником, добавляют 2 капли серной кислоты (1 : 4) и кипятят для удаления CO₂. По охлаждении устанавливают рН 7,3 рН-метром, прибавляют 7 г маннита и титруют 0,005 *N* раствором едкого натра снова до рН 7,3.

Если в анализируемом материале более 0,1% В, ошибка определения не превышает 2%.

При анализе люнебургита применяют метод, описанный в работе [3].

0,2 г образца растворяют в 5%-ной соляной кислоте при слабом нагревании. По охлаждении раствор разбавляют до 100 мл. К 50 мл полученного раствора прибавляют 10—20 мл 0,8%-ного раствора нитрата циркония для осаждения фосфатов. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают два раза водой. К фильтрату прибавляют 7 мл 30%-ного раствора хлористого бария и по каплям вводят насыщенный раствор карбоната натрия для осаждения железа, алюминия и циркония. Смесь кипятят несколько минут и по охлаждении фильтруют. Фильтрат подкисляют по метиловому красному и кипятят для удаления CO₂. После охлаждения нейтрализуют, вводят маннит и титруют 0,1 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Для определения бора в борных рудах наиболее широко применяют метод, не требующий предварительного отделения бора [24].

К 0,3—0,5 г анализируемой руды в колбе емкостью 250 мл прибавляют 40 мл 10%-ной соляной кислоты и кипятят с обратным холодильником 40 мин. По охлаждении раствора холодильник споласкивают водой в колбу. Раствор нейтрализуют карбонатом кальция, добавляя последний небольшими порциями. После каждого добавления карбоната кальция колбу накрывают часовым стеклом, оставляют на некоторое время и затем встряхивают. Карбонат кальция добавляют до прекращения выделения CO₂. По окончании нейтрализации часовое стекло споласкивают, собирая промывные воды в колбу, и раствор кипятят в течение 20 мин. с обратным холодильником. Дав раствору несколько охладиться, холодильник споласкивают водой, а раствор фильт-

руют в коническую колбу. Осадок два раза промывают водой декантацией. Фильтрат объединяют с промывными водами, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции по метиловому оранжевому и снова кипятят в течение 20 мин. с обратным холодильником для удаления CO_2 . Охлажденный раствор нейтрализуют 0,1 *N* едким натром, прибавляют 10 мл нейтрального (по фенолфталеину) раствора инвертного сахара, 5 капель этанольного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 *N* раствором едкого натра до появления не исчезающего розового окрашивания. Затем прибавляют еще 5 мл раствора инвертного сахара и в случае обесцвечивания титруют далее раствором едкого натра.

Для приготовления раствора инвертного сахара 3 кг сахара растворяют в 1 л воды при кипячении и добавляют 25 мл 3 *N* серной кислоты. Затем вводят 1,5 л горячей воды, содержащей 25 мл 3 *N* раствора едкого натра.

При определении не слишком малых количеств бора в минералах и породах (≥ 20 мг) большая точность (ошибка $\leq 0,1\%$) может быть достигнута при использовании гравиметрического метода определения бора, включающего отгонку бора в виде борнометилового эфира и поглощение дистиллята точно взвешенным количеством окиси кальция или точным объемом титрованного ацетата магния. После испарения дистиллята и прокаливания остатка содержание бора находят по увеличению веса остатка, соответствующему содержанию B_2O_3 в дистилляте. Подробно этот метод описывается на стр. 45.

В последние годы интенсивно развиваются методы, не требующие ни разложения анализируемого материала, ни отделения бора от мешающих элементов. Одним из таких методов является нейтронный метод, основанный на высокой эффективности захвата тепловых нейтронов бором по сравнению с большинством других элементов, сопутствующих бору в его рудах, минералах и породах [18, 95, 212, 287, 300, 301, 473, 724]. В табл. 16 приведены эффективные сечения захвата и рассеяния тепловых нейтронов ядрами бора (природной смесью изотопов) и ряда наиболее распространенных элементов. Из данных этой таблицы следует, что эффективное сечение захвата тепловых нейтронов смесью природных изотопов бора составляет 752 барна, что на три порядка выше, чем для большинства других элементов.

Как указывалось выше (см. табл. 3), высокая эффективность захвата тепловых нейтронов природной смесью изотопов бора обуславливается содержанием в ней изотопа B^{10} , для которого поперечное сечение захвата тепловых нейтронов составляет 4010 барн.

Для количественного определения бора в борсодержащих породах предложена установка [287, 288], состоящая из нейтронной пушки с водой в качестве замедлителя нейтронов и измерительного устройства; в качестве источника нейтронов служит полониево-бериллиевый препарат мощностью 2—4 кюри (устройство установки подробно описано в гл. IV).

Навеску анализируемой породы в медной коробочке емкостью 50 мл с внутренней прижимной крышкой помещают между детектором и направляемым пушкой пучком нейтронов. В качестве детектора нейтронов применен сцинтиллятор с введенным бором. Использование бора в качестве наполнителя в сцинтилляторе основано на том, что возникающие при захвате нейтрона ядром бора ионизирующие частицы вызывают световые вспышки в фосфоре (состоящем из ZnS и B в отношении 7:2), которые усиливаются фотоумножителем с последующей подачей импульсов на пересчетный прибор. Навеску анализируемого материала измеряют 10 мин. Стабильность работы фотоумножителя контролируют через 1—2 измерения по эталонной пробе, представляющей породу или руду того же типа, что и анализируемый материал, но не содержащую бора. Содержание бора в анализируемой пробе находят по эталонной кривой, построенной по пробам с точно известным содержанием бора. При содержании более 0,5% B_2O_3 ошибка определения около 3%.

При навеске 50 г чувствительность метода составляет 0,02% В. При уменьшении навески до 10 и 5 г верхний предел определения повышается до 15 и 30% B_2O_3 соответственно.

Изменение состава пробы существенно не влияет на результат определения бора. Для избежания мешающего влияния водорода необходимо, чтобы его содержание в анализируемом образце и в контрольном эталоне было по возможности близким.

Установку для определения бора по ослаблению потока тепловых нейтронов рекомендовано использовать для определения бора в синтетических борных слюдах [77]. В качестве фона применяют смесь, соответствующую среднему составу синтетических слюд. Средняя ошибка $\pm 4,3\%$.

В другом варианте определения бора нейтронным методом [301] используют радио-бериллиевый источник нейтронов мощностью около 0,15 *кюри*. Слой тонкоизмельченного анализируемого материала облучают нейтронами, замедленными в блоке парафина толщиной 7 см, и измеряют число α -частиц и ядер Li^7 (образующихся по реакции $B^{10} + n = Li^7 + He^4$), излучающихся в единицу времени, при помощи счетной установки с импульсной ионизационной камерой. Содержание бора находят по калибровочному графику, построенному с применением эталонов с определенным содержанием бора.

При содержании бора более 1% средняя ошибка составляет $\pm 10\%$. Продолжительность одного анализа около 0,5 часа. При снижении содержания бора до 0,1% средняя ошибка возрастает до $\pm 30\%$, а продолжительность анализа — до нескольких часов.

Метод рекомендуется в тех случаях, когда анализируемый материал кроме бора содержит другие элементы, обладающие значительным сечением поглощения медленных нейтронов.

Показана [28] возможность определения бора в породах при помощи нейтрон-нейтронного каротажа по нейтронам тепловой энергии и нейтронам надкадмиевой энергии. При использовании нейтронов надкадмиевой энергии детектор нейтронов окружают фильтром из кадмия и парафина. Метод позволяет определять содержание бора в пластах, залегающих выше уровня грунтовых вод. Рабочий диапазон метода 4—20% B_2O_3 . При содержании 0,5—4% B_2O_3 рекомендуется каротаж скважин проводить с применением источника тепловых нейтронов.

Для разведки борного сырья рекомендуется нейтронный гамма-метод [52], основанный на том, что большое сечение захвата нейтронов бором и малая энергия γ -излучения обуславливают на диаграмме, построенной в координатах глубина погружения (в буровой скважине) нейтронного зонда — наведенная γ -активность, появление отчетливых минимумов γ -активности против абсцисс, соответствующих прохождению зонда мимо пласта, содержащего бор. Чувствительность метода равна 0,2—0,3% В.

К числу методов, не требующих предварительного отделения бора от других элементов, принадлежат большей частью спектральные. Подробная характеристика спектральных методов определения бора дана в гл. IV. В качестве примера спектрального определения бора в горных породах без разложения анализируемого материала и отделения бора можно привести метод, разработанный Шиллинг и Пометун [300].

Анализ проводят на спектрографе ИСП-22 при ширине щели 0,22 мм и высоте 0,8 мм с трехлинзовой осветительной системой. Применяют пластинки типа II. Элементом сравнения служит сурьма. В качестве аналитических пар линий используют линии В 2497,73—Sb 2478,37 Å.

К анализируемому материалу добавляют равное количество сурьмяно-виннокислого калия или трехокись сурьмы, смешанную с равным количеством карбоната натрия. При растирании порошков добавляют диэтиловый эфир.

При выполнении анализа в вертикальной дуге электроды изготовляют из медного прутка диаметром 6 мм. Концы электродов затачивают в виде срезанного клина. Ширина торцевой площадки нижнего электрода 4 мм, верхнего 1—1,5 мм. Пробу закрепляют на торце нижнего электрода, смазанного тонким слоем раствора силиката натрия (пригоден также канцелярский силикатный клей), погружая электрод в порошок анализируемого материала; при этом к нему прилипает 4—5 мг порошка. Отсутствие бора в клее предварительно определяют спектроскопически. Спектр фотографируют, не дожидаясь высыхания клея; испарение производят 1 мин. После выключения дуги раскаленные электроды сразу опускают в чашку с водой. Вследствие резкого охлаждения слой окалины отделяется вместе с остатками вещества пробы. При этом электроды очищаются от бора, и их можно использовать еще много раз для повторных анализов материала близкого состава. Для испарения пробы иного состава использованные электроды рекомендуется очищать механически.

Для получения достаточно высокой температуры дуги следует пользоваться электродами длиной до 30 мм. Расплавление концов электродов ухудшает результаты, вследствие чего силу тока необходимо поддерживать не выше 5 а.

Для приготовления эталонов буру разбавляют породой, близкой по составу к анализируемому материалу; к полученной смеси прибавляют сурьмяно-виннокислый калий; далее поступают так, как в случае анализируемого материала.

При концентрации V_2O_5 более 0,1% градуировочный график становится криволинейным, так как почернения линий бора попадают в область недодержек. Полное спрямление графика достигается преобразованием интенсивности почернения $I = \lg \left(\frac{a_0}{a} \right)$ фотографической пластинки в функцию

$W = \lg \left(\frac{a_0}{a} - 1 \right)$, вычисленные значения которой приведены в работе [237].

Метод позволяет определять 0,003—1,0% В с точностью, сопоставимой с точностью химических методов определения бора.

Для определения бора в рудах и горных породах оказался пригодным также метод вдувания порошка в пламя горизонтальной дуги [240, 244]. В этом случае продувают по 100 мг порошка смеси анализируемого материала с сурьмяно-виннокислым калием. В качестве электродов используют медные стержни диаметром 6 мм. Щель экрана, принимающего промежуточное изображение трехлинзовой осветительной системы, должна устанавливаться вертикально. Градуировочный график, построенный по этому методу, практически совпадает с калибровочным графиком, построенным по описанному выше методу [300].

Описывается [272] спектральный метод определения до 0,0001% В в горных породах с использованием навесок в 2—5 мг. Порошок анализируемого материала всыпают в зону дугового разряда с поверхности движущейся пластинки через трубчатый верхний электрод.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В МЕТАЛЛАХ, СПЛАВАХ, РЕАКТОРНЫХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Методы разложения

Методы разложения сплавов сильно различаются в зависимости от состава последних и от применяемого метода определения бора. Это еще в большей степени относится к реакторным материалам, в число которых входят различные металлы и их сплавы, графит, прокаленная окись бериллия и т. д.

Сталь, чугун, железо. Для разложения сталей и чугунов с целью последующего отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира наиболее часто навеску растворяют в

фосфорной кислоте при нагревании [415, 646]. По одному из методов разложение навески фосфорной кислотой совмещают с отгонкой бора в виде борнометилового эфира [87]. Для этого 0,1—0,5 г анализируемой стали или чугуна помещают в сухую колбу, вводят 10 мл 85%-ной фосфорной кислоты, метанол, затем отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

Для растворения сталей часто применяют также серную кислоту [325, 725] или серную кислоту с добавлением перекиси водорода [13, 299] или персульфата аммония [59]. Растворение в серной кислоте особенно выгодно в тех случаях, когда определение заканчивают фотометрическим методом в растворе серной кислоты без предварительного отделения бора. Для растворения сталей рекомендуется также применять царскую водку [2, 404, 1160], соляную кислоту в присутствии перекиси водорода [404, 655, 838] и хлорную кислоту с перекисью водорода [566]. Разложение сталей и чугунов, как правило, проводят при нагревании с обратным холодильником.

Как известно, в процессе получения сталей и чугунов бор частично образует силицид и бориды металлов, не растворяющиеся в кислотах (см. табл. 9). В связи с этим растворение сталей в кислотах в ряде случаев приводит к переводению в раствор и определению только так называемого кислоторастворимого бора. Для перевода всего бора в раствор нерастворившийся остаток после растворения навески в кислоте отфильтровывают, озоляют и сплавляют с содой [325, 566]. Плав растворяют в кислоте, и полученный раствор присоединяют к основному раствору или, в случае необходимости, определяют в нем содержание бора отдельно (кислотонерастворимый бор).

Для разложения кислотоупорных сталей навеску сплавляют с перекисью натрия.

0,5 г тонкоизмельченной стали сплавляют в никелевом тигле с 3 г перекиси натрия, перемешивая никелевой проволокой или шпателем, при температуре темно-красного каления. По охлаждении плав обрабатывают 30—40 мл воды, раствор нагревают до кипения, кипятят несколько минут и насыщают углекислым газом в течение 15 мин. для превращения едкого натра в бикарбонат натрия. Затем прибавляют 0,5—1 г сульфата двухвалентного железа для восстановления хромата, кипятят, прибавляют бумажную массу и фильтруют через бумажный фильтр. Осадок, состоящий из карбонатов и гидроксидов железа, никеля, хрома, марганца, промывают 5 раз (по 5—6 мл) горячим 1%-ным раствором карбоната натрия и под конец — водой. В фильтрате после упаривания и подкисления серной кислотой бор определяют с хинализарином.

Метод рекомендуется для определения бора в сталях, техническом железе и чугуне [408, 726, 1148].

В тех случаях, когда определение бора заканчивается экстракцией его в виде тетрафторбората какого-либо основного красителя и фотометрированием полученного экстракта, для растворения анализируемой стали или чугуна применяют,

как правило, фтористоводородную кислоту или фториды щелочных металлов и аммония в присутствии серной, фосфорной или соляной кислот [834, 968]. Разложение же проводят в полиэтиленовом сосуде.

Иногда для растворения навески анализируемой стали, чугуна или определенного металла применяют метод анодного растворения [436]. Такой способ растворения наиболее выгодно использовать в тех случаях, когда основной компонент и большинство примесей одновременно выделяются из раствора на ртутном катоде.

Металлы и их сплавы. Для определения следовых количеств бора в химически активных металлах (щелочные, щелочноземельные металлы, магний), их сплавах и окислах методами, включающими отгонку бора в виде борнометилового эфира, лучший способ разложения — растворение навески в метаноле [909].

5 г анализируемого металла или сплава помещают в сухую колбу емкостью ~1 л, соединенную с холодильником и капельной воронкой. Свободный конец холодильника погружают в водноглицериновый раствор едкого натра в полиэтиленовом приемнике. Из капельной воронки прибавляют безводный метанол до растворения навески. Если при введении ~330 мл метанола навеска не растворится, то прибавление метанола прекращают и через капельную воронку вводят небольшими порциями смесь серной или фосфорной кислоты с метанолом (1:3) до полного растворения навески и сверх этого — некоторый избыток с целью создания кислой среды, необходимой для полного образования борнометилового эфира. При добавлении метанола и смеси метанола с кислотой колбу снаружи охлаждают водой. При растворении высокоактивных металлов (калий, натрий) в реакционную колбу пропускают аргон. После прибавления смеси кислоты с метанолом отгоняют метанол и образовавшийся борнометиловый эфир.

Смесь серной кислоты с метанолом рекомендуется применять для растворения металлического лития, магния, алюминия, а смесь фосфорной кислоты с метанолом — для растворения кальция, стронция, урана. Метод пригоден для растворения всех щелочных и щелочноземельных металлов, магния, алюминия, урана, кадмия, меди, галлия.

Металлический алюминий растворяют в соляной кислоте [585], смеси соляной кислоты и перекиси водорода [960, 961], смеси соляной, азотной и серной кислот [502, 650, 789] или серной кислоте [202, 1001]. Разложение алюминия в серной кислоте особенно выгодно в тех случаях, когда определение заканчивают фотометрическим определением бора непосредственно в полученном растворе. При определении бора в алюминии с применением куркумина 0,1 г образца растворяют в 5 мл насыщенного раствора гидроокиси кальция [397].

В одном из методов [1127] для определения бора в алюминии и алюминиево-кремниевых сплавах с 1,1'-диантримидом 0,1 г анализируемого вещества сплавляют с 2 г перекиси натрия, а полученный плав выщелачивают водой.

Металлический бериллий растворяют в бромметаноловой смеси [495] (см. стр. 180; 210) или серной кислоте [323].

Для растворения прокаленной окиси бериллия рекомендуется применять фтористоводородную кислоту [107, 645] или сплавливать ее с пиросульфатом калия [645]. Растворение в кислоте применяют тогда, когда определение бора заканчивают экстракцией соли, образуемой тетрафтороборатом с катионом основного красителя и фотометрированием полученного экстракта (см. стр. 85; 141), а сплавление с пиросульфатом,— когда бор отгоняют в виде борнометилового эфира или определяют его непосредственно в сернокислом растворе с подходящим реагентом. Непрокаленную окись бериллия растворяют в соляной, серной или азотной кислоте.

Висмут рекомендуется растворять в соляной кислоте [876]. Магний, кроме описанного выше метода растворения в метаноле с добавлением серной кислоты [909], растворяют в разбавленной соляной кислоте [585] или разбавленной серной кислоте [62].

В последнем случае 0,1 г металлического магния или его сплава с алюминием или цинком помещают в кварцевую колбу, содержащую 10 мл воды, соединяют ее с обратным холодильником и постепенно из капельной воронки прибавляют разбавленную серную кислоту. По растворении навески прибавляют перекись водорода для разрушения карбидов и кипятят для ее разложения.

Титан и его сплавы растворяют в серной кислоте [178] или в серной кислоте в присутствии перекиси водорода [440].

По последнему методу для растворения 0,5 г образца прибавляют 30 мл воды, 5 мл конц. H_2SO_4 и нагревают с обратным холодильником. После растворения навески добавляют 2 мл 30%-ной перекиси водорода, 5 мл 7,5%-ного раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в серной кислоте (1:6) и разбавляют водой до 250 мл. Затем снова кипятят с обратным холодильником для разрушения комплекса титана с перекисью водорода, после чего из полученного раствора отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

При использовании другого метода [60] навеску титана или его сплава растворяют в серной кислоте (1:2), затем вводят нитрат серебра и персульфат аммония и кипятят до полного разрушения последнего.

Для растворения титана и его сплавов рекомендуется применять также фтористоводородную кислоту [1117].

В этом случае к 0,2 г образца в полиэтиленовой колбе емкостью 250 мл прибавляют 10 мл смеси конц. фтористоводородной кислоты с метанолом (15:85) и, если это необходимо, слабо нагревают с обратным холодильником. По охлаждении раствора через холодильник прибавляют 180 мл метанола и пропускают аммиак до слабощелочной реакции. Затем нейтрализуют соляной кислотой, вводят 0,4 мл конц. HCl , 10 г безводного хлористого кальция, а бор отгоняют в виде борнометилового эфира.

Торий и его сплавы растворяют в бромметанольной смеси [495] подобно тому, как описано для циркония (стр. 180; 210).

Для растворения металлического урана, двуокиси, трехокиси и закиси-окиси урана с целью последующего отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира применяют фосфорную кислоту [215]. Металлический уран растворяют также в соляной кислоте [1075, 1107, 1136] или бромметанольной смеси [495]. В случае спектрального определения бора в металлическом уране его предварительно прокачивают при 800°C в течение 2 час. [170]. Двуокись урана рекомендуется растворять также в серной кислоте в присутствии перекиси водорода [1138] или в растворе карбоната натрия.

Тетрафторид урана разлагают в растворе карбоната натрия или в растворе смеси карбоната натрия с карбонатом аммония в присутствии перекиси водорода при нагревании на водяной бане в платиновой чашке [108].

Для разложения сплавов бора с ураном, а также с цирконием иногда используют метод пирогидролиза [1192]. В этом случае навеску измельченного анализируемого сплава разлагают водяным паром нагреванием при $\sim 1100^{\circ}\text{C}$. В этих условиях бор выносится водяным паром в виде борной кислоты и выделяется в получаемом конденсате (см. стр. 210).

Металлический цирконий и его сплавы растворяют в конц. H_2SO_4 [178, 216, 217]. В случае больших навесок (~ 1 г) с целью предотвращения бурной реакции растворение ведут с применением 10 мл серной кислоты в присутствии 5 г сульфата аммония [585].

Для выделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира удобно разложение циркония, циркалоя и других сплавов циркония проводить с применением бромметанольной смеси [526, 914].

1 г сплава или металлического циркония помещают в круглодонную кварцевую колбу, прибавляют 30 мл метанола, 2 мл брома и быстро присоединяют обратный холодильник. Для обеспечения спокойного растворения колбу снаружи охлаждают водой. По окончании растворения холодильник промывают 30 мл метанола, прибавляют 2 г хлористого олова (для удаления избытка брома), затем отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

Двуокись циркония следует разлагать сплавлением с пиросульфатом натрия, если определение бора заканчивается фотометрическим методом в растворе серной кислоты, или растворять во фтористоводородной или серной кислоте в присутствии фторида аммония или натрия, если бор определяют экстракционно-фотометрическими методами в виде соли тетрафторобороводородной кислоты с подходящим окрашенным органическим основанием.

Графит для определения бора графит озоляют при 700 — 900°C в присутствии гидроокиси кальция [554, 590, 688, 1035,

1144] или сахара кальция [581]. Озоление проводят часто в токе кислорода [581, 1110], что значительно сокращает продолжительность озоления и уменьшает возможность потерь бора.

Мокрое озоление с применением серной кислоты [456] довольно трудоемко, но удобно там, где определение бора заканчивают фотометрированием с подходящим реагентом в сернокислом растворе.

Кремний, кварц, стекла. Кремний наиболее часто разлагают нагреванием с раствором едкого натра [271, 765, 805, 817, 884].

По одному из методов [765], 1 г измельченного кремния (до 60 меш.) перемешивают с 14 мл 0,5%-ного раствора едкого натра и нагревают в автоклаве с платиновым вкладышем при 350°С в течение 5 час. при 500 атм. По охлаждению содержимое автоклава переносят в платиновую чашку, отстаивают выделившуюся двуокись кремния, сливают раствор в другую платиновую чашку. Двуокись кремния промывают водой, и промывные воды присоединяют к основному раствору, к которому затем прибавляют 1 мл 5%-ного раствора NaOH и выпаривают на водяной бане при 80—90°С досуха. К остатку добавляют 2 мл воды, нагревают до растворения, а из полученного раствора отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

По другому методу [805], к 1 г тонкоизмельченного кремния прибавляют 4 мл 5%-ного раствора NaOH и выпаривают досуха. Эту операцию повторяют несколько раз. Сухой остаток обрабатывают 5 мл воды, далее отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

Для разложения кремния предложен также метод, основанный на растворении его в броме, включающий разделение бора и кремния в виде их бромидов [912]. Бромирование осуществляют в кварцевом приборе с непрерывной циркуляцией брома при нагревании. Образующиеся SiBr_4 и BBr_3 возгоняются, конденсируются в холодильнике и поступают обратно в колбу. Несмотря на тщательное высушивание и изоляцию, присутствие следовых количеств влаги приводит к гидролизу BBr_3 до H_3BO_3 . Поэтому вначале отгоняют SiBr_4 , в то время как бор остается в колбе в виде борной кислоты. Затем к остатку прибавляют CCl_4 , насыщенный водой, и экстрагируют борную кислоту смесью метанола с изопропилкетонем.

Кремний также легко может быть разложен фтористоводородной кислотой [492].

К 50 мг тонкоизмельченного кремния добавляют 5 капель 0,2%-ного раствора CuCl_2 , 1 мл 20 М HF, 2 мл 7,5 М $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, 1 мл 30%-ной H_2O_2 и нагревают при 40—50°С. После разложения навески к раствору прибавляют 12 мл воды, а через 18 час. отделяют бор экстракцией его хлороформом в виде тетрафторбората тетрафениларсония (см. стр. 142).

При использовании одного из методов [40] кремний разлагают фтористоводородной кислотой в присутствии маннита, необходимого для удержания бора в растворе.

0,5 г измельченного кремния помещают во фторопластовый стаканчик, добавляют 0,5 мл 1%-ного раствора маннита, 3 капли 5%-ного раствора CuCl_2 , 8—10 мл 25%-ной HF , 5 мл 30%-ной перекиси водорода и нагревают на водяной бане до полного растворения. К раствору прибавляют 20 мг угольного порошка, выпаривают досуха и заканчивают определение спектральным методом.

Этот метод пригоден также для разложения двуокиси кремния, кварца и стекол.

Применение маннита оказалось полезным также и при разложении тетрахлорида кремния и трихлорсилана [40].

Для разложения этих материалов во фторопластовую чашку вносят ~30 мл воды, 0,5 мл 1%-ного раствора маннита и при перемешивании по каплям прибавляют 4 мл анализируемой жидкости, охлаждая чашку снаружи сухим льдом. По окончании гидролиза добавляют 7 мл 45%-ной HF и нагревают на водяной бане до полного растворения.

Для разложения тетрахлорида кремния предложен также метод, основанный на отгонке SiCl_4 в присутствии $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$, образующего с BCl_3 нелетучее соединение $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl} \cdot \text{BCl}_3$ [239]. Все операции, связанные с отбором пробы, проводят с применением посуды, охлажденной сухим льдом. Анализируемый тетрахлорид кремния также предварительно охлаждают сухим льдом.

К 8 мл охлажденного тетрахлорида кремния прибавляют 2 мг $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$, 40 мг угольного порошка и выдерживают в течение 1 часа на холоду при периодическом перемешивании. Затем чашку с остатком помещают в эксикатор, через который пропускают азот, подогретый до 40—50° С. Остаток подсушивают при 90—95° С, затем определяют в нем бор спектральным методом.

Для разложения дисилициумгексахлорида предложен следующий метод [1010].

0,7—0,8 мл анализируемого продукта прибавляют по каплям при перемешивании и охлаждении в серебряную чашку, содержащую 34 мл 5%-ного раствора NaOH . После прекращения выделения водорода смесь выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в 15 мл воды и осаждают Na_2SiO_3 добавлением 75 мл метанола. Осадок отделяют и растворяют в 15 мл 1%-ного раствора NaOH , затем снова осаждают Na_2SiO_3 . Для полного отделения бора пересаживание Na_2SiO_3 повторяют еще раз. Метанольные фильтраты выпаривают, остаток растворяют в 10 мл воды, и из полученного раствора отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

Методы отделения бора от других элементов и методы его определения

Сталь, железо, чугун. Для определения малых количеств бора в сталях, железе и чугуне предложено много методов. Наиболее простые из них те, для которых не требуется предварительного разложения анализируемого материала. В основном эту группу методов составляют спектральные [71, 234, 273]. Из них следует указать на методы Демянчука [71] и

Пригожина [234]. В первом методе в качестве верхнего электрода используют графитовый электрод диаметром 10 мм, заточенный на полусферу, а в качестве нижнего — электрод из анализируемого материала. Спектры возбуждают дугой переменного тока силой 14 а от генератора ДГ-1. Сила тока в первичной обмотке трансформатора активатора дуги составляет 0,4 а. Вспомогательный промежуток равен 2 мм. Спектры фотографируют на пластинках спектральные, тип III без предварительного обжига электродов при экспозиции 20—30 сек. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta I - \lg C$ по линиям В 2089,59 Å и Fe 2087,52 Å. Метод позволяет определять бор при его содержании 0,001—0,1% со средней квадратичной ошибкой ~4%. В качестве эталонов применяют образцы, в которых содержание бора определяют химическими методами.

По методу Пригожина [234], анализируемый материал предварительно измельчают в порошок и затем прессуют под давлением 6000 кг/см². Спектр возбуждают в дуге переменного тока 5,5—7 а. Спектрограф средней дисперсии. В качестве аналитических линий используют линии В 2497,3 Å и Fe 2498,9 Å. Эталоны изготавливают смачиванием стандартным раствором буры порошка электролитического железа, дополненного восстановленного смеси водорода с азотом при 600—700° С. Метод позволяет определять 0,001—0,1% В.

По методу, описанному в работе [273], для определения бора в стали, чугуне или железе анализируемый материал измельчают и смешивают с CaF₂. Спектры возбуждают между медными электродами и фотографируют на пластинках панхром. Полуколичественный анализ проводят по линиям В 2497 Å и CaF 5291 Å. Порошки вводят в разряд просыпкой из аппарата АВР-2 по методу Русанова при силе тока 20 а. Чувствительность метода ~1·10⁻⁴% В.

Метод Петерсона и Гримса [899] требует предварительной химической обработки анализируемого материала и пригоден только для низколегированных сталей. С целью уменьшения влияния состава пробы на результаты анализа прибавляют CuF₂, вследствие чего образуется легколетучий VF₃, поступающий в разряд при сравнительно низкой температуре электрода.

Навеску растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают досуха, остаток прокалывают при 600° С. 20 мг измельченного остатка помещают в глубокий канал графитового электрода, в который предварительно вводят 20 мг CuF₂. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока силой 10 а и фотографируют в течение 10 сек. на дифракционном спектрографе типа ARL во втором порядке. Аналитический промежуток равен 3 мм. Электрод с пробой служит анодом. Стандарт, содержащий известное количество бора и приготовленный точно так же, снимают на одну пластинку с пробой. Содержание бора находят по относительной интенсивности линии В 2496,8 Å.

Метод позволяет определять 0,001—0,02% В со средней ошибкой $\pm 3,2\%$. Следует заметить, что этот метод оказался непригодным для анализа высоколегированных сталей.

Преимущество спектральных методов определения бора состоит в том, что они позволяют одновременно определять другие элементы. Трудность изготовления стандартных образцов сталей и чугунов с известным содержанием бора пока что сильно ограничивает использование этих методов.

С целью приготовления стандартных образцов для спектрального анализа с известным содержанием бора (до $1 \cdot 10^{-4}\%$) недавно предложен метод вакуумной плавки [1038].

Хотя химические методы определения бора в сталях, чугунах и железе требуют предварительного разложения анализируемого материала, все же многие из них позволяют определять бор непосредственно в полученном растворе. Один из таких методов — колориметрический метод определения бора в сталях и чугунах с применением кислотного ализаринового синего 2Б (динатриевая соль 1,2,4,5,6,8-гексаоксидантрахинона) [299].

1 г стали или чугуна растворяют в 10 мл H_2SO_4 (1:4) при нагревании с обратным холодильником. К раствору добавляют 3—4 капли перекиси водорода и продолжают кипячение до ее разложения. По охлаждении раствор фильтруют через маленький фильтр в пробирку объемом 25—35 мл. Нерастворившийся остаток промывают разбавленной H_2SO_4 (1:4) и под конец — горячей водой. Фильтрат разбавляют водой до 20 мл. 2 мл этого раствора помещают в цилиндр для колориметрирования, добавляют 2 капли насыщенного раствора сульфата гидразина, 20 мл конц. H_2SO_4 , 1 мл 0,02%-ного раствора кислотного ализаринового синего 2Б; через 5—10 мин. образовавшуюся окраску сравнивают со шкалой стандартов, приготовленной с применением стали, не содержащей бора.

Метод позволяет определять до 0,001% В с ошибкой около 10%.

Для сталей и сплавов, растворяющихся в азотной кислоте, предложен фотометрический метод с применением хинализарина [2].

0,1 г анализируемого материала растворяют в 6 мл смеси равных количеств разбавленных HNO_3 (1:1) и HCl (1:1) при нагревании. После растворения навески кипятят еще 1 мин. По охлаждении разбавляют водой до 25 мл, оставляют на 2 часа для отстаивания осадка. К 2 мл отстоявшегося раствора прибавляют 0,02—0,1 г сернистого гидразина, 30 мл конц. H_2SO_4 , одну гранулу цинка ($\sim 0,3$ г) и охлаждают до комнатной температуры. Далее вводят 3 мл 0,01%-ного раствора хинализарина в серной кислоте и через 20 мин. измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 50 мм на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 с красным светофильтром. Для приготовления раствора сравнения берут 0,1 г стали, не содержащей бора, и проводят анализ в соответствии с этой же методикой. Содержание бора находят по калибровочному графику, для построения которого пользуются сталью, не содержащей бора, и стандартным раствором бора.

Чувствительность метода недостаточно высока ($\sim 0,005\%$ В) вследствие значительного наложения спектров поглощения комплекса и реагента. Она может быть повышена до $\sim 0,002\%$, если вместо хинализарина пользоваться ацетилхинализаринном [216, 217].

Более чувствителен куркуминовый метод [585]. Он пригоден для определения бора в сталях и чугунах, растворяющихся в соляной кислоте. Улучшенные условия образования борокуркуминового комплекса (за счет проведения реакции его образования в безводной среде) делают этот метод простым, а получаемые результаты достаточно надежными.

1 г анализируемого материала растворяют в 20 мл HCl (1:1), полученный раствор разбавляют водой до 25 мл. К 0,25 мл этого раствора прибавляют 3 мл 0,125%-ного раствора куркумина в ледяной уксусной кислоте, нагревают на водяной бане и по охлаждению до комнатной температуры прибавляют 3 мл смеси равных объемов серной и уксусной кислот, хорошо перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем прибавляют 30 мл этанола, раствор переносят в мерный цилиндр емкостью 100 мл, разбавляют этанолом до 100 мл, фильтруют и измеряют оптическую плотность при 555 мкм.

При использовании кюветы с толщиной слоя 40 мм можно определять 0,001—0,02% В с ошибкой около 5%.

Для определения меньших количеств бора в чугунах и сталях навеску растворяют в фосфорной или серной кислоте, царской водке или в соляной кислоте в присутствии перекиси водорода (см. стр. 176) и бор предварительно отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира; дистиллят собирают в платиновую чашку, содержащую 1 мл 10%-ного раствора NaOH, и выпаривают на водяной бане досуха. К остатку прибавляют 3 мл 0,125%-ного раствора куркумина в ледяной уксусной кислоте и нагревают до растворения сухого остатка. Затем охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 3 мл смеси равных объемов серной и уксусной кислот, а далее поступают, как описано выше. При использовании навески в 1 г метод позволяет определять до $1 \cdot 10^{-6}\%$ В.

Основной недостаток этого метода — высокая чувствительность к загрязнению бором применяемых реактивов и атмосферного воздуха.

Другие методы определения бора в сталях и чугунах с применением куркумина, включающие предварительное отделение бора отгонкой в виде борнометилового эфира, описываются в работах [337, 384, 415, 646, 725]. Однако эти методы по точности и воспроизводимости получаемых результатов уступают описанному выше [585].

Для определения 0,002—0,14% В в чугунах может быть рекомендован метод с применением хинализарина [408, 1148].

0,5 г мелкоизмельченного чугуна сплавляют с 3 г Na_2O_2 в никелевом тигле. По охлаждении плав обрабатывают 30—40 мл воды, добавляя ее небольшими

порциями, нагревают до кипения и пропускают в раствор CO_2 в течение 15 мин. После этого содержимое тигля снова нагревают до кипения, прибавляют 0,5 г порошка сульфида железа [для восстановления Cr(VI)] и кипятят еще несколько минут. Затем прибавляют немного бумажной массы и фильтруют через плотный фильтр. Осадок промывают 5—6 раз 1%-ным раствором Na_2CO_3 и под конец — горячей водой. Фильтрат упаривают до начала выпадения солей и по охлаждению по каплям прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1). Полученный раствор разбавляют водой до 25 мл. К 2 мл этого раствора приливают 15 мл конц. H_2SO_4 , 2 мл раствора хинализарина (10 мг хинализарина в 100 мл конц. H_2SO_4), разбавляют конц. H_2SO_4 до 25 мл и через 30 мин. измеряют оптическую плотность на фотометре Пульфриха со светофильтром S61 в кювете с толщиной слоя 50 мм (при содержании бора в чугуне 0,002—0,014%) или 20 мм (при содержании бора в чугуне 0,01—0,14%).

Для построения соответствующих калибровочных графиков 4 г Na_2CO_3 растворяют в возможно малом объеме воды, к раствору прибавляют определенное количество стандартного раствора буры, упаривают до начала выпадения солей, а далее поступают, как указано выше.

Ошибка определения в зависимости от содержания бора составляет 3—17%.

Хинализариновый метод также рекомендован для определения бора в сталях [154, 726, 975]. Мешающие элементы предварительно могут быть отделены осаждением в виде гидроксидов [154]. Сульфат натрия, образующийся в результате нейтрализации фильтра, выделяют добавлением метанола. При содержании 0,003% В абсолютная ошибка составляет 3 мкг В.

Кысиль и Вобора [726] разработали несколько вариантов хинализаринового метода определения бора в сталях. Приводим один из них, рекомендованный для не легированных, средне- и высоколегированных сталей, не содержащих титана и ванадия и растворяющихся в серной кислоте.

Навеску в 1 г при содержании бора до 0,015% (или соответственно меньшую — при содержании бора от 0,015 до 0,2%) растворяют в 6 мл H_2SO_4 (1:3) при нагревании на водяной бане. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают и оставляют для определения «кислотонерастворимого» бора.

Фильтрат помещают в электролизер, прибавляют 0,5 г KNaCO_3 и подвергают электролизу с ртутным катодом (см. стр. 155) для отделения основной массы железа и других элементов. По окончании электролиза раствор разбавляют водой до 10 мл. К 2 мл этого раствора прибавляют 0,05 г сульфата натрия, 20 мл раствора хинализарина в конц. H_2SO_4 (содержащего 10 мг хинализарина в 1 л), охлаждают до комнатной температуры, далее измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 10 мм при 600 мкм. В качестве раствора сравнения применяют раствор, приготовленный с применением такого же количества стали, не содержащей бора.

Для определения кислотонерастворимого бора нерастворившийся остаток вместе с фильтром озоляют, сплавляют с 0,5 г KNaCO_3 , плав выщелачивают небольшим количеством воды, прибавляют при охлаждении 1,5 мл конц. H_2SO_4 и разбавляют водой до 10 мл. К 2 мл этого раствора прибавляют 0,05 г сульфата натрия, и анализ продолжают, как указано выше.

Для определения бора в сталях, содержащих титан и ванадий и растворяющихся в серной или фосфорной кислотах,

после растворения навески и отделения кислотонерастворимого бора отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

Для определения бора в высоколегированных сталях и сплавах, не растворяющихся в кислотах, навеску сплавляют с Na_2O_2 , плав выщелачивают водой, отфильтровывают гидроокиси и из фильтрата отгоняют бор в виде борнометилового эфира.

Бор в сталях может быть определен также с применением кармина [177, 419, 566, 1032, 1160]. По одному из методов [1160] предусматривается предварительное отделение бора отгонкой в виде борнометилового эфира. Дистиллят упаривают досуха при $80-90^\circ\text{C}$, к остатку прибавляют конц. H_2SO_4 , 0,05% -ный раствор кармина в конц. H_2SO_4 , нагревают при $70 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 10 мин., и по охлаждению измеряют оптическую плотность при 610 мкм. Метод позволяет определять до $1 \cdot 10^{-4}\%$ В с ошибкой ниже 15%.

Бор определяют и по другому методу [419].

2—5 г анализируемой стали растворяют в царской водке при нагревании с обратным холодильником. В раствор вводят 1 мл 30%-ной перекиси водорода и кипятят с обратным холодильником. Обработку перекисью водорода повторяют до образования осадка продуктов гидролиза. Осадок растворяют добавлением 1 мл соляной кислоты при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть этого раствора пропускают через две последовательно соединенных колонки, одна из которых заполнена 40 мл катионита нальцит НСР в Н-форме, измельченного до 60—100 меш, а другая — анионитом амберлит IR-45 в ОН-форме. Для подготовки к анализу колонки промывают дистиллированной водой со скоростью 2,5—2,8 мл/мин до достижения постоянного содержания бора в фильтрате (0,4—0,8 мкг в 250 мл). Последние 250 мл фильтрата собирают для определения содержания бора в промывной воде.

Не прерывая фильтрования, вводят анализируемый раствор и промывают водой до получения 250 мл фильтрата. Этот фильтрат подщелачивают, выпаривают досуха, в сухом же остатке определяют бор с кармином. В результат вводят поправку на содержание бора в 250 мл промывной воды.

При определении $\geq 0,0005\%$ В ошибка составляет 10—15%.

Для определения бора в чугунах, содержащих 0,0005—0,1% В, может быть применен метод с использованием хромотроповой кислоты [566].

К 5 г пробы в колбе с обратным холодильником прибавляют 25 мл воды, 30 мл конц. HClO_4 , 10 мл перекиси водорода и после прекращения бурной реакции нагревают до полного растворения. Затем раствор кипятят еще 10 мин. По охлаждению фильтруют, нерастворившийся остаток промывают водой, определяют в нем после сплавления с Na_2CO_3 кислотонерастворимый бор.

Кислоторастворимый бор определяют в фильтрате, который предварительно подвергают электролизу на ртутном катоде при силе тока 8 а до обесцвечивания раствора или до слабо-розовой окраски, обусловленной образованием MnO_4^- . Если после электролиза, продолжительность которого составляет 15—20 мин., появится розовая окраска, то прибавляют $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ до ее исчезновения. Для нейтрализации раствора и удаления легкогидролизуемых элементов вводят ZnO (порциями по 1—2 г) и каждый раз хорошо

перемешивают, после чего нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин. По охлаждении разбавляют водой до 250 мл и фильтруют. К 50 мл фильтрата добавляют 5 мл 2 М раствора ацетата натрия, 5 мл 0,05%-ного раствора хромотроповой кислоты, затем измеряют оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной слоя 40 мм при 361,5 мкм.

В случае определения 0,0005—0,1% В средняя ошибка составляет 2%.

Указывается [466], что при определении 0,0006—0,019% В в низколегированных сталях и железе хорошие результаты дает фотометрический метод с применением 1,1'-диантримида без предварительного отделения бора. Другие фотометрические методы определения бора в сталях без его отделения [975] более чувствительны к мешающему влиянию ванадия, титана, хрома, никеля и кобальта.

В работе [466] описан метод для определения бора с 1,1'-диантримидом.

3 г анализируемой стали растворяют в 40 мл H_2SO_4 (1:3) при нагревании с обратным холодильником. Нерастворившийся осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат разбавляют до 100 мл водой (раствор А). Нерастворившийся остаток вместе с фильтром озоляют, прокаливают при температуре красного каления и сплавляют с 2 г Na_2CO_3 . Плав растворяют в 40 мл H_2SO_4 (1:3), прибавляют 1 мл примерно 6%-ной сернистой кислоты для восстановления Fe (III) до Fe (II), фильтруют и разбавляют фильтрат водой до 100 мл (раствор Б). По 3 мл растворов А и Б помещают в две конические колбы с притертыми пробками, прибавляют по 25 мл раствора 1,1'-диантримида в конц. H_2SO_4 , содержащего 150 мг/л реагента, и нагревают час на кипящей водяной бане. По охлаждении измеряют оптическую плотность каждого раствора при 620 мкм. В качестве раствора сравнения применяют раствор холостого опыта.

Вполне удовлетворительные результаты получают при содержании бора выше 0,001%.

Несколько более точные результаты могут быть получены по методу, включающему предварительное отделение основной массы железа и других элементов на катионообменных смолах [725].

0,5 г анализируемой стали растворяют в 25 мл 7,5%-ной серной кислоты при нагревании с обратным холодильником. По охлаждении фильтруют, фильтрат разбавляют водой до 50 мл. 20 мл полученного раствора пропускают через колонку, наполненную катионитом амберлит IR-120 в Н-форме, со скоростью 1—2 мл/мин и промывают 140 мл воды. Фильтрат нейтрализуют твердым Na_2CO_3 и упаривают до объема < 5 мл. Остаток разбавляют водой до 5 мл. К 2,5 мл этого раствора в мерной колбе емкостью 50 мл прибавляют 10 мл конц. H_2SO_4 , 5 мл 0,02%-ного раствора 1,1'-диантримида в конц. H_2SO_4 , разбавляют до метки конц. H_2SO_4 и нагревают при $95 \pm 1^\circ C$ в течение 16 час. По охлаждении измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 40 мм при 640 мкм. В качестве раствора сравнения применяют раствор холостого опыта.

Для определения бора, содержащегося в нерастворившемся остатке, последний сжигают вместе с фильтром и сплавляют с Na_2CO_3 . Плав растворяют в серной кислоте и далее по-

ступают точно так же, как и при определении кислоторастворимого бора. При содержании бора $\sim 0,005\%$ ошибка определения составляет 10% .

Малые количества бора в сталях определяют экстракционными методами с применением бриллиантового зеленого [13], метилового фиолетового [834] и метиленового голубого [325, 889, 968].

Лучшим вариантом определения бора в сталях с применением метиленового голубого является вариант, описанный в работе [325].

0,3 г анализируемой стали растворяют в полиэтиленовой колбе в 4 мл H_2SO_4 (1:9) при нагревании с обратным холодильником. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают водой и вместе с фильтром озолотят в платиновой чашке при $550-600^\circ C$. Зола сплавляют с 0,8 г Na_2CO_3 . Плав растворяют в 4 мл H_2SO_4 (1:9), полученный раствор присоединяют к ранее полученному фильтрату и разбавляют водой до 50 мл. К этому раствору в полиэтиленовой делительной воронке прибавляют 10 мл 5%-ной HF, через 30 мин. по каплям вводят 3%-ный раствор $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски. Затем добавляют 2 мл 4%-ного раствора соли Мора в 0,35%-ной H_2SO_4 , разбавляют водой до 100 мл, вводят 20 мл 0,001 M раствора метиленового голубого и экстрагируют 20 мл дихлорэтана в течение 1 мин. К 5 мл экстракта прибавляют 15 мл дихлорэтана, затем измеряют оптическую плотность при 660 мкм в кювете с толщиной слоя 10 мм.

Для определения кислоторастворимого бора 0,3 г стали растворяют в 4 мл H_2SO_4 (1:9) с обратным холодильником. Раствор фильтруют и разбавляют водой до 50 мл. К этому раствору прибавляют фтористоводородную кислоту и далее продолжают анализ, как описано выше.

При определении $0,0009-0,0019\%$ В ошибка составляет около 10% , продолжительность анализа — менее 2 час.

Кроме рассмотренных выше фотометрических методов определения бора в сталях и чугунах описаны также другие фотометрические методы, в том числе с применением алizarинового красного S [483], бензоина [1185] и других реагентов [838]. Однако эти методы не имеют каких-либо преимуществ перед рассмотренными выше.

Если содержание бора в стали составляет $\geq 0,2\%$, то в этом случае рекомендуются методы, основанные на титровании борной кислоты растворами NaOH или $Ba(OH)_2$ в присутствии маннита, глицерина, инвертного сахара, фруктозы или других подходящих многоатомных спиртов [726, 1034]. Мешающее влияние других элементов наиболее часто устраняют отделением бора отгонкой в виде борнометиленового эфира [405, 655, 726]. В ряде методов мешающие элементы отделяют электролизом на ртутном катоде [655, 854], осаждением в виде гидроксидов [854] или сорбцией на ионообменных колонках [655, 1033]. Отделение мешающих элементов осаждением их добавлением едкого натра, карбоната кальция или бария связано с потерями бора вследствие абсорбции его образующимися осадками. Электролиз с ртутным катодом позволяет выделять

большинство мешающих элементов, за исключением титана и ванадия (см. гл. V). Пропускание раствора с $\text{pH} \sim 2$ последовательно через две ионообменные колонки, одна из которых наполнена катионитом в Na-форме, а другая — слабоосновным анионитом в Cl-форме, обеспечивает отделение бора практически от всех мешающих элементов (см. стр. 231).

Для определения $\geq 0,2\%$ В в углеродистых сталях рекомендуется следующий метод [655].

0,5 г образца растворяют в 10 мл HCl (1:1) при кипячении с обратным холодильником в присутствии 2 мл 30%-ной перекиси водорода. Затем прибавляют 10 г безводного CaCl₂, 25 мл метанола и бор отгоняют в виде борнометилового эфира. Отгонку повторяют еще 3 раза (2 раза — с 25 мл и 1 раз — с 10 мл метанола). После выпаривания дистиллята остаток растворяют в 10 мл воды, подкисляют HCl (1:1), кипятят $\sim 0,5$ мин. для удаления CO₂ и по охлаждению титруют 0,1 N раствором NaOH в присутствии 2—3 капель раствора смешанного индикатора, содержащего 50 мг метилового красителя, 75 мг бромкрезолового зеленого, 300 мг фенолфталеина и 300 мг тимолфталеина в 100 мл метанола. Титрование продолжают до появления зеленой окраски. Затем прибавляют 1 г маннита и титруют далее 0,1 N раствором едкого натра до фиолетовой окраски.

Ошибка определения бора не превышает 1—2%.

Если в анализируемой стали отсутствуют титан и ванадий, то мешающие элементы могут быть отделены электролизом на ртутном катоде.

0,5 г стали растворяют в 10 мл H₂SO₄ (1:9), раствор кипятят 5 мин. с обратным холодильником в присутствии 2 мл 30%-ной перекиси водорода. Затем нейтрализуют 5 N раствором NaOH до слабокислой реакции, разбавляют водой до ~ 100 мл и производят электролиз в течение 45—60 мин. при напряжении 12 в и силе тока 6 а, плотности тока 0,2—0,3 а/см². Конец электролиза определяют по реакции с K₃[Fe(CN)₆]. К электролиту прибавляют несколько капель раствора CuSO₄, вводят несколько капель раствора смешанного индикатора (который применяли при титровании бора без отделения от других элементов), добавляют 5 N раствор NaOH до фиолетовой окраски раствора, затем нейтрализуют HCl (1:1) до розовой окраски и кипятят с бумажной массой. Далее раствор фильтруют горячим, осадок промывают 3 раза водой и по охлаждению поступают так, как описано выше.

Если анализируемая сталь содержит более 1% Al, то необходимо бор отделять отгонкой в виде борнометилового эфира или отделять мешающие элементы катионообменным методом. При содержании 1—5% В ошибка определения составляет 0,7—2%, для меньших концентраций (до 0,2%) она достигает 5%.

В ряде работ вместо визуального определения конечной точки титрования рекомендуется потенциометрический метод [316, 404, 564], который повышает точность титрования и позволяет определять бор в материалах с меньшим его содержанием. В качестве примера приводим потенциометрический метод определения бора в сталях, чугунах и железе [404].

10 г анализируемого материала растворяют в 60 мл HCl (1:1) и 30 мл 15%-ной перекиси водорода при нагревании с обратным холодильником. К раствору прибавляют 10 г $ZnCl_2$ и отгоняют воду до повышения температуры остатка до 120°С. Дистиллят собирают в приемник, содержащий 2 г NaOH, растворенного в 10 мл воды. Остаток в дистилляционной колбе охлаждают до 70°С, добавляют 40 мл метанола, затем отгоняют метанол до повышения температуры остатка до 110°С. Отгонку с метанолом повторяют еще два раза, собирая порции дистиллята по 30 мл. Дистиллят упаривают для удаления метанола, к остатку прибавляют 2 мл насыщенного горячего раствора $Va(OH)_2$ и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 30 мл воды, прибавляют немного Na_2O_2 и нагревают 5—10 мин. на водяной бане. Раствор фильтруют, к фильтрату добавляют несколько капель раствора нафтолфталеина и нейтрализуют разбавленной HCl. pH-методом устанавливают pH раствора 7,5, прибавляют 5 мл насыщенного раствора маннита и титруют 0,02 N раствором NaOH снова до pH 7,5. Одновременно проводят холостое титрование.

Метод позволяет определять $2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ В с абсолютной ошибкой $\pm 0,0001\%$.

По другому методу [564], 5—10 г анализируемой стали или чугуна растворяют подходящим способом, осаждают железо, кобальт, никель и другие мешающие элементы в виде их гидроокисей. pH фильтрата устанавливают в пределах 7,2—7,3, прибавляют 10 мл нейтрального 50%-ного раствора сорбита и титруют 0,01 N раствором NaOH снова до pH 7,2—7,3. Из полученного результата вычитают величину, найденную в холостом титровании.

В случае анализа сталей, содержащих большие количества вольфрама, молибдена и ванадия, к фильтрату, полученному после осаждения гидроокисей железа, хрома, никеля и других элементов, добавляют раствор $Pb(ClO_4)_2$, отфильтровывают выпавшие вольфрамат, молибдат и ванадат свинца и в фильтрате титруют бор, как указано выше. Метод позволяет определять 0,0001—0,05% В. При определении более 0,003% В ошибка не превышает 10%.

В ряде случаев при большом содержании (например в ферроборе) бор может быть определен с удовлетворительной точностью гравиметрическим методом осаждением в виде KBF_4 [1116], $Ca_3(BO_3)_2$ [695] и BPO_4 [471] (см. гл. IV).

Особенно следует отметить простоту и высокую точность метода, основанного на увеличении веса определенного количества CaO, с которой выпаривался метанольный дистиллят, содержащий бор в виде бориометилового эфира, и на последующем прокаливании до постоянного веса [56, 556, 558, 808, 811, 896].

Отгонку бора проводят в приборе, состоящем из реторты, парафиновой бани, холодильника и приемника (см. рис. 33).

Перед началом определения 1 г чистой окиси кальция прокалывают в тигле, который затем взвешивают. CaO из тигля переносят в приемную колбу, а тигель с приставшими частицами окиси кальция сохраняют. Для определения бора раствор, полученный после разложения навески, подкисленный до кислой реакции по лакмусу, вводят через воронку в реторту, затем реторту погружают в парафин и отгоняют воду. По окончании отгонки реторту поднимают, охлаждают, затем вводят в нее 10 мл метанола; снова погружают реторту в

парафин и отгоняют метанол. Отгонку бора с метанолом повторяют еще три раза. Затем остаток в реторте смачивают 2—3 мл воды, вводят 1—2 капли уксусной кислоты до исчезновения щелочной реакции по лакмусу, повторяют отгонку с метанолом еще три раза. Реторту вынимают из парафиновой бани. Дистиллят из приемной колбы переносят в платиновую чашку, из которой метанол испаряется при температуре ниже точки его кипения. По удалении метанола чашку нагревают на голом пламени, остаток прокаливают и переносят с применением небольшого количества воды в тигель, в котором взвешивали окись кальция. После выпаривания содержимое тигля прокаливают и взвешивают. Привес тигля соответствует содержанию B_2O_3 в растворе, введенном в реторту для отгонки бора. Ошибка определения не превышает 0,1%.

Алюминий и его сплавы

Для определения бора в алюминии и его сплавах в зависимости от содержания бора применяют различные методы. При определении более 0,01% В наиболее удобны методы, основанные на титровании раствором едкого натра борной кислоты в присутствии маннита или других подходящих многоатомных спиртов [437, 499, 960, 961]. Так как в условиях титрования алюминий взаимодействует с едким натром, то его предварительно отделяют.

Для отделения бора от алюминия часто применяют отгонку бора в виде борнометилового эфира [437]. Однако следует иметь в виду, что в присутствии больших количеств солей алюминия возможно неполное отделение бора [1096].

Шефер и Сивертс [997] отделяют алюминий 8-оксихинолином, но в присутствии больших количеств алюминия этот метод значительно усложняется.

В одном из методов [435] алюминий отделяют осаждением в виде гидроокиси пропусканием CO_2 через раствор алюмината натрия. Необходимо отметить, что и в этом случае часть бора теряется за счет увлечения его образующимся осадком [960]. Для устранения захвата бора осадком гидроокиси алюминия последнюю отделяют, растворяют в соляной кислоте, затем повторяют осаждение гидроокиси алюминия [499].

Рекомендовано также отделять алюминий осаждением его в виде фосфата в слабокислой среде [531].

Лучшим и в то же время наиболее простым методом отделения алюминия является ионообменный метод [406, 650, 787, 960, 961, 1127].

Для определения бора в металлическом алюминии при его содержании более 0,01% рекомендуется следующий метод [960].

1 г металла растворяют в 35 мл 4 N HCl с добавлением 3—5 мл 30%-ной перекиси водорода при нагревании с обратным холодильником. После растворения навески раствор кипятят, затем разбавляют водой до ~100 мл, устанавливают pH ~2 добавлением 2 N NaOH, затем пропускают этот раствор через колонку высотой 25 см и диаметром 20 мм, наполненную анионитом даукс IX 8 в Cl-форме. Алюминий при этом поглощается смолой в виде

AlCl_4^- . Колонку промывают 250 мл воды с $\text{pH} \sim 5$, к фильтрату прибавляют 4 мл 0,1%-ного раствора α -нафтолфталеина в 70%-ном этаноле, нейтрализуют 2 N раствором едкого натра и по охлаждению до 5°C добавляют 0,02 N NaOH до появления зеленой окраски. Далее вводят 5 г маннита и титруют 0,02 N раствором NaOH снова до перехода розовой окраски раствора в зеленую. Затем вводят еще 2 г маннита и, если окраска изменится, далее титруют до возвращения зеленой окраски.

Ошибка определения достигает 1,2%.

Для определения $<0,01\%$ В рекомендуются фотометрические методы с применением хинализарина [1001] и ацетилхинализарина [202]. Последний по сравнению с хинализарином дает более контрастную цветную реакцию с бором, и методы с его применением более чувствительны и точны.

Для определения бора в металлическом алюминии в кварцевую колбу емкостью 25–50 мл вносят 0,25 г анализируемого алюминия в виде порошка или стружки, прибавляют 5 мл H_2SO_4 , далее по каплям вводят 0,5 мл воды. Через 1–3 мин., в зависимости от степени измельчения пробы, начинается бурная реакция. После ее окончания содержимое колбы нагревают до появления белого дыма. По охлаждении раствор вместе с осадком сульфата алюминия переносят в центрифужную пробирку емкостью около 12 мл с притертой пробкой и отметкой, отвечающей объему 10 мл. Пробирку изготавливают из кварца или стекла, не содержащего бора. Колбу споласкивают 2,5 мл H_2SO_4 , кислоту сливают в центрифужную пробирку, в которую вводят 2 мл раствора ацетилхинализарина. Для его приготовления 50 мг хинализарина растворяют в 500 мл H_2SO_4 и прибавляют 100 мл ледяной уксусной кислоты. В центрифужную пробирку добавляют H_2SO_4 до общего объема 10 мл, хорошо перемешивают и центрифугируют до полного отделения взвешенных частичек сульфата алюминия. Верхний прозрачный слой центрифугата сливают в кювету с толщиной слоя 10 мм и на спектрофотометре измеряют оптическую плотность раствора при 620 мкм, применяя воду в качестве раствора сравнения.

Для построения калибровочного графика поступают точно так же, но с той лишь разницей, что вместо анализируемого алюминия применяют алюминий, не содержащий бора. В случае его отсутствия можно пользоваться любыми образцами металлического алюминия, предварительно отделив бор отгонкой в виде борнометилового эфира. Для этого в колбу после растворения навески в H_2SO_4 вводят 10 мл воды, раствор охлаждают, прибавляют к нему 10 мл метанола и хорошо перемешивают. Затем упаривают до появления белого дыма. По охлаждении снова прибавляют 5 мл метанола и вновь упаривают до появления белого дыма. К остатку прибавляют определенный объем (0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мл) стандартного раствора буры, содержащего 10 мкг/мл В, снова упаривают до появления белого дыма и переносят в центрифужную пробирку. Далее поступают так, как указано выше. Полученные значения оптической плотности используют для построения калибровочного графика.

Вместо измерения оптической плотности растворов на спектрофотометре можно определять бор по шкале стандартов. В этом случае тщательное отделение сульфата алюминия не обязательно. При хранении растворов в кварцевых пробирках с притертыми пробками в темноте шкала пригодна для работы в течение нескольких месяцев. Ошибка определения составляет $\sim 10\%$ при содержании бора от $1 \cdot 10^{-4}\%$ и выше.

Для определения малых количеств бора в алюминиевых сплавах, содержащих до 25% кремния, может быть использован также метод с применением хинализина [1001].

0,5 г сплава растворяют в кварцевой колбочке в 8 мл 25%-ного раствора NaOH. К раствору прибавляют 15 мл HCl и разбавляют водой до 50 мл. К 5 мл полученного раствора постепенно приливают 18 мл 28%-ного олеума, не допуская повышения температуры выше 50°С. Затем вводят несколько кристалликов сульфата гидразина, 3 мл раствора хинализина (10 мг в 100 мл H₂SO₄), и образовавшуюся окраску сравнивают со шкалой стандартов.

Метод позволяет определять 0,001—0,1% В с ошибкой 15—20%.

В случае очень малых ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ %), умеренных (0,01%) и больших (0,5—1%) содержаний бора в металлическом алюминии и его сплавах предложены методы с применением 1,1'-диантримида [397, 502, 650, 789, 1127].

По одному из них [1127], для определения 0,5—1% В 0,1 г анализируемого металлического алюминия или его сплава сплавляют в никелевом тигле с 2 г перекиси натрия. Плав выщелачивают 250 мл воды и отстаивают для отделения гидроксида никеля. Осадок отфильтровывают. К 2 мл фильтрата добавляют 2 N H₂SO₄ до pH ~2 и пропускают через колонку высотой 18 см и диаметром 25 мм, наполненную катионитом цеокарб-225 в Н-форме. Колонку промывают 250 мл воды. К элюату прибавляют 1%-ный раствор Na₂CO₃ до pH 8—9 и упаривают досуха. Остаток растворяют в 7,5 мл воды, и полученный раствор разбавляют H₂SO₄ (1:4) до 20 мл. К 5 мл этого раствора в кварцевой пробирке с притертой пробкой прибавляют 5 мл 0,02%-ного раствора 1,1'-диантримида в H₂SO₄, добавляют серную кислоту до 50 мл и нагревают в течение 6 час. при 95°С. По охлаждении измеряют оптическую плотность при 640 мкм в кювете с толщиной слоя 40 мм. При анализе сплавов, не содержащих хрома и ванадия, стадию хроматографирования опускают.

В другом методе [397], впоследствии улучшенном [789], 0,1 г Al или его сплава растворяют в 5 мл смеси, состоящей из 2 ч. H₂SO₄, 3 ч. HCl, 4 ч. HNO₃ и 7,5 ч. H₂O. К раствору добавляют 5 мл насыщенного раствора Ca(OH)₂ и разбавляют водой до 100 мл. К 5 мл полученного раствора приливают 6 мл H₂SO₄ и упаривают до появления белого дыма. К остатку прибавляют 12,5 мл раствора 1,1'-диантримида (0,4 г в 100 мл H₂SO₄), выдерживают 4 часа при 90°С, разбавляют серной кислотой до 25 мл, затем измеряют оптическую плотность при 620 мкм. При определении 0,01—0,2% В ошибка не превышает 10%.

Для определения меньших количеств бора ($1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ %), 0,1—0,5 г образца растворяют в минимальном количестве смеси соляной, азотной и серной кислот в кварцевой колбе, закрытой шлифованной пробкой с проходящей через нее трубкой высотой 50 см.

Раствор разбавляют водой до 15—20 мл для понижения концентрации кислот, и основное количество алюминия выделяют пропусканием этого раствора через ионообменную колонку, наполненную катионитом дауэкс 50 в Н-форме. Элюат выпаривают до появления белого дыма, остаток охлаждают, прибавляют раствор 1,1'-диантримида в серной кислоте, нагревают 90 мин. при 105°С и охлаждении измеряют оптическую плотность при 630 мкм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Ошибка определения бора составляет 8—12%.

Большие количества бора (>0,3%) определяют с ошибкой 1—5% методом [499], включающим отделение алюминия осаж-

дением в виде гидроокиси с последующим титрованием борной кислоты в фильтрате в присутствии маннита.

0,25—0,5 г Al или его сплава растворяют в смеси кислот, к полученному раствору прибавляют раствор NaOH до нейтральной реакции по метиловому красному. Выпавшую гидроокись алюминия отфильтровывают, к фильтрату добавляют маннит, и образовавшуюся маннитоборную кислоту титруют в присутствии фенолфталеина.

При анализе алюминия, содержащего 0,01—0,5% В, может быть использован также спектральный метод [1176].

Навеску растворяют в соляной кислоте с добавлением перекиси водорода. Раствор разбавляют до содержания HCl ~4% и каплю его наносят на торец безборного угольного электрода после обсыхания его в течение 30 сек. Спектры возбуждают в искре генератора Фойснера при напряжении 20 кв, емкости 3000 пф и самоиндукции 0,8 мгн. Экспозиция 30 сек. Спектры фотографируют на спектрографе Q-24 при ширине щели 20 мк. Анализ проводят по линиям В 2496,7—Al 2575,09 Å и В 2497,7—Al 2567,9 Å. Средняя квадратичная ошибка составляет $\pm 3,8\%$. В качестве эталонов используют искусственные растворы.

Возможно спектральное определение бора непосредственно в металлическом алюминии без предварительного разложения пробы [1176]. В этом случае спектр возбуждают низковольтным искровым генератором при напряжении 500 в, емкости 2,5 мкф, самоиндукции 1000 мгн при 100 разрядах в секунду. Межэлектродный промежуток равен 3,5 мм. Спектры фотографируют при экспозиции 30 сек. Средняя квадратичная ошибка составляет $\pm 5,7\%$. При использовании линии В 2497,7 Å мешает железо.

Бериллий

Для определения малых количеств бора в металлическом бериллии и окиси бериллия наиболее широко применяются спектральные методы [106, 289, 644, 1059].

По одному из них [289, 644], при анализе окиси бериллия используют дугу постоянного тока с напряжением 220 в. Определение проводят непосредственно в окиси бериллия без введения каких-либо специальных добавок. При сохранении всех условий проведения определения постоянными окись бериллия дает сравнительно постоянную дугу. Чувствительность метода может быть повышена увеличением тока дуги до 10 а, а также путем устройства полукруглой выемки в нижнем электроде под кратером с целью концентрации тепла. В этих условиях вносимая в дугу окись бериллия полностью плавится. Спектр снимают при помощи спектрографа Цейсса Q-24 на пластинках Guilleminot Spectroguil. Чувствительность метода равна $3 \cdot 10^{-5}\%$ В. При определении $1 \cdot 10^{-2}\%$ В ошибка составляет около 10%, для меньших количеств она повышается до 30%. Основным недостатком метода — трудность изготовления эталонов.

В другом спектральном методе [106] эту трудность устраняют тем, что анализируемый бериллий и окись бериллия предварительно растворяют в азотной кислоте и затем снова превращают в окись бериллия, но более плотную и не так легко распыляющуюся. Чувствительность метода составляет $3 \cdot 10^{-5}\%$ В.

Для определения малых количеств бора в прокаленной окиси бериллия предложен фотометрический метод с применением куркумина, включающий предварительное отделение бора экстракцией его хлороформом в виде тетрафторбората тетрафениларсония [145].

0,2 г окиси бериллия обрабатывают в полиэтиленовой колбе 4 мл 7,5 М раствора бифторида аммония, нагревая раствор на водяной бане при 70° С. Затем раствор разбавляют водой до 15 мл и выдерживают 18 час. при комнатной температуре. После этого прибавляют 15 мл 0,01 М раствора хлорида тетрафениларсония в хлороформе и перемешивают механической мешалкой в течение 30 мин. Органический слой отделяют, промывают дважды равным объемом воды, прибавляют к нему 15 капель 0,1 М NaOH, 1 каплю раствора фенолфталеина и выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 1 мл 1 М CH_3COOH , прибавляют 1 мл этанола, 1 мл 0,125%-ного этанольного раствора куркумина и высушивают в сушильном шкафу при $105 \pm 1^\circ \text{C}$ в течение 60 ± 3 мин. Сухой остаток растворяют в этаноле, раствор разбавляют этанолом до 25 мл, затем измеряют оптическую плотность при 540 мкм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Вследствие плохой воспроизводимости результатов необходимо проводить не менее двух параллельных определений.

Описан более точный куркуминовый метод определения бора [116]. Этот метод включает предварительную отгонку бора в виде борнометилового эфира.

Дистиллят упаривают досуха, к сухому остатку прибавляют 3 мл раствора куркумина в ледяной уксусной кислоте (0,125 г в 100 мл) и нагревают до растворения. По охлаждению до комнатной температуры добавляют 3 мл смеси равных объемов серной и уксусной кислот, а через 15 мин. разбавляют этанолом до 100 мл. Раствор фильтруют, измеряют его оптическую плотность при 555 мкм в кювете с толщиной слоя 20 или 40 мм.

Метод позволяет определять до $5 \cdot 10^{-6}\%$ В с ошибкой 5—10%.

В металлическом бериллии и непрокаленной окиси бериллия бор может быть определен еще одним методом [323], по которому навеску растворяют в серной кислоте, а бор отгоняют в виде борнометилового эфира. Дистиллят поглощают суспензией гидроокиси кальция; определение же заканчивают фотометрическим методом с куркумином. Чувствительность метода равна $5 \cdot 10^{-6}\%$ В. При определении $> 5 \cdot 10^{-4}\%$ В ошибка составляет 15%, для меньших количеств она возрастает до 25—30%.

Для определения бора в прокаленной и непрокаленной окиси бериллия предложен простой метод [107], основанный на экстракции бора в виде тетрафторбората брил-

диантового зеленого и измерении оптической плотности экстракта (см. стр. 91).

Чувствительность метода составляет $5 \cdot 10^{-6}\%$ В. При определении $5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}\%$ В ошибка не превышает 10%.

В случае определения малых количеств бора в металлическом бериллии удовлетворительные результаты могут быть получены по методу, включающему разложение навески в бромметанольной смеси (см. стр. 179) с последующей отгонкой бора в виде борнометилового эфира и фотометрическим определением бора с хризaziном в остатке, полученном после выпаривания дистиллята. Вместо хризазина могут с таким же успехом использоваться ацетилхинализарин, хинализарин и кармин.

Висмут

Для определения до $2 \cdot 10^{-5}\%$ В в металлическом висмуте высокой чистоты рекомендуется метод [876] с применением куркумина.

1 г анализируемого висмута растворяют в соляной кислоте в присутствии брома. Избыток брома удаляют нагреванием раствора. По охлаждении прибавляют 50 мл метанола и отгоняют до получения 25 мл дистиллята, который собирают в приемник с суспензией 0,1 N гидроокиси кальция. Дистиллят выпаривают досуха. К остатку прибавляют разбавленную соляную кислоту, оксалатнокуркуминовый раствор и при $55 \pm 3^\circ \text{C}$ выпаривают досуха. Остаток растворяют в 25 мл этанола (9:1), раствор центрифугируют, далее измеряют оптическую плотность при 550 мк в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно раствора холостого опыта.

При определении 0,2—1 мкг В ошибка не превышает 0,1 мкг.

Магний и его сплавы

Для определения следовых количеств бора в металлическом магнии рекомендуется метод Хайеса и Меткалфа [585], описанный для определения бора в металлическом цирконии (стр. 210). Навеску лучше растворять в бромметанольной смеси [909] (см. стр. 180; 210).

Магниевые сплавы анализируют флуоресцентным методом с применением антрахинонового синего СВГ [62].

0,1 г анализируемого сплава помещают в кварцевую колбу, содержащую 10 мл воды, соединяют с обратным холодильником и постепенно прибавляют H_2SO_4 . По окончании бурной реакции прибавляют 30%-ную перекись водорода для разрушения карбидов, кипятят для разложения перекиси водорода и прибавляют столько H_2SO_4 , чтобы ее концентрация в конечном растворе составляла 85%. После этого разбавляют 85%-ной H_2SO_4 до 100 мл. К 15 мл полученного раствора приливают 0,15 мл 0,1%-ного раствора реагента в 85%-ной H_2SO_4 и через 20 мин. измеряют интенсивность яркокрасной флуоресценции, возбуждаемой ультрафиолетовым светом (ртутная лампа ПРК, фильтр из увиолевого стекла), при помощи вертикального фотометра Пульфриха.

Метод позволяет определять в магнии и его сплавах $\geq 1 \cdot 10^{-4}\%$ В с ошибкой около 7%.

Чувствительность фотометрического определения бора с использованием антрахинонового синего СВГ в качестве реагента (вишневая окраска переходит в фиолетовую) составляет $1 \cdot 10^{-3}\%$ В.

Никель и его соединения и сплавы

Бор в никеле и его сплавах может быть определен спектральным методом с использованием кварцевого спектрографа ИСП-28 или спектрографа ДФС-13 с дифракционной решеткой [277]. В качестве аналитической пары линий используют линии В 2497—Ni 2546 Å. При определении $\geq 0,01\%$ В ошибка составляет около 15%. Применение многоканального квантометра с использованием режима низковольтной искры позволяет снизить ошибку определения до 6%.

Малые количества бора в никеле и его сплавах определяют также рядом фотометрических методов [60, 436, 763]. По одному из них [436], после растворения навески никель удаляют из раствора электролизом (см. стр. 155). Бор в электролите определяют с куркумином. Метод позволяет определять до $5 \cdot 10^{-5}\%$ В с ошибкой 15—20%.

По другому методу [763], бор определяют также с куркумином, но после предварительного отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира.

Для определения $\geq 0,01\%$ В лучше использовать фотометрический метод с применением кармина [60].

0,05 г мелкоизмельченной пробы растворяют в 1 мл H_2SO_4 (1:2) при нагревании в течение 15—20 мин. в кварцевой колбе с обратным холодильником. К раствору прибавляют 0,2 мл 1%-ного раствора нитрата серебра, 0,5 мл 25%-ного раствора персульфата аммония и кипятят до полного разрушения избытка окислителя. Холодильник промывают водой три раза порциями по 3 мл. Осадок отфильтровывают, фильтрат разбавляют до 15 мл и подвергают электролизу с ртутным катодом. Через 15—20 мин. обесцвеченный раствор переносят в кварцевый стакан, а поверхность ртути промывают водой (четыре раза по 2,5 мл). К раствору прибавляют 2,5 мл 40%-ного раствора NaOH, нагревают и фильтруют. Осадок промывают 1%-ным раствором NaOH, тремя порциями по 1 мл. К фильтрату добавляют H_2SO_4 до кислой реакции по конго, кроме того, еще 10 мл H_2SO_4 . Затем вводят 2—3 капли HNO_3 , нагревают до начала выделения белого дыма и еще 5 мин. К остатку прибавляют 10 мл 0,005%-ного раствора кармина в серной кислоте и через 4 часа измеряют оптическую плотность при 575 мкм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно серной кислоты.

Для определения бора в никелевых электролитах предложено несколько методов [1, 91, 153, 199, 204, 291]. В некоторых из них мешающие элементы отделяют с применением ионообменных смол [1, 291] (см. стр. 147) или осаждением в виде ферроцианидов [199]. Определение бора в большинстве мето-

дов заканчивают титрованием едким натром в присутствии маннита [291], инвертного сахара [1, 91] или глицерина [199].

В одном из методов [153], пригодных также для электролитов, содержащих тетрафтороборат, бор осаждают в виде тетрафторобората нитрона.

25 мл анализируемого электролита, содержащего бор в виде тетрафторобората, разбавляют водой до 250 мл; к 50 мл этого раствора при наружном охлаждении льдом прибавляют 10 мл уксусной кислоты и при перемешивании вводят 10 мл 10%-ного раствора нитрона в 5%-ной уксусной кислоте. Через 2 часа выделившийся осадок тетрафторобората нитрона отфильтровывают на фильтрующем стаканчике № 3, промывают 10—15 мл ледяной воды, подкисленной уксусной кислотой, и высушивают при 105—110°С. Фактор пересчета на BF_4 составляет 0,2195.

Ошибка около 6%. Нитраты мешают и должны отсутствовать.

Описан также [153] экстракционно-фотометрический метод определения бора в виде тетрафторобората метилового фиолетового. Ошибка определения этим методом составляет 8%, продолжительность анализа около 30 мин.

Титан и его сплавы

Для определения бора в титане и его сплавах используют несколько фотометрических методов [60, 440, 862, 867, 1117]. Приведем один из них [60].

0,1 г металлического титана или его сплава растворяют в 1 мл H_2SO_4 (1:3), к раствору прибавляют 0,15 мл 15%-ного раствора персульфата аммония, кипятят 20 мин., вводят 2,5 мл 40%-ного раствора NaOH , выделившийся осадок отфильтровывают на фильтре с бумажной массой. При анализе сплавов, содержащих хром и никель, осаждение едким натром заменяют электролизом. К фильтрату прибавляют 7 мл H_2SO_4 , 5 капель HNO_3 и выпаривают до появления белого дыма. К остатку прибавляют 2 мл 0,025%-ного раствора кармина в серной кислоте, затем измеряют оптическую плотность при 575 мкм в кювете с толщиной слоя 10 мм.

При определении $\geq 0,1\%$ В ошибка составляет 10—15%.

В другом методе [862] мешающие элементы отделяют пропуская раствор через ионообменную колонку, наполненную смолой дауэкс 50-X8 (см. стр. 147), и заканчивают определение фотометрическим методом с применением хиализарина. Чувствительность метода $\sim 0,01\%$, ошибка определения $\sim 10\%$.

Несколько большей чувствительностью обладает метод, основанный на экстракции бора в виде тетрафторобората бриллиантового зеленого [178].

0,5 г металлического титана растворяют в 5 мл H_2SO_4 (1:4) в кварцевой колбе. Окисление трехвалентного титана до четырехвалентного осуществляется при помощи перекиси водорода до обесцвечивания раствора. Избыток перекиси водорода разрушают добавлением сульфата закисного железа, а раствор разбавляют до 25 мл H_2SO_4 (1:4). 5 мл этого раствора помещают в полиэтиленовый сосуд, прибавляют 3 мл 2 М NH_4F и оставляют на 30 мин.

Затем вводят несколько капель 0,5%-ного раствора бриллиантового зеленого, насыщенный раствор уротропина до pH 3,0 (до голубовато-зеленой окраски), 1 мл 0,5%-ного раствора бриллиантового зеленого. Далее экстрагируют тетрафтороборат бриллиантового зеленого при помощи 5 мл бензола. Экстракт отделяют, измеряют его оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 5 мм на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 с красным светом-фильтром.

Метод позволяет определять $\geq 1 \cdot 10^{-3}\%$ В с ошибкой около 10%.

Еще более чувствительные методы определения бора в титане и его сплавах включают предварительную отгонку борнометилового эфира с последующим определением бора в остатке после выпаривания дистиллята с куркумином [1117] или 1,1'-диантримидом [440].

По первому методу [1117], при использовании навески в 0,2 г можно определять 0,005—0,05% В с ошибкой 4—10%. Второй метод [440] позволяет определять $5 \cdot 10^{-4}\%$ В и с более высокой точностью. По этому методу к 0,5 г анализируемого титана или его сплава прибавляют 30 мл воды, 5 мл H_2SO_4 и нагревают с обратным холодильником. После растворения навески добавляют 2 мл 30%-ной перекиси водорода, затем вводят 5 мл раствора сульфата закисного железа (7,5 г в 100 мл воды + 15 мл H_2SO_4), разбавляют водой до 250 мл и кипятят до разрушения комплекса титана с перекисью водорода. Затем отгоняют бор в виде борнометилового эфира, дистиллят выпаривают, остаток растворяют в 2 мл H_2SO_4 , прибавляют 5 мл раствора 1,1'-диантримида в серной кислоте, нагревают в течение 3 час. при 90°С и по охлаждении до комнатной температуры измеряют оптическую плотность при 620 мкм.

При определении 0,004% В ошибка составляет около 5%.

В случае больших содержаний бора ($>0,05\%$) в титане и его сплавах навеску растворяют в соляной кислоте, раствор пропускают через катионообменную колонку для удаления основной части титана, фильтрат кипятят с $CaCO_3$ для осаждения оставшегося титана. После отделения осадка бор определяют в фильтрате титрованием в присутствии маннита. Ошибка определения бора составляет 0,5—1,5%.

Торий

Микроколичества бора в тории определяют методом [495], включающим разложение навески бромметанольной смесью (см. стр. 180; 210), отгонку бора в виде борнометилового эфира, выпаривание дистиллята и определение бора в сухом остатке с диаминохризазином в среде серной кислоты.

Более широко применяют для определения бора в тории и его соединениях спектральные методы, основанные на испарении бора [87, 89]. Преимущество этих методов состоит в том, что одновременно могут быть определены многие другие примеси. Металлический торий и его соединения предварительно прокалывают до двуокиси тория. Испарение бора и других приме-

сей (литий, натрий, калий, марганец) производят из навески в 50 мг в вакууме при 1800—1900°С в течение 1 мин. После проведения процесса испарения на торцевой поверхности медного электрода получают тонкий и прочный слой сконденсировавшихся примесей. Максимальная чувствительность достигается при сжигании конденсата в искре при следующих параметрах колебательного контура: самоиндукция — 0,15 мкн, емкость — 0,012 мкф, межэлектродный промежуток — 2 мм. Спектр фотографируют одновременно на двух или трех спектрографах К-24 (или ИСП-22), КС-55 и ИСП-51 с экспозицией 10 сек. Для определения бора рекомендуется пользоваться спектрограммами, полученными на спектрографах средней (ИСП-22), особенно спектрографах большой дисперсии (КС-55), обеспечивающих возможность определений при минимальном фоне спектрограммы.

При определении бора в сплавах тория, состав которых не полностью соответствует составу эталонов, в качестве внутреннего стандарта используют золото. В этом случае измеряют почернение линий Au 2675,95 и В 2496,78 Å и строят градуировочные графики в координатах: разность почернения указанных линий — $\lg C$. Для приготовления эталонов используют двуокись тория, очищенную прокаливанием в графитовом тигле в установке для испарения или в высокочастотной вакуумной печи. В полученную двуокись тория вводят бор в виде буры и прокаливают при 700°С. Исходные эталоны разбавляют чистой двуокисью тория до необходимой концентрации бора. Метод позволяет определять $\leq 1 \cdot 10^{-5}\%$ В с вероятной ошибкой единичного определения 11,5%.

Уран, его сплавы и соединения

Для определения бора в металлическом уране, его сплавах, окислах и солях предложено много фотометрических методов с применением куркумина [232, 415, 585, 969, 1044, 1075, 1107, 1136, 1138, 1140, 1144, 1125], кармина [285, 456], диаминохризазина [495], хинализарина [215] и метиленового голубого [108], а также спектральные методы [88, 155, 170, 474, 525, 850].

Наиболее просты и удобны методы, не требующие предварительного отделения бора от мешающих элементов. К таким методам принадлежат некоторые спектральные и фотометрические. Среди спектральных методов наиболее широкое применение получил так называемый метод испарения [22, 45, 170, 474]. Подробно метод описан на стр. 116. В этом методе высокие требования к чистоте графита не обязательны в отличие от метода фракционной дистилляции Скрибнера и Муллина [1023].

Метод Скрибнера и Муллина после внесенных в него Франклином и Уилсоном [525] изменений (увеличение навески за-

кисн-окиси урана до 250 мг и введение фторида аммония для повышения летучести бора) также обладает высокой чувствительностью, составляющей $1 \cdot 10^{-6}\%$ В.

В другом варианте метода фракционной дистилляции [850] максимальная чувствительность ($2 \cdot 10^{-6}\%$ В) достигается при использовании в качестве носителя фторида натрия, силе тока дуги 23 а и проведении эксперимента в атмосфере аргона. В качестве внутреннего стандарта служит линия Sn 2495,719 Å.

Описаны также фотометрические методы определения бора, не требующие предварительного отделения от других элементов. Одним из таких методов является метод Сильвермена [1044], включающий растворение навески металлического урана в смеси соляной кислоты с перекисью водорода, выпаривание слабо-солянокислого раствора с куркумином в присутствии большого количества щавелевой кислоты (по 2,5 г на каждые 100 мг U). Основной недостаток метода — низкая чувствительность, составляющая $3 \cdot 10^{-3}\%$ В.

Несколько большей чувствительностью ($2 \cdot 10^{-4}\%$ В) обладает карминовый метод [456].

К 2 мл анализируемого раствора, содержащего более 2 мкг В, прибавляют 2 капли HCl, 10 мл H_2SO_4 ; смесь быстро охлаждают. После охлаждения добавляют 10 мл 0,05%-ного раствора кармина в серной кислоте, разбавляют серной кислотой до 25 мл и через 45 мин. измеряют оптическую плотность при 610 мкм, используя раствор, приготовленный в тех же условиях с применением 2 мл воды, в качестве раствора сравнения.

При определении $5 \cdot 10^{-4}\%$ В в расчете на уран ошибка составляет около 20%.

Для определения бора в нитрате уранила наиболее точен метод [1144], включающий использование калибровочного графика, построенного с применением нитрата уранила, не содержащего бора.

Отбирают аликвотные части раствора нитрата уранила, содержащие по 50 мг U, выпаривают с 5 мл HNO_3 . К сухим остаткам прибавляют различные количества бора (от 0 до 10 мкг) в виде раствора борной кислоты; после нейтрализации по фенолфталеину раствором NaOH высушивают при $100^\circ C$. Затем приливают по 0,5 мл HCl (уд. в. 1,15), 15 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты в ацетоне, 3 мл раствора куркумина (для его приготовления 0,0625 г куркумина растворяют в 5 мл карбитола и разбавляют ацетоном до 500 мл). Смесь выпаривают досуха при $55 \pm 3^\circ C$, остаток растворяют в ацетоне; раствор фильтруют. Фильтрат разбавляют ацетоном до 50 мл, затем измеряют оптическую плотность при 555 мкм. По полученным данным строят калибровочный график. С анализируемым раствором поступают точно так же.

При определении 2—10 мкг В ошибка не превышает 5%.

В других фотометрических методах бор предварительно отделяют от остальных элементов, что намного повышает чувствительность определения бора. Так, например, хинализариновый метод Драгомировой [215] позволяет определять до $5 \cdot 10^{-6}\%$ В.

5 г металлического урана или эквивалентное количество закиси-оксида или двуоксида урана (для нитрата уранила метод не пригоден) помещают в кварцевую колбу дистилляционного прибора, вносят 30 г кристаллической фосфорной кислоты, а в приемник вводят 1 мл 10%-ного раствора K_2CO_3 и 3—4 мл воды. Колбу нагревают постепенно до полного растворения навески. По охлаждении раствора до 40—50°С в колбу через капельную воронку вводят 20 мл метанола, встряхивают для смешивания метанола с кислотой и бор отгоняют в виде борнометилового эфира. Отгонку заканчивают после прекращения кипения жидкости.

Охладив колбу погружением в холодную воду, снова вводят в нее 20 мл метанола и повторяют отгонку. Всего производят 10 отгонок с метанолом. Кроме того, для контроля полноты отгонки бора производят еще три отгонки, от которых дистиллят собирают в отдельный приемник.

Оба раствора выпаривают в платиновых чашках досуха, остатки подсушивают над плиткой, прогревают до прекращения вспучивания и прокаливают в муфеле при 600—650°С в течение часа. Остаток в каждой чашке растворяют в 0,5 мл воды, сливают в сухой кварцевый цилиндр, споласкивают еще 0,5 мл воды в тот же цилиндр и прибавляют для нейтрализации две капли серной кислоты, а затем точно 9 мл этой же кислоты, которой предварительно споласкивают платиновую чашку. После перемешивания и охлаждения мешивают и оставляют на 15 мин. для полного развития окраски, затем сравнивают 0,5 мл раствора хинализарина (0,010 г в 100 мл H_2SO_4), еще перемешивают с серией стандартов. Одновременно проводят холостой опыт, далее в полученный результат вводят соответствующую поправку.

Чувствительность метода составляет около $5 \cdot 10^{-6}\%$, ошибка при содержаниях $10^{-5}\%$ В около 20%.

Определение бора с куркумином характеризуется еще большей чувствительностью, однако точность результатов зависит от многих условий, соблюдение которых часто представляет определенные трудности (см. стр. 75).

Одним из наиболее точных следует считать метод Слайсера и Стрикленда [215, 1075, 1136].

10 г стружки металлического урана, очищенного от масел, обмывают 25 мл азотной кислоты (1:7), промывают водой и переносят в колбу перегонного прибора. Вводят 15 мл воды и 13 мл HCl (уд. в. 1,18) малыми порциями. По окончании растворения содержимое колбы нагревают до начала кипения и вводят в несколько приемов 3 мл HNO_3 (уд. в. 1,42), взбалтывая после прибавления каждой порции. Добавляют еще 0,5 мл HNO_3 и оставляют до окончания бурной реакции, после чего раствор осветляется. Прибавляют 3 мл раствора хлорида алюминия (20 г Al растворяют в минимальном количестве соляной кислоты, упаривают до сиропа и разбавляют водой до 300 мл) и кипятят 0,5 мин. для удаления хлора и окислов азота. По охлаждении до комнатной температуры вводят 2 мл раствора аммиака (уд. в. 0,880) и 1 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксилamina. Охладив, прибавляют 2 мл раствора индикатора (0,1%-ный раствор кисленианола FF) и нейтрализуют раствором NH_4OH (1:3) порциями по 0,5 мл до бледной зеленовато-желтой окраски. Последняя порция в 0,5 мл должна дать желто-зеленую окраску (рН 1,3—1,8).

Раствор переносят в цилиндр, разбавляют водой точно до 40 мл, переливают обратно и соединяют колбу с холодильником. Отгоняют в мерный цилиндр 28 мл дистиллята, после чего сразу колбу охлаждают до $\sim 70^\circ C$. Этот дистиллят выбрасывают. Под холодильник ставят платиновую чашку с 25 мл воды, 0,05 г 0,05%-ного раствора тимолового синего и 2 мл раствора, содержащего 3 г $NaOH$ и 9 мл глицерина в 300 мл воды. Через капельную воронку вводят 40 мл метанола и отгоняют его на водяной бане возможно полно. Охладив его до 60°С, приливают еще 20 мл метанола и снова отгоняют.

Дистиллят выпаривают и прокаливают до выгорания угля. По охлаждении остаток растворяют в 1 мл воды, прибавляют 0,4 мл раствора куркумина (0,125 г куркумина растворяют в 15 мл ацетона и разбавляют водой до 25 мл). Нейтрализуют 5%-ной уксусной кислотой до желтой окраски и сверх того прибавляют 1 каплю. Выпаривают на водяной бане досуха, сухой остаток выдерживают на ней еще 5 мин.

По охлаждении прибавляют 1 мл ортохлорфенола (промыт 50%-ной H_2SO_4 , высушен безводным Na_2SO_4 и перегнан при $170^\circ C$) и, прикрыв его бакелитовой крышкой, нагревают на масляной бане при $50^\circ C$ в течение 5 мин. Прибавляют 0,2 мл второго реактива (смесь 12 мл ортохлорфенола, 2 мл 60%-ной хлорной кислоты и 3 мл уксусного ангидрида), смешивают вращением, накрывают и выдерживают в течение 15 мин. при $50^\circ C$. Затем сразу добавляют 2—5 мл этанола, содержащего 15% воды, смывают этанолом в мерный цилиндр и разбавляют этанолом до 10 мл. Раствор фильтруют или центрифугируют, далее измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 4 мм при 550 (A_1) и 630 мкм (A_2). Содержание бора (в мкг) рассчитывают по формуле:

$$B = F(A_1 - 1,95A_2).$$

Для вычисления фактора F проводят один холостой опыт и один опыт с добавкой 0,2 мкг В:

$$F = \frac{\text{Введенное количество бора}}{A_1 - 1,95A_2},$$

где A_1 и A_2 — найденные значения оптической плотности при 550 и 630 мкм в рабочем опыте за вычетом соответствующих величин, найденных в холостом опыте.

При определении 1 мкг В ошибка составляет около $\pm 3\%$.

Более прост и удобен разработанный в последнее время куркуминовый метод Хайеса и Меткалфа [585, 1138].

Дистиллят, получаемый при отделении бора отгонкой его в виде борнометилового эфира, собирают в платиновую чашку, содержащую небольшое количество раствора едкого натра, и выпаривают на водяной бане досуха. К остатку прибавляют 3 мл 0,125%-ного раствора куркумина в уксусной кислоте и нагревают до растворения остатка. По охлаждению до комнатной температуры прибавляют 3 мл смеси равных объемов серной и уксусной кислот, хорошо перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем прибавляют около 30 мл этанола, раствор переносят в мерный цилиндр или колбу, разбавляют этанолом до 100 мл, фильтруют через небольшой фильтр, далее измеряют оптическую плотность фильтрата при 555 мкм.

Метод позволяет определять до $5 \cdot 10^{-6}\%$ В в металлическом уране и двуокиси урана, до $2 \cdot 10^{-5}\%$ В — в диуранате аммония и до $1 \cdot 10^{-5}\%$ В — в растворах нитрата уранила с ошибкой 5—10%.

Порошкообразную двуокись урана растворяют в разбавленной серной кислоте в присутствии перекиси водорода. К полученному раствору добавляют метанол и бор отгоняют в виде борнометилового эфира [1138]. Для растворения гранулированной двуокиси урана навеску предварительно прокаливают в течение часа при $500^\circ C$ для перевода ее в закись-окись

урана, которую затем растворяют точно так же, как и порошкообразную двуокись урана.

По одному из методов [1140], для отделения бора отгонкой в виде борнометилового эфира при определении его в растворах нитрата уранила с применением куркумина аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую 0,05—0,5 мг В, вносят в колбу дистиляционного аппарата, добавляют 6 М раствор NH_4OH до рН 1,3—1,8, вводят метанол и отгоняют бор.

Для растворения металлического урана применяют смесь соляной кислоты с перекисью водорода, серную и фосфорную кислоты. Наиболее целесообразно применение фосфорной кислоты, являющейся нелетучей кислотой и не образующей летучих продуктов восстановления с кислыми свойствами [215].

При растворении некоторых сплавов урана в кислотах возможно неполное растворение боридов, содержащихся в этих сплавах. В таких случаях нерастворившийся остаток следует отделить, прокалить при 850°C , сплавить с содой, а полученный плав растворить в кислотах [1044].

Для определения бора в его сплавах с ураном, содержащих более 10% В, рекомендуется метод титрования раствором едкого натра в присутствии маннита.

Для этого около 0,100 г сплава растворяют в азотной кислоте, отделяют уран осаждением его в виде диураната аммония. Бор определяют в фильтрате. Ошибка определения составляет 0,3% [350].

При определении $\geq 0,1\%$ В в металлическом уране и двуокиси урана используется метод, по которому уран и другие мешающие элементы также отделяют добавлением раствора аммиака или едкого натра, а бор определяют в фильтрате титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита. В этом случае ошибка определения достигает 2%.

В тетрафториде урана бор определяют после экстракции в виде тетрафторбората тетрафениларсония спектральным методом с иридием в качестве внутреннего стандарта (см. стр. 107).

Цирконий, его сплавы и соединения

Малые количества бора в металлическом цирконии, его сплавах и соединениях определяют без предварительного его отделения спектральными методами [10, 26, 38, 90, 127, 870]. Из них наиболее эффективен метод испарения [10, 26, 38, 89, 90, 870].

Для определения В в металлическом цирконии по методу испарения его предварительно прокалывают при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ для перевода в двуокись циркония, которая обладает незначительной упругостью пара при довольно высоких температурах.

Многие соединения циркония (нитрат, оксихлорид) при прокаливании на воздухе также легко переходят в двуокись циркония.

Определение бора методом испарения основано на полном и воспроизводимом отделении определяемых примесей от основного компонента анализируемого материала.

По одному из методов [90], двуокись циркония нагревают до 2000—2100°С в атмосфере воздуха при пониженном давлении. В этих условиях бор, а также другие примеси возгоняются практически полностью за 1—1,5 мин. Полученный конденсат затем подвергают спектральному анализу. Условия анализа конденсата: генератор искры с индукцией 0,15 мкн, емкостью 0,01 мкф, аналитический промежуток 2 мм. Для устранения влияния возможных незначительных изменений условий испарения и возбуждения спектров примесей, а также «третьих» компонентов применяют метод внутренних стандартов. В качестве последних вводят кобальт и галлий в концентрациях около $1 \cdot 10^{-2}\%$. Аналитическими парами линий для определения бора служат линии В 2196,8 и Ga 2500,2 А.

Метод позволяет определять до $5 \cdot 10^{-5}\%$ В и более с ошибкой около 10%. Одновременно могут быть определены алюминий, кремний, магний, висмут, олово, свинец, кадмий, железо, никель, марганец, хром, литий, натрий и калий.

По другому методу [1038], 50 мг анализируемой двуокиси циркония помещают в графитовый стаканчик (внешний диаметр 6 мм, высота 13 мм, внутренний диаметр 4 мм, глубина стаканчика 9 мм), который зажимают между графитовыми электродами испарителя и нагревают током 300—400 а при атмосферном давлении. Возгоняющийся из анализируемого материала бор улавливают на отшлифованный торец цилиндрического графитового капсюля диаметром 6 мм, охлаждаемого водой. В дальнейшем пару капсюлей с осевшим на них конденсатом используют в качестве электродов искры. Разность по черенки линии В 2497,73 А и фона максимальна при 1700°С, когда бор практически полностью возгоняется из навески в 50 мг за 1,5 мин. Контроль за температурой стаканчика осуществляют при помощи пирометра. Для анализа используют кварцевый спектрограф средней дисперсии ИСП-22. Ширина щели 13 мк. Система освещения — одноконденсорная. Источник света — искра от генератора ИГ-2: индукция 0,15 мкн, емкость 0,005 мкф, сложная схема, напряжение 11 кВ, сила тока 2 а. Пластины репродукционные, штриховые, чувствительностью в 2 единицы ГОСТ. Экспозиция для каждой пары капсюлей составляет 30 сек. С целью увеличения чувствительности анализа на одно место пластины снимают спектр от четырех капсюлей. Таким образом, общий вес анализируемой пробы составляет 200 мг, а суммарная экспозиция — 1 мин.

Для построения градуировочного графика используют чистую двуокись циркония, в которую вводят бор в виде раствора борной кислоты. Эталоны с меньшим содержанием бора готовят разбавлением основного стандарта чистой двуокисью циркония. Градуировочный график строят в координатах $\lg I - \lg C$.

При содержании бора $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}\%$ средняя арифметическая ошибка составляет около 20%.

В методе Блоха и Русанова [26] для определения бора 70 мг анализируемой двуокиси циркония, содержащей 1% Ga (в виде Ga_2O_3), помещают в отверстие нижнего безборного графитового электрода, служащего анодом. Анализируемый материал заполняет отверстие электрода только наполовину, что способствует усилению эффекта фракционированного испарения. Для

повышения температуры аноду придают форму рюмочки. Верхний электрод — заточенный на конус безборный графитовый стержень. Источник возбуждения — дуга постоянного тока силой 10 а. Экспозиция 1,5 мин. Спектрограф ИСП с трехлинзовой системой освещения. Пластины спектральные, тип III. Для повышения чувствительности определения последовательно испаряют две навески анализируемого материала и фотографируют на одно и то же место фотопластины. Экспонирование до нормальных почернений фона (0,4—0,5) позволяет определять $\geq 4 \cdot 10^{-5}\%$ В. На одной и той же пластинке фотографируют спектры анализируемых проб и стандартов. Содержание бора находят по градуировочному графику, построенному в координатах почернение линии бора — логарифм концентрации бора в стандартах. Фотометрированию подвергают линию В I 2497,73 Å. Средняя воспроизводимость определения $\pm 12\%$.

По описанному методу [870], спектры возбуждают в дуге постоянного тока силой 15 а, испаряют бор и примеси из чашеобразного графитового электрода. Заточенный на конус контрэлектрод устанавливают на расстоянии 4 мм. Присутствие в пробе 2% хлорида серебра, по сравнению с другими носителями, обеспечивает наибольшую чувствительность метода по линии В I 2497,73 Å. Спектры фотографируют 25 сек. Внутренний стандарт — галлий. При фотометрировании пользуются шкалой преобразований Зейделя. Чувствительность определения — около $2 \cdot 10^{-5}\%$ В.

Весьма перспективен для определения бора в цирконии и его соединениях метод разряда в полном катоде [127, 128]. Кроме бора, одновременно могут быть определены алюминий, бериллий, ванадий, железо, медь, кадмий, кальций, калий, кремний, литий, магний, марганец, натрий, никель, олово, свинец, титан и хром. Метод основан на использовании в качестве источника света газоразрядной трубки с полым катодом, работающим в атмосфере чистого гелия. Осуществляя высокотемпературный режим разряда при силе тока 1000 ма, нагревают пробу двуокиси циркония, помещенную в полый графитовый катод, до температуры, при которой происходит фракционное испарение окислов элементов-примесей в зону разряда. Анализ проводят по методу трех эталонов с использованием в качестве внутренних стандартов кобальта, лантана и стронция.

50 мг анализируемой двуокиси циркония уплотняют ровным слоем на дне графитового электрода с полостью глубиной 10 мм, диаметром 5 мм и внешним диаметром 6,5 мм, следя за тем, чтобы на поверхность пробы не попадал графит. Внутреннюю поверхность разрядной трубки (рис. 43) и анод чистят ватными тампонами, смоченными этанолом или CCl_4 . После загрузки проб в разрядную трубку откачивают воздух и впускают гелий до давления 12 мм рт. ст. Лабораторным трансформатором ЛАТР-1, включенным в первичную цепь выпрямителя, повышают силу тока до 80—100 ма и в течение 30 сек.

производят предварительное обезгаживание катода. Затем экспонируют при силе тока 300 *ма* в течение 30 сек. на два спектрографа: ИСП-22 и ИСП-51, после этого — при 1000 *ма* в течение 90 сек. — на спектрограф ИСП-22. Повышать силу тока следует медленно и равномерно. При резком увеличении подаваемого на трубку напряжения, когда катод еще не разогрелся, возможны

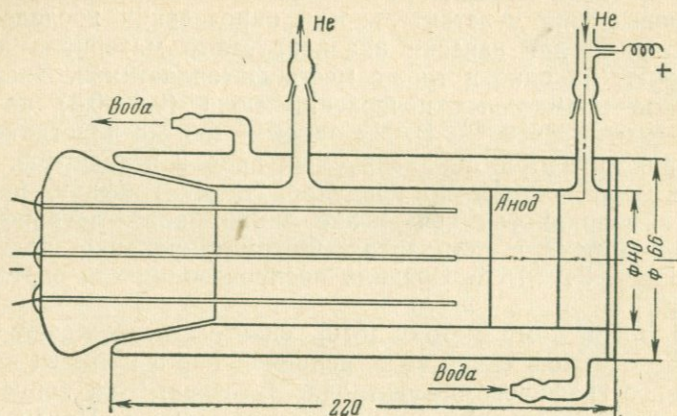


Рис. 43. Разрядная трубка

резкие скачки разрядного тока. Для каждой навески следует использовать новый катод, так как интенсивность линий многих примесей значительно уменьшается при повторном использовании катодов. Освещение щели спектрографа ИСП-22 производится при помощи одной конденсорной линзы. Около щели под углом 45° к ее плоскости устанавливают маленькое зеркало. Изображение половины катода в нем служит источником света для спектрографа ИСП-51, освещение щели которого производят при помощи трехлинзовой системы. Ширина щели ИСП-22—18 *мк*, ИСП-51—7 *мк*. Для регистрации коротковолновой области спектра до 2500 Å на спектрографе ИСП-22 используют фотопластинки спектральные, тип III или «микро», в области 2550—3100 Å — спектральные, тип I или диапозитивные, чувствительностью 0,5—0,7 единиц ГОСТ.

Полосы молекулярного спектра CO^+ в спектре разряда не мешают проведению анализа. Однако в присутствии загрязнений в гелии или разрядной трубке интенсивность их может возрасти настолько, что потребуются производить учет наложения компоненты молекулярного спектра CO^+ с длиной волны 2497,9 Å на аналитическую линию В I 2497,7А. Учет производят, определяя интенсивность компоненты λ 2488,9 Å той же молекулярной полосы и переходя к интенсивности налагающейся компоненты λ 2497,9 Å при помощи коэффициента 0,53, равного отношению интенсивностей этих двух компонент. При проведении расчетов в этом случае, а также при определении титана и ванадия рекомендуется использовать расчетную доску [128].

Содержание бора определяют по аналитической паре линий В I 2497,7—La 2500,2 Å. Определяемый интервал концентраций — $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$ В, средняя квадратичная ошибка — 6%.

Эталоны готовят введением бора в виде борной кислоты в спектрально чистую двуокись циркония с последующим прокаливанием в муфельной печи при 750° С в течение часа. Для введения других элементов используют их нитраты или окислы. После внесения внутренних стандартов пробу растирают в танталовой ступке 40 мин. Металлический цирконий и его соединения предварительно переводят в двуокись циркония прокаливанием при 750° С в течение 2—3 час.

Из фотометрических методов определения бора в цирконии и его сплавах наиболее прост и удобен метод с применением ацетилхинализарина, не требующий предварительного отделения бора [216, 217].

5—500 мг металлического циркония или его сплава (в зависимости от содержания бора) вносят в круглодонную кварцевую колбу емкостью около 25 мл, прибавляют 0,5—5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и нагревают пламенем газовой горелки на асбестовом кольце, поддерживая температуру плава в пределах 410—450° С. При температуре ниже, чем 400° С, плав затвердевает, а при температуре выше 460° С начинается заметное разложение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ с выделением SO_3 . Скорость растворения сильно зависит от измельчения пробы. Стружка толщиной 0,1 мм и шириной 0,5 мм растворяется приблизительно в течение часа, более мелкая стружка растворится значительно быстрее.

Во время сплавления происходит частичное восстановление сульфатов с выделением свободной серы, которая возгоняется и осаждается на внутренней поверхности горлышка колбы. При растворении плава она полностью остается в колбе и дальнейшей работе не мешает. После сплавления навески и охлаждения плава его растворяют в 10—15 мл воды при нагревании на водяной бане. Полученный раствор переносят в кварцевую мерную колбу емкостью 50 мл. Колбу, в которой проводилось сплавление, споласкивают водой. Общее количество воды, которое расходуется на растворение плава и споласкивание колбочки, должно составлять точно 25,0 мл. К раствору при охлаждении постепенно прибавляют конц. H_2SO_4 до метки.

В кварцевую пробирку с притертой пробкой отбирают 0,1—1,5 мл полученного раствора, прибавляют разбавленную H_2SO_4 (1:1) до объема 1,5 мл, затем вводят 10 мл раствора ацетилхинализарина (для приготовления раствора ацетилхинализарина 20 мг хинализарина растворяют в 750 мл конц. H_2SO_4 и прибавляют 250 мл ледяной уксусной кислоты). Содержимое пробирки хорошо перемешивают, через 15—20 мин. измеряют оптическую плотность этого раствора при помощи спектрофотометра СФ-4 в кювете с толщиной слоя 10 мм при 620 мкм или на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 с красным светофильтром, применяя смесь 10 мл раствора реагента с 1,5 мл H_2SO_4 (1:1) в качестве раствора сравнения. Содержание бора находят по соответствующему калибровочному графику.

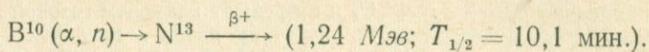
Для построения калибровочного графика в кварцевой мерной колбочке емкостью 50 мл растворяют 28,6 мг борной кислоты или 44,1 мг буры в H_2SO_4 (1:1) при нагревании на водяной бане. По охлаждению добавляют ту же кислоту до метки. После перемешивания отбирают 5 мл полученного раствора в другую мерную колбу и до объема 50 мл прибавляют H_2SO_4 (1:1). 1 мл этого раствора содержит 10 мкг/мл В. В кварцевые пробирки вносят различные количества этого раствора и до объема 1,5 мл добавляют разбавленную H_2SO_4 . Далее поступают в соответствии с описанной выше методикой. По полученным данным строят калибровочный график.

При содержании 0,01—0,05% В ошибка не превышает 5%; при определении больших количеств она снижается до 2—3%.

При анализе сплавов бора с цирконием может быть использован также метод титрования раствором едкого натра в присутствии маннита [1192]. Для этого навеску анализируемого сплава разлагают водяным паром при температуре около 1100° С в течение 1,5 часа. В результате цирконий и бор превращаются в окислы. Борный ангидрид, увлекаемый водяным паром, поступает в конденсат. Скорость поступления конденсата должна составлять 1—3 мл/мин. В дистилляте бор

определяют титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита. В навеске 5 г бор может быть определен при его содержании 0,05% и выше с ошибкой, не превышающей 0,5% (см. также стр. 138 и рис. 34).

В сплавах с цирконием бор может быть также определен с использованием ядерной реакции



В качестве α -излучателя используют Po^{210} (~ 120 мкюри). Для активации не более 1 г анализируемой пробы облучают α -частицами в течение 10 мин. Активность проб измеряют на торцовом счетчике. Содержание бора определяют по градуировочному графику. Одновременно может быть определен и алюминий [225].

Для определения микроколичеств бора в цирконии и его сплавах рекомендованы фотометрические методы с применением куркумина [526, 585].

По одному из них [585], 1 г Zr или его сплава растворяют в 10 мл H_2SO_4 в присутствии 5 г сульфата аммония при нагревании с обратным холодильником. По растворении навески прибавляют 1—2 капли HNO_3 , после чего вводят несколько капель муравьиной кислоты и кипятят 5 мин. Охладив раствор, разбавляют его до 25 мл. К 0,25 мл полученного раствора прибавляют 3 мл 0,125%-ного раствора куркумина в уксусной кислоте, 3 мл смеси равных объемов серной и уксусной кислот, хорошо перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем разбавляют этанолом до 100 мл, фильтруют, измеряют оптическую плотность при 555 мкм в кювете с толщиной слоя 10 или 40 мм.

Метод позволяет определять $\geq 1 \cdot 10^{-3}\%$ В с ошибкой около 10%.

Меньшие количества бора ($\leq 5 \cdot 10^{-6}\%$) предварительно отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира.

Дистиллят собирают в платиновую чашку, содержащую 1 мл 10%-ного раствора NaOH, и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 3 мл 0,125%-ного раствора куркумина в уксусной кислоте, нагревают до растворения сухого остатка. По охлаждении до комнатной температуры прибавляют 3 мл смеси равных объемов серной и уксусной кислот; далее поступают, как описано выше.

Для определения циркония в циркалое этот метод несколько видоизменен [526].

1 г циркалоя помещают в круглодонную кварцевую колбу, прибавляют 30 мл метанола, 2 мл брома и быстро присоединяют обратный холодильник. Для обеспечения спокойного растворения навески циркалоя колбу помещают в ледяную баню. По окончании растворения холодильник споласкивают 30 мл метанола, в колбу вводят 2 г двуххлористого олова для удаления избытка брома и бор отгоняют в виде борнометилового эфира в приемник, содержащий 2 мл 10%-ного раствора NaOH и 5 мл метанола. Когда объем дистиллята достигнет 35 мл, отгонку прекращают. Дистиллят выпаривают на водяной бане при 85—95° С досуха, к остатку прибавляют 3 мл 0,125%-ного раствора куркумина в уксусной кислоте, далее поступают, как описано выше.

Метод позволяет определять бор при его содержании $\geq 1 \cdot 10^{-5}\%$. При определении 0,3 мкг В ($3 \cdot 10^{-5}\%$) средняя ошибка составляет около 10%.

Этот метод может быть также рекомендован для определения бора в металлическом цирконии.

В методе Эберле и Лернера [495] для определения бора в металлическом цирконии навеску также растворяют в бром-метанольной смеси и бор отгоняют в виде борнометилового эфира, но определение заканчивают с применением диаминохризазина. Чувствительность метода несколько ниже, чем с применением куркумина, и составляет около 0,5 мкг В ($5 \cdot 10^{-5}\%$).

В металлическом цирконии бор может быть определен также экстракционно-фотометрическим методом [178].

0,1 г металлического циркония растворяют при нагревании с 0,5 мл серной кислоты и 0,25 г сульфата калия в кварцевом приборе, выход из которого закрывают тампоном из стеклянной ваты, смоченным раствором перекиси водорода. По окончании растворения тампон промывают 2—3 мл воды. Для разрушения перекиси водорода прибавляют несколько капель 7%-ного раствора сульфата двухвалентного железа, переносят в пластмассовый сосуд, прибавляют 3 мл 2 N NH_4F и оставляют на 30 мин. Вводят несколько капель 0,5%-ного раствора бриллиантового зеленого, насыщенный раствор уротропина до pH 3,0 (до голубовато-зеленой окраски), 1 мл 0,5%-ного раствора бриллиантового зеленого и экстрагируют образовавшийся тетрафтороборат бриллиантового зеленого 5 мл бензола. По отделении органической фазы измеряют ее оптическую плотность при 610 мкм в кювете с толщиной слоя 5 мм, применяя в качестве раствора сравнения раствор холостого опыта, приготовленный с применением того же количества циркония, но не содержащего бора.

При определении $\geq 5 \cdot 10^{-4}\%$ В ошибка не превышает 10%.

В карбиде циркония, содержащем более 0,1% В, последний определяют методом, включающим предварительное отделение мешающих элементов осаждением их в виде гидроксидов с последующим титрованием бора раствором едкого натра в полученном фильтрате в присутствии маннита. Ошибка определения составляет около 2% [854].

Другие металлы и их сплавы

Для определения малых количеств бора в щелочных и щелочноземельных металлах их растворяют в метаноле в колбе с обратным холодильником в атмосфере аргона [909]. Свободный изогнутый конец холодильника погружают в водно-глицериновый раствор. Из капельной воронки вводят до 330 мл безводного метанола. По окончании растворения через капельную воронку приливают смесь (1:3) серной кислоты с метанолом (в случае определения бора в литии) или смесь (1:3) фосфорной кислоты с метанолом (при определении бора в кальции или стронции) до установления кислой реакции раствора и, заменив обратный холодильник на

прямой, отгоняют бор в виде борнометилового эфира. После выпаривания дистиллята остаток озольют при 500°C и определяют в нем бор с куркумином.

Этот метод пригоден также для определения бора в металлическом кадмии, меди и галлии с той лишь разницей, что их растворение проводят без применения аргона. Кроме того, после прибавления 330 мл метанола указанные металлы не растворяются. Растворение их происходит после введения смеси (1:3) фосфорной кислоты с метанолом. Метод позволяет определять $\geq 1 \cdot 10^{-5}\%$ В.

Описан более простой метод определения бора в металлическом кальции [456].

1 г Са помещают в платиновую нашку, осторожно добавляют 10 мл воды, и раствор выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при 900°C , по охлаждению осторожно обрабатывают 5 мл серной кислоты. Раствор вместе с осадком переносят на стеклянный фильтр, осадок промывают три раза серной кислотой (4, 2 и 1 мл соответственно). К фильтрату прибавляют 2 мл воды, 10 мл 0,05%-ного раствора кармина в серной кислоте, добавляют серную кислоту до 25 мл, затем измеряют оптическую плотность при 610 мкм, применяя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-6}\%$ В.

В другом методе [984] для определения малых количеств бора в металлическом натрии пробу растворяют в 50 мл воды в атмосфере азота при охлаждении льдом и анализ заканчивают фотометрическим способом с применением куркумина (см. стр. 21).

Для отделения бора от натрия с целью последующего фотометрического определения бора предложен метод [732] с применением ионообменных мембран (см. стр. 152).

Для анализа жаропрочных тугоплавких сплавов более удобны спектральные методы. По одному из них [694], в сплавах на основе железа (содержащих до 26% Ni, 15% Cr, 2% Mo, 2% Ti, 0,3% V и 0,2% Al) определяют 0,001—0,01% бора, возбуждая спектр в дуге переменного тока силой 8 а и напряжением 220 в. Аналитический промежуток 2 мм, ширина щели 20 мк. Аналитические пары линий В I 2496,77 Å и Fe 2485,98 Å. Ошибка определения составляет 6—8%.

В тугоплавких сплавах (на основе титана, хрома, никеля, кобальта) бор при его содержании 0,01—0,1% может быть определен также хинализариновым методом с ошибкой около 6% [665]. Анализируемый сплав растворяют в серной кислоте при нагревании или разлагают сплавлением с пиросульфатом натрия, плав выщелачивают в серной кислоте. К полученному раствору прибавляют сульфит натрия для устранения мешающего влияния окислителей. Затем приливают раствор хинализарина в серной кислоте и измеряют оптическую плотность при 615 мкм.

Меньшие количества бора, содержащиеся в жаропрочных сплавах (до $5 \cdot 10^{-5}\%$), предварительно отгоняют в виде борнометилового эфира и после выпаривания дистиллята определяют с куркумином [337].

Для контроля содержания бора в металлотермических смесях рекомендуется спектральный метод [273]. В анализируемую пробу вводят избыток фторида кальция. Спектры возбуждают между медными электродами и фотографируют на пластинках панхром и диапозитивной. Полуколичественное определение проводят по линиям В 2497 и CaF^+ 5291 А. Порошки вводят в разряд из аппарата АВР-2 по методу Русанова при силе тока 20 а. Чувствительность метода — около $1 \cdot 10^{-4}\%$ В.

Графит

Для определения бора в графите и углях предложены спектральные [430, 462, 514, 536, 538, 544, 554, 589, 590, 688, 777, 1035] и фотометрические методы с применением куркумина [145, 232, 456, 585, 828—830, 1110, 1144], хиализарина [581] и рутина [603].

Наиболее простые и удобные — это методы, позволяющие определять бор непосредственно без предварительного озоления анализируемого графита или угля. К таким методам принадлежат спектральные [462, 536, 538, 544, 590, 777].

По одному из них [544], при анализе графита ядерных установок используют фон между двумя линиями бора. Electroды изготовляют из анализируемого тонкоизмельченного графита, обработанного бакелитом для получения требуемой формы (стержни высотой 20—25 мм с квадратным сечением со стороной 5 мм). Градуировку чувствительности проводят при помощи двухступенчатого ослабителя по отношению к спектру железа. Аналитические линии В 2496,78 и В 2497,73 А. Для фотографирования спектров применен спектрограф Хильгера с кварцевой оптикой типа Е-423 со средней дисперсией около 9 А/мм в области 2500 А, питаемый от источника ВNF (тип FS-130) постоянным током силой 10 а при напряжении в открытой цепи 200 в.

Метод позволяет определять $\geq 2 \cdot 10^{-5}\%$ В с ошибкой около 10%.

Гартон [536] предложил сходный с описанным выше метод [544], в котором при помощи специального пресса изготовляют брикеты для анализируемого графита, используя их в качестве электродов. Стандартом служит линия $\text{NO}(\gamma)$ 2497,17 А. Чувствительность метода равна $2 \cdot 10^{-5}\%$ В, средняя ошибка — около 8%.

По другому методу [777], для определения бора в графите тонкоизмельченную пробу смешивают в отношении 10:1 с порошком безборного графита, содержащего 1,1% двуокиси циркония в качестве внутреннего стандарта. 55 мг полученной смеси вносят в кратер графитового электрода (внутренний диа-

метр кратера 4,2 мм, наружный диаметр электрода 5,5 мм, длина 30 мм). В качестве верхнего электрода (анода) используют графитовый стержень диаметром 6,2 мм, высотой 70 мм с заточенным концом. Спектры фотографируют кварцевым спектрографом Хильгера E-478; ширина щели 0,01 мм, возбуждение — дуга постоянного тока силой 10 а, аналитический промежуток 4 мм, фотопластинки Кодак В-10. Аналитические пары линий В 2497,7 и Zr 2497,4 А.

Стандарты, содержащие $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3}\%$ В, готовят прибавлением стандартного раствора борной кислоты к порошку безборного графита. После добавления маннита, необходимого для устранения потерь бора при выпаривании, высушивают под инфракрасной лампой и сухой остаток растирают в агатовой ступке.

Метод позволяет определять $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ В с ошибкой около 4%.

В одном из методов [462], рекомендованном для определения бора в графите, углях и коксах, содержащих до 0,1% Fe, в качестве внутреннего стандарта рекомендуется применение ванадия. Спектры возбуждают в разряде высоковольтной искры (индукция 1 мгн, емкость 0,03 мф) и снимают на спектрографе средней дисперсии. В качестве аналитических пар линий используют линии В 2497,7 и V 2520,3 А. Анализируемый графит, уголь или кокс измельчают до частиц размером менее 0,06 мм, добавляют 3% V в виде V_2O_5 . Применяют медные электроды. Нижний электрод заточен на плоскость (диаметр 5 мм), а верхний (с внешним диаметром 6 мм) имеет внутренний сквозной канал диаметром 4 мм. На верхний электрод одевают медную воронку, в которую насыпают из дозирующего устройства анализируемую смесь. Расстояние между электродами 2 мм; экспозиция 185 сек. На снятие одного спектра расходуется 200 мг анализируемой смеси. График строят в координатах $\lg(I_B/I_V) - \lg C$ без учета фона.

Этим методом можно определить $3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$ В с ошибкой 9—12%.

По методу, описанному в работе [590], определяют $5 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-4}\%$ В. Спектры возбуждают в дуговом разряде переменного тока силой 10—12 а с использованием медных электродов диаметром 7 мм с отверстиями глубиной 5 мм и диаметром 6,5 мм. В каждый электрод помещают по 0,25 г измельченной пробы. Спектры фотографируют спектрографом Хильгера на фотопластинках Агфа при межэлектродном промежутке 3 мм и экспозиции 2 мин. Эталоны готовят смешением графита, содержащего $5 \cdot 10^{-5}\%$ В, с графитом, содержащим $(1-1,5) \cdot 10^{-3}\%$ В, в соответствующих отношениях. Градуировочный график строят по абсолютной интенсивности линии В 2497,7 А с учетом фона со стороны коротких длин волн.

В одном из методов [514] в качестве внутреннего стандарта применяют иридий, который добавляют в виде порошка и возбуждают искрой. При определении $4 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}\%$ В средняя ошибка составляет 1,8%.

Другая группа спектральных методов включает предварительное озоление навески анализируемого графита, угля или кокса в присутствии $Ca(OH)_2$ или сахарата кальция с целью

устранения улетучивания бора и последующее определение бора в полученном остатке [554, 590, 1035]. Чувствительность этих методов достигает $1 \cdot 10^{-5}\%$, но вследствие большой трудоемкости и продолжительности они применяются меньше.

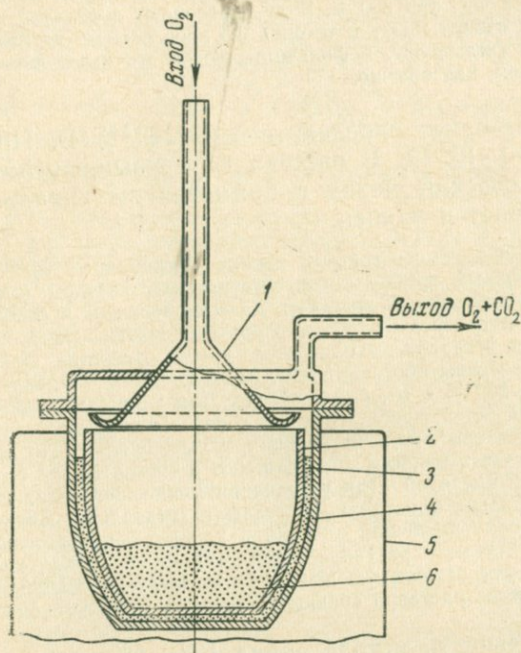


Рис. 44. Прибор для озонирования графита:

- 1 — кварцевая крышка; 2 — серебряный тигель;
 3 — серебряный порошок; 4 — кварцевое гнездо;
 5 — электрическая печь; 6 — навеска графита

При определении бора в графите фотометрическими методами его предварительно озоняют в присутствии гидроокиси кальция или сахарата кальция в большинстве случаев в атмосфере кислорода, и в полученном остатке определяют бор с подходящим фотометрическим реагентом. Из числа последних наиболее часто применяют куркумин [145, 232, 456, 586, 828—830, 1110, 1144]. Однако методы с применением куркумина, как правило, включают предварительное выделение бора из остатка после озонения навески отгонкой в виде борнометилового эфира, что значительно усложняет анализ. По этой причине фотометрические методы определения бора в графите с применением куркумина имеют небольшое практическое значение. Их преимущество — большая чувствительность, достигающая $2 \cdot 10^{-6}\%$ В при использовании навески в 5 г.

Несколько более удобен метод, включающий отделение бора от мешающих элементов при помощи ионного обмена [1144].

1 г тонкоизмельченного анализируемого графита смачивают 1 мл раствора, содержащего 60 мг окиси кальция, и высушивают. Сухую смесь прокаливают в течение 2 час. при 800°С. Зола растворяют в 10 мл 0,5 М НСl. Полученный раствор взбалтывают в течение 0,5 часа с 10 г катионита амберлит IR-120, раствор фильтруют, в фильтрате после его выпаривания определяют бор с куркумином, как обычно.

Метод позволяет определять $\geq 5 \cdot 10^{-5}\%$ В. При определении $2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$ В ошибка не превышает 5%.

Фотометрический метод с применением хинализарина [581] еще более прост и удобен.

Е—50 г анализируемого графита вносят в серебряный тигель, который помещают в кварцевый прибор с соответствующим гнездом (рис. 44). Тигель закрывают пришлифованной крышкой, навеску сжигают в слабом токе кислорода, поступающего через отверстие в крышке. Избыток кислорода и образующаяся двуокись углерода выходят через другое отверстие. Прибор нагревают снаружи электрическим обогревателем, поддерживают температуру сжигания в пределах 700—800°С в течение 2—4 час. Для удержания образовавшихся летучих соединений бора навеску графита перед сжиганием смачивают 2—5 мл насыщенного раствора сахара кальция и высушивают. По окончании сжигания верхнюю часть прибора споласкивают в тигель 1,8 мл воды, слабо подкисленной серной кислотой. Для устранения мешающего влияния окислителей прибавляют несколько кристалликов сульфата гидразина. Вводят серную кислоту до устранения щелочной реакции и хорошо перемешивают. Добавляют 13,85 мл $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ -ного раствора хинализарина в серной кислоте и через 1—2 часа измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 20 мм, применяя в качестве раствора сравнения раствор холостого опыта.

Чувствительность метода равна $1 \cdot 10^{-5}\%$; ошибка определения не превышает 5%.

Кремний, кварц, стекло, галлоидные соединения кремния

Из методов прямого определения бора в кремнии следует указать на метод Чан Пей-хуаня [430] и метод Швангирадзе и Мозговой [297], улучшенный Штейнбергом [302].

По первому из них [430], для определения бора порошок анализируемого кремния смешивают с порошком безборного угля в отношении 1 : 2. 15 мг этой смеси набивают в кольцевую канавку в торцевой части графитового электрода, затем испаряют бор в дуге постоянного тока силой 18 а в атмосфере азота. Электрод с пробой служит анодом. Эталоны готовят смешением порошков кремния и угля, не содержащих бора. К смеси добавляют стандартный раствор борной кислоты, высушивают при 120°С и измельчают. Анализ проводят по линиям В 2497,7—Si 2568,6 А.

При содержании бора 0,1—0,001% ошибка не превышает $\pm 8\%$; в случае содержания бора 10^{-3} — $10^{-4}\%$ она увеличивается до $\pm 15\%$.

По второму методу [297] анализ ведут в специальной колбе (см. стр. 108). Спектр возбуждают дугой постоянного тока силой 10 а. Кремний испаряется из кратера нижнего графитового электрода. Спектры фотографируют спектрографом ИСП-22; аналитические пары линий В 2496,7 и Si 2563,7 А. Для устранения полос SiO пробы сжигают в атмосфере азота в специальной кварцевой колбе (см. рис. 17). Можно определить $\geq 3 \cdot 10^{-4}\%$ В с ошибкой около 15%. Улучшением конструкции камеры для сжигания пробы и небольшими изменениями методики чувствительность метода повышена до $2 \cdot 10^{-4}\%$ с одновременным снижением ошибки определения до 8%.

Для определения бора в стекле, содержащем 0,6—20% V_2O_5 , предложен следующий метод [728].

Тонкоизмельченную навеску стекла смешивают с 30-кратным количеством смеси порошка графита и карбоната стронция в отношении 2:3 или смеси, состоящей из 9,75 г графита, 5 г карбоната стронция и 0,9 г V_2O_5 . В качестве аналитических пар линий используют линии В 2496,78 и Sr 2569,47 А или В 2496,78 и V 2526,22 А соответственно. Возбуждение производят дугой переменного тока. Используют кварцевый спектрограф средней дисперсии Q-24. Графитовые электроды: нижний — с отверстием глубиной 4 мм и верхний — заточенный на конус. Экспозиция 90 сек.

При использовании стронция в качестве внутреннего стандарта ошибка составляет 2—9%, ванадия — 3—9,4%.

Другие спектральные методы определения бора в кремнии, кварце и стекле включают предварительное разложение анализируемого материала нагреванием с растворами щелочей [271, 765, 805, 884], обработкой фтористоводородной кислотой и смесями фтористоводородной кислоты с бифторидом аммония и перекисью водорода [40, 492] или бромом [912] (см. стр. 181).

После разложения кремния, кварца или стекла нагреванием со щелочами бор из полученного раствора отделяют от основной массы кремния различными методами. Так, для отделения микрограммовых количеств бора от кремневой кислоты его экстрагируют смесью метанола с изопропиловым спиртом из раствора с рН 2—3 [911] или диэтиловым эфиром в присутствии этанола из солянокислых растворов [56, 550, 551]. Иногда бор концентрируют с применением электролиза [817], удалением кремния в виде тетрафторида [40] или отгонкой бора в виде борнометилового эфира [497, 1048]. Возможно прямое отделение бора от кремния без предварительного переведения анализируемого материала в раствор путем пирогидролиза навески тонкоизмельченного кремния [1201] (см. стр. 138).

По одному из спектральных методов анализа кремния высокой чистоты, включающих предварительное отделение бора [1048], после разложения навески его отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира. Дистиллят выпаривают и в остатке определяют бор с применением теллура в качестве внутреннего стандарта. Пробу помещают на вращающийся графитовый электрод (5 об/мин) и возбуждают 10 сек. в дуге переменного тока силой 2,3 а; первичное напряжение 210 в, вторичное 960 в, емкость 50 мкф, сопротивление 50 ом. Аналитический промежуток 2 мм, ширина щели 0,015 мм. Используют линии В I 2497,73 и Те I 2385,76 А.

Метод позволяет определять $2 \cdot 10^{-4}$ — $6,8 \cdot 10^{-3}\%$ В с ошибкой 10—15%. Василевской, Кондрашиной и Шифриной [40] предложен спектральный метод, обладающий очень высокой чувствительностью. Сухой остаток, полученный после разложения навески (см. стр. 182), помещают в углубление графитового электрода, служащего анодом. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе средней дисперсии на фотопластинках типа III чувствительностью 5,5 единиц ГОСТ; экспозиция 2 мин. Возбуждение — дуга постоянного тока силой 10 а. В случае анализа двуокиси кремния или кварца к 1 г измельченной пробы прибавляют 0,5 мл 1%-ного раствора маннита, 8—10 мл 25%-ной фтористоводородной кислоты, нагревают на водяной бане до растворения и далее поступают так, как при анализе кремния.

Для определения бора в тетрахлориде кремния или трихлорсилане во фторопластовую чашку вливают около 30 мл охлажденной дистиллированной воды, 0,5 мл 1%-ного раствора маннита, затем при перемешивании вносят 4 мл анализируемой пробы, охлажденной сухим льдом. По окончании гидролиза добавляют 7 мл 45%-ной фтористоводородной кислоты и нагревают на водяной бане до полного растворения выпавшей кремневой кислоты. Далее поступают так, как и при анализе кремния.

На одной пластинке фотографируют спектры анализируемых проб и эталонов. Основой эталонов служит угольный порошок, в который вводят бор в виде раствора буры, добавляют раствор маннита и высушивают. Содержание бора в концентратах, полученных после удаления кремния и прибавления угольного порошка, находят по градуировочному графику, выражающему зависимость разности почернения линий В I 2497,73 Å и близлежащего фона от концентрации бора в эталоне.

Чувствительность метода в зависимости от чистоты применяемых реактивов составляет $5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}\%$; ошибка определения — 5—10%.

Для определения бора в тетрахлориде кремния высокой чистоты рекомендован еще один спектральный метод [239], включающий отгонку SiCl_4 в присутствии трифенилхлорметана, образующего с BCl_3 нелетучее соединение состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl} \cdot \text{BCl}_3$.

К 3 мл тетрахлорида кремния добавляют 2 мг трифенилхлорметана, 40 мг угольного порошка, смесь выдерживают на холоду при периодическом перемешивании в течение часа. Для испарения SiCl_4 пробу помещают в специальную камеру (с температурой 45—50° С), через которую непрерывно пропускают подогретый азот. После испарения основной массы SiCl_4 содержимое тигля нагревают при температуре не более 100° С. Затем остаток измельчают, взвешивают и помещают в углубление (диаметр 4,2 мм, глубина 4 мм) угольного электрода, спектрально чистого по бору. Электроды обжигают в дуге постоянного тока силой 14 а в течение 20 сек. Электрод с обогащенной пробой устанавливают в качестве анода в специальный патрон (см. рис. 18), через внутреннюю полость которого пропускают слабый ток азота. В качестве катода применяют такой же угольный электрод, заканчивающийся усеченным конусом с площадкой диаметром 2 мм. Спектр снимают на спектрографе ИСП-28 с трехлинзовым конденсором в дуге постоянного тока силой 12 а; ширина щели

0,015 мм, диафрагма 3,2 мм, дуговой промежуток 3 мм, экспозиция 2,5 мин. Фотопластинки типа III, чувствительностью 5,5 единиц ГОСТ. Количественную оценку проводят по абсолютным почернениям линии В 2497,7 Å без внутреннего стандарта. Для построения градуировочного графика используют синтетические эталоны, приготовленные на угольном безборном порошке последовательным разбавлением исходного эталона, содержащего 1% В, введенного в виде борной кислоты. Состав эталонов: 75% угольного порошка, 5% $(C_6H_5)_3CCl$ и 20% SiO_2 .

Метод позволяет определить $\geq 4 \cdot 10^{-7}\%$ В.

Кроме рассмотренных описаны другие спектральные методы определения бора в кремнии, кварце и стеклах [492, 680, 817].

Недавно было показано [157], что бор в кремнии можно определять, используя тепловые нейтроны, с чувствительностью на два порядка выше чувствительности спектральных и фотометрических методов. Метод основан на применении анализируемого кремния в качестве переходов, сопротивление которых при облучении тепловыми нейтронами меняется в зависимости от содержания в них бора. Тяжелые продукты реакции $(B^{10} + n)$, как Li^7 и α -частицы, обладают энергией 2,2 Мэв, что значительно превосходит порог регистрации частиц в случае поверхностно-барьерных переходов (порог 0,5 Мэв). Отсутствие чувствительности к γ -лучам и β -частицам в широких пределах удельной проводимости кремния упрощает обработку получаемых результатов. Мешающее влияние тяжелых элементов, делящихся под действием нейтронов других энергетических групп, кроме медленных, устраняется кадмиевым экраном (по кадмиевой разности).

Разработанный метод был применен для определения бора в кремниевых диодах марки Д-203, а также в переходах, изготовленных путем диффузии алюминия в n -тип кремния и фосфора в p -тип кремния. На диоды подают смещение около 10 в в запиорном направлении. Сигнал снимают с последовательного сопротивления, приблизительно равного сопротивлению перехода ($\approx 10^7$ ом), и подают на широкополосный усилитель УШ-10, стоканальный анализатор амплитуд «Радуга» и осциллограф ДЭСО-1. Импульсы, соответствующие бору, выделяются в канале № 7.

Концентрацию бора находят по формуле:

$$N = \frac{n}{6,5 \cdot 10^{-22} \cdot J \cdot V_{эфф}},$$

где N — концентрация бора в анализируемом кремнии (в $г/см^3$); n — количество импульсов (в сек.); J — плотность потока нейтронов (в сек.); $V_{эфф}$ — объем эффективной части перехода (в $см^3$).

Описано также определение бора в стекле методом поглощения тепловых нейтронов с применением радио-бериллиевого источника [724].

Из фотометрических методов для определения бора в кремнии, кварце и стекле наиболее широко применяется куркуминовый [271, 492, 764, 765, 912]. Отдельные варианты этого метода различаются в основном способом разложения анализируемого материала. Наиболее подходящий и удобный метод, включающий образование окрашенного комплекса в безводной среде, описан Хайесом и Меткалфом [585] и подробно изложен нами для определения бора в уране и цирконии (см. стр. 204 и 210).

Представляет интерес также метод Дюкре и Сежэна [492].

50 мг анализируемого материала разлагают нагреванием при 40—50° С с смесью 1 мл 20 М HF, 2 мл 7,5 М бифторида аммония и 1 мл 30%-ной перекиси водорода в присутствии 5 капель 0,2%-ного раствора двухлористой меди в качестве катализатора. К раствору прибавляют 12 мл воды, затем через 18 час. экстрагируют бор 15 мл раствора хлорида тетрафенилларсония (4 г/л) в хлороформе. Органическую фазу отделяют, промывают водой и упаривают в платиновой чашке с 0,75 мл 0,1 N NaOH. Остаток прокалывают под инфракрасной лампой, далее определяют в нем бор с куркумином, как обычно.

Чувствительность метода составляет $1 \cdot 10^{-6}\%$; ошибка определения — 10—15%.

Для определения бора в кремнии, кварце и стекле рекомендованы другие фотометрические методы, в том числе методы с применением кармина [805, 872], бензоина [884], 1-(2,4-диоксибензолазо)-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты (Н-резорцин) [294] и 1,8-диоксиантрахинона [978]. Некоторые из этих методов [497, 805, 884] включают предварительное отделение бора отгонкой его в виде борнометилового эфира и являются вследствие этого довольно трудоемкими, а по чувствительности они значительно уступают определению с куркумином. Метод с применением Н-резорцина [45] более прост. Определение проводят в водном растворе при рН около 5,5 с применением комплексона III для маскирования железа и других мешающих примесей. Метод позволяет определять до 0,01 мкг В с удовлетворительной точностью.

Метод Облицкой [872] с применением кармина очень удобен для определения бора в стекле вследствие того, что предварительное отделение бора в данном случае не требуется.

0,1—0,5 г тонкоизмельченного стекла сплавляют с шестикратным количеством карбоната натрия на пламени горелки Буэнзена в платиновом тигле в течение 10—15 мин. По охлаждении плав выщелачивают водой, к раствору прибавляют 4—6 г карбоната аммония, разбавляют до объема около 200 мл и выпаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 150 мл воды, полученный раствор фильтруют и разбавляют до 250 мл. К аликвотной части раствора, содержащей 0,01—0,17 мг В₂O₃, прибавляют 5 мл 1%-ного раствора NaOH и упаривают на водяной бане досуха. Остаток смачивают 1 мл воды, прибавляют 3 капли HCl и 10 капель H₂SO₄. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, вводят 10 мл 0,05%-ного раствора кармина в серной кислоте и до метки добавляют серную кислоту. Через

1,5 часа измеряют оптическую плотность полученного раствора фотометром с голубым светофильтром в кювете с толщиной слоя 20 мм.

При анализе стекол, содержащих 0,2—6% В, ошибка не превышает 8,5%.

Фотометрический метод с применением 1,8-диоксиантрахинона [978] рекомендуется для качественной оценки содержания бора в стеклянной посуде, предназначенной для фармацевтических целей.

Анализируемую посуду раздробляют, растирают и просеивают через сито (900 отверстий на 1 см²). Порошок промывают три раза водой, два раза метанолом и высушивают при 120° С. К 15 г порошка прибавляют 75 мл серной кислоты и оставляют на 12 час. Затем добавляют 1 мл 0,2%-ного раствора реагента в серной кислоте и через 0,5—1 час измеряют оптическую плотность отстоявшегося раствора при 580 мкм.

Очень удобен фотометрический метод, включающий разложение навески кремния или кварца фтористоводородной кислотой и экстракцию бора из полученного остатка в виде тетрафторбората метиленового голубого с последующим измерением оптической плотности полученного экстракта [491].

Для определения не слишком малых количеств бора в стекле предложены методы, основанные на титровании выделенного бора в виде борной кислоты раствором едкого натра в присутствии маннита [56, 497, 550, 551, 1097, 1147, 1180, 1201].

По одному из методов [56, 550, 551], 0,5 г анализируемого стекла растирают в ступке с 1 г карбоната натрия и сплавляют при возможно низкой температуре не более, чем это требуется для полного разложения пробы. По охлаждению плав выщелачивают водой при нагревании на водяной бане. Раствор упаривают приблизительно до 5 мл и нейтрализуют 5,8 N H₂SO₄, избегая разбрызгивания. Вводят каплю раствора паранитрофенола и заканчивают нейтрализацию по исчезновению желтой окраски раствора. Затем вводят 1 мл 11,6 N H₂SO₄, переносят раствор в мерный цилиндр с притертой пробкой, разбавляют водой до 25 мл, вводят 25 мл этанола, 50 мл диэтилового эфира и периодически встряхивают в течение 20 мин. После разделения слоев отмечают их объемы. Отбирают 50 мл эфирного слоя в коническую колбу, вводят 2 капли раствора паранитрофенола и титруют раствором едкого натра до появления желтой окраски; затем вводят 1 мл 0,5%-ного раствора фенолфталеина в 50%-ном этаноле и титруют раствором едкого натра до появления красной окраски. Раствор нагревают на водяной бане, а под конец — на голом пламени для удаления растворенных этанола и эфира. Раствор разбавляют водой до 35—45 мл, подкисляют 0,5 N HCl, нагревают до кипения, далее кипятят для удаления углекислого газа. По охлаждении титруют 0,1 N раствором гидроокиси бария по паранитрофенолу, затем прибавляют маннит и титруют образовавшуюся маннитоборную кислоту. Полученный результат пересчитывают на весь объем органической фазы.

Ошибка определения равна 0,2—0,5%.

Другой метод [1097, 1180], пригодный для массовых анализов, но обладающий несколько меньшей точностью, состоит в следующем.

0,5 г анализируемого стекла сплавляют с 3 г карбоната натрия. Плав выщелачивают 20—30 мл воды, раствор фильтруют, остаток на фильтре промывают и к фильтрату прибавляют 7 мл HCl. Нагревают до кипения и вводят сухой карбонат кальция в небольшом избытке. После присоединения обратного холодильника кипятят в течение 10 мин. и фильтруют с отсасыванием. Остаток на фильтре промывают горячей водой. Фильтрат, объем которого не должен превышать 100 мл, снова обрабатывают карбонатом кальция, нагревают до кипения и фильтруют с отсасыванием, продолжая отсасывание почти до прекращения кипения фильтрата. Если после охлаждения до комнатной температуры фильтрат имеет красноватую окраску, его еще раз фильтруют. Затем прибавляют 4—5 капель этанольного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором NaOH до появления слабой розовой окраски. Далее вводят 1 г маннита, хорошо перемешивают и снова титруют до появления розовой окраски. Добавление маннита и титрование повторяют до прекращения исчезновения розовой окраски после очередного прибавления маннита.

Титрование в присутствии фенолфталеина или другого индикатора может быть с успехом заменено потенциометрическим определением конечной точки [619, 1196, 1197].

Описан также метод выделения небольших количеств бора из стекла непрерывной дистилляцией с метанолом в специальном приборе [497]. 1—10 мг В определяют с ошибкой около 3%. В случае меньших количеств бора рекомендуется фотометрическое окончание с применением кармина. При определении 1—20 мкг В ошибка составляет около 10%.

Для определения В в стекле (10 мг В и больше) удобен и очень точен метод, основанный на поглощении метанольного дистиллята точной навеской окиси кальция, подробно описанный несколько выше (см. стр. 191).

Малые количества бора в дисилициумгексахлориде определяют фотометрическим методом с применением 1,1'-диантримида или куркумина [1010].

0,7—0,8 мл дисилициумгексахлорида по каплям прибавляют при перемешивании и охлаждении к 34 мл 5%-ного раствора NaOH в серебряной чашке. После прекращения выделения водорода смесь выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в 15 мл воды и осаждают Na_2SiO_3 добавлением 75 мл метанола. Для полного отделения бора осадок растворяют в 15 мл 1%-ного раствора NaOH, затем снова осаждают Na_2SiO_3 . Переосаждение Na_2SiO_3 повторяют еще раз. Объединенные фильтраты выпаривают досуха, остаток растворяют в 10 мл воды и помещают в кварцевую колбу. Чашку споласкивают водой три раза порциями по 5 мл, в колбу вводят 5 мл H_2SO_4 , несколько кусочков пемзы и упаривают до ~ 10 мл. Прибавляют 10 мл воды и снова упаривают до объема 10 мл. Разбавление водой и упаривание повторяют еще раз. Для отделения бора к остатку прибавляют 20 мл метанола, который затем полностью отгоняют. Прибавление метанола повторяют еще раз. Метанольные дистилляты собирают в платиновую чашку, содержащую 3 мл 1%-ного раствора NaOH и 20 мл воды. По окончании отгонки содержимое чашки выпаривают досуха, а в сухом остатке определяют бор либо с 1,1'-диантримидом, либо с куркумином.

При определении 0,7 мкг В ошибка в обоих случаях составляет около 10%.

Для определения бора в эмалях и глазурях может быть рекомендован фотометрический метод с применением кармина [771].

0,100 г анализируемой пробы сплавляют с 1,5 г карбоната натрия. Плав выщелачивают водой, раствор фильтруют, а остаток на фильтре промывают насыщенным раствором карбоната натрия. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой до pH 4,5 и разбавляют водой до 100 мл. В колбу емкостью 50 мл помещают 10 мл уксусной кислоты, 2 мл 93—96%-ной H_2SO_4 , 1 мл анализируемого раствора и при перемешивании вводят 1 мл раствора реагента (0,04 г куркумина и 5 г щавелевой кислоты растворяют в 50 мл этанола и разбавляют водой до 100 мл). Затем разбавляют до 50 мл уксусной кислотой и через 45—60 мин. измеряют оптическую плотность этого раствора при 540 мкм, используя стандартный раствор с наименьшим содержанием бора в качестве раствора сравнения. Калибровочный график строят с использованием того же материала с известным, но не слишком высоким содержанием бора. К полученному результату прибавляют количество бора, содержащееся в навеске материала, взятого для приготовления раствора сравнения.

Метод по точности (ошибка около 3%) не уступает другим фотометрическим методам и рекомендуется для определения бора в эмалях, глазурях, фриттах и стеклах.

Метод [1130], включающий предварительное отделение бора отгонкой в виде борнометилового эфира и последующее титрование борной кислоты в присутствии маннита, несколько более точен, но требует большей затраты времени и обладает меньшей чувствительностью.

Другие материалы

Для определения бора в растворе аммиака к последнему прибавляют небольшое количество едкого натра и выпаривают досуха. В сухом остатке определяют бор с куркумином по описанному выше методу Хайеса и Меткалфа [585] (см. стр. 191). Чувствительность метода составляет $2 \cdot 10^{-7}\%$ В.

В газообразной двуокиси углерода бор определяют методом, описанным в работе [1137].

Анализируемую пробу пропускают со скоростью 5 мл/мин в течение 5 мин. через поглотительный раствор, состоящий из 250 мл 2 N раствора NaOH. 100 мл этого раствора помещают в колбу дистиляционного аппарата, прибавляют 3 капли раствора бромрезолового синего, 10 N соляную кислоту до кислой реакции, нейтрализуют 2 N раствором NaOH до нейтральной реакции, кроме того, прибавляют еще 1 мл этого раствора NaOH и упаривают на водяной бане до ~ 20 мл. По охлаждении прибавляют 1 N HCl до кислой реакции, колбу присоединяют к холодильнику и нагревают на глицириновой бане до 130° С для отгонки большей части жидкости, которую собирают в платиновую чашку, содержащую 2 мл раствора глицирина (3 мл глицирина и 1 г NaOH в 100 мл раствора) и 2 капли раствора тимолового синего.

После отгонки воды и охлаждения колбы в нее через капельную воронку вводят 35 мл метанола и нагревают на водяной бане при 85—90° С до полной отгонки. Эту операцию повторяют еще раз с 10 мл метанола. Дистиллят

выпаривают на водяной бане досуха, нагревают на плитке при 100°C в течение 30 мин. и затем прокалывают при 250°C до полного удаления обуглившихся частиц. По охлаждению прибавляют 5 мл раствора куркумина (15 г шавелевой кислоты растворяют в 300 мл 95%-ного этанола, добавляют 30 мл 10 N HCl, 75 мл воды, разбавляют 95%-ным этанолом до 900 мл, прибавляют 0,35 г куркумина и разбавляют этанолом до 1000 мл). Нагревают до растворения остатка и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 мл смеси метанола с этанолом (1:19), разбавляют этой же смесью до 50 мл и измеряют оптическую плотность, как обычно.

Метод пригоден для определения $\geq 5 \cdot 10^{-8}\%$ В.

Для определения бора во фториде аммония может быть рекомендован спектральный метод [461].

Анализ проводят по методу добавок при возбуждении дугой переменного тока силой 20 а. Спектры фотографируют на спектрографе средней дисперсии. При определении $5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$ В анализируемый фторид аммония переводят предварительно во фторид натрия. Пробу делят на четыре части, в три части вводят 2; 4 и 8 мл раствора борной кислоты, содержащего 2,25 мкг/мл В. После выпаривания порошки помещают в отверстие (диаметром 3 мм и глубиной 5 мм) медного электрода. Верхний медный электрод заточен на плоскость, межэлектродный промежуток 3 мм; экспозиция 1 мин. Через 30 сек. производят смену электрода с пробой. Бор определяют по линии В 2497,73 А. а фон со стороны более длинных волн используют в качестве стандарта.

Воспроизводимость метода $\pm 14\%$.

Из фотометрических методов для определения бора во фтористых солях рекомендовано два метода с применением кармина [869, 969].

По одному из них [869], анализируемый фторид аммония растворяют в воде, прибавляют хлористый алюминий для связывания фтора, а бор отгоняют в виде борнометилового эфира, как обычно. Дистиллят выпаривают досуха, в сухом остатке определяют бор с кармином в среде серной кислоты. Метод позволяет определять $\geq 5 \cdot 10^{-5}\%$ В с ошибкой около 20%.

По другому методу [969], 1 г анализируемого фторида, содержащего до 500 мкг В, помещают в коническую колбу, прибавляют 15 г хлористого алюминия, 20 мл воды, 10 мл соляной кислоты и размешивают до полного растворения хлористого алюминия. Затем прибавляют 30 мл этанола, 60 мл диэтилового эфира и встряхивают 5 мин. После разделения слоев отбирают 25 мл эфирного слоя, помещают в чашку, содержащую 5 мл воды, и нагревают на водяной бане до уменьшения объема до 2—4 мл. Содержимое чашки переносят в мерный цилиндр из полистилена емкостью 25 мл, чашку дважды споласкивают водой порциями по 2—3 мл и разбавляют водой до 10 мл. К 2 мл полученного раствора прибавляют 2 капли HCl и 10 мл 10 M H₂SO₄. По охлаждении до комнатной температуры добавляют 10 мл раствора кармина в серной кислоте и через 45 мин. измеряют оптическую плотность при 585 мкм относительно холостой пробы.

Ошибка при определении $\geq 1 \cdot 10^{-4}\%$ В не превышает 20%.

Для определения бора в хлористом натрии рекомендован метод [534], включающий катионообменное отделение бора (см. стр. 147).

В растворах, содержащих большие количества меди, бор определяют методом [146], включающим титрование раствором едкого натра в виде маннитоборной кислоты в присутствии

тиосульфата натрия, необходимого для устранения мешающего влияния меди.

Малые количества бора в сульфиде меди определяют рентгеноспектральным методом [1045]. В качестве внутреннего стандарта применяют цинк в виде окиси. Ошибка определения бора не превышает 6%.

Для определения миллиграммовых количеств бора в солях, не содержащих бария, может быть рекомендован косвенный комплексометрический метод [380], основанный на осаждении бора в присутствии хлорида бария и винной кислоты в виде труднорастворимой бариевой соли комплексной борновинной кислоты ($Ba_5B_{12}C_{12}H_8O_{24} \cdot H_2O$) и титрования избытка бария в фильтрате раствором комплексона III.

Для определения бора этим методом 0,1—1 г анализируемой соли растворяют в воде и в мерной колбе емкостью 25 мл разбавляют водой до метки. К 10 мл полученного раствора, содержащего 0,1—3 мг В, прибавляют 90 мл раствора, содержащего 1,3 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 1,4 г винной кислоты, 24 г NH_4Cl и 100 мл концентрированного раствора NH_4OH в 1 л. Через 2 часа фильтруют через сухой фильтр, затем 10 мл фильтрата разбавляют водой до 100 мл. К 25 мл полученного раствора прибавляют 10 мл концентрированного раствора NH_4OH , 15 мл воды, 50 мл этанола, несколько капель 0,1%-ного этанольного раствора фталенинового пурпурного и титруют 0,01—0,1 М раствором комплексона III.

Возможно определение обратным титрованием с добавлением к титруемому раствору избытка комплексона III, который затем оттитровывают раствором хлорида магния с применением эриохром черного Т в смеси с тропеолином 00 (2:1) в качестве индикатора. Одновременно проводят холостое титрование, в котором вместо анализируемого раствора берут 10 мл воды. При определении 0,1—2 мг В ошибка не превышает 2%.

В перекиси водорода малые количества бора рекомендуется определять куркуминовым методом в остатке после выпаривания пробы в присутствии едкого натра [683]. Для определения в перекиси водорода $\geq 1 \cdot 10^{-4}$ % В пригоден также флуориметрический метод с применением бензоина. Ошибка определения бора в этом случае составляет около 6%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ПОЧВАХ, РАСТИТЕЛЬНЫХ И ЖИВОТНЫХ ПРОДУКТАХ, УДОБРЕНИЯХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Почвы

В почвах кроме общего содержания часто определяют содержание водорастворимого бора. Для этого 10 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито (20 отверстий на 1 см²), кипятят в колбе с обратным холодильником с 20 мл дистил-

лированной воды в течение 5 мин. [110, 363, 481, 501, 560, 821]. В случае торфяных почв количество воды увеличивают в 5 раз [110]. В полученных вытяжках наиболее часто бор определяют непосредственно без предварительного отделения от других элементов. Для этого рекомендованы фотометрические методы, в том числе с применением куркумина [61, 493], хинализарина [110, 233], кармина [205, 233, 413], 1,1'-диантримида [821] и хромотропа 2В [1017].

Куркуминовый метод без предварительного отделения бора дает плохо воспроизводимые результаты [268], а метод с применением 1,1'-диантримида — весьма продолжительный. Для непосредственного определения бора в водных вытяжках наиболее подходящи методы с применением кармина и хинализарина.

Водорастворимый бор определяют с применением кармина следующим методом [205].

50 г воздушно-сухой почвы кипятят со 100 мл воды в течение 5 мин. По охлаждении фильтруют. 5—25 мл фильтрата выпаривают досуха, остаток смачивают 0,5 N H₂SO₄, содержащей 2 г/л сульфата гидразина, и нагревают до прекращения выделения SO₂. Остаток растворяют в 5 или 10 мл 0,5 N H₂SO₄ и фильтруют. К 1 мл фильтрата прибавляют 19 мл 0,005%-ного раствора кармина в серной кислоте, хорошо перемешивают и через 15 мин. измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 7, применяя 0,005%-ный раствор кармина в серной кислоте в качестве раствора сравнения.

Метод позволяет определять $\geq 2 \cdot 10^{-5}\%$ В с ошибкой 10—15%.

Для определения водорастворимого бора с применением хинализарина может быть рекомендован метод Починок [233], подробно изложенный несколько ниже (см. стр. 228). Описаны также фотометрические методы определения водорастворимого бора в почвах с предварительным его отделением экстракцией диэтиловым эфиром и последующим определением с куркумином [388], отгонкой в виде борнометилового эфира и определением с хинализарином [268] или кармином [115]. Однако в последнее время эти методы все больше вытесняются рассмотренными выше фотометрическими методами, не требующими предварительного выделения бора.

Общее содержание бора в почвах может быть определено методом, описанным в работе [481].

0,5 г почвы разлагают сплавлением с 3 г карбоната натрия или со смесью равных количеств карбонатов калия и натрия в платиновом тигле. По охлаждении тигель с плавом помещают в стакан, содержащий 50 мл дистиллированной воды, и осторожно прибавляют 4 N H₂SO₄ до pH 6,0—6,8. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, стакан с тиглем споласкивают водой и разбавляют раствор до ~ 150 мл. Вводят карбонат натрия до щелочной реакции, разбавляют этанолом до 500 мл и фильтруют. К 400 мл фильтрата прибавляют 100 мл воды, выпаривают до малого объема, переносят в плати-

новую чашку и выпаривают досуха. Остаток прокаливают для разрушения органических веществ, по охлаждении растворяют в 5 мл 0,1 N HCl и 1 мл этого раствора берут для определения бора с куркумином.

По другому методу [1017], плав выщелачивают водой. После охлаждения раствор нейтрализуют, прибавляют 10 мл 5 M H₂SO₄ и упаривают на водяной бане до уменьшения объема в два раза (для осаждения кремневой кислоты). Добавляют 10 мл 5 M H₂SO₄, разбавляют водой до 100 мл и фильтруют. 20 мл фильтрата упаривают до появления белого дыма. К остатку приливают 10 мл H₂SO₄, 5 мл раствора хромотропа 2В в серной кислоте (0,1 мг/мл), разбавляют серной кислотой до 20 мл, затем через 24 часа измеряют оптическую плотность при 610—615 м.к.

Замена хромотропа 2В кармином и особенно ацетилхинализиарином, по-видимому, позволит существенно повысить чувствительность определения бора.

Наиболее трудоемкие методы, включающие предварительное отделение бора отгонкой в виде борнометилового эфира [115, 268], но получаемые в этом случае результаты более точны. Приводим краткое описание одного из них [268].

Борнометиловый эфир собирают в приемник, содержащий 1 мл 10%-ного раствора углекислого калия и 1 каплю 1%-ного раствора метилового красного. Дистиллят выпаривают досуха, сухой остаток подсушивают на электроплитке до прекращения вспучивания и прокаливают в течение часа при 600° С. Остаток растворяют в 2—3 мл воды, раствор сливают в мерную колбочку емкостью 10 мл, чашку споласкивают два раза водой порциями по 1—2 мл и разбавляют водой до метки. 1 мл полученного раствора помещают в цилиндр для колориметрирования, прибавляют 9 мл серной кислоты и по охлаждению вводят 0,5 мл 0,01%-ного раствора хинализина в H₂SO₄ (9:1). Через 15 мин. сравнивают интенсивность окраски со шкалой стандартов, которую готовят таким же образом.

Кроме фотометрических методов для определения бора в почвах рекомендованы титриметрические методы [268, 1103].

По одному из них [1103], раствор, полученный после выщелачивания плава, нейтрализуют по метиловому красному, прибавляют 2 мл 2%-ной HCl, 5 мл раствора, содержащего 5 г ZnCl₂, и отгоняют воду до повышения температуры остатка до 120° С. По охлаждению прибавляют 30 мл метанола и бор отгоняют в виде борнометилового эфира до повышения температуры до 110° С. Отгонку с метанолом повторяют еще три раза. Дистиллят поглощают 5 мл 5%-ного раствора NaOH, разбавляют равным объемом воды и выпаривают досуха. Остаток сплавляют с 0,5—1 г КОН, плав выщелачивают водой, раствор подкисляют и кипятят для удаления CO₂. По охлаждению прибавляют 5 мл пентана для защиты от проникновения CO₂ и нейтрализуют по α-нафтолфталеину. Затем вводят маннит по 1 г на каждые 10 мл раствора и титруют 0,01 N раствором NaOH до прежней окраски. Если содержание бора более 2,4 мг, то нейтрализацию можно проводить по метиловому красному.

Несколько более простым является метод Синяковой [268].

По этому методу к раствору после отгонки метанола прибавляют HCl (1:1) до нейтральной реакции по метиловому красному, а затем избыток ее в 0,2 мл и кипятят с обратным холодильником в течение 5 мин. для удаления CO₂. После охлаждения избыток соляной кислоты оттитровывают 0,1 N раствором NaOH до появления оранжевой окраски и продолжают титрование 0,02 N раствором Ba(OH)₂ в присутствии фенолового красного до розовой ок-

раски с использованием свидетеля с рН 7,6. Прибавляют 1 г маннита и титруют снова до появления той же розовой окраски. Снова прибавляют маннит (0,5 г) и титруют до той же розовой окраски. Прибавление маннита и титрование повторяют до тех пор, пока розовая окраска при введении маннита больше не будет изменяться.

Растительные и животные ткани, пищевые продукты и органические вещества

Для определения бора в растительных и животных тканях, пищевых продуктах и органических материалах последние предварительно озоляют. С целью устранения возможных потерь бора озоление проводят в присутствии едкого натра, гидроокиси кальция или карбоната натрия при температуре, не превышающей 450—500° С. Прокаливание в указанных условиях продолжают в течение 3 час. [560]. Указывается [493], что озоление растительного материала можно проводить без потерь бора и в отсутствие щелочей, если материал сначала обуглить при 200° С и затем остаток прокалить при 500—550° С. В тех случаях, когда содержание бора не слишком мало и определение заканчивают фотометрическим методом в конц. H_2SO_4 , удобно растительные материалы минерализовать мокрым путем — нагреванием с серной и азотной кислотами с обратным холодильником. Полученный раствор обесцвечивают нагреванием с перекисью водорода и кипятят до полного ее разложения.

Для анализа растительных материалов, животных тканей и пищевых продуктов предложен ряд методов, но наибольшее применение нашли фотометрические методы с применением кармина [115, 161, 205, 233, 413, 419], хинализарина [233, 268, 349, 950], куркумина [481, 493, 585, 1203] и ацетилхинализарина [372].

В растительных материалах с применением кармина бор может быть определен следующим методом [233].

1 г анализируемого материала высушивают при 100—105° С, смачивают 2 мл 0,2 N раствора карбоната натрия, снова высушивают и озоляют. К золе прибавляют 1 мл воды, высушивают и прокаливают при температуре красного каления. Если зола окажется темной, то прибавление воды и прокаливание повторяют. К остатку прибавляют 5 мл воды, 5 капель этанола и нагревают до кипения (для восстановления MnO_4^-). Раствор подкисляют 1 мл 1 N H_2SO_4 , разбавляют водой до 25 мл и фильтруют. К 10—20 мл фильтрата прибавляют 2 мл 0,2 N раствора карбоната натрия и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток обрабатывают 0,5 мл смеси (1 : 1) 50%-ной H_2SO_4 с этанолом, прибавляют 5 мл 0,1%-ного раствора кармина в серной кислоте и через час измеряют оптическую плотность при 610 мμк, применяя раствор, содержащий 5 мл 0,01%-ного раствора кармина в серной кислоте и 0,5 мл смеси 50%-ной серной кислоты с этанолом, в качестве раствора сравнения.

При определении $\geq 2 \cdot 10^{-5}\%$ В ошибка составляет 10—15%.

Фотометрические методы определения бора в растительных материалах с применением хинализарина имеют примерно такую же чувствительность и точность, как и методы с применением кармина.

По одному из них [349], 0,5—2 г измельченного анализируемого материала сжигают, после непродолжительного прокаливания при температуре около 450°С добавляют к нему 2 мл насыщенного раствора гидроокиси кальция и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливает 0,5 часа при 600°С. Зола обрабатывают 10 мл 1 N раствора фосфорной кислоты и фильтруют. 5 мл фильтрата упаривают на водяной бане, после чего досушивают в сушильном шкафу при 150°С в течение 2 час. По охлаждению к остатку прибавляют 5 мл серной кислоты, вводят несколько кристалликов соли Мора для устранения мешающего влияния марганца и хорошо перемешивают. К 1,5 мл полученного раствора прибавляют 1 мл 0,01%-ного раствора хинализарина в серной кислоте и через час измеряют оптическую плотность при 610 м.к. Одновременно проводят холостой опыт с теми же количествами реактивов.

Ошибка определения не превышает 4%.

Для определения бора в древесине, обработанной защитными растворами, рекомендован титриметрический метод [407].

Около 5 г измельченной древесины помещают в кварцевый тигель, прибавляют 35 мл насыщенного раствора гидроокиси бария, выпаривают при 105°С, озоляют и выдерживают в течение 1—1,5 часа при 650°С. По охлаждению золу смачивают водой, прибавляют 10 мл HCl, фильтруют и фильтрат разбавляют водой до определенного объема.

К аликвотной части фильтрата, содержащей 1—10 мг В, прибавляют 2—3 капли раствора индикатора, содержащего 0,05 г метилового красного, 0,1 г бромкрезолового зеленого, 0,3 г фенолфталеина и 0,3 г тимолфталеина в 100 мл метанола. Вводят 10%-ный раствор NaOH до появления зеленой окраски, после чего подкисляют 0,1 N HCl до слабокислой реакции (красное окрашивание раствора), нагревают до кипения и кипятят в течение 2 мин. для удаления CO₂. По охлаждении титруют 0,1 N раствором NaOH до фиолетовой окраски, затем вводят 10 мл 10%-ного раствора маннита и титруют 0,1 N раствором NaOH до такой же фиолетовой окраски.

Если в пробе содержатся медь, хром и другие мешающие элементы, то остаток после озоления навески смачивают водой, вскармливают в 5 мл HCl (1:1) и переносят в колбу дистилляционного аппарата, прибавляют 10 мл раствора хлористого цинка (100 г ZnCl₂ растворяют в 100 мл воды) и отгоняют воду до повышения температуры остатка до 120°С. После охлаждения до 80—85°С вводят 40 мл метанола и отгоняют до повышения температуры до 110°С. Добавление метанола и отгонку повторяют еще два раза. Дистиллят собирают в приемник, содержащий 30—50 мл насыщенного раствора гидроокиси бария и 70—90 мл воды. По окончании отгонки дистиллят выпаривают на водяной бане досуха, остаток прокаливает в течение часа при 650°С, охлаждают, смачивают водой и далее поступают, как описано выше.

При определении 2—10 мг В ошибка не превышает 6%.

Для определения бора в винах рекомендуется метод с применением ацетилхинализарина [372].

К 0,25—50 мл вина добавляют 1 мл насыщенного раствора гидроокиси кальция, упаривают досуха и прокаливает при 500—600°С. Зола обрабатывают 0,5 мл серной кислоты и 0,12 мл 30%-ной перекиси водорода при нагревании при 90°С в течение 45 мин. К остатку прибавляют 10 мл раствора

хинализарина, содержащего 20 мг хинализарина в смеси 750 мл серной и 250 мл ледяной уксусной кислот. Через 2 часа измеряют оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной слоя 20 мм на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром. В качестве раствора сравнения применяют раствор холостого опыта.

При содержании 20—120 мкг/мл В ошибка определения не превышает 5%.

Этот метод может быть с успехом применен для определения бора в молоке и других подобных продуктах с той лишь разницей, что в случае малого содержания бора необходимо соответственно увеличить объем пробы.

Содержание бора в животных тканях определяют точно так же, как и при анализе растительных материалов. Различие состоит в том, что в животных тканях бора содержится примерно в 10 раз меньше, чем в растениях, вследствие чего при анализе животных продуктов навеску увеличивают в 5—10 раз.

При определении бора в животных продуктах часто из полученной золы его предварительно выделяют отгонкой в виде борнометилового эфира [115, 268] или отделяют мешающие элементы ионообменным методом [419]. Последний метод применен для определения бора в кровяной золе.

Две последовательно соединенные колонки емкостью по 50 мл (одну, содержащую 40 мл катионита нальбит в Н-форме, и другую, заполненную анионитом амберлит IR-45 в ОН-форме) промывают 1 л воды со скоростью 2,5—2,8 мл/мин для достижения постоянного содержания бора в фильтрате. Последние 250 мл фильтрата собирают в мерную колбу. Не прерывая фильтрования, вводят в колонку раствор с рН 1—2, полученный после растворения золы по возможности в минимальном количестве 2 N HCl, и промывают колонку водой до общего объема фильтрата 250 мл. В полученном фильтрате после упаривания определяют бор с кармином. В результате анализа вводят поправку на содержание бора в 250 мл промывной воды.

Воды

Для определения бора в водах в зависимости от содержания его и минеральных солей предложен ряд методов. Малые количества бора в природных водах определяют фотометрическими методами с кармином [4, 15, 42, 57, 241, 580], хинализарином [122], ализарином [1003], хромотропом 2В [852], 1,1'-диантримидом [661], куркумином [567], бензоином [1183], хромотроповой кислотой [717], азопроизводными и азометинами Н- и К-кислот [317, 318], а также в виде тетрафторбората метиленового голубого [189] и метилового фиолетового [27].

Лучшим является карминовый метод. Его преимущество — возможность определения бора в присутствии больших количеств ионов, обычно содержащихся в природных водах [15, 57]. Приводим один из методов, описанных Резниковым и Муликовской [241].

К 5 мл анализируемой воды прибавляют 2—3 капли 0,1 N раствора NaOH и, если вода содержит менее 5 г/л Cl^- , прибавляют 1 мл 10%-ного раствора NaCl. Смесь выпаривают в фарфоровой чашке досуха. К сухому остатку прибавляют 15 мл 0,005%-ного раствора кармина в серной кислоте, стеклянной палочкой перемешивают до прекращения выделения хлористого водорода и растворения остатка. Раствор переносят в пробирку для колориметрирования и окраску полученного раствора сравнивают со шкалой стандартов, для приготовления которой поступают точно так же, прибавляя те же реагенты к 5 мл дистиллированной воды.

В случае окрашенных вод бор определяют в остатке после выпаривания и прокаливания при 550°С. При содержании более 0,8 мг/л В окрашенные вещества удаляют активированным углем марки БАУ [57].

При определении бора в высокоминерализованных водах рекомендуется [42] анализируемую воду предварительно пропускать через колонку катионита КУ-2 в Н-форме. Для устранения мешающего влияния как катионов, так и анионов предложено анализируемую воду пропускать через две последовательно соединенные колонки, одну из которых (высотой 20 см, диаметром 16 мм) наполняют катионитом КУ-2 в Н-форме, а другую — анионитом АН-1 в ОН-форме. Колонки промывают 50 мл дистиллированной воды и в фильтрате определяют бор с кармином, как обычно [304, 305].

Пропускание анализируемой воды со скоростью 5 мл/мин через систему указанных колонок, дополненную колонкой с сильноосновным анионитом АВ-16 в ОН-форме, позволяет полностью выделять бор в виде BO_2^- на последней колонке. Систему колонок промывают 50 мл воды, затем из последней колонки элюируют бор 50 мл 5%-ного раствора NaOH с той же скоростью. Такое предварительное концентрирование бора позволяет повысить чувствительность его фотометрического определения в водах с применением кармина примерно в 10 раз при одновременном повышении точности определения [32].

Для определения бора в природных водах с применением хиализарина может быть рекомендован метод Коновалова [122], состоящий в следующем.

Пробу анализируемой воды подщелачивают насыщенным раствором K_2CO_3 и выпаривают в платиновой чашке досуха. Сухой остаток прокалывают при температуре не выше 500°С. После охлаждения к остатку по каплям вводят 5 мл 72—75%-ной H_2SO_4 , хорошо его растирают стеклянной палочкой и дают отстояться. Отбирают 1 мл отстоявшегося раствора, помещают его в колориметрический цилиндр с притертой пробкой. Добавляют 9 мл 94—95%-ной H_2SO_4 , 0,5 мл 0,01%-ного раствора хиализарина в 92,5%-ной H_2SO_4 , хорошо перемешивают и оставляют на 15 мин. для полного развития окраски. Образовавшуюся окраску сравнивают с окраской шкалы стандартов, приготовленных таким же образом с применением дистиллированной воды, не содержащей бора, при добавлении к ней различных количеств бора (от 0 до 5 мкг) в виде раствора борной кислоты.

Метод позволяет определять $\geq 0,5$ мкг В во взятой пробе воды со средней ошибкой около 10%. В присутствии фторидов метод непригоден.

В результате тщательного изучения реакции бора с куркумином в течение последних двух лет [567, 585] куркуминовый метод настолько улучшен, что он по воспроизводимости и точности результатов уже не уступает карминовому и значительно его превосходит по чувствительности. Особенно удобным оказался этот метод для анализа морской воды без предварительного отделения бора [567].

Для определения бора по этому методу 10 мл анализируемой морской воды разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. 1 мл разбавленной воды помещают в пробирку из стекла, не содержащего бора, прибавляют 2 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты и 1,5 мл раствора куркумина (для его приготовления смешивают 20 мл уксусной кислоты с 70 г фенола, нагревают до растворения, прибавляют 50 мг куркумина и после его растворения фильтруют через стеклянный фильтр № 2). После добавления раствора куркумина хорошо перемешивают, пробирку с реакционной смесью помещают в масляную баню и при 120°C выдерживают 90 мин. По охлаждении перед началом затвердевания в пробирку вводят 2 мл этанола и раствор переносят в мерную колбу емкостью 10 мл. Пробирку споласкивают небольшим количеством этанола и раствор разбавляют в колбе этанолом до метки. Часть полученного раствора центрифугируют в течение 2 мин. при 2500 об/мин., затем измеряют оптическую плотность центрифугата в кювете с толщиной слоя 10 мм при 548 мкм, применяя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

Калибровочный график строят с применением 1 мл дистиллированной воды, в которую вводят в каждом отдельном случае различные количества бора в пределах 0,1—1 мкг. Так как присутствие минеральных солей несколько занижает результаты и в тем большей степени, чем выше их концентрация, то для получения более точных результатов найденное по калибровочному графику содержание бора умножают на 1,086; 1,089; 1,092; 1,095; 1,098 или 1,101 при содержании Cl^- в анализируемой воде 1,6; 1,7; 1,8; 1,9; 2,0 и 2,1%, соответственно.

При содержании в морской воде около 4,5 мкг/мл В средняя ошибка определения не превышает 0,5%.

Если анализируемая вода содержит ионы фтора, то лучшим методом определения бора в этом случае следует считать экстракционно-фотометрический с применением метиленового голубого [189] (см. стр. 189) или метилового фиолетового [27]. Эти методы пригодны также для определения бора в высокоминерализованных водах и позволяют определить бор при его содержании $\geq 1,5$ мкг/л [189].

Для определения в природных водах не слишком малых количеств бора ($>0,5$ мг/л) более удобны титриметрические методы [20, 21, 32, 57, 278, 537]. В пресных водах бор определяют без предварительного его отделения [20, 21].

100 мл анализируемой воды помещают в коническую колбу, прибавляют несколько капель 0,02%-ного раствора метилового красного, добавляют 0,1 N HCl до розовой окраски и кипятят с обратным холодильником 10—15 мин.

для удаления CO_2 . После этого колбу закрывают пробкой с тремя отверстиями. В первое отверстие вставляют трубку с натронной известью, во второе — кончик бюретки, а в третье — широкую трубку для введения маннита, закрываемую пробкой. По охлаждении раствора из бюретки вводят 0,02 *N* раствор гидроокиси бария до перехода розовой окраски раствора в желтую, прибавляют 3 капли раствора фенолового красного и раствор гидроокиси бария до появления розовой окраски. Добавляют маннит и титруют до прежней розовой окраски.

В присутствии некоторых органических веществ, особенно полиоксисоединений, результаты определения бора этим методом могут быть заниженными. Для устранения мешающего влияния органических веществ рекомендуется предварительно разрушать их окислением перманганатом калия [537].

К 100 мл анализируемой воды прибавляют 0,1 *M* H_2SO_4 до pH 2—3, вводят 1 мл 0,1 *N* KMnO_4 и кипятят с обратным холодильником. Затем для разрушения избытка MnO_4^- вводят сульфит натрия и кипятят еще в течение 5 мин. По охлаждению прибавляют каплю разбавленного раствора KMnO_4 для проверки полноты удаления SO_2 , далее титруют бор в виде маннитоборной кислоты, как обычно.

Этот метод пригоден также для определения бора в морской воде.

Так как некоторые вещества (железо, фенолы, алюминий) мешают титриметрическому определению бора, то более точны и надежны методы, включающие предварительное выделение бора или отделение мешающих элементов. Иногда бор отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира [21], но гораздо удобнее пользоваться ионообменными методами, позволяющими отделять мешающие элементы пропусканием анализируемой воды через описанную выше систему из двух колонок (стр. 230).

Визуальное определение конечной точки титрования с применением индикаторов может быть заменено потенциометрическим или амперометрическим определением (см. гл. IV).

Для определения бора в природных водах предложены также спектрохимический и кулонометрический [885] методы.

Удобрения

Для определения бора в водорастворимых удобрениях последние растворяют в воде [1194], иногда при нагревании с обратным холодильником [493]. Не растворимые в воде удобрения разлагают нагреванием с серной кислотой, сплавлением с гидроокисью кальция или карбонатом натрия [972]. После переведения навески в раствор бор отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира. Часто бор извлекают из анализируемого удобрения обработкой навески 2*N* раствором HCl [493, 1194] или раствором карбоната натрия [1114] и отфильтровывают нерастворившийся остаток. В некоторых случаях в борных удобрениях определяют бор, переходящий в раствор при

обработке навески раствором лимонной кислоты [1212]. Железо, алюминий, марганец и многие другие элементы отделяют осаждением в виде гидроокисей.

При анализе фосфатных удобрений, содержащих добавки соединений бора, предложено отделять фосфаты осаждением их в виде основного фосфата висмута. Применение для этой цели свинца и кальция приводит к получению более трудно-фильтрующихся осадков. В фильтрате определяют бор титрованием в присутствии маннита.

Для определения бора в борном суперфосфате предложен метод, не требующий отделения фосфатов [738].

5 г измельченного суперфосфата встряхивают в течение 30 мин. с 500 мл 0,01 M раствора комплексона III. Раствор фильтруют, к 100 мл фильтрата прибавляют 1 мл 1%-ного этанольного раствора фенолфталеина и титруют вначале 0,5 N, а под конец 0,1 N раствором NaOH до слабо-розовой окраски. Прибавляют 10 мл глицерина и снова титруют 0,1 N раствором NaOH до той же слабо-розовой окраски.

Ошибка определения бора составляет около 3%.

При определении бора в борсодержащих удобрениях по методу Рота и Бека [972], включающему нагревание навески с гидроокисью кальция при 600°С, последующее отделение бора отгонкой в виде борнометилового эфира и титрование в присутствии маннита, получают несколько заниженные результаты. По данным Ланге [734], без предварительной обработки навески гидроокисью кальция получаются достаточно точные результаты, особенно при потенциометрическом определении конечной точки титрования.

Метод Берри [364], включающий отделение фосфатов осаждением их в виде фосфата бария и титрование борной кислоты в фильтрате раствором едкого натра в присутствии маннита, дает точные результаты только для удобрений, не содержащих окрашенных веществ, затрудняющих наблюдение индикаторного перехода. При потенциометрическом определении конечной точки титрования эти трудности отпадают.

При определении бора в удобрениях по методу Шютца [1019] мешающие катионы и анионы удаляют пропусканием раствора через две последовательно соединенные колонки, одна из которых наполнена катионитом IR-120 в H-форме, а другая — анионитом IRA-400 в OH-форме. Титрование борной кислоты в фильтрате проводят раствором едкого натра в присутствии маннита с применением смеси метилового красного с метиленовым голубым в качестве индикатора, обладающего большей резкостью цветного перехода, чем один метиловый красный. Содержание бора в полученном фильтрате может быть определено также потенциометрическим титрованием или фотометрическими методами.

Тейлор [1115] для определения бора в удобрениях рекомендует навеску в 5 г (если содержание бора ниже 0,1%, то навеску увеличивают до 20 г) встряхивать с 500 мл воды в течение часа. Раствор фильтруют, рН фильтрата устанавливают равным 6,0, прибавляют маннит и титруют снова до рН 6,0. Хорошие результаты получают при содержании бора $>0,01\%$. Этот метод особенно удобен для массовых анализов.

Для определения бора в борсодержащих удобрениях рекомендуется также фотометрический метод с применением кармина без предварительного отделения бора [1194].

5 г анализируемого удобрения встряхивают в течение часа с 500 мл воды, раствор фильтруют. К 80 мл фильтрата прибавляют 8 мл серной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. К 3 мл этого раствора прибавляют 20 мл 0,01%-ного раствора кармина в серной кислоте, хорошо перемешивают и через час измеряют оптическую плотность при 610 мкм. Если полученная водная вытяжка окрашена, то ее предварительно пропускают через колонку с катионитом IR-120.

Метод рекомендуется для определения бора в удобрениях, содержащих 0,01—0,6% В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ, ПРОМЫШЛЕННЫХ КОНЦЕНТРАТАХ, ПОЛУПРОДУКТАХ И ОТХОДАХ

Элементарный бор

Основная трудность определения содержания бора в техническом боре — полное переведение навески в раствор без потерь бора. Технический бор, в зависимости от способа получения, обладает различной степенью кристалличности и вследствие этого — различной химической активностью. Наиболее часто для растворения элементарного бора навеску обрабатывают растворами окислителей. Так, например, по методу Муассана [807] бор растворяют нагреванием в запаянной трубке с азотной кислотой. Из полученного раствора бор отгоняют с метанолом и определение заканчивают взвешиванием в виде бората кальция. Этот метод исключает какие-либо потери бора и в различных вариантах применяется в настоящее время.

Некоторые авторы [131, 712] рекомендуют растворять элементарный бор нагреванием с перекисью водорода в присутствии небольшого количества азотной кислоты. Образовавшуюся борную кислоту титруют в присутствии маннита, пренебрегая мешающим действием незначительного количества некоторых примесей. Недостатком этого метода является то, что не всегда удается полностью всю навеску перевести в раствор. В таких случаях нерастворимый остаток отфильтровывают, фильтр

с осадком осторожно обугливают и сплавляют с карбонатом натрия в платиновом тигле. После выщелачивания плава водой полученный раствор присоединяют к основному.

Для получения более точных результатов бор предварительно отделяют отгонкой в виде борнометилового эфира. Однако для выполнения рядовых анализов аморфного бора такое усложнение методики излишне.

Рекомендуется также растворение навески бора в смеси серной и азотной кислот [188]. Бор в полученном растворе определяют титрованием едким натром в присутствии маннита. Этот метод растворения (точно так же, как и другие методы растворения с применением кислот, за исключением метода Муассана) не всегда приводит к полному растворению взятой навески.

Сплавление с карбонатом натрия или смесью карбонатов натрия и калия с добавлением 10-кратного по отношению к бору количества нитрата калия обеспечивает полное растворение навески при последующем выщелачивании плава [374]. В растворе, полученном после растворения плава, бор определяют титрованием в присутствии маннита. Этот метод пригоден также для анализа кристаллического бора, который плохо растворяется в перекиси водорода в присутствии азотной кислоты и в смеси серной и азотной кислот. Ошибка определения бора составляет 0,1—0,2%.

При растворении 0,02—0,03 г аморфного бора в 5—10 мл кислого раствора иодата калия, содержащего 0,5 г KIO_3 и 1 мл конц. HCl , и при последующем определении избытка иодата получают хорошо воспроизводимые результаты [173]. Нерастворимый остаток либо отсутствует полностью, либо он настолько незначителен, что им можно пренебречь.

Определение бора может быть закончено также титрованием образовавшейся борной кислоты в присутствии маннита раствором $Ba(OH)_2$ с использованием в качестве индикатора фенолфталеина подобно тому, как описано при анализе боридов магния и бериллия (см. стр. 238).

Сплавление с перекисью натрия или хлорирование при температуре около $750^\circ C$ [1206] не получили практического применения [260].

Метод определения бора в аморфном боре, основанный на растворении навески в растворе перманганата калия в кислой среде с последующим титрованием избытка перманганата [1172], дает несколько завышенные результаты, так как перманганат расходуется не только на окисление бора, но и на окисление содержащихся в анализируемом боре примесей.

Другой метод, включающий растворение навески в растворе сульфата четырехвалентного церия и титрование его избытка [85, 131], дает заниженные результаты вследствие того, что

содержащиеся в анализируемом боре бориды и субокислы не взаимодействуют с четырехвалентным церием. Содержание «активного» бора может быть также определено окислением навески иодатом калия, если выделяющийся при этом иод поглощать гипосульфитом [173]. Определение бора заканчивают титрованием раствором гидроокиси бария в присутствии маннита с применением фенолфталеина в качестве индикатора.

Васильева и Соколова [41] при определении бора в элементарном боре для разложения последнего рекомендуют применять раствор, содержащий персульфат калия и перекись водорода. По мнению авторов, применение этого метода растворения обеспечивает получение хорошо воспроизводимых и точных результатов.

0,02 г образца помещают в колбу из прозрачного кварца, прибавляют 10 мл 3%-ной перекиси водорода и 20 мл 1,3%-ного раствора персульфата калия; кипятят с обратным холодильником 30 мин. По охлаждении холодильник споласкивают два-три раза водой порциями по 20—25 мл. Раствор фильтруют, к фильтрату прибавляют 2—3 капли раствора метилового красного и нейтрализуют 0,1 N раствором NaOH. К нейтрализованному раствору прибавляют 10—15 капель этанольного раствора фенолфталеина, около 1 г маннита и титруют 0,1 N раствором NaOH до появления розовой окраски. Добавление маннита и титрование повторяют до тех пор, пока после прибавления маннита розовая окраска не перестанет исчезать.

Для определения бора в электролитически полученном кристаллическом боре, содержащем относительно большие количества кремния и графита, предлагается следующая методика [41].

0,02 г В помещают в колбу из прозрачного кварца, прибавляют 1,5—2 мл концентрированной перекиси водорода, 0,2 г персульфата калия, 10—15 мл дистиллированной воды и раствор кипятят 1 час с обратным холодильником. Добавление перекиси водорода и персульфата калия повторяют и снова кипятят раствор с обратным холодильником 1 час. По окончании растворения пробы холодильник споласкивают два-три раза водой, нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают на фильтре водой и сплавляют с $KNaCO_3$. Плав выщелачивают, затем после кипячения в присутствии избытка соляной кислоты (для удаления CO_2) титруют борную кислоту, как указано выше.

Для определения изотопного состава бора рекомендованы спектральный [160] и масс-спектрометрический [93] методы.

Бориды металлов

Вследствие различной химической стойкости боридов металлов (см. табл. 9) для их растворения применяются различные методы. Многие из боридов переводят в раствор нагреванием с растворами различных окислителей и особенно часто — с азотной кислотой [371, 807]; некоторые из них сплавляют с едкими щелочами или перекисью натрия [1206] или со смесями щелочных карбонатов с нитратами [375, 376, 1172].

Для растворения боридов щелочноземельных металлов, магния и бериллия рекомендуется периодатный и иодатный методы [173].

К 0,2 г анализируемого борида прибавляют раствор, содержащий 0,5 г периодата или иодата калия, вводят 1 мл азотной или соляной кислоты и кипятят с обратным холодильником до полного растворения. По охлаждении холодильник промывают водой, к раствору добавляют 4—5 мл 0,7 М HCl или HNO₃, вводят 0,1 г иодида калия для удаления избытка иодата или периодата и добавляют насыщенный раствор гипосульфита натрия для связывания иода. Избыток минеральной кислоты связывают прибавлением небольшого количества иодата и иодида калия. Обесцвеченный раствор титруют 0,1 N раствором гидроокиси бария в присутствии фенолфталеина. Затем вводят маннит, титруют образовавшуюся маннитоборную кислоту, как обычно.

При анализе трудноокисляющихся боридов, как например, MgB₁₂, после окисления основной массы взятой навески нерастворившийся остаток отфильтровывают, озоляют и сплавляют со смесью карбонатов калия и натрия. Бор в фильтрате определяют, как описано выше. Плав выщелачивают, подкисляют соляной кислотой, кипятят 30 мин. с обратным холодильником. Минеральную кислоту нейтрализуют и титруют борную кислоту, как описано выше.

Для разложения боридов алюминия, кальция, магния, хрома, марганца, ванадия, молибдена, тория и вольфрама рекомендуется сплавление в платиновом тигле со смесью карбоната и нитрата натрия, для боридов ниобия и тантала — сплавление с бисульфатом калия [375, 376].

Для разложения боридов легких элементов (бария, стронция, кальция, магния, бериллия) около 0,1 г анализируемого борида сплавляют с 10-кратным количеством карбоната натрия, к которому добавлено 0,1—0,2 г нитрата натрия. Плав растворяют в соляной кислоте и, вводя карбонат бария, осаждают легкогидролизующиеся элементы. Осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют бор титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита.

Борид никеля растворяют в азотной кислоте [136, 137, 220], а бориды титана, циркония, ниобия, тантала, хрома, вольфрама, молибдена и ванадия разлагают сплавлением со смесью едкого натра и перекиси натрия в железном или никелевом тигле [136, 138, 220]. После растворения плава в соляной кислоте из раствора осаждают титан, цирконий, ниобий, тантал, хром и вольфрам добавлением карбоната бария, а для отделения никеля, молибдена и ванадия их экстрагируют в виде диэтилдитиокарбаминатов хлороформом. Молибден может быть также отделен карбонатом бария в присутствии хлорида кальция или железа, а ванадий — в присутствии хлорида железа. После удаления мешающих элементов бор определяют титрованием раствором едкого натра в присутствии инвертного сахара или маннита.

Для определения бора в боридах титана, циркония и хрома предложен также метод [317], включающий растворение их в смеси серной кислоты и перекиси водорода.

К 0,2 г анализируемого борида прибавляют по 20 мл H_2SO_4 (1:4) и 30%-ной перекиси водорода и нагревают в колбе с обратным холодильником до полного растворения навески, а далее — без холодильника до появления белого дыма. По охлаждении добавляют 30—40 мл 20%-ного раствора NaOH до щелочной реакции по фенолфталеину и разбавляют водой до 200 мл. Раствор фильтруют через сухой фильтр, 50 мл фильтрата подкисляют H_2SO_4 (1:4), прибавляют несколько капель раствора метилового красного и титруют 0,1 N раствором NaOH до перехода красной окраски раствора в желтую. Затем вводят маннит и титруют образовавшуюся маннитоборную кислоту, как обычно.

По второму варианту к сернокислому раствору, полученному после растворения навески борида, добавляют 2 мл 1%-ного раствора соли Мора, 10 мл 5%-ного раствора винной кислоты (для устранения мешающего влияния титана, хрома и циркония), нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH, вводят 10 мл 0,1 N раствора H_2SO_4 , разбавляют водой до 200 мл и в 50 мл этого раствора определяют бор, как описано выше.

Ошибка определения бора по обоим вариантам не превышает 2%.

Для определения бора в боридах редкоземельных элементов последние растворяют в азотной кислоте и в аликвотной части раствора после маскирования редкоземельных элементов комплексоном III титруют борную кислоту раствором едкого натра в присутствии инвертного сахара или маннита [136, 220].

При анализе диборида циркония 0,2—0,5 г образца сплавляют с 10-кратным количеством карбоната натрия, плав растворяют в 50—70 мл воды, раствор разбавляют до 250 мл, выделившуюся же двуокись циркония отфильтровывают. В фильтрате определяют бор титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита [669].

В случае определения бора в ферроборе 0,5 г образца сплавляют в железном тигле с 5—6 г перекиси натрия при 800—850°С, плав выщелачивают 200—250 мл воды и в полученном растворе определяют бор потенциометрическим титрованием 0,1 N NaOH в присутствии маннита (см. стр. 94).

По другому методу [317], плав выщелачивают водой, раствор фильтруют и разбавляют до 250 мл. 25 мл полученного раствора подкисляют HCl, прибавляют 10 мл 20%-ного раствора NH_4Cl , 10 мл 5%-ного раствора винной кислоты и 10 мл 5%-ного раствора $BaCl_2$. Добавлением раствора NH_4OH (1:1) устанавливают рН в пределах 8,6—9,2 и охлаждают до 20°С. Через 10 мин. выделившийся осадок отфильтровывают, промывают 10 раз водой, прокалывают при 700—800°С и взвешивают в виде метабората бария.

Для определения бора в дибориде циркония тонкоизмельченную навеску обрабатывают 10%-ным раствором перекиси водорода в присутствии небольшого количества азотной кислоты. В этих условиях в раствор переходит только свободный бор [136].

Карбид бора. Разложение карбида бора лучше всего проводить сплавлением с содой при $800-900^{\circ}\text{C}$ в платиновом тигле и определять бор титрованием его в виде маннитоборной кислоты [260]. Назарчук [197] рекомендует сплавливать навеску карбида бора со смесью едкого натра и перекиси натрия. Для отделения мешающих элементов их осаждают добавлением карбоната бария. Осадок гидроокисей переосаждают для устранения потерь бора за счет соосаждения. В фильтрате определяют бор титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита или инвертного сахара.

При определении свободного бора в карбиде бора 0,1—1 г анализируемого материала кипятят с 45—75 мл 15%-ной перекиси водорода в присутствии 10 капель HNO_3 в колбе с обратным холодильником в течение 40—45 мин. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают сначала водой, а затем два-три раза 1%-ным раствором NaOH . Перешедший в фильтрат свободный бор титруют раствором NaOH в присутствии маннита или инвертного сахара [131, 197].

Шафран и Павлова [295, 296] рекомендуют разлагать карбид бора кипящей смесью HNO_3 и H_2SO_4 в условиях, обеспечивающих возвращение двуокиси азота обратно в реакционную смесь. Однако указывается [260], что для полного растворения навески необходимо кипячение в течение более 10 час. Методика впоследствии была несколько улучшена [258], но и после этого она по продолжительности анализа намного уступает методу разложения сплавлением с карбонатом натрия.

Нитрид бора. Для определения бора в нитриде бора навеску сплавливают с едким натром. Выделяющийся при этом аммиак поглощают стандартным раствором кислоты, а по его количеству рассчитывают содержание связанного бора [258, 293]. Содержание свободного бора определяют точно так же, как и в карбиде бора [131].

Бороводороды. При анализе некоторые бороводороды гидролизуют водой или раствором щелочи и образовавшуюся борную кислоту титруют раствором едкого натра в присутствии маннита. Для определения бора в трудногидролизующихся жидких бороводородах последние подвергают пиролизу нагреванием во взвешенной кварцевой трубке при $700-800^{\circ}\text{C}$ и по привесу трубки находят количество выделившегося элементарного бора.

Возможно также титриметрическое окончание. В этом случае выделившийся элементарный бор окисляют азотной кислотой до борной кислоты, которую затем титруют раствором едкого натра в присутствии маннита [1091]. Выделяющийся при пиролизе бороводородов водород может быть собран в газовую

бюретку, и по его количеству и содержанию бора можно определять состав бороводородов.

Для анализа смеси бороводородов используют часто их различную способность к гидролизу. Диборан практически мгновенно гидролизуется водой при комнатной температуре, в то время как тетраборан в этих условиях медленно гидролизуется, но очень быстро разлагается концентрированными растворами щелочей. Жидкие бороводороды гидролизуются очень медленно. Различие в скорости гидролиза и количестве выделяющегося водорода при пиролизе позволяет идентифицировать отдельные бороводороды.

Для определения малых концентраций бороводородов в воздухе рабочих помещений предложен быстрый метод, основанный на способности бороводородов восстанавливать трифенилтетразол в щелочной среде до окрашенного в интенсивный красный цвет фармазана [720].

Анализируемый воздух прокачивают через бумажный кружок, пропитанный двумя каплями раствора реагента. Последний готовят, растворяя 0,5 г хлорида тетрафенилтетразолия в 5 мл 50%-ного пиридина, затем прибавляют 25 мл хинолина и хорошо перемешивают. Пропускание анализируемого воздуха через бумажный кружок продолжают до появления на нем отчетливого розового окрашивания. По количеству пропущенного воздуха рассчитывают содержание в нем бороводородов.

Предложен также автоматический вариант этого метода. Ошибка определения — около 20%. Хлорид тетрафенилтетразолия применяется также для определения декаборана и пентаборана [623].

Для разделения и определения бороводородов в их смесях может быть использован метод низкотемпературного фракционирования [711]. Разделение проводят в специальной колонке [751]. Объем выделенных бороводородов измеряют в двойной газовой бюретке. Пробу вводят в колонку и охлаждают до -196°C . Затем температуру медленно повышают до -154°C . После того как давление станет постоянным, выделенный диборан удаляют охлаждением до -196°C . Тетраборан и пентаборан выделяют при -120 и -74°C соответственно. При анализе 1—5 $\mu\text{моль}$ смеси бороводородов содержание в них $\geq 0,02$ $\mu\text{моль}$ высших бороводородов (тетраборан и пентаборан) может быть определено с ошибкой около 5%.

Кунс, Браман и Грехэм [719] показали, что для определения декаборана с хорошей точностью (в продукте, содержащем 90—97% декаборана) могут быть использованы метод газовой хроматографии, спектрофотометрический метод измерения светопоглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, иодометрический метод и титрование иодом.

Декаборан определяют газохроматографическим методом в хроматографической колонке высотой 3 м и диаметром

9,5 мм, заполненной измельченным цеолитом (60—80 меш), пропитанным на 20% по весу апезоном L. Колонка имеет 1200 теоретических тарелок. Скорость пропускания гелия (газ — носитель) 340 мл/мин. В качестве растворителя для декаборана используют циклогексан. Температуру в колонке поддерживают около 150° С. Средняя ошибка определения декаборана (в продукте с его содержанием ~93%) составляет ±1,36%.

По методу инфракрасной спектрофотометрии оптическую плотность измеряют при 9,92 мк на спектрофотометре Перкина — Элмера в кювете с окошечками из хлористого натрия при толщине поглощающего слоя 0,2 мм.

При определении декаборана по поглощению в ультрафиолетовой области измерение оптической плотности проводят при 272 мк (молярный коэффициент погашения 3000) на спектрофотометре Бекмана модели ДК-2 [907]. Средняя ошибка определения декаборана этим методом составляет ±0,54%.

Для определения декаборана иодометрическим методом рекомендуется вариант, разработанный Фосом и Мак-Нерни [507]. Метод основан на окислении декаборана раствором иодата калия с последующим определением избытка окислителя титрованием иода, выделившегося после добавления иодида калия. Получаемые результаты занижены примерно на 3%. Для получения более точных результатов необходимо титр применяемых растворов (иодата калия и гипосульфита натрия) устанавливать по чистому декаборану. В этом случае средняя ошибка составляет ±0,66%.

При определении декаборана по его реакции с иодом [797] анализируемую пробу вводят в раствор иода в метаноле, после чего оттитровывают избыток иода раствором гипосульфита. Ошибка составляет ±0,80%.

Кулонометрическое определение $V_{10}H_{14}$ (см. стр. 97).

Другие методы определения декаборана (титрование растворами щелочей [569], поглощение тепловых нейтронов [473] и определение температуры затвердевания [532], а также β-нафтохинолиновый метод [391]) дают менее точные результаты [719].

Галогениды бора. Для определения бора в галогенидах бора последние гидролизуют и образовавшуюся борную кислоту определяют титрованием раствором NaOH в присутствии маннита или гравиметрическими методами [33, 894, 1147].

Трехфтористый бор в смеси с фосфорной кислотой определяют методом, описанным в работе [894].

В коническую колбу с пришлифованной пробкой, содержащую 40—50 г дигидрата хлорида кальция, вносят 1 г анализируемой смеси, добавляют 15—20 мл воды и титруют 0,5 N раствором NaOH по метиловому оранжевому. Оттитрованную смесь нагревают 15—20 мин. с обратным холодильником, и еще теплую титруют раствором NaOH, оставляя ее слабокипящей, и снова нагревают до кипения. Если при очередном титровании будет израсходовано менее 0,5 мл 0,5 N раствора NaOH, то смесь кипятят еще в течение 15—

20 мин. и по охлаждении точно нейтрализуют раствором NaOH. Затем вводят маннит и титруют образовавшуюся маннитоборную кислоту по фенолфталеину.

Ошибка определения бора не превышает 1%.

Бораты, борная кислота и борный ангидрид.

Для определения содержания тетрабората натрия в технической буре рекомендуется метод, описанный в работе [238].

30 г анализируемой буры растворяют в 400—500 мл горячей воды, нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане и фильтруют. Фильтр с нерастворившимся остатком промывают водой. Фильтрат с промывными водами охлаждают и разбавляют водой до 1 л. 50 мл этого раствора переносят в коническую колбу и титруют 0,5 N раствором HCl в присутствии метилового оранжевого до розовой окраски раствора, кроме того, прибавляют еще несколько капель этой кислоты. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят в течение 5 мин. для удаления CO₂. По охлаждении холодильник споласкивают водой, не содержащей CO₂, и точно нейтрализуют 0,5 N раствором NaOH по метиловому оранжевому. Затем вводят несколько капель этанольного раствора фенолфталеина, 20 мл нейтрального по фенолфталеину инвертного сахара (приготовление раствора инвертного сахара описано на стр. 96) и снова титруют 0,5 N раствором NaOH до появления красной окраски. Прибавление инвертного сахара и титрование раствором NaOH продолжают до тех пор, пока от нового прибавления инвертного сахара не перестанет исчезать красная окраска раствора. 1 мл 0,5 N раствора NaOH соответствует 0,2516 г Na₂B₄O₇.

Точно так же определяют содержание H₃BO₃ в технической кислоте. Предварительная нейтрализация раствора соляной кислотой в данном случае исключается.

Для определения содержания B₂O₃ в техническом борном ангидриде 0,5 г продукта растворяют в 100 мл горячей воды и через 15—20 мин. титруют образовавшуюся борную кислоту, как указано выше.

Из различных боратов (кроме боратов щелочных металлов), как правило, необходимо предварительное отделение бора отгонкой в виде борнометилового эфира, ионнообменным методом, экстракцией или осаждением мешающих элементов в виде гидроокисей. Определение заканчивают титрованием раствором едкого натра в присутствии маннита, инвертного сахара, глицерина или любого другого подходящего многоатомного спирта.

При анализе бората меди используют способ [146], по которому для устранения мешающего влияния меди перед титрованием раствором едкого натра вводят гипосульфит натрия.

Производственные растворы. Для определения бора в различных растворах производства буры и борной кислоты 10—20 мл анализируемого раствора (в зависимости от содержания бора) разбавляют водой до 250 мл. В коническую колбу помещают 25 мл полученного раствора, добавляют небольшими порциями карбонат кальция до прекращения его растворения и выделе-

ния CO_2 . После каждого добавления карбоната кальция колбу прикрывают часовым стеклом, оставляют на некоторое время и затем встряхивают. По окончании нейтрализации содержимое колбы кипятят 20 мин. с обратным холодильником. После того как раствор немного остынет, холодильник споласкивают водой и фильтруют от осадка. Фильтр с осадком промывают два раза водой. Фильтрат вместе с промывными водами подкисляют до кислой реакции по метиловому оранжевому, кроме этого, вводят 0,5—1 мл 0,1 N раствора HCl и снова кипятят с обратным холодильником для удаления CO_2 . По охлаждении раствор нейтрализуют по метиловому оранжевому 0,1 N раствором NaOH , добавляют 10 мл нейтрального по фенолфталеину раствора инвертного сахара (приготовление см. на стр. 96), 5 капель этанольного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 N раствором NaOH . Затем вводят еще 5 мл раствора инвертного сахара и, если красная окраска исчезнет, титруют 0,1 N раствором едкого натра до ее появления.

Шламы. Для определения бора в шламах рекомендуется метод [1194], по которому к 1,5 г анализируемого шлама прибавляют 40 мл 10%-ной HCl и кипятят с обратным холодильником в течение 40 мин. По охлаждении прибавляют карбонат кальция. Далее поступают точно так же, как и при определении бора в производственных растворах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В БОРЕ

Опубликовано сравнительно немного работ по спектральному определению примесей в элементарном боре. При возбуждении спектра в дуге переменного тока в атмосфере воздуха чувствительность определения кальция, алюминия, кремния, железа, меди, марганца, олова, титана, хрома в элементарном боре не превышает $10^{-2}\%$ [730]. Это обусловлено мешающим влиянием спектра молекулы BO , расположенного в области аналитических линий большинства примесей. Однако чувствительность может быть доведена до $n \cdot 10^{-3}\%$ (табл. 19) за счет применения в качестве источника возбуждения дуги постоянного тока силой 14 а и проведения анализа в токе азота, что способствует ослаблению интенсивности молекулярного спектра BO [298]. Для этих целей используют специальное приспособление (рис. 45), обеспечивающее в процессе сжигания образцов в дуге равномерную циркуляцию азота вокруг угольных электродов. Спектр фотографируют на спектрографе ИСП-22 при ширине щели прибора 0,01 мм и величине аналитического промежутка 4 мм. Экспозиция составляет 60 сек. Внутренним стандартом служит германий, вводимый в образцы в смеси с угольным порошком. Концентрацию примесей находят по градуировочным графикам, построенным по эталонам, которые готовят путем введения в чистую основу (бор) известных количеств определяемых элементов.

С целью дальнейшего повышения чувствительности спектрального определения примесей необходимо полное устранение бора из образца, например путем дистилляции BF_3 ; одновременно происходит концентрирование примесей. Для анализа концентрата применяют метод испарения из канала угольного электрода с возбуждением спектра в дуге постоянного тока. Увеличение исходной навески образца при химическом обогащении до 1 г и применение в качестве носителя

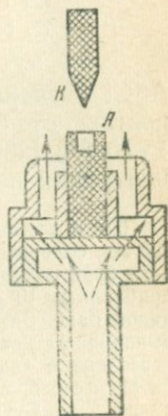


Рис. 45. Приспособление для создания потока азота вокруг дуги
К—катод; А—анод

Определение примесей в боре [298]

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, А	Длина волны линии сравнения (Ge), А	Область определяемых концентраций, %	Средняя относительная ошибка, %
CO II	2378,6	2379,1	0,2 —0,8	20
Sn I	2421,7	2379,1	0,02 —0,5	13
Sn I	2840	2829	0,006—0,4	11
Si I	2435,2	2417,7	1,0 —5,0	13
Ac I	2568	2379,1	0,02 —0,2	12
Mg I	2776,7	2793,9	0,01 —0,2	9
Mg II	2802,7	2793,9	0,001—0,08	32
Pb I	2833,1	2829	0,004—0,1	18
Sb I	2877,9	2829	0,01 —0,6	18
Cr I	3005	2829	0,01 —0,5	21
Cr II	2677,2	2829	0,01 —0,5	43
Mn	2933,1	2829	0,004—0,3	35
Mn II	2949,2	2829	0,004—0,3	40
Fe I	2973,1	2829	0,01 —0,8	17
Ni I	3003,6	2829	0,01 —0,5	17
Bi I	3067,7	2829	0,002—0,1	13
Cd I	3261	2829	0,01 —0,4	9
Cu I	3274	2829	0,001—0,04	21
Zn I	3282,3	2829	0,02 —0,4	15

AgCl позволяет определять вольфрам и тантал с чувствительностью от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-5}\%$, марганец и молибден — до $1 \cdot 10^{-6}\%$ [280a]. Вместе с тем точность определения этих концентраций не превышает 16—25%.

0,5 г элементарного бора вносят в кварцевый стакан емкостью 150—200 мл, содержащий 20 мл HNO_3 (1:1). После полного окисления элементарного бора содержимое стакана количественно переносят в платиновую чашку, прибавляют 10 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. Затем вторично добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 1 мл конц. HCl, раствор переносят в кварцевую чашку емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл раствора нитрата серебра, содержащего 0,015 г/мл AgNO_3 , и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток хлорида серебра с концентратом примесей элементов переносят количественно в углубление угольного электрода для спектрального анализа.

Спектр проб и эталонов фотографируют по три раза. На этой же фотопластинке фотографируют не менее двух проб холостых опытов, приготовленных также на основе AgCl. Фотометрируют аналитические линии: Mn 2794,82; Mo 3132,60; W 2946,98; Ta 2714,67 А. По полученным средним значениям почернений линий в эталонах строят градуировочные графики $I - \lg C$. По величинам почернений линий в спектрах проб и градуировочным графикам находят концентрации примесей в пробах с учетом поправки на холостой опыт.

Этот способ можно применить для одновременного определения всех элементов-примесей, находящихся в элементарном боре, помимо элементов, образующих летучие фториды (SiF_4 и др.).

Для определения газообразных примесей в боре применяют два варианта метода вакуум-плавления: с платиновой ванной [378а] и без ванны [283а]. Большого внимания заслуживает второй способ, поскольку он значительно проще.

Предварительно образцы порошкообразного бора спрессовывают в брикеты, а затем отломленные куски весом 3—20 мг помещают в графитовый тигель. Пробу плавят в вакуумной печи с индукционным нагревом при непрерывной откачке выделяющихся газов. Для определения водорода достаточен нагрев до 500°C ; при одновременном определении водорода, кислорода и азота температуру повышают до 1900°C . Время экстракции газов из образцов составляет 15 мин. Количество водорода определяют по разности давлений до и после откачивания газовой смеси через палладиевый фильтр, нагретый до $600\text{—}700^\circ\text{C}$; кислород — по изменению давления после окисления CO в CO_2 на окиси меди и вымораживания в ловушке с жидким азотом; по остаточному давлению определяют азот.

Точность анализа — около 10%. Чувствительность по водороду $5 \cdot 10^{-3}$, по кислороду $1 \cdot 10^{-2}$, по азоту — $1 \cdot 10^{-2}\%$.

Схема прибора и детали метода описаны в литературе [283б]. Определение азота в других соединениях бора см. [270].

ЛИТЕРАТУРА

1. Абесгауз Д. М., Хейфец З. И. Труды Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 35, 183 (1956).
2. Авт. свид. СССР, № 139474, 1961.
3. Акельева А. С. Информ. сб. Всесоюз. н.-и. геол. ин-та, № 51, 127 (1961).
4. Александров Г. П., Цвик С. М. Зав. лаб., 16, 1396 (1950).
5. Алимарин И. П., Архангельская В. Н. Качественный полумикроанализ. М.—Л., Госхимиздат, 1949, стр. 47.
6. Алимарин И. П., Ромм И. И. Методика определения бора в силикатных минералах и горных породах. М.—Л., Гостехиздат, 1932.
7. Анализ минерального сырья. Сборник методов химического анализа. Под ред. В. Г. Карпова, Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского, М.—Л., ОНТИ, 1936.
8. Анализ минерального сырья. Сборник методов химического анализа. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956.
9. Аракава М. Нихон киндзоку гаккайси, 25, 535 (1961); цит. по РЖХим., 1962, 11Д113.
10. Ахманова М. В. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 364.
11. Ашратова Ш. К. Зав. лаб., 26, 59 (1960).
12. Бабкин М. П., Сечан Р. Д. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химич. технология, 5, 847 (1962).
13. Бабко А. К., Марченко П. В. Зав. лаб., 26, 1202 (1960).
14. Бабко Е. В., Матвеева Т. В. Ж. прикл. химии, 9, 532 (1936).
15. Багбанлы И. Л., Мирзоева Т. Р. Азерб. хим. ж., 1961, 115.
16. Бай Юй-вэнь. Сциента, 1960, 58; цит. по РЖХим., 1961, 120.
17. Баранов В. И. Атомная энергия, 3, 292 (1957).
18. Баранов В. И., Барсуков В. Л., Иванова В. Ф., Киризов Ф. Ф., Христианов В. К. Нейтронные методы поисков и анализа борного сырья. М., Изд-во АН СССР, 1962.
19. Барковский А. А. Архив Унихима, № 730, 1945.
20. Бахман В. И., Крапивина С. А. Анализ минеральных вод. М., Медгиз, 1957.
21. Бахман В. И., Крапивина С. А., Флоренский К. П. Анализ минеральных вод. М., Медгиз, 1960.
22. Беляев Ю. И. Сб. «Аналитическая химия урана». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 364.
23. Беркевич В. Л., Куняшов Ю. В. Ж. прикл. химии, 10, 192 (1937).
24. Берлин Л. Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М.—Л., Госхимиздат, 1950.
25. Берлин Л. Е., Перцев Н. Н. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 69. М., Госгеолтехиздат, 1961.
26. Блох И. М., Русанов А. К. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 160 (1960).

27. Блюм И. А., Душина Т. К., Семенова Т. В., Щерба И. Я. Зав. лаб., 27, 644 (1961).
28. Бобер И. А., Драгомошенко Н. И., Кошелев И. Д., Старцев Ю. С., Шмонин Л. И. Труды Казах. н.-и. ин-та мин. сырья, 1959, 145.
29. Боговина В. И., Селиванов В. Г. Зав. лаб., 24, 1200 (1958).
30. Богородицкий Н., Малышев В. Ж. технич. физики, 5, 612 (1935).
31. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии. М., ИЛ, 1956.
32. Броучек Ф. И. Труды Груз. политехн. ин-та, № 5 (85), 27 (1962).
33. Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных. М., ИЛ, 1955.
34. Буянов Н. В., Луценко А. В., Сорокина Н. Н., Зав. лаб., 13, 447 (1947).
35. Быкова Т. В., Романова Л. Я., Рудневский Н. К., Хохлов Г. Я., Яковлев Б. М. Зав. лаб., 27, 315 (1961).
36. Вайнейкенэ Б., Баршаускас К. Труды Каунасск. политехн. ин-та, 14, 43 (1960).
37. Вайнштейн Э. Е., Беляев Ю. И., Ахманова М. В. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 236 (1960).
38. Вайнштейн Э. Е., Михайлова Г. В., Ахманова М. В., Куценко Ю. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 142 (1960).
39. Вакамацу. Бунсэки кагаку, 7, 372 (1958); цит. по РЖХим., 1959, № 16, 56884.
40. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Шифрина Г. Г. Зав. лаб., 28, 674 (1962).
41. Васильева М. Г., Соколова А. А. Ж. аналит. химии, 17, 530 (1962).
42. Викторова М. Е., Котова А. В. Труды Ин-та нефти АН Казах. ССР, 4, 171 (1961).
43. Виноградов А. П. Геохимия, 1956, 6.
44. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
45. Виноградов А. П. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 8, М., Металлургиздат, 1958, стр. 247.
46. Виноградов А. П. Почвоведение, 1947, 82.
47. Виноградов Е. Е. Ж. неорган. химии, 7, 2813 (1962).
48. Виноградов Е. Е. Ж. структ. химии, 3, 468 (1962).
49. Владимирова В. М. Тезисы доклада XI совещания по люминесценции. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 15.
50. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 1. М., Физматгиз, 1959.
51. Галаховская Т. В. Труды Всесоюз. н.-и. ин-та галургии, 36, 409 (1959).
52. Галузо Ю. В. Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ. 1958, 41.
53. Гальченко Г. Л., Корнилов А. Н., Тимофеев Б. И., Скура-тов С. М. Докл. АН СССР, 127, 1016 (1959).
54. Генерозов Б. А. Зав. лаб., 12, 25 (1946).
55. Гетлинг Р. В., Савинова Е. Н. Геохимия, 1958, 374.
56. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
57. Глебович Т. А. Труды н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1961, 172.
58. Гуде Г. К. Химия боратов. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1953.
59. Голубцова Р. Б. Ж. аналит. химии, 15, 481 (1960).
60. Гольтман А. Д., Гуревич В. Г. Укр. хим. ж., 24, 244 (1958).

61. Гольтман А. Д., Гуревич В. Г. Труды Харьк. фармацевт. ин-та, 1957, 110.
62. Гордиевский А. В., Устюгов Г. П. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химич. технология, 4, 366 (1961).
63. Гостева А. С., Синицына Т. В. Зав. лаб., 22, 1180 (1956).
64. Гребенщиков И. В., Фаворская Т. А. ЖРФХО, 61, 561 (1929).
65. Гризов А. А., Полудэктова Е. Н. Ж. аналит. химии, 13, 434 (1958).
66. Гуркина Т. В., Дробаченко А. В. Сб. «Методы люминесцентного анализа». Минск, Изд-во АН БССР, 1960, стр. 50.
67. Данилова В. В. Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, вып. 64, 98 (1961).
68. Данилова В. В. Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, вып. 64, 102 (1961).
69. Дегтяренко Я. А. Зав. лаб., 28, 427 (1962).
70. Дегтяренко Я. А. Зав. лаб., 18, 1187 (1952).
71. Деменчук А. С. Инженерно-физич. ж., 1, 88 (1958).
72. Дистанов Б. Г., Кресальная Л. З., Степанова Н. С., Киприянова С. С. Научно-техн. информация ВНИИХим. реактивов, вып. 2, 53 (1960).
73. Драгомирова М. А. Инструкция по определению бора в алюминии. М., Институт геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского АН СССР, 1952.
74. Дудиньш М. М. Изв. АН Латв. ССР, 1957, № 41, 34.
75. Евлашин Л. С., Затучная Л. А. Материалы Первого уральского совещания по спектроскопии (1956). Свердловск, Металлургиздат, 1958, стр. 52.
76. Евлашин Л. С., Затучная Л. А. Зав. лаб., 25, 580 (1959).
77. Егоров Н. Г., Сухова Л. А. Труды Н.-и. ин-та асбеста, слюды, асбестоцементных изделий и проектирования строительства предприятий слюдяной промышленности, вып. 11, 114 (1961).
78. Еремин В. Н., Дмитриев Б. Г. Зав. лаб., 9, 115 (1940).
79. Еремин Ю. Г., Романов П. Н. Зав. лаб., 29, 420 (1963).
80. Жигач А., Казакова Е., Кигель Р. Докл. АН СССР, 106, 69 (1956).
81. Жиров Н. Ф. Ж. прикл. химии, 3, 675 (1930).
82. Жиров Н. Ф. Ж. прикл. химии, 7, 921 (1934).
83. Жиров Н. Ф., Гетман Т. Е., Матенко Е. И. Ж. прикл. химии, 7, 1392 (1934).
84. Забиенко В. И. Ж. неорган. химии, 2, 1249 (1957).
85. Забиенко В. И. Труды Уральск. н.-и. хим. ин-та, вып. 1, 222 (1954).
86. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Тараканова В. М. Оптика и спектроскопия, 3, 16 (1957).
87. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Ж. аналит. химии, 12, 17 (1957).
88. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Л.—М., Физматгиз, 1960.
89. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П., Беляев Ю. И. Ж. аналит. химии, 11, 21 (1956).
90. Зайдель А. Н., Липис Л. В., Петров К. И. Ж. аналит. химии, 14, 497 (1959).
91. Занько А. А., Дегтяренко Я. А. Зав. лаб., 18, 49 (1952).
92. Зильберминц В. А. Руководство и таблицы для определения минералов. М., Госгеолгиздат, 1936.
93. Зонов Ю. А. Ж. аналит. химии, 15, 643 (1960).
94. Зоркин Ф. П. Ж. прикл. химии, 9, 1505 (1936).
95. Иванова В. Ф. Разведка и охрана недр, вып. 6. М., Госгеолтехиздат, 1958.

96. Иванова В. Ф., Кирнозов Ф. Ф. Геохимия, 1961, 604.
97. Иванова В. Ф., Христианов В. К. Геохимия, 1956, 65.
98. Иишуша Х., Йосимори Г., Такэути Х. Бунсеки кагаку, 7, 8 (1958); цит. по РЖХим., 1958, № 17, 57197.
99. Иишуша Х., Йосимори Г. Бунсеки кагаку, 9, 826 (1960); цит. по РЖХим., 1961, 11Д128.
100. Итирю Акинари, Хасимото Сикао. Бунсеки кагаку, 10, 1137 (1961); цит. по РЖХим., 1962, 13Д104.
101. Кавагути. Бунсеки кагаку, 4, 307 (1955); цит. по РЖХим., 1956, № 10, 29343.
102. Казаринова-Окнина В. А. Зав. лаб., 14, 263 (1948).
103. Калинин С. К., Файн З. Е. Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН Казах. ССР, 1962.
104. Калитеевский Н. И., Разумовский А. Н. Атомная энергия, 3, 548 (1957).
105. Каплан Б. Я., Горбаткина А. Е. Бюлл. ВИМСа, вып. 6 (206), 17 (1960).
106. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 331 (1960).
107. Каралова З. К., Немодрук А. А. Ж. аналит. химии, 17, 985 (1926).
108. Каралова З. К., Немодрук А. А. Ж. аналит. химии, 18, 615 (1963).
109. См. [7].
110. Катальмов М. В., Рябова С. И. Почвоведение, № 8, 53 (1958).
111. Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1955.
112. Кешан А., Бимба С. Изв. АН Латв. ССР, 1954, 115.
113. Кешан А., Стрейпа И. Изв. АН Латв. ССР, 1954, 105.
114. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. Л., Госхимиздат, 1959.
115. Ковальский В. В., Гололобов А. Д. Методы определения микроэлементов в почвах, растениях и живых организмах. М., Изд. Всесоюз. н.-и. ин-та животноводства, 1959, стр. 18.
116. Коган И. М. Химия красителей. М., Госхимиздат, 1956.
117. Колгин А. М., Малахов В. Ф., Панченков Г. М. Ж. физ. химии, 34, 2124 (1960).
118. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1948.
119. Комаровский А. С., Полуэктов Н. С. Ж. прикл. химии, 7, 857 (1934).
120. Кондзуми, Такэдзи, Саваи, Фумио. Тэцу то хаганэ, 47, 1505 (1960); цит. по РЖХим., 1962, 13Д106.
121. Коновалов Г. С. Гидрохимические материалы, 25, 224 (1955).
122. Коновалов Г. С. Сб. «Современные методы химического анализа природных вод». М., Изд-во АН СССР, 1955.
123. Коренман И. М. Ж. аналит. химии, 2, 153 (1947).
124. Коренман И. М., Курина Н. В. Труды по химии и хим. технологии, 1958, 573.
125. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р. Ж. аналит. химии, 7, 128 (1952).
126. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Щербакова З. Ф. Труды по химии и хим. технологии, 1960, 303.
127. Коровин Ю. И. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 348.
128. Коровин Ю. И., Липис Л. В. Оптика и спектроскопия, 5, 334 (1958).
129. Коршунов И. А. Ж. аналит. химии, 6, 96 (1951).
130. Кострикин Ю. М., Коровин В. А. Зав. лаб., 26, 60 (1960).
131. Котляр Е. Е., Назарчук Т. Н. Ж. аналит. химии, 15, 207 (1960).
132. Кочешков К. А., Несмеянов А. Н., Синтетические методы в облас-

- ти металлоорганических соединений элементов 3-й группы. М., Изд-во АН СССР, 1945.
133. Кошелева М. М., Кузнецова Т. И. Зав. лаб., **27**, 312 (1961).
 134. Креч Э. И., Захарченко Н. Е. Ж. прикл. химии, **13**, 846 (1941).
 135. Крешков А. П., Ярославцев А. А. Курс аналитической химии, т. 1. М., Гостехиздат, 1954, стр. 378.
 136. Кугай Л. Н. Бюлл. Ин-та металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, вып. 6, 45 (1961).
 137. Кугай Л. Н. Информационное письмо Ин-та металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, вып. 61 (1958).
 138. Кугай Л. Н. Информационное письмо Ин-та металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, вып. 59 (1957).
 139. Кугай Л. Н., Назарчук Т. Н. Ж. аналит. химии, **16**, 205 (1961).
 140. Кузнецов В. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **11**, 35 (1960).
 141. Кузнецов В. И., Серякова И. В. Тезисы докладов на Первом Всесоюзном совещании по применению органических реагентов в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 51.
 142. Кузовлев И. А., Гусарский В. В. Зав. лаб., **28**, 1076 (1962).
 143. Кульберг Л. М. Органические реактивы в аналитической химии. М.—Л., Госхимиздат, 1950.
 144. Кульберг Л. М., Бадаева Т. И. Укр. хим. ж., **20**, 556 (1954).
 145. Курсье Ж., Юре Ж., Платцер Р. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 565.
 146. Куторкин А. К., Мошкарева Г. А., Четверкина М. Д. Авт. свид. СССР, № 141859, 1962.
 147. Кучина Ф. М. Зав. лаб., **24**, 958 (1958).
 148. Лазарев А. И. Зав. лаб., **18**, 51 (1952).
 149. Лазарев А. И. Зав. лаб., **18**, 666 (1952).
 150. Левенфиш Н. В. Бюлл. Центр. соляной лаборатории НКПП, 1939.
 151. Левенфиш Н. В. Труды Центральной лаборатории треста «Русские самоцветы», вып. 5, 1938.
 152. Левшин В. Л., Тугаринов В. Докл. АН СССР, **28**, 115 (1940).
 153. Лерман Э. И. Труды Всесоюз. н.-и. ин-та Гознака, вып. 1, 243 (1957).
 154. Линь Чжи-синь, Ян Цзинь-сян. Ухань засюэ узыжань кэсюэ-сюэбаю, **1959**, 10; цит. по РЖХим., **1960**, 69197.
 155. Липис Л. В. Зав. лаб., **6**, 736 (1958).
 156. Липис Л. В., Коровин Ю. И. Оптика и спектроскопия, **5**, 334 (1958).
 157. Лобанов Е. М., Звягин В. И., Зверев Б. П. Докл. АН Узб. ССР, **3**, 13 (1962).
 158. Лукашева Е. Н., Барас Н. М., Кузнецова В. Г. Зав. лаб., **24**, 1067 (1958).
 159. Луценко А. В., Сорокина Н. Н. Зав. лаб., **12**, 574 (1946).
 160. Львов Б. В., Мосичев В. И. Атомная энергия, **10**, 279 (1961).
 161. Магницкий К. П., Шугарев Ю. А., Малков В. К. Новые методы анализа растений и почв. М., Сельхозгиз, 1959.
 162. Мадылевская К. Д., Лютая М. Д., Назарчук Т. Н. Зав. лаб., **27**, 1345 (1961).
 163. Май Л. А. Современные методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, стр. 211.
 164. Максимычева З. Т., Абдусалюмов Н. Зав. лаб., **24**, 403 (1958).
 165. Мальцев В. Ф., Маран Л. К. Бюлл. научно-техн. инф., Укр. н.-и. трубный ин-т, вып. 8, 107 (1959).
 166. Мальцев А. А., Матвеев В. К., Татевский В. М. Докл. АН СССР, **137**, 123 (1961).
 167. Мальцев А. А., Матвеев В. К., Татевский В. М. Вестн. МГУ, химия, **1961**, 51.

168. Мальцев А. А., Матвеев В. К., Татевский В. М. Сб. «Физические проблемы спектроскопии». Материалы XIII совещания, т. 1. Л., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 194.
169. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. М., Гостехиздат, 1946.
170. Мандельштам С. Л., Семенов Н. И., Туровцева З. М. Ж. аналит. химии, **11**, 9 (1956).
171. Марковский Л. Я., Векшина Н. В. Ж. прикл. химии, **31**, 1293 (1958).
172. Марковский Л. Я., Капутовская Г. В. Ж. неорганической химии, **31**, 328 (1958).
173. Марковский Л. Я., Катутковская Г. В. Зав. лаб., **24**, 1065 (1958).
174. Марковский Л. Я., Кондрашев Ю. Д., Капутовская Г. В. Ж. общ. химии, **25**, 433 (1955).
175. Марковский Л. Я., Кондрашев Ю. Д., Капутовская Г. В. Ж. общ. химии, **25**, 1045 (1955).
176. Марковский Л. Я., Оршанский Д. Л., Прянишников В. П. Химическая электротермия. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
177. Мартыненко И. У., Бондаренко А. М. Ж. аналит. химии, **12**, 495 (1957).
178. Марченко П. В. Зав., лаб., **27**, 801 (1961).
179. Материалы Комиссии по атомной энергии США, т. III. Ядерные реакторы. М., ИЛ, 1956.
180. Матерова Е. А., Валяшко М. Г., Паршикова Е. В., Евнина С. Б. Вестн. ЛГУ, серия физ. и хим., **10**, 125 (1961).
181. Матерова Е. А., Рожанская Т. И. Ж. неорганической химии, **6**, 177 (1961).
182. Матерова Е. А., Рожанская Т. И. Ж. неорганической химии, **6**, 425 (1961).
183. Мячигин А. А., Корзухина Т. Ф. ЖРФХО, **59**, 573 (1927).
184. Методы анализа рассолов и солей. Труды Всесоюз. н.-и. ин-та галургии, вып. 22, 130 (1950).
185. Минчевский Е. Атомная энергия, **11**, 46 (1961).
186. Михайлов Б. М. Усп. химии, **28**, 1450 (1959).
187. Михеева В. И. Усп. химии, **23**, 831 (1954).
188. Михеева В. И., Шамрай Ф. И., Крылова Е. Я. Ж. неорганической химии, **2**, 1248 (1957).
189. Михеев М. X. Годишник Софийск. ун-та, физ. мат. фак., **52**, 113 (1959).
190. Модылевская К. Д., Самсонов Г. В. Укр. хим. ж., **25**, 55 (1959).
191. Мурата А., Ямагути Ф. Нихон кагаку дзасси, **79**, 231 (1958); цит. по РЖХим., 1959, № 1, 956.
192. Мухина З. С., Алешин А. Ф. Зав. лаб., **11**, 23 (1945).
193. Мухина З. С., Никитина Е. И., Буданова Л. М., Володарская Р. С., Поляк Л. Я., Тихонова А. А. Методы анализа металлов и сплавов. М., Оборонгиз, 1959.
194. Мышляева В. В., Нагерова Э. И., Осокина Т. А. Научн. сообщ. Гос. Всесоюз. н.-и. ин-та цементной пром-сти, вып. 8, 23 (1960).
195. Назаренко В. А., Винжовецкая С. Я. Доповіди АН УРСР, **1960**, 196.
196. Назарчук Т. Н. Бюлл. Ин-та металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, вып. 5, 13 (1960).
197. Назарчук Т. Н. Бюлл. Ин-та металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, вып. 6, 30 (1961).
198. Назарчук Т. Н. Укр. хим. ж., **28**, 233 (1962).
199. Накладова К. А. Зав. лаб., **23**, 544 (1957).
200. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Изд. 9-е. М.—Л., Госхимиздат, 1952, стр. 542.
201. Немодрук А. А. Ж. аналит. химии, **14**, 260 (1959).

202. Немодрук А. А., Палей П. Н., Хэ Хунь-и. Зав. лаб., **28**, 406 (1962).
203. Неорганические синтезы, сб. 3. Под ред. Одрис. М., ИЛ, 1952.
204. Несмеянова К. А. Труды Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, вып. 4, 55 (1956).
205. Никишкина П. И. Почвоведение, **1959**, 107.
206. Николаев А. В., Курнакова А. Г. Бор. Труды Конференции по химии бора и его соединений. М., Госхимиздат, 1958, стр. 157.
207. Ноткина М. А. Сб. научн. трудов Гиредмета, **3**, 198 (1959).
208. Ноткина М. А., Аксенова З. В. Сб. научн. трудов Гиредмета, **3**, 161 (1959).
209. Оболенская Л. И., Сб. «Исследования по прикладной химии». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 337.
210. Обтемперанская С. И., Лихошерстова В. Н. Вестн. МГУ, химия, **1960**, 57.
211. Ожигов Е. П., Лозинская В. С., Красницкая А. Л. Ж. аналит. химии, **16**, 315 (1961).
212. Остроумов Г. В. Бюлл. научно-технич. инф., Мин. геол. и охраны недр СССР, вып. 3 (37), 43 (1962).
213. Остроумов Г. В. Разведка и охрана недр, **25**, 36 (1961).
214. Павлюченко М. М., Акулович В. М., Дубовик К. В., Булычо Н. Н. Сб. научн. работ Ин-та химии АН БССР, вып. 6, 102 (1958).
215. Палей П. Н. Сб. «Аналитическая химия урана». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 374.
216. Палей П. Н., Немодрук А. А., Пыжова З. И. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 365.
217. Палей П. Н., Немодрук А. А., Пыжова З. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **11**, 223 (1960).
218. Пейве Я. В., Ринькис Г. Я. Почвоведение, **1959**, 65.
219. Пелекс Л. Л., Тумульканс А. Д. Труды Ин-та физики АН Латв. ССР, **5**, 55 (1953).
220. Пилипенко А. Г., Кугай Л. Н. Укр. хим. ж., **25**, 786 (1959).
221. Плаксин И. Н., Беляков М. А., Рентьургин В. Д., Старчик Л. П. Докл. АН СССР, **139**, 424 (1961).
222. Плаксин И. Н., Беляков М. А., Старчик И. П. Атомная энергия, **13**, 371 (1962).
223. Плаксин И. Н., Беляков М. А., Старчик Л. П. Докл. АН СССР, **141**, 921 (1961).
224. Плаксин И. Н., Смирнов В. Н., Старчик Л. П. Атомная энергия, **9**, 361 (1960).
225. Плаксин И. Н., Смирнов В. Н., Старчик Л. П. Докл. АН СССР, **128**, 1208 (1959).
226. Плышевский Ю. С. Труды Уральск. хим. ин-та, **2**, 280 (1954).
227. Полотебкова Н. А. Уч. зап. Кишиневск. ун-та, **27**, 83 (1957).
228. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. С., Лауэр Р. С. Ж. аналит. химии, **13**, 396 (1958).
229. Полуэктов Н. С., Николаева М. П. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **3** (6), 188 (1951).
230. См. [61].
231. Поляков П. М., Русанов А. К., Блох И. М. Зав. лаб. **23**, 1320 (1957).
232. Поссидони-де-Альбинатти Ю. Ф., Родригес-Паскес Р. Н. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 394.
233. Починок Х. М. Наук., праці Укр. наук.-досл. ін-ту, вып. 21, 85 (1960).
234. Пригожин Э. С. Машиностроитель Белоруссии, вып. 4, 155 (1957).
235. Принсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. М., ИЛ, 1951.

236. Прокофьев В. К. Докл. АН СССР, 50, 185 (1945).
237. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. 2. М.—Л., Гостехиздат, 1951, стр. 65.
238. Прокофьева А. Л., Пожуровский Д. А. Сборник стандартов и технических условий на продукцию химической промышленности, вып. 1. М., Стандартгиз, 1948.
239. Пчелинцева А. Ф., Роков Н. А., Слюсарева Л. П. Зав. лаб., 28, 677 (1962).
240. Райский С. М. Ж. аналит. химии, 12, 618 (1957).
241. Резников А. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. М., Госгеолгиздат, 1954.
242. Ринькис Г. Я. Почвоведение, 1960, 74.
243. Риш А. М., Приев Я. М. Труды Ин-та каракулеводства, 11, 281 (1961).
244. Русанов А. К. Зав. лаб., 23, 175 (1957).
245. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. М.—Л., Госгеолгиздат, 1948.
246. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
247. Русанов А. К., Ильясова Н. В. Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 24.
248. Русанов А. К., Кострикин В. М. Зав. лаб., 9, 1040 (1940).
249. Русин А. Д., Татевский В. М. Докл. АН СССР, 139, 630 (1961).
250. Рысс И. Г. Ж. общ. химии, 16, 531 (1946).
251. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
252. Рысс И. Г., Слуцкая М. М. Докл. АН СССР, 57, 689 (1947).
253. Рысс И. Г., Слуцкая М. М., Палевская С. Р. Ж. физ. химии, 22, 1322 (1948).
254. Рябчиков Д. И., Данилова В. В. Ж. аналит. химии, 10, 28 (1950).
255. Сабина Л. Е., Стюнкель Т. В. Зав. лаб., 13, 752 (1947).
256. Самсонов Г. В. Усп. химии, 28, 189 (1959).
257. Самсонов Г. В., Гродштейн А. Е. Ж. физ. химии, 30, 379 (1956).
258. Самсонов Г. В., Копнина О. И. Зав. лаб., 19, 169 (1953).
259. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я. Усп. химии, 25, 190 (1956).
260. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
261. Самсонов Г. В., Уманский Я. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. М., Metallurgizdat, 1957.
262. Сборник научно-технической информации Всес. н.-и. геол. ин-та, вып. 21, 1960.
263. Свешников Б. И. Докл. АН СССР, 51, 675 (1946).
264. Свешников Б. И. Докл. АН СССР, 59, 37 (1948).
265. Семенов В. К., Шахпаронов М. И. Ж. физ. химии, 22, 1256 (1948).
266. Семенов Г. А., Зонич Ю. А. Ж. аналит. химии, 14, 137 (1959).
267. Сердюк И. С., Силич У. Ф. Укр. хим. ж., 28, 226 (1962).
268. Синякова С. И. Сб. «Методы определения микроэлементов». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 11.
269. Синякова С. И. Труды Биогеохим. лаборатории АН СССР, 5, 151 (1939).
270. См. [277a].
271. Соколова А. Л., Махарашвили Н. А. Ж. аналит. химии, 14, 745 (1959).
272. Ставров О. Д., Хитров В. Г. Геохимия, 1962, 53.
273. Степанов П. А., Сергеев Е. А., Белобрагина М. В., Лещинская М. С. Изв. АН СССР, серия физ., 23, 1149 (1959).
274. Степанов П. А., Сергеев Е. А., Лещинская М. С. Бюлл. научно-техн. инф., Мин. геол. и охраны недр СССР, вып. 2, 108 (1959).

275. Столярова И. А. Инф. сб. Всес. н.-и. геол. ин-та, вып. 4, 135 (1956).
276. Стрижевский И. И. Зав. лаб., 25, 146 (1959).
277. Сухенко К. А., Филатов Ф. И., Моисеева К. А., Галонцов П. П., Метелина Л. Д. Сб. «Фотоэлектрические методы спектрального анализа». М., Оборонгиз, 1961, стр. 82.
- 277а. Сявцилло С. В., Никольская А. М., Машко Т. Е. Зав. лаб., 27, 806 (1963).
278. Тагеева Н. В. Ж. прикл. химии, 8, 528 (1935).
279. Тананаев Н. А. Капельный метод. Свердловск, Госхимиздат, 1939.
280. Тананаев Н. А., Кульская О. А. Укр. хим. ж., 9, 1 (1934).
- 280а. Тарасевич Н. И., Железнова А. А. Ж. аналит. химии, 18, 1345 (1963).
281. Татарский В. Б. Труды Общества естествоиспытателей (Ленинград), 63, 164 (1934).
282. Татарский С. В., Корнилова Е. Н., Шейнина Ф. А. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 3 (4), 287 (1951).
283. Торопов К. А. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Госхимиздат, 1950.
- 283а. Туровцева З. М., Кунин Л. А. Анализ газов в металлах. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 320.
- 283б. Туровцева З. М., Литвинова Н. Ф. Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии. М., Атомиздат, 1959, стр. 297.
284. Усанович М. И., Якушева З. П., Лебедева С. В. Уч. зап. Казах. ун-та, Химия, 16, 21 (1954).
285. Фернандес-Сельини Р., Гаско-Санчес Л. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 422.
286. Химические реактивы и препараты. М., Госхимиздат, 1961, стр. 169.
287. Христианов В. К., Панов Г. И. Ж. аналит. химии, 12, 362 (1957).
288. Христианов В. К., Панов Г. И., Чернова А. А. Геохимия, 1957, 95.
289. Хюттер Ж., Пиньяр Л. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 705.
290. Цейтлин С. Г. Труды Биогеохим. лаборатории АН СССР, 5, 161 (1939).
291. Цзянь Цюнь-вэй, Чжан Фу. Хое цзишу цзыляо, 1958, 464.
292. Чударс Я., Таурс И., Меднис И., Веверис О. Изв. АН Латв. ССР, 1960, 57.
293. Шафран И. Г. Ж. прикл. химии, 13, 1885 (1940).
294. Шафран И. Г. Сб. «Химические реактивы и препараты». М., Госхимиздат, 1961.
295. Шафран И. Г., Павлова М. В. Зав. лаб., 7, 561 (1938).
296. Шафран И. Г., Павлова М. В. Зав. лаб., 7, 1245 (1938).
297. Швангидрадзе Р. Р., Мозговая Т. А. Ж. аналит. химии, 12, 708 (1957).
298. Швангидрадзе Р. Р., Мозговая Т. А., Шетина Э. В. Ж. аналит. химии, 17, 94 (1962).
299. Шемякин Ф. М., Барская С. И. Зав. лаб., 17, 515 (1951).
300. Шиллинг М. Л., Пометун Е. А. Зав. лаб., 25, 1471 (1959).
301. Шмолин Л. И., Чердынцев В. В., Тартановский Д. И. Уч. зап. Казах. ун-та, 30, 7 (1957).
302. Штейнберг А. Н. Труды Ин-та металлургии АН СССР, 11, 229 (1932).
303. Шютце В. Ж. экспер. и теор. физики, 29, 486 (1955).
304. См. [314а].
305. См. [314б].
306. Щербаков В. Г., Вейцман Р. М. Труды Всес. н.-и. ин-та твердых сплавов, вып. 1, 341 (1959).

307. Щербаков В. Г., Вейцман Р. М., Стегендо З. К. Бюлл. Ин-та металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, вып. 6, 52 (1961).
308. Щербов Д. П., Коржева Р. Н. Тезисы докладов VI совещания по люминесценции. Л., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 65.
309. Щербов Д. П., Коржева Р. Н. Труды Казах. н.-и. ин-та минер. сырья, вып. 2, 217 (1960).
310. Щербов Д. П., Коржева Р. Н., Пономаренко А. И. Сб. «Методы люминесцентного анализа». Минск, Изд-во АН БССР, 1960, стр. 37.
311. Щербов Д. П., Коржева Р. Н. Тезисы докладов VI совещания по люминесценции. Л., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 56.
312. Щербов Д. П., Полошаренко А. И. Бюлл. Всесоюз. н.-и. ин-та минер. сырья, № 4, 1 (1959).
313. Щиголь М. Б., Бурчинская Н. Б. Ж. аналит. химии, 5, 289 (1952).
314. Щиголь М. Б., Бурчинская Н. Б. Ж. аналит. химии, 11, 106 (1956).
- 314а. Эристави Д. И., Броучек Ф. И. Труды Груз. политехн. ин-та, № 5 (85), 17 (1962).
- 314б. Эристави Д. И., Броучек Ф. И. Труды Груз. политехн. ин-та, № 5 (85), 3 (1962).
315. Юрист И. М., Шахова П. Г. Зав. лаб., 21, 539 (1955).
316. Яковлев П. Я., Козина Г. В. Зав. лаб., 26, 1342 (1960).
317. Яковлев П. Я., Козина Г. В. Труды Центр. н.-и. ин-та черной металлургии, вып. 24, 179 (1962).
318. Якубович А. Л., Зайцев Е. И. Зав. лаб., 28, 819 (1962).
319. Якушева З. П., Ян Мо-сян. Ж. прикл. химии, 35, 2199 (1962).
320. Ямабэ Сэйсан кэнкю, 8, 17 (1956); цит. по РЖХим., 1958, № 6, 17264.
321. Янковский В. Р., Янковская Л. В. Зав. лаб., 24, 538 (1958).
322. Яшкичев В. И., Виноградов Е. Е. Ж. структурн. химии, 3, 213 (1962).
323. Abe M., Nishigaki S., Kobayashi K. J. Atomic Energy Soc. Japan, 1, 128 (1959).
324. Abramson E., Kahane E. Bull. Soc. chim. France, 15, 1146 (1948).
325. Adati T. Electr. Furnace Steel, 32, 268 (1961).
326. Agrinier H. Bull. Soc. Fr. mineralog. cristallogr., 80, 181 (1957).
327. Allen E. T., Zies E. G. J. Am. Ceram. Soc., 1918, 739.
328. Allen A. H., Tankard A. R. Analyst, 29, 301 (1904).
329. Almassy G., Kotis E., Barossne P. Magyar Kem. folyoirat., 67, 106 (1961); цит. по РЖХим., 1962, 2Д 21.
330. Alvarez L. W. Phys. Rev., [2] 80, 519 (1950).
331. Anderson R. F. Appl. Spectroscopy, 14, 123 (1960).
332. Andrieux L. Ann. Chim., 12, 243 (1929).
333. Anschütz R., Riepenkröge K. Ber. deutsch. chem. Gesellsch., 58, 1734 (1935).
334. Antikainen P. J. Acta chem. Scand., 9, 1008 (1955).
335. Antikainen P. Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A., 11, 8 (1954).
336. Antikainen P. J. Suomen. Kem., 29, 179 (1956).
337. Arakawa M. J. Japan Inst. Metals, 25, 535 (1961).
338. Arakawa M. J. Japan Inst. Metals, 25, 539 (1961).
339. Arfverdson I. A. K. Vetensk. Acad. Handb., 1822, 22.
340. Arndt K. Chem. Ztg., 33, 725 (1909).
341. Arndt K., Gessler A. Z. Elektrochem., 14, 666 (1908).
342. Arthur P., Donahoo W. P. U. S. Atomic Energy Comm., CCC-1024-TR-221, 1957; цит. по Chem. Abstr., 54, 22156h (1960).
343. Aschmann C. Chem. Ztg., 40, 960 (1917).
344. Austin C. M., MacHargue J. S. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 31, 427 (1948).
345. Balmain W. Phil. Mag., 21, 170 (1842).
346. Baly A., Tuck C. J. Chem. Soc., 91, 426 (1907).

347. Balz G. Metallwirtsch., 17, 1226 (1938).
348. Barcănescu V., Minasian H. Rev. chim., 9, 316 (1958).
349. Bardzicka B., Krause A. Chemia analityczna, 5, 791 (1960).
350. Barnett G., Milner G. U. K. Atomic Energy Res. Establ., Report C/R-2037 (1958).
351. Baron H. Landwirtsch. Forsch., 7, 82 (1955).
352. Bauer O., Gyiketta E. In Cmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8-ste Aufl., Syst. № 13, Bor. Leipzig — Berlin, Verlag Chemie, 1926, S. 134.
353. Beck M. I. Acta phys. et chem. Szeged, 3, 89 (1957).
354. Beck M. I. Magyar Kem. folyoirat, 64, 61 (1958).
355. Beckett E. G., Webster M. F. H. Analyst, 68, 306 (1943).
356. Behrens H. Z. anal. Chem., 30, 159 (1891).
357. Belegisanin N. Rec. trav. inst. rech. Struct. Matiere, 2, 27 (1953).
358. Bellamy L. J., Spicer G. S., Strickland J. D. H. J. Chem. Soc., 1952, 4653.
359. Bennett H., Hawley W. G. Trans. Brit. Cer. Soc., 59, 315 (1960).
360. Benrath A. Z. anorg. Chem., 249, 245 (1942).
361. Berg P. Z. anal. Chem., 16, 25 (1877).
362. Berger K. C., Troug E. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 540 (1939).
363. Berger K. C., Troug E. Soil Sci., 57, 25 (1944).
364. Berry R. C. J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 36, 623 (1953).
365. Bertiaux L. Chim. anal., 30, 252 (1948).
366. Bertrand G., Aguilhon H. Bull. Soc. chim. France, (4) 7, 95 (1910).
367. Besson M. Compt. rend., 113, 78 (1891).
368. Bezzi S. Gazz. chim. ital., 65, 766 (1935).
369. Bidaud M. Compt. rend., 76, 439 (1873).
370. Biltz W., Hülsmann O. Nachr. Götting. Ges., [2] 1, 147 (1936).
371. Binet du Jassoneix A. Ann. chim. phys., 7, 161 (1909).
372. Bionda G., Bruno E., Z. anal. Chem., 155, 183 (1957).
373. Blum H., Eder A. Radex Rundschau, 1954, 123; цит. по РЖХИМ., 1956, 13227.
374. Blumenthal H. Anal. Chem., 23, 992 (1951).
375. Blumenthal H. Powd. Metal. Bull., 6, 48 (1951).
376. Blumenthal H. Powd. Metal. Bull., 6, 80 (1951).
377. Blumenthal H., J. Metals, 4, 140 (1952).
378. Blumenthal H., Fall W. Anal. Chem., 25, 1120 (1953).
- 378a. Booth E., Bryant F., Parker A. Analyst, 82, 50 (1957).
379. Borchert O. Chem. Technik., 7, 554 (1955).
380. Borchert O. Talanta, 2, 387 (1959).
381. Borer K., Littlewood A. B., Phillips C. S. G. J. Inorg. a. Nucl. Chem., 15, 316 (1960).
382. Borica J. Polnohospodarstvo, 7, 953 (1961).
383. Borkiewicz J. Szkło i ceram., 6, 97 (1955).
384. Borrowdale J., Jenkins R. H., Shanahan C. E. A. Analyst, 84, 426 (1959).
385. Borrowdale J., Jenkins R. H., Shanahan C. E. A. Analyst, 86, 489 (1961).
386. Böttger W. Qualitative Analyse. Leipzig, Engelmann, 1913, S. 289.
387. Bottini E. Ann. sper. agrar. (Rome), 3, 733 (1949).
388. Bottini E. Z. anal. Chem., 130, 461 (1950).
389. Bouchental de la Roche. Bull. Soc. chim. France, (4), 45, 922 (1929).
390. Bovalini E., Piazzzi M. Ann. chimica, 48, 305 (1958).
- 390a. Bovalini E., Pucini L., Conti M. Ann. chimica, 49, 1051 (1959).
- 390b. Bovalini E., Pucini L., Lo Moro A. Ann. chimica, 49, 1046 (1959).
391. Braman R. S., De Ford D. D., Johnston T. N., Kuhns L. J. Anal. Chem., 32, 1258 (1960).
392. Brandenstein M., Janda I., Schroll E. Mikrochim. acta, 1960, 937.

393. Breckpot R. IV Congr. techn. et chim. Ind. Agric. Bruxelles, Juli, 1935.
394. Breckpot R., Mevis A. Ann. Soc. Sci. (Bruxelles), **B55**, (1959).
395. Cm. [390a].
396. Cm. [3906].
397. Brewster D. A. Anal. Chem., **23**, 1809 (1951).
398. Brinsmaid W. Ind. Eng. Chem., **17**, 264 (1925).
399. Briscoe H. V. A., Robinson P. L., Stephenson G. E. J. Chem. Soc., **127**, 150 (1925).
400. Briscoe H. V. A., Robinson P. L. Nature, **118**, 374 (1926).
401. Brody J. K., Faris J. P., Buchanan R. F., Galeb F. Spectrochim. acta, **12**, 380 (1958).
402. Brody J. K., Faris J. P., Buchanan R. F. Anal. Chem., **30**, 1909 (1958).
403. Brown H., Boyd A. Anal. Chem., **27**, 156 (1955).
404. Brühlmann R., Piatti L. Chimia, **11**, 203 (1957).
405. Brunisholz G., Bonnet J. Helv. chim. acta, **34**, 2074 (1951).
406. Brunisholz G., Bonnet J. Helv. chim. acta, **35**, 182 (1952).
407. Buchmann C. Holzforschung, **15**, 178 (1961).
408. Buciewicz J., Nowak T., Wozniacki J. Prace Inst. odlewn., **9**, 264 (1959).
409. Buell B. E. Anal. Chem., **30**, 1514 (1958).
- 409a. Burg A. J. Am. Chem. Soc., **56**, 499 (1934).
410. Burke W. M. Anal. Chem., **13**, 50 (1941).
411. Burkhalter T. S., Peabock D. W. Anal. Chem., **28**, 1186 (1956).
412. Cm. [409a].
413. Burriel-Marti F., Himenez-Gomez S., Rodriguez de la Penia M. An. Real. Soc. espanola fis. y quim., **B54**, 35 (1958).
414. Bush G. H., Higgs D. G. Analyst, **76**, 683 (1951).
415. Bush C. F. U. K. At. Energy Res. Establ., N° AM74, 1961.
416. Calfee R. K., MacHargue J. S. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 288 (1937).
417. Calkins R. C., Stenger V. A. Anal. Chem., **28**, 399 (1956).
418. Callicoat D. L., Wolszon J. D. Anal. Chem., **31**, 1435 (1959).
419. Callicoat D. L., Wolszon J. D., Hayes J. R. Anal. chem., **31**, 1437 (1959).
420. Campbell R. H., Mellon M. G. Anal. Chem., **32**, 50 (1960).
421. Capelle R. Anal. chim. acta, **24**, 555 (1961).
422. Capelle R. Anal. chim. acta, **25**, 59 (1961).
423. Cassal C. E., Herrans H. British Food J., **4**, 210 (1902).
424. Cassal C. E., Herrans H. Chem. News, **87**, 27 (1903).
425. Cassal C. E., Herrans H. Z. anal. Chem., **45**, 457 (1906).
426. Castellana G. Gazz. chim. ital., **36**, 106 (1906).
427. Celsi S. A., Copello M. A. Ann. farm. y bioqim., **14**, 1 (1933).
428. Cerrai E., Testa C. Enegria nucl., **5**, 824 (1958).
429. Chamot E. M., Cole H. I. Ind. Eng. Chem., **10**, 48 (1918).
430. Chang Pei-huan. Monatsber. deutsch. Akad. Wissen., **2**, 474 (1960).
431. Cm. [433a].
432. Chapin W. H. J. Am. Chem. Soc., **30**, 1684 (1908).
433. Chapin W. H. J. Chem. Soc., **30**, 1691 (1908).
- 433a. Chapman F. Chem. News, **35**, 36 (1877).
434. Charlot G. Les methodes de la chimie analytique. Paris, Masson et Cie, 1961.
435. Charlot G., Bezier D. Quantitative Inorganic Analysis. London, Methuen, 1957.
436. Chirnside R. C., Cluley H. J., Proffitt P. M. C. Analyst, **82**, 18 (1957).
437. Churchill H. V. Chemical Analysis of Aluminium. Pittsburg. Aluminium Company of America, 1950.

438. Cikritova S. Chem. listy, **19**, 179 (1925).
439. Clarke L., Jackson C. L. J. Am. Chem. Soc., **39**, 696 (1908).
440. Codell M., Narvitz G. Anal. Chem., **25**, 1446 (1953).
441. Cogbill E. C., Yoe J. H. Anal. chim. acta, **12**, 455 (1955).
442. Cohn J., Kartz J., Giardini A. Z. Kristallograph., **111**, 53 (1958).
443. Cole S., Taylor H. J. Am. Ceram. Soc., **18**, 82 (1935).
444. Colling E. Nukleonik, **1**, 21 (1958).
445. Comenda L. Chem. listy, **47**, 531 (1953).
446. Copaux H., Boiteau G. Bull. Soc. Chim. France, **1909**, 218.
447. Corner M. Analyst, **84**, 41 (1959).
448. Coursier J., Hure J., Platze R. Anal. chim. acta, **13**, 379 (1955).
449. Covaugh B. J. Chem. Soc., **1927**, 2207.
450. Crane F. E. Anal. chim. acta, **16**, 370 (1957).
451. Cribb C. H., Arnaud F. W. F. Analyst, **31**, 147 (1906).
452. Cropsianu Z., Muraresku M. Studii Siceretari Stiint. Acad. RPR, **3**, 67 (1956).
453. Csapo F., Bihari M., Gilde M., Sztanko E. Z. anal. Chem., **151**, 273 (1956).
454. Cueilleron J. Ann. chim., **19**, 459 (1944).
455. Culloch L. J. Am. Chem. Soc., **59**, 2650 (1937).
456. Cypres R., Leherte P. Bull. Soc. chim. Belges, **63**, 101 (1954).
457. Czakow J. Chem. analit., **5**, 35 (1960).
458. Czakow J. Chem. analit., **7**, 291 (1962).
459. Czakow J. Rev. univers. mines., **15**, 1 (1959).
460. Czakow J., Minczewski J. Chem. analit., **5**, 863 (1960).
461. Czakow J., Steciak T. Chem. analit., **2**, 426 (1957).
462. Czakow J., Steciak T. Chem. analit., **3**, 38 (1958).
463. Czakow J., Steciak T., Szczebinska O. Chem. analit., **3**, 745 (1958).
464. Dallas J. J. Am. Chem. Soc., **71**, 20 (1949).
465. Danielson L. Talanta, **3**, 138 (1959).
466. Danielson L. Talanta, **3**, 203 (1959).
467. Darmois E. J. chim. phys., **27**, 179 (1930).
468. Daube F. W. Ber. deutsch. chem. Geselsch., **3**, 609 (1870).
469. Dean J. A., Cain C. Anal. Chem., **27**, 212 (1955).
470. Dean J. A., Thompson C. Anal. Chem., **27**, 42 (1955).
471. Deans R. S., Silkes B. Boron in Iron and Steel. New York, Interscience Publ., 1954.
472. De Ford D. D., Blonder A. S., Braman R. S. Anal. Chem., **33**, 471 (1961).
473. De Ford D. D., Braman R. S. Anal. Chem., **30**, 1765 (1958).
474. De Leone R., Lorenzini L., Stoppa C. Metallurgia ital., **54**, 333 (1962).
475. Del Grasso D. A., Landis E. P. U. S. Atomic Energy Comm., Rep. L-1539 (1956).
476. Dermot W., Trinder N. J. Agric. Sci., **17**, 152 (1947).
477. Desai H. B., Desai S. R., Nadkarni M. N., Naik R. N., Pendnarkar M. S., San Kar D. India Atomic Energy Establ., Trombay, 1961; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **16**, 7477 (1962).
478. Desai H. B., Pendnarkar M. S., Sankar M. India Atomic Energy Establ., Trombay, AEET (Anal.) **2** (Rev.), 1961; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **16**, 7478 (1962).
479. Devoti A., Sommariva A. J. Iron Steel Inst., **189**, 227 (1958).
480. De Vries G., Van Dalen Anal. chim. acta, **13**, 554 (1955).
481. Dible W. T., Truog E., Berger K. C. Anal. Chem., **26**, 418 (1954).
482. Dickinson D. Analyst, **68**, 106 (1943).
483. Dickinson D. Analyst, **73**, 395 (1948).
484. Dimbleby V., Turner W. E. S. J. Soc. Glass. Technol., **7**, 76 (1923).
485. Ditte A. Ann. chim. phys., **13**, 72 (1878).

486. Ditte A. *Compt. rend.*, **80**, 490 (1875).
487. Ditte A. *Compt. rend.*, **85**, 1069 (1877).
488. Dobbins J. T., Kapp M. E. *J. Chem. Educ.*, **20**, 118 (1943).
489. Dodd A. S. *Analyst*, **54**, 282 (1919).
490. Dodd A. S. *Analyst*, **55**, 23 (1920).
491. Ducret L. *Anal. chim. acta*, **17**, 213 (1957).
492. Ducret L., Seguin P. *Anal. chim. acta*, **17**, 207 (1957).
493. Dudins M. M. *Latvijas RSR Zindtun Akad. Vestis*, **1**, 41 (1957).
494. Dunstan I., Griffiths J. V. *Anal. Chem.*, **33**, 1598 (1961).
495. Eberle A. R., Lerner M. W. *Anal. Chem.*, **32**, 146 (1960).
496. Eberle A. R., Lerner M. W., Kramer H. U. S. Atomic Energy Comm., Rep. N° B2-143 (1958).
497. Ehrlich P., Keil T. *Z. anal. Chem.*, **165**, 188 (1959).
498. Eipeltauer E., Jang G. *Österr. chem. Ztg.*, **56**, 97 (1955).
499. Eipeltauer E., Jang G. *Z. anal. Chem.*, **138**, 18 (1953).
500. Elliott G., Radley J. A. *Analyst*, **86**, 1018 (1961).
501. Ellis G. H., Zook E. G., Baudish O. *Anal. Chem.*, **21**, 1345 (1949).
502. Ellis G. H., Zook E. G., Baudish O. *Z. anal. Chem.*, **138**, 390 (1953).
503. Erlich P., Keil T. *Z. anal. Chem.*, **165**, 188 (1959).
504. Evans C. Z., MacHargue J. S. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **30**, 308 (1947).
505. Everest D. A., Popiel W. J. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3183.
506. Fathallan A. H., Pargtinton J. R. *Nature*, **164**, 952 (1949).
507. Fauth M. I., MacNerney C. F. *Anal. Chem.*, **32**, 91 (1960).
508. Feigl F. *Spot Tests in Inorganic Analysis*, 5 Ed., New York, Elsevier Publishing Co, 1958.
509. Feigl F. *Tüpfelreaktionen*, 1 Aufl. Wien, 1935, S. 330.
510. Feigl F., Badian L. *Tüpfelreaktion*, 2 Aufl. Wien, 1935, S. 333.
511. Feigl F., Krumholz P. *Mikrochemie, Pregl's Festschrift.*, **1929**, 77.
512. Feldman C. *Anal. Chem.*, **33**, 1916 (1961).
513. Feldman C., Ellenburg J. Y. *Цит. по Chem. Abstr.*, **50**, 2355g (1956).
514. Feldman C., Ellenburg J. Y. *Anal. Chem.*, **27**, 1714 (1955).
515. Fernandez Cellini R., Alvarez Gonzales F. *An. Real. soc. espanola fis. y quim.*, **B50**, 59 (1954).
516. Finkelburg W., Hess H. *Phys. Z.*, **39**, 666 (1938).
517. Fiti M., Mantescu C., Costea T. *Studii si cercetari fiz. Acad. R. P. R.*, **11**, 423 (1960); *цит. по РЖХим.*, **1961**, 4Д87.
518. Fizzoti C., Selmi L. *Chim. e ind. (Milan)*, **34**, 265 (1952).
519. Flaschka H., Sadek F. *Chemist-Analyst*, **47**, 30 (1958); *цит. по РЖХим.*, **1959**, 81858.
520. Flood H., Risberg E. *Tids. Kjemi Bergvesen*, **2**, 36 (1942).
521. Foote F., J. *Ind. a. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 39 (1932).
522. Fornwalt D. E. *Anal. chim. acta*, **17**, 597 (1957).
523. Fornwalt D. E., Healy M. K. *Appl. Spectroscopy*, **13**, 38 (1959).
524. Fox, Gauge. *Trans. Chem. Soc.*, **99**, 1075 (1911).
525. Franklin R., Wilson A. U. K. *At. En. Author., Industr. Group, SCS/R-149* (1959).
526. Freedgarde M., Cartwright J. *Analyst*, **87**, 214 (1962).
527. Freymann R., Stieber A. *Compt. rend.*, **199**, 1109 (1934).
528. Fritzsche E. *Apotek. Ztg.*, **20**, 856 (1905).
529. Fromme J. *Tscherma's min. petr. Mitt.*, **28**, 329 (1910).
530. Fukamauchi H., Sekiguchi M., Doguchi K. *Japan Analyst*, **7**, 166 (1958).
531. Funk H., Winter H. *Z. anorg. Chem.*, **142**, 257 (1925).
532. Furukawa G. T. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **46**, 195 (1951).
533. Gabrielson G. *Plating*, **41**, 47 (1954).
534. Gamabe T., Tanaka G. *Bull. Soc. Solt Sci. Japan*, **12**, 272 (1958).
535. Garin A., Thellier M. *Bull. microscop. appl.*, **8**, 129 (1958); *цит. по Chem. Abstr.*, **55**, 9 (1961).

536. Garton F. W. *Spectrochim. acta*, **9**, 297 (1957).
537. Gast J. A., Thompson T. G. *Anal. Chem.*, **30**, 1549 (1958).
538. Gätter A. Z. ver. deutsch. Industrie, **80**, 129 (1936).
539. Gautier J. A., Pignard P. *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **36/37**, 793 (1951).
540. Gauvry E. *Ann. chim. anal.*, **15**, 14 (1910).
541. Ghose M. K., Palit S., Kar B. C. *Techn. J.*, **2**, 12 (1960).
542. Ghosh P. C. *J. Chem. Soc.*, **1919**, 292.
543. Gianni F., Potenza F. *Anal. chim. acta*, **25**, 90 (1961).
544. Gianni F., Potenza F. *Metallurgia ital.*, **53**, 265 (1961).
545. Gilbert K. *Angew. Chem.*, **6**, 531 (1893).
546. Gilm O. *Ber. deutsch. chem. Geselsch.*, **11**, 712 (1878).
547. Gilm O. *Z. anal. Chem.*, **18**, 269 (1879).
548. Gilmour G. *Analyst*, **46**, 3 (1921).
549. Giuseppe V., Lo Moro A. *Ann. chim.*, **49**, 1039 (1959).
550. Glasé F. W., Finn A. N. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **16**, 421 (1936).
551. Glasé F. W., Finn A. N. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **27**, 33 (1941).
552. Gmelin L. *Bor. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 13. 1926; Ergänzungsband 1954. Weinheim, Verlag-Chemie.*
553. Yoe J. H., Jones A. L. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
554. Golling E. *Nukleonik*, **1**, 21 (1958).
555. Golling E. *Nukleonik*, **3**, 233 (1961).
556. Gooch F. A. *Am. Chem. J.*, **9**, 23 (1887).
557. Gooch F. A. *Z. anal. Chem.*, **26**, 364 (1887).
558. Gooch F. A., Jones L. C. *Am. J. Sci.*, [4], **7**, 34 (1899).
559. Gordon N., Jacobs K. *Anal. Chem.*, **25**, 1605 (1953).
560. Gorfinkel E., Pollard A. G. *J. Sci. Food a. Agric.*, **3**, 622 (1952).
561. Gorfinkel E., Pollard A. G. *J. Sci. Food a. Agric.*, **5**, 136 (1954).
562. Gosta G., Camus A. M. *Ann. chim.*, **45**, 508 (1955).
563. Goto H., Takeyama S. *J. Japan Inst. Metals*, **25**, 588 (1961).
564. Gräbner H. *Z. anal. Chem.*, **184**, 327 (1961).
565. Gravenstein H., Middelberg A. F. W. *Mikrochem. Festschrift, Hans Molisch, 1937*, S. 154.
566. Green H. B. C. *I. R. A. Journal*, **10**, 56 (1962).
567. Greenhalgh R., Riley J. P. *Analyst*, **87**, 970 (1962).
568. Grob R. L., Yoe J. H. *Anal. chim. acta*, **14**, 253 (1956).
569. Gutter Y. A., Schaeffer G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3346 (1956).
570. Haekspill L. *Helv. chim. acta*, **16**, 1113 (1933).
571. Hahn F. L. *Anal. Chem.*, **33**, 316 (1961).
572. Hahn F. L. *Compt. rend.*, **197**, 762 (1933).
573. Haider S. Z. *Analyst*, **78**, 673 (1953).
574. Haider S. Z. *Analyst*, **79**, 454 (1954).
575. Haitinger M. *Mikrochemie*, **16**, 321 (1934).
576. Halphen G. J. *Soc. Chem. Ind.*, **34**, 278 (1915).
577. Hara S., *Bull. Govt. Industr. Res. Inst. Osaka*, **12**, 182 (1961).
578. Harrison A., Stanley T. *Anal. Chem.*, **31**, 265 (1959).
579. Harvey C. O. *Analyst*, **68**, 211 (1943).
580. Hatcher I., Wilcox L. V. *Anal. Chem.*, **22**, 567 (1950).
581. Hauser O., Körber W. *Kernenergie*, **2**, 117 (1959).
582. Hawley H. *Analyst*, **40**, 150 (1915).
583. Hawley H. *Chem. News*, **111**, 143 (1915).
584. Haxby R. O., Shoupp W. E., Stephens W. E., Wells W. H. *Phys. Rev.* [2] **57**, 1035 (1940).
585. Hayes M. R., Metcalfe J. *Analyst*, **87**, 956 (1962).
586. Hazel W. M., Ogilvie G. H. *Anal. Chem.*, **22**, 697 (1950).
587. Healy N. B. *Anal. Chem.*, **23**, 1716 (1951).
588. Hegedus A. *Magyar. Kem. folyoirat.*, **57**, 112 (1951).
589. Hegemann F., Rüssmann H. H. *Spectrochim. acta*, **11**, 448 (1957).

590. Held S., Skalska S. Chem. anat., 2, 327 (1957).
 591. Heller G. Ber. deutsch. chem. Geselsch., 47, 887 (1914).
 592. Heller G. Ber. deutsch. chem. Geselsch., 47, 2998 (1914).
 593. Heller G. Ber. deutsch. chem. Geselsch., 50, 1244 (1917).
 594. Hermans P. H. Z. anorg. Chem., 142, 83 (1925).
 595. Herz W. Z. anorg. Chem., 33, 353 (1903).
 596. Herz W. Z. anorg. Chem., 41, 319 (1904).
 597. Heyrovsky A. Z. anal. Chem., 173, 301 (1960).
 598. Hideo T., Kiyoko H. Ann. Repts. Takeda Research. Lab., 9, 68 (1950);
 int. no Chem. Abstr., 1952, 1912.
 599. Higgs D. Y. Analyst., 85, 1017 (1960).
 600. Hiiro K. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1743 (1961).
 601. Hiiro K. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1748 (1961).
 602. Hiiro K. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1097 (1962).
 603. Hiiro K. Bull. Govt. Industr. Res. Inst., Osaka, 13, 34 (1962).
 604. Hiiro K. Bull. Govt. Industr. Res. Inst., Osaka, 13, 192 (1962).
 605. Hiiro K. Bull. Govt. Industr. Res. Inst., Osaka, 13, 198 (1962).
 606. Hiiro K. Bull. Govt. Industr. Res. Inst., Osaka, 13, 221 (1962).
 607. Hiiro K. Bull. Govt. Industr. Res. Inst., Osaka, 13, 215 (1962).
 608. Hiiro K. Japan Analyst., 10, 741 (1961).
 609. Hiiro K. Japan Analyst., 10, 999 (1961).
 610. Hiiro K. Japan Analyst., 10, 1276 (1961).
 611. Hiiro K. Japan Analyst., 10, 1281 (1961).
 612. Hiiro K. Japan Analyst., 11, 223 (1962).
 613. Hiiro K. Japan Analyst., 11, 571 (1962).
 614. Hiiro K. Japan Analyst., 11, 337 (1962).
 615. Hiiro K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 81 (1962).
 616. Hiiro K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 143 (1962).
 617. Hiiro K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 711 (1962).
 618. Hiiro K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 715 (1962).
 619. Hildebrand J. H. J. Am. Chem. Soc., 35, 861 (1913).
 620. Hill J. E. Phys. Rev. [2] 58, 1076 (1940).
 621. Hill D. L., Gipson E. J., Heacock J. F. Anal. Chem., 28, 133 (1956).
 622. Hill W. H., Kuhns L. J., Merrill J. M., Palm B. J. Am. Ind. Hyd.
 Assoc. J., 21, 231 (1960).
 623. Hill W. H., Kuhns L. J., Merrill J. M., Palm B. J., Seals J., Ur-
 quiza U. Am. Ind. Hyd. Assoc. J., 21, 231 (1960).
 624. Hintz E. Z. Anal. Chem., 26, 354 (1887).
 625. Hirano S., Kamada H., Wishiya T. J. Chem. Soc. Japan., Ind.
 Chem. Sec., 62, 622 (1959).
 626. Hoffmann J. Z. anorg. Chem., 66, 319 (1910).
 627. Hoffmann J. Z. anorg. Chem., 66, 362 (1910).
 628. Hoffmann W., Jänicke W. Z. Metallkunde, 28, 1 (1936).
 629. Hoffmann W., Jänicke W. Z. phys. Chem., B31, 214 (1936).
 630. Hollander M., Riemann W. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 602
 (1945).
 631. Holmes W. C. J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 10, 522 (1927).
 632. Holzbecher Z. Luminiscenční analyza. Praha, CSAV, 1957, S. 160.
 633. Hoogland P. L. Anal. chim. acta, 2, 831 (1948).
 634. Hook K., Deb S. K., Khundkar M. H. J. Ind. Chem. Soc., Industr. a.
 News Ed., 20, 127 (1957).
 635. Horn F. J. Appl. Phys., 30, 1612 (1959).
 636. Hornyak W. F., Lauritsen T. Phys. Rev., [2] 75, 1462 (1949).
 637. Horsch W. Pharmaz. Zentralhalle, 96, 14 (1957); цит. по РЖХим., 1957,
 54688.
 638. Houben I. Das Antracen und die Antrachinone, 1929, 435.
 639. Huffman C. Geol. Surv. Profess. Paper, № 400-B, 493 (1960).
 639a. Hug A. K., Debs K., Khundkar M. H. J. Ind. Chem. Soc., Industr.
 a. News Ed., 20, 127 (1957).

640. Hulon W. M., Roy F. P. *Anal. Chem.*, **34**, 664 (1962).
641. Hunter D. L., Petterson L. L., Steinberg H. *Anal. chim. acta*, **21**, 523 (1959).
642. См. [639a].
643. Hurd D. J. *Am. Chem. Soc.*, **71**, 20 (1949).
644. Hütter J. C. *Energie nucl.*, **1**, 172 (1959).
645. Ievins A., Stegemann K., Straumanis M. E. *Handbuch der analyt. Chemie. Vorproben und Trennungen der Kationen und Anionen*. Berlin, Springer-Verlag, 1956.
646. Ikegami T., Kamimori D., Nimura Y. *Iron Steel Inst. Japan*, **44**, 253 (1958); цит. по РЖХИМ., 1959, № 6, 19127.
647. Imperial Chemical Industries Ltd. *The Analysis of Titanium and its Alloys*. London, Kynoch Press, 1959.
648. Ishibashi M., Emi K., Kataoka H., Kitadani S. *Rec. Oceanogr. Works Japan*, **2**, 127 (1953); цит. по РЖХИМ., 1956, 43522.
649. Itinose H. *Japan Analyst*, **6**, 39 (1957).
650. Itizu A., Hasimoto S. *Japan Analyst*, **10**, 1137 (1961).
651. Jaffe E. *Ind. chimica*, **9**, 750 (1934).
652. Jambor B., Kisban K. *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, 1956, 493.
653. James C. *Chemis-Analyst*, **49**, 71 (1960).
654. Jannasch P., Noll E. *J. prakt. Chem.*, **99**, 1 (1919).
655. Janoušek I., Studlar K. *Hutn. listy*, **14**, 458 (1959).
656. Jantsch G., Fresenius R., Jan'der G. *Handbuch der Analytischen Chemie, Band 3, Teil 2*. Berlin, Springer-Verlag, 1944, S. 1.
657. Jedlewska A. *Chem. analit.*, **7**, 381 (1962).
658. Jolley J. V., Paul E. B. *Proc. Cambridge Soc.*, **44**, 133 (1948).
659. John B. H. *Am. J. Pharm.*, **89**, 8 (1917).
660. John H. J., Robert J. C. *Anal. Chem.*, **26**, 1465 (1954).
661. Johnson W. C. *Organic Reagents for Metals and other Reagent Monographs, v. 1*. Essex, Hopkin a. William, 1955.
662. Johnson H., Miller A., Rosen E. *Nat. Bur. Stand. USA, Report № 2257*, 1953.
663. Johnson A. J., Toogood M. J. *Analyst*, **79**, 493 (1954).
664. Johnson A. J., Vejvoda E. *Anal. Chem.*, **31**, 1643 (1959).
665. Jones A. H. *Anal. Chem.*, **29**, 1101 (1957).
666. Jones J. Z. *anorg. Chem.*, **20**, 212 (1899).
667. Jones J. Z. *anorg. Chem.*, **21**, 169 (1899).
668. Jörgensen G. *Angew. Chem.*, 1897, 5.
669. Kabrt L., Marek Z. *Hutn. listy*, **15**, 297 (1960).
670. Kahlenberg L., Schreiner O. *Z. phys. Chem.*, **20**, 547 (1896).
671. Kar H. A. *Metals and Alloys*, **6**, 156 (1935).
672. Kar H. A. *Metals and Alloys*, **9**, 175 (1938).
673. Karpen W. L. *Anal. Chem.*, **33**, 738 (1961).
674. Kasey J. B. *Chemist-Analyst*, **19**, 102 (1930).
675. Kaskan W. E., Millikan R. C. *J. Chem. Phys.*, **32**, 1273 (1960).
676. Kaufman J. J., Todd J. E., Koski W. S. *Anal. Chem.*, **29**, 1032 (1957).
677. Kawaguchi H. *Japan Analyst*, **4**, 307 (1955).
678. Kawaguchi H., Nakojima T., Takahashi M. *Bull. Electrotechn. Lab.*, **22**, 175 (1958); цит. по РЖХИМ., 1959, 1008.
679. Kayser H. *Handbuch der Spektroskopie*. Berlin, Springer-Verlag, 1910, S. 134.
680. Keck P. H., MacDonald A. L., Wellichamp A. *Anal. Chem.*, **28**, 995 (1956).
681. Kelley K. J. *Am. Chem. Soc.*, **63**, 1137 (1941).
682. Kelly M. W. *Anal. Chem.*, **23**, 1335 (1951).
683. Kemula W., Brzozowski S., Janowski A. *Chem. analit.*, **3**, 905 (1958).
684. Kendall L. F. *U. S. At. En. Res. Establ., Report 25206* (1956).

685. Kertes S., Lederer H. *Anal. chim. acta*, **15**, 543 (1956).
686. Kexne L. *Beijing daxue xuebao.*, **4**, 491 (1958); цит. по РЖХим., 1959, 53155.
687. Kiessling R. *Acta chem. scand.*, **2**, 707 (1948).
688. Kikuchi K., Nakamura S., Tsukino K. *Fuji Electr. J.*, **33**, 549 (1960).
689. Kircheggessner W. G., Finkelstein N. A. *Anal. Chem.*, **25**, 1034 (1953).
690. Knop J., Rab F. *Sbor. Vysoke Skoly Zemed. a. Lesn. Brne*, **1957A**, 163.
691. Kocher J. *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 1247.
692. Kodama K., Shiiro H. *Anal. Chem.*, **34**, 106 (1962).
693. Kodama K., Shiiro H. *Japan Analyst.*, **9**, 685 (1960).
694. Koizumi T., Savai F. *J. Iron a. Steel Inst. Japan*, **47**, 1505 (1961).
695. Kolektiv Spojene ocelarny, Rozbory ferrosilitin, Praha, Nakladatelstvi SNTL, 1954.
696. Kolthoff I. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1449 (1926).
697. Kolthoff I. M. *Rec. trav. chim.*, **44**, 975 (1925).
698. Kolthoff I. M. *Rec. trav. chim.*, **45**, 501 (1926).
699. Kolthoff I. M. *Z. anorg. allg. Chem.*, **111**, 28 (1920).
700. Kolthoff I. M., Furman W. H. *Volumetric Analysis*, v. 2, New York, 1929.
701. Kolthoff I. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2818 (1944).
702. См. [704a].
703. Komarowski A. S., Korenman M. *Z. anal. Chem.*, **94**, 247 (1933).
704. Komarowski A. S., Poluektoff N. S. *Mikrochem.*, **14**, 317 (1934).
- 704a. Komenda J. *Chem. listy*, **47**, 531 (1953).
705. Kracek F., Morey G., Merwin H. *Am. J. Sci.*, **A35**, 143 (1938).
706. Kramer H. *Anal. Chem.*, **27**, 144 (1955).
707. Krauss F. *Chem. Ztg.*, **50**, 33 (1926).
708. Krauss F. *Chem. Ztg.*, **51**, 381 (1927).
709. Kraut K. *Z. anal. Chem.*, **36**, 3 (1897).
710. Kraut K. *Z. anal. Chem.*, **36**, 165 (1897).
711. Kreye W. C., Mareus R. A. *Anal. Chem.*, **34**, 1665 (1962).
712. Kroll W. *Z. anorg. Chem.*, **101**, 1 (1918).
713. Kroll A. J., Eddy L. B., Mackey D. R., Weber A. E. *U. S. At. En. Comm.*, Report T/R-239 (1957).
714. Kruger O. *J. South African Chem. Inst.*, **4**, 109 (1951).
715. Kržižan R. *Z. öffentl. Chem.*, **19**, 91 (1913).
716. Kuck J. A., Grim E. C. *Mikrochemie*, **3**, 35 (1959).
717. Kuemmel D. E., Mellon M. G. *Anal. Chem.*, **29**, 378 (1957).
718. Kuhnel-Hagen S. *Z. anal. Chem.*, **123**, 187 (1942).
719. Kuhns L. J., Braman R. S., Graham J. E. *Anal. Chem.*, **34**, 1700 (1962).
720. Kuhns L. J., Forsyth R. H., Masi J. F. *Anal. Chem.*, **28**, 1750 (1956).
721. Kulesar M., Benko I. *Magyar Kem. folyoirat*, **66**, 508 (1960).
722. Kunin R., Myers R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2874 (1947).
723. Kunstmann F. H., Harris J. F. *J. Chem. Metallurg. a. Mining Soc. S. Africa*, **55**, 1, 12 (1954); цит. по РЖХим., 1955, 21465.
724. Kusaka Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 917 (1958).
725. Kusaka Y. *J. Iron Steel Inst.*, **189**, 227 (1958).
726. Kysil B., Vobora J. *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, **24**, 3893 (1959).
727. Kysil B., Vobora J. Цит. по РЖХим., **1961**, 1Д119.
728. Lachnik E. *Chem. analit.*, **7**, 495 (1962).
729. Lacourt A., Sommerreyns G., Claret M. *Mikrochem. ver. Mikrochim. acta*, **38**, 444 (1951).
730. Lager S. *Appl. Spectroscopy*, **12**, 85 (1958).
731. Lager S. E., Doody T. C. *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1070 (1951).
732. Lagie K. *Chem. Ind.*, **76**, 225 (1957).

733. Lagrenaudi J. J. Phys. et Radium, **14**, 14 (1953).
734. Lang K. Z. anal. Chem., **163**, 241 (1958).
735. Lange W. Ber. deutsch. chem. Geselsch., **59B**, 2107 (1924).
736. Langmyhr F. J., Skaar O. B. Acta chem. scand., **13**, 2107 (1959).
737. Langmyhr F. J., Skaar O. B. Anal. chim. acta, **25**, 262 (1961).
738. Lasiewicz K. Chem. analit., **7**, 931 (1962).
- 738a. Laune J. J. phys. et radium, **23**, 238 (1962).
739. Lavelle C. Chem. Z., **32**, 816 (1908).
740. См. [738a].
741. Le N. F. Chem. News, **35**, 127 (1877).
742. Lechner A., Ferenczy Z. Acta chim. Acad. scient. hung., **28**, 223 (1961).
743. Lechner A., Toman E., Ferenczy Z. Acta chim. Acad. scient. hung., **28**, 231 (1961).
744. Lederer M. Anal. chim. acta, **17**, 606 (1957).
745. Leeb A. J., Hecht F. Radex Rundschau, **1960**, 62.
746. Le Koy, Weatherby S., Chesny N. N. Ind. Eng. Chem., **1926**, 820.
747. Lenard L., Dussartch C. Chim. analyst., **37**, 207 (1955).
748. Lenher V., Wells J. S. C. J. Am. Chem. Soc., **21**, 417 (1899).
749. Lentner V., Wells J. S. C. J. Am. Chem. Soc., **21**, 707 (1899).
750. Lenz W., Richter E. Z. anal. Chem., **50**, 536 (1911).
751. Le Roy D. J. Canad. J. Res., **B28**, 492 (1950).
752. Levi G. Gazz. chim. ital., **40**, 138 (1910).
753. Levi G. Gazz. chim. ital., **41**, 756 (1911).
754. Lewis D. T. Analyst, **81**, 531 (1956).
755. Lima F. W., Pagano C. Analyst, **85**, 909 (1960).
756. Lima F. W., Pagano C., Schneiderman B. Brazil. Univ., Inst. Energie Atomica y Brazil Univ. Escola Politecnica. San Paulo, July, 1959; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **14**, 200 (1960).
757. Lindgren J. M. J. Am. Chem. Soc., **37**, 1137 (1915).
758. Liteanu C., Moti E. Studii cercetari Chim. Acad. RPR., Fil. Cluj, **8**, 243 (1957); цит. по РЖХИМ., **1959**, 23069.
759. Logie D. Chem. Ind., **1957**, 225.
760. Lotov G., Fowler C. At. En. Can. Ltd., Chalk. River project, **1955**, 298.
761. Low W. H. J. Am. Chem. Soc., **28**, 807 (1906).
762. Lucchesi C. A., De Ford D. C. Anal. Chem., **29**, 1169 (1957).
763. Luce C. L. Anal. Chem., **30**, 1405 (1958).
764. Luke C. L. Anal. Chem., **27**, 1150 (1955).
765. Luke C. L., Flaschen S. S. Anal. Chem., **30**, 1406 (1958).
766. Lundegardh H. Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, I. Teil. Jena, **1929**, S. 123.
767. Lundell G. E., Knowles H. B. J. Research, **3**, 91 (1929).
768. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7 Aufl., Bd. 2. Berlin, Julius Springer, 1932.
769. MacDougall D., Biggs D. A. Anal. Chem., **24**, 566 (1952).
770. MacHargue J., Callfee R. Ind. Eng. Chem., **4**, 385 (1932).
771. MacIntosh J. J., Cox J. E. J. Am. Ceram. Soc., **43**, 123 (1960).
772. MacMillen M. J. Timber Technol., **61**, 33 (1953).
773. Mae I., Fauth, Glawell F., Mc Nerney. Anal. Chem., **32**, 91 (1960).
774. Magnanini D. Z. physik. Chem., **6**, 58 (1890).
775. Mannich C., Priess H. Chem. Ztg., **32**, 314 (1908).
776. Manning R. J., Lang W. R. J. Soc. Chem. Ind., **25**, 396 (1906).
- 776a. Marakami T. Himeji Kogyo Doigaku Kenkyu Hokoku, **14**, 108 (1961); цит. по Chem. Abstr., **58**, 924 (1963).
777. См. [778a].
778. Marniac I. C. Z. anal. Chem., **1862**, 405.
- 778a. Маринковић М. Д., Рајућ С. Р., Јабарић О. М. Гласник хем. друштва, **25—26**, 209 (1960—1961).

779. Marino V. *Chimica*, **29**, 1 (1953).
780. Markwell W. A. N. *Analyst*, **64**, 271 (1939).
781. См. [776a].
782. Marschalk C., *Bull. Soc. chim. France*, [5], **5**, 156 (1938).
783. Martelly I., Süe P. *Bull. Soc. chim. France*, **108**, 410 (1946).
784. Martin D. *Chem. Rev.*, **42**, 581 (1948).
785. Martin D., Dial R. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 852 (1950).
786. Martin D., Faust J. *J. Phys. Chem.*, **53**, 1255 (1949).
787. Martin J. R., Hayes J. R. *Anal. Chem.*, **24**, 182 (1952).
788. Masaichiro M., Juichi K. *J. pharm. Soc. Japan*, **71**, 1194 (1951).
цит. по Chem. Abstr., 1952, 2440.
789. Matelli G. *Aluminio*, **26**, 255 (1957).
790. Maurel P., Rupp C. *Compt. rend.*, **253**, 1830 (1961).
791. Mellon M. G., Morris V. N. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 123 (1924).
792. Mellon M. G., Morris V. N. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **33**, 85 (1923).
793. Mellon M. G., Swim F. R. *Z. anal. Chem.*, **76**, 55 (1929).
794. Menzel H., Schulz H. *Z. anorg. Chem.*, **245**, 157 (1940).
795. Merz G. *J. prakt. Chem.*, **99**, 179 (1866).
796. Merz G., Weith W. *Ber. deutsch. chem. Gesellsch.*, **6**, 1518 (1873).
797. Messner A. E. *Anal. Chem.*, **30**, 547 (1958).
798. Metz C. F. *Anal. Chem.*, **29**, 1748 (1957).
799. Meyer F., Zappner R. *Ber. deutsch. chem. Gesellsch.*, **54**, 550 (1921).
800. Michel F. *Mikrochem. ver. Mikrochim. acta*, **28**, 19 (1940).
801. Michel F. *Mikrochem. ver. Mikrochim. acta*, **29**, 63 (1941).
802. Miller F. J., Thomason P. F. *Talanta*, **2**, 109 (1959).
803. Millet J. 20^e Congr. G. A. M. S., 1957. Paris; цит. по РЖХим., 1960, 56732.
804. Milner G. W. *Analyst*, **81**, 626 (1956).
805. Minasian H. *Rev. chim.*, **9**, 316 (1958).
806. Miyamoto M. *Japan Analyst*, **11**, 635 (1962).
- 806a. Moissan A., Stock A. *Compt. rend.*, **131**, 139 (1950).
807. Moissan H. *Ann. chim.*, **6**, 428 (1895).
808. Moissan H. *Bull. Soc. chim. France*, [3] **11**, 955 (1894).
809. Moissan H. *Compt. rend.*, **113**, 624 (1891).
810. Moissan H. *Compt. rend.*, **113**, 726 (1891).
811. Moissan H. *Compt. rend.*, **116**, 1087 (1893).
812. См. [806a].
813. Monnier D., Kapetanidis I., Wenger P. E. *Helv. chim. acta*, **44**, 1856 (1961).
814. Monte-Bovi A. J., Sciarra J. J., Martorana C. *Drug Standards*, **27**, 15 (1959).
815. Mori M., Ito H., Tanaka Y. *Repts Govt. Industr. Res. Inst. Nagoya*, **10**, 83 (1961).
816. Moriya Y. *Japan Analyst*, **8**, 667 (1959).
817. Morrison G. H., Rupp R. L. *Anal. Chem.*, **29**, 892 (1957).
818. Moser L., Eidmann W. *Ber. deutsch. chem. Gesellsch.*, **35**, 536 (1902).
819. Moss M. L., Elliott J. H., Hall R. T. *Anal. Chem.*, **20**, 784 (1948).
820. Mukherje A. K., Dey A. K. *Z. anal. Chem.*, **155**, 417 (1957).
821. Müller F. W. *Landwirtsch. Forsch.*, **10**, 32 (1957).
822. Müller E. *Elektrömetrische Massanalyse. Dresden — Leipzig*, 1926.
823. Müller P., Abbe P. *Z. phys. Chem.*, **57**, 530 (1907).
824. Muraka R. F., Jacobs E. S. *Chemist-Analyst*, **44**, 14 (1955).
825. Muraki H. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **78**, 845 (1957).
826. Muraki H. *Bull. Osaka Industr. Res. Inst.*, **8**, 427 (1957).
827. Muraki I., Hiiro K. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **78**, 845 (1957); цит. по РЖХим., 1958, 57194.
828. Muraki I., Hiiro K. *Bull. Osaka Industr. Res. Inst.*, **8**, 247 (1957).
829. Muraki I., Hiiro K. *Bull. Osaka Industr. Res. Inst.*, **8**, 253 (1957).

830. Muraki I., Hiiro K., Fukuda H., Miyade E. Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **12**, 190 (1961).
831. Muraki I., Hiiro K., Fukuda H., Miyade E. Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **9**, 40 (1958).
832. Muraki I., Hiiro K., Fukuda H., Miyade E. Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **11**, 44 (1960).
833. Muraki I., Hiiro K., Fukuda H., Miyade E. Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **12**, 192 (1961).
834. Muraki I., Hiiro K., Fukuda H., Miyade E. Japan Analyst, **9**, 71 (1960).
835. Muraki I., Hiiro K., Fukuda H., Miyade E. Osaka kogio hidziuzu sikensio kiho, **11**, 44 (1960).
836. Murata A., Yamauchi F. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **79**, 1454 (1958).
837. Murata A., Yamauchi F. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **79**, 231 (1958).
838. Mustacescu E. Metalurgia si constr. mas., **12**, 244 (1960).
839. Muto S. Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 881 (1957); цит. по РЖХим., **1958**, 53438.
840. Muto S. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **75**, 949 (1954).
841. Muto S. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **76**, 294 (1955).
842. Mylius F., Meusser A. J. Am. Chem. Soc., **1904**, 397.
843. Nadeau H. G., Oaks D. M. Anal. Chem., **32**, 1480 (1960).
844. Naftel J. A. Ind. Eng. Chem., **11**, 407 (1939).
845. Nakagawa Y., Tanaka T., Honda Sh. Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **8**, 118 (1957); цит. по РЖХим., **1958**, 39374.
- 845a. Nakahashi M., Uguno Y., Nakazima T. Japan Analyst, **10**, 763 (1961).
846. Nakano S. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **75**, 673 (1954).
847. Nakano S., Shimada T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **75**, 673 (1954).
848. Nakazima T., Takahashi M., Fukushima H. Daikai Genshiryoku symposiumhōbunshu, **3**, 280 (1958); цит. по Chem. Abstr., **54**, 17152 (1960).
849. Nakazima T., Takahashi M., Morishita M. Nippon Genshiryoku Gakkaishi **3**, 104 (1961); цит. по Chem. Abstr., **56**, 12, 13536c (1962).
850. См. [845a].
851. Naray-Szabo S. Z. Kristallograp., **94**, 367 (1936).
852. Nartin G. Bull. Soc. chim. biol., **36**, 719 (1954).
853. Nasini R., Ageno I. Gazz. chim. ital., **41**, 131 (1911).
854. Neace J. Chemist — Analyst, **49**, 71 (1960).
855. Neelakantam K., Row R. L. Proc. Indian Acad. Sci., **15A**, 81 (1942).
856. Neelakantam K., Row R. L. Proc. Indian Acad. Sci., **16A**, 349 (1942).
857. Neelakantam K., Row R. L. Proc. Indian Acad. Sci., **18A**, 364 (1943).
858. Neelakantam K., Row R. L. Proc. Indian Acad. Sci., **19A**, 401 (1944).
859. Neelakantam K., Row R. L., Proc. Indian Acad. Sci., **23A**, 16 (1946).
- 859a. Negy Z. Magyar Kem. folyoirat, **61**, 351 (1955); цит. по РЖХим., **1956**, 36175.
860. Neu R. Z. anal. Chem., **176**, 343 (1960).
861. См. [859a].
862. Newstead E. G., Gulbierz J. E. Anal. Chem., **29**, 1673 (1957).
863. Newton D. C., Sanders J., Tyrrell A. C. Analyst, **85**, 870 (1960).
864. Nicolardot P., Boudet J. Bull. Soc. chim. France, **21**, 97 (1917).
865. Noraki T., Shimada J. Rev. Elec. Commun. Lab., **9**, 403 (1961); цит. по Chem. Abstr., **56**, № 7, 6645f (1962).
866. Norwitz G. Anal. Chem., **25**, 1446 (1953).
867. Norwitz G., Codell M. Anal. chim. acta, **11**, 233 (1954).
868. Nowicka-Jankowska T., Szyszko H. Chem. analit., **1**, 285 (1956).
869. Nowicka-Jankowska T., Szyszko H. Chem. analit., **3**, 969 (1958).

870. Nukozima T., Fukushima H. *Japan Analyst.*, **9**, 81 (1960).
871. Nunes de Costa M. J., Guedes de Carvalho R. A. J. *Chromatogr.*, **1**, 47 (1958).
872. Oblicka M. *Szklo i ceramika*, **10**, 253 (1959).
873. Okač A. *Qualitative analytische Chemie*. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1960, S. 419.
874. Onishi H., Ishiwatari N., Nagai H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 830 (1960).
875. Onishi H., Ishiwatari N., Nagai H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1686 (1960).
876. Onishi H., Nagai H., Touta Y. *Japan Analyst*, **11**, 328 (1962).
877. Otting W. *Angew. Chem.*, **64**, 670 (1952).
878. Otting W. *Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkd.*, **55**, 235 (1951).
879. Owen E. C. *Analyst*, **71**, 210 (1946).
880. Palm B. J. *Arch. Ind. Health*, **15**, 152 (1957).
881. Palmer G. H. J. *Nucl. Energy*, **7**, 1 (1958).
882. Parker C. A. *Analyst*, **84**, 452 (1959).
883. Parker C. A., Barnes W. J. *Analyst*, **82**, 606 (1957).
884. Parker C. A., Barnes W. J. *Analyst*, **85**, 828 (1960).
885. Parker C. A., Terry E. A. U. S. At. En. Res. Establ., NAM72 (1961).
886. Pascal P. *Traite de Chimie minerales*, t. 4. Paris, Masson et Cie, 1933.
887. Pasztor L. C., Bode J. D. *Anal. chim. acta*, **24**, 467 (1961).
888. Pasztor L. C., Bode J. D. *Anal. Chem.*, **32**, 1530 (1960).
889. Pasztor L. C., Bode J. D., Fernando Q. *Anal. Chem.*, **32**, 277 (1960).
890. Patrovsky V. *Chem. listy*, **51**, 968 (1957).
891. Patrovsky V. *Chem. listy*, **56**, 270 (1962).
892. Patrovsky V. *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, **23**, 549 (1958).
893. Patrovsky V. *Geol. průzkum.*, **4**, 247 (1962).
894. Pawlenko S. Z. *anal. Chem.*, **189**, 265 (1962).
895. Pena M. V., Comuans A. *An. Real. Soc. espanola fis. y guim.*, **B51**, 169 (1955); цит. по РЖХим., **1956**, 29344.
896. Penfield S. L., Sperry E. S. *Am. J. Sci.*, [3] **34**, 222 (1887).
897. Perie M., Chemla M. *Compt. rend.*, **254**, 1429 (1962).
898. Perry J., La-Placa S., Post B. *Acta crist.*, **11**, 310 (1958).
899. Peterson J. E., Grimes W. F. *Anal. Chem.*, **30**, 1900 (1958).
900. Pflaum D., Wenzke H. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 392 (1932).
901. Phadeeff C. Z. *anal. Chem.*, **36**, 568 (1897).
902. Philipson T. *Lantbruks-Högskol. Ann.*, **12**, 251 (1944).
903. Pictet A., Karl G. *Bull. Chim. Soc. France*, **3**, 1114 (1908).
904. Pictet A., Karl G. In *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. 8-ste Aufl., Syst. № 13, Bor. Berlin, S. 68.
905. Pierson R. H. *Anal. Chem.*, **34**, 1642 (1962).
906. Pieszczek P. *Farm. Ztg.*, **48**, 850 (1913).
907. Pimental G. C., Pitzer K. S. *J. Chem. Phys.*, **17**, 882 (1949).
908. Pipper E., Hagedorn H. *Arch. Eisenhüttenwesen*, **28**, 373 (1957).
909. Pittwell L. R. *Analyst*, **87**, 684 (1962).
910. Pitulescu M. *Rev. chim.*, **9**, 318 (1958).
911. Pohl F. A. Z. *anal. Chem.*, **157**, 6 (1957).
912. Pohl F. A., Kokes K., Bonsels W. Z. *anal. Chem.*, **174**, 6 (1960).
913. Pollard F. H., MacOmie J. F. W. *Endeavour*, **10**, 40 (1951).
914. Pollock E. N., Zopatti L. P. *Talanta*, **10**, 118 (1963).
915. Poluektoff N. S. *Mikrochemie*, **18**, 48 (1935).
916. Possidoni de Albinati J. F., Rodziquez Pazques R. H. *An. Assoc. quim. argent.*, **43**, 215 (1955).
917. Powell W. A., Hardcastle E. U. S. At. En. Comm., CCC-1024-TR-230 (1957); цит. по Chem. Abstr., **54**, 22156i (1960).
918. Prescher T. *Arch. Pharm.*, **242**, 195 (1904).
919. Přibil R., Wünsch L. *Chem. listy*, **45**, 337 (1951).

920. Prideaux E. B. Z. anorg. allg. Chem., **83**, 362 (1913).
921. Prosen A., Johnson H., Pergiel R. Nat. Bur. Stand., USA, Report № 1952, 1952.
922. Pszonicki L. Chem. analit., **7**, 947 (1962).
923. Pungor E., Konkoly Th. Magyar Kem. folyoirat., **62**, 228 (1956).
924. Putnam R. F., Myers H. W. Anal. Chem., **34**, 486 (1962).
925. Quentin K. E. Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch., **95**, 305 (1952).
926. Rab F. Chem. listy, **55**, 765 (1961).
927. Rab F. Chem. listy, **55**, 919 (1961).
928. Rab F. Collect. Czechosl. Chem. Comm., **24**, 3654 (1959).
929. Rab F. Sbor. Vysoke Školy zemed. a Lesn. Brně, **1959**, A, 77.
930. Rab F. Sbor. Vysoke Školy zemed. a lesn. Brně, **1960**, A, 223.
931. Rab F. Sbor. Vysoke Školy zemed. a lesn. Brně, **1960**, 27.
932. Radley J. A. Analyst, **69**, 47 (1944).
933. Raju N. A., Neelakantam K. Current Sci., **27**, 482 (1958).
934. Raju N. A., Rao G. G. Nature, **174**, 400 (1954).
935. Rammelsberg C. F. Pogg. Ann., **80**, 449 (1850).
936. Rao G. G., Appalaraju N. Z. anal. Chem., **167**, 325 (1959).
937. Ray R. Chem. Ind., 322 (1946).
938. Reichard C. Pharm. Ztg., **51**, 298 (1906).
939. Reichard C. Pharm. Ztg., **51**, 817 (1906).
940. Reilley C. N., Hildebrand G. P. Anal. Chem., **31**, 1763 (1959).
941. Rencker E. Ann. chim., **4**, 523 (1935).
942. Renner T. Angew. Chem., **69**, 478 (1957).
943. Repas P., Sajo I. Kohasz. lapok, **93**, 426 (1960); цит. по РЖХим., **1961**, 7D118.
944. Reynolds C. A. Anal. Chem., **31**, 1102 (1959).
945. Reynolds G. F., Terry E. A. Ann. chim., **50**, 177 (1960); цит. по РЖХим., **1960**, 92056.
946. Reynolds G. F., Terry E. A. J. Polarograph. Soc., **7**, 9 (1961).
947. Reynolds R. C., Wilson J. Anal. Chem., **33**, 247 (1961).
948. Riehm H. Agrochimica, **1**, 91 (1957).
949. Rimbach E., Ley P. Z. phys. chim., **100**, 393 (1922).
950. Ripley-Duggan B. A. Analyst, **78**, 183 (1953).
951. Rittner R. C., Culmo R. Anal. Chem., **34**, 673 (1962).
952. Robin L. Compt. rend., **138**, 1046 (1904).
953. Robinson K. L. Analyst, **64**, 324 (1939).
954. Robinson K. L. Analyst, **64**, 758 (1939).
955. Robson H., Kuwana T. Anal. Chem., **32**, 567 (1960).
956. Rodriguez Perez A. An. edafol. J. fisiol. veget., **13**, 12 (1954); цит. по РЖХим., **1955**, 49186.
957. Rollwagen W., Glastechn. Ber. deutsch. chem. Geselsch., **16**, 10 (1938).
958. Rose H. Pogg. Ann., **80**, 262 (1850).
959. Rose H. Pogg. Ann., **80**, 268 (1850).
960. Rosenberg K. Israel At. En. Comm., Repts., № 672 (1961).
961. Rosenberg K. Israel At. En. Comm., Repts., № 685 (1961).
962. Rosenbladt T. Z. anal. Chem., **26**, 18 (1887).
963. Rosenbladt T. Z. anal. Chem., **26**, 21 (1887).
964. Rosenheim A., Leyeser F. Z. anorg. allg. Chem., **119**, 1 (1921).
965. Rosenkratz H. J. biol. chem., **224**, 165 (1957).
966. Rosenthaler L. Mikrochemie, **23**, 194 (1937).
967. Rosenthaler L. Pharm. Acta Helvet., **14**, 88 (1932).
968. Rosotti R. Chim. analit., **44**, 208 (1962).
969. Ross W. J., Meyer A. S., White J. C. Anal. Chem., **29**, 810 (1957).
970. Ross W. J., White J. C. Talanta, **3**, 311 (1960).
971. Rossini F. D. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, U. S. Government Printing Office, 1952.
972. Roth H., Beck W. Z. anal. Chem., **141**, 404 (1954).

973. Roth H., Beck W. Z. anal. Chem., **141**, 414 (1954).
974. Roy K. General Electric Co, Hanford Atomic Products Operations, HW-66219; цит. no Nucl. Sci. Abstr., **15**, 10, 12836 (1961).
975. Rudolph G. A., Flickinger L. C. Steel, **112**, 114 (1943).
976. Ruehle A. E., Shock D. A. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 453 (1945)
977. Ruff O. Z. anorg. Chem., **206**, 89 (1932).
978. Ruggieri R. Anal. chim. acta, **25**, 145 (1961).
979. Runge E. F., Brooks L. S., Bryan F. R. Anal. Chem., **27**, 1543 (1955).
980. Runge E. F., Bryan F. R. Appl. Spectroscopy, **15**, 13 (1961).
981. Russell J. J. Nat. Research Counsn of Canada. Univ. of Toronto, 1944, MC-47.
982. Russell J. J. The Colorimetric Determination of Traces of Boron. University of Toronto, 1944.
983. Rynasiewicz J., Consalvo V. F. Knolls At. Power Lab., Schenectady, N. Y., Contract W-31-109-eng-52, 1958; цит. no Nucl. Sci. Abstr., **15**, 12846 (1961).
984. Rynasiewicz J., Sleeper M. P., Ryan J. W. Anal. Chem., **26**, 935 (1954).
985. Sabatier P. Compt. rend., **112**, 1000 (1891).
986. Samuleanu C., Ghimicescu G. Bull. Soc. chim. Romania, **15**, 79 (1933).
987. Sant B. R., Mukherji A. K. Talanta, **2**, 154 (1959).
988. Sargent G. W. J. Am. Chem. Soc., **21**, 858 (1899).
989. Saußen J. R., Sthapitanada P., Margrawe J. Z. J. Phys. Chem., **59**, 132 (1955).
990. Sawaya T., Qnuma H. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **72**, 60 (1951).
991. Schaak M. F. Chem. Centralbl., **75**, 615 (1904).
992. Schaak M. F. J. Soc. Chem. Ind., **23**, 699 (1904).
993. Schaack H., Wagner W. Z. anal. Chem., **146**, 326 (1955).
994. Schäfer H. Z. anal. Chem., **110**, 11 (1957).
995. Schäfer H. Z. anal. Chem., **121**, 161 (1941).
996. Schäfer H. Z. anorg. allg. Chem., **246**, 146 (1941).
997. Schäfer H., Sieverts A. Z. anal. Chem., **121**, 161 (1941).
998. Schäfer H., Sieverts A. Z. anorg. allg. Chem., **246**, 149 (1941).
999. Scharrer K. Z. anal. Chem., **128**, 435 (1948).
1000. Scharrer K., Kuhn H., Zuttmer J. Land. Forsch., **8**, 26 (1955).
1001. Scharrnbeck C. Chem. Techn., **9**, 416 (1957).
1002. Scheer M. J. Phys. Chem., **62**, 490 (1958).
1003. Scher A. Hidrol. közlöny, **37**, 168 (1957).
1004. Schlesinger H., Burg A. J. Am. Chem. Soc., **53**, 4321 (1931).
1005. Schliessmann O. Techn. Mitt. Krupp, **4**, 267 (1941).
1006. Schlumberger H. E. Bull. Soc. chim. France, (2) **5**, 194 (1866).
1007. Schmeisser M. Angew. Chem., **67**, 493 (1955).
1008. Schmidt R. E. J. prakt. Chem., [2] **43**, 239 (1891).
1009. Schmitt A. R. Umschau Wiss. Techn., **40**, 697 (1936).
1010. Schneert A., Halmos T., Székely T. Z. anal. Chem., **182**, 178 (1961).
1011. Schneider H. Z. anal. Chem., **135**, 191 (1952).
1012. Schreiter W. Seltene Metalle, B. 1. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1960.
1013. Schuele W. J., Hazel J. F., McNabb W. M. Anal. Chem., **28**, 505 (1956).
1014. Schulek E., Szakacs O. Z. anal. Chem., **137**, 5 (1952).
1015. Schulek E., Szakacs O., Szakacs M. Z. anal. Chem., **151**, 1 (1956).
1016. Schulerberger M. E. Bull. Soc. chim. France, **5**, 194 (1866).
1017. Schultze-Grobleben K. Land. Forsch., **6**, 106 (1954).
1018. Schumb W., Gombel E., Banus M. J. Am. Chem. Soc., **71**, 3225 (1949).

1019. Schütz E. Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern), **44**, 213 (1953).
1020. Schwartz R. Chem. Ztg, **1899**, 497.
1021. Sciarra J. J., Zapotocky J. J. Am. Pharm. Assoc. Scient. Ed., **44**, 370 (1955).
1022. Scott W. W. Standard Methods of Chemical Analysis. New York, 1939.
1023. Scribner B., Mullin H. J. Res. Nat. Bur. Standards, **37**, 379 (1946).
1024. Segatto P. R. J. Am. Ceram. Soc., **43**, 278 (1960).
1025. Serfass E. J., Freeman R. B., Pritchard E. Plating, **40**, 59 (1953).
1026. Shaheen D. G., Bramen R. S. Anal. Chem., **33**, 893 (1961).
1027. Shalgosky H. I. Analyst, **82**, 648 (1957).
1028. Shank R. C. Annual Report Of. Lepp. Analyt. Sec. for 1960; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 20661 (1961).
1029. Sheline R. K. Phys. Rev. [2] **87**, 557 (1952).
1030. Shigeichi A. J. Electrochem., Soc. Japan, **24**, 13 (1956).
1031. Shigeo H. Japan Analyst., **8**, 597 (1959); цит. по РЖХИМ., **1960**, 69195.
1032. Shiokawa T. Nippon Kinzoku Gakkai-shi; **B15**, 189 (1951).
1033. Shiokawa T., Sato A. Nippon Kinzoku Gakkai-shi, **B15**, 284 (1951).
1034. Short H. G. Arch. Eisenhüttenw., **26**, 209 (1955).
1035. Shugar D. Bull. Centre phys. nucleaire, Univ. libre Bruxelles, № 34, 5 (1952).
1036. Shulek E., Vastagh G. Z. anal. Chem., **84**, 167 (1931).
1037. Snyder H., Kuch J., Johnson J. J. Am. Chem. Soc., **60**, 105 (1938).
1038. Shyne J. C., Morgan E. R. Anal. Chem., **27**, 1542 (1955).
1039. Sidgwick N. The Chemical Elements and their Compounds, v. 1. Oxford, 1950.
1040. Silverman L., Bradshaw W. Anal. chim. acta, **12**, 177 (1955).
1041. Silverman L., Bradshaw W. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **48**, 1212 (1956).
1042. Silverman L., Trego K. Anal. Chem., **25**, 1264 (1953).
1043. Silverman L., Trego K. Anal. Chem., **25**, 1265 (1953).
1044. Silverman L., Trego K. Anal. chim. acta, **15**, 439 (1956).
1045. Simič V. Hem. industr., **15**, 129 (1961).
1046. Simič V. Tehnika, **16**, 9 (1961); цит. по РЖХИМ., **1962**, 4Д119.
1047. Simmler L. Pogg. Annalen der Physik. und Chemie, **115**, 252 (1962).
1048. Simozaki Z., Homma N., Oda S. Electr. Comm. Lab. Techn. J., **11**, 765 (1962).
1049. Singh R. Proc. Ind. Acad. Sci., **A29**, 424 (1949).
1050. Skaar O. B. Anal. chim. acta, **28**, 200 (1963).
1051. Skaar O. B., Langmyhr F. J. Acta chem. scand., **14**, 550 (1960).
1052. Skalska S., Held S. Chem. analit., **1**, 294 (1956).
1053. Skalska S., Held S. Chem. analit., **2**, 327 (1957).
1054. Smith G. S. Analyst, **60**, 735 (1935).
1055. Smith E. F. J. Am. Chem. Soc., **4**, 279 (1882).
1056. Smith E. F. Z. anal. Chem., **22**, 254 (1883).
1057. Smith E. F. Z. anal. Chem., **23**, 138 (1884).
1058. Smith S., Digiorgio P. J. Am. Chem. Soc., **73**, 3138 (1951).
1059. Smith A. L., Fassel V. A. Anal. Chem., **21**, 1095 (1949).
1060. Smith W. C., Goudie A. J., Silvertson S. N. Anal. Chem., **27**, 295 (1955).
1061. Smith F. M., Schrank W. G., King H. H. Anal. Chem., **20**, 941 (1948).
1062. Snyder H., Kuck J., Johnson J. J. Am. Chem. Soc., **60**, 105 (1938).
1063. Sommer L. Chem. listy, **51**, 2032 (1957).
1064. Sommer L. Collect. Czechosl. Chem. Comm., **24**, 99 (1959).
1065. Sommer L., Hniličková M. Chem. listy, **50**, 1573 (1956).
1066. Sommer L., Hniličková M. Chem. listy, **50**, 1580 (1956).
1067. Sommer L., Hniličková M. Collect. Czechosl. Chem. Comm., **22**, 1432 (1957).

1068. Souchay P., Lourijsen M. Bull. Soc. chim. France, **1956**, 893.
1069. Soulen J., Sthapitanenda P., Margrave J. J. Am. Chem. Soc., **59**, 132 (1955).
1070. Southard J. J. Am. Chem. Soc., **63**, 3147 (1941).
1071. Spevack J. Пат. США 2685501, 3.8.1954; цит. по Chem. Abstr., **1954**, 11283.
1072. Spicer W. M. Anal. Chem., **23**, 663 (1951).
1073. Spicer G. S., U. S. At. En. Res. Establ., NAM 48, 7 (1959).
1074. Spicer G. S., U. K. At. En. Auth., Res. Group., Chemistry Div., AERE-AM-48, 1959.
1075. Spicer G. S., Strickland J. D. H. Anal. chim. acta, **18**, 231 (1958).
1076. Spicer G. S., Strickland J. D. H. Anal. chim. acta, **18**, 523 (1958).
1077. Spicer G. S., Strickland J. D. H. J. Chem. Soc., **1952**, 4644.
1078. Spicer G. S., Strickland J. D. H. J. Chem. Soc., **1952**, 4650.
1079. Spiegel L., Spiegel T. Ber. pharm. Ges., **14**, 350 (1904).
1080. Spindler O. V. Chem. Zentralbl., **1905**, 167.
1081. Spindler O. V. Chem. Ztg., **29**, 566 (1905).
1082. Spindler O. V. Z. anal. Chem., **45**, 709 (1906).
1083. Spitzer E. J., Smith D. D. Appl. Spectroscopy, **6**, 9 (1952).
1084. Stackelberg M., Quatram F., Dressel J. Z. Elektrochem., **43**, 14 (1937).
1085. Stahl W. Z. anal. Chem., **83**, 269 (1931).
1086. Stahl W. Z. anal. Chem., **101**, 342 (1935).
1087. Stamm J. Chem. Zbl., **1925**, 1, 871.
1088. Stefl M. Chem. listy, **52**, 342 (1958).
1089. Steinberg K. Appl. Spectroscopy, **7**, 176 (1953).
1090. Stetton D. Anal. Chem., **23**, 1177 (1951).
1091. Stock A. The Hydrides of Boron and Silicon, New York, 1933.
1092. Stock A., Martin H., Sütterlin W. Ber. deutsch. chem. Gesellsch., **67**, 399 (1934).
1093. Stock A., Poland E. Ber. deutsch. chem. Gesellsch., 2212 (1926).
1094. Stolba K. Z. anal. Chem., **9**, 95 (1887).
1095. Strahm R. D., Nawthorne M. F. Anal. Chem., **32**, 530 (1960).
1096. Strecker W., Kannapel E. Z. anal. Chem., **61**, 378 (1922).
1097. Sullivan E. C., Taylor W. C. J. Ind. Eng. Chem., **6**, 897 (1914).
1098. Sumulanu C., Botezatu M. Mikrochemie, **21**, 75 (1936).
1099. Suzuki T. J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., **82**, 696 (1961).
1100. Suzuki M., Takeuchi T. Bunseki kagaku, **9**, 592 (1960); цит. по Chem. Abstr., **56**, 10894c (1962).
1101. Svarcs E., Ievins A., Latvijas P. S. R. Zinatnu Akad. Vestis, **4**, 67 (1961).
1102. Swann W. B., MacNabb W., Hazel J. Anal. chim. acta, **22**, 76 (1960).
1103. Szakacs O., Schulek E., Szakacs-Pinter M. Ann. Univ. scient. Budapest. Sec. chim., **2**, 625 (1960).
1104. Szebelledy L., Gael J. Z. anal. Chem., **98**, 255 (1934).
1105. Szebelledy L., Tanay S. Z. anal. Chem., **107**, 26 (1936).
1106. Tackson H., Bailey R. E. Analyst, **79**, 789 (1954).
1107. Takeuchi T., Toshimori T. Japan Analyst, **9**, 782 (1960).
1108. Takeuchi T., Suzuki M. Japan Analyst, **9**, 639 (1960).
1109. Takeuchi T., Yoshimori T. Japan Analyst, **9**, 780 (1960).
1110. Takeuchi T., Suzuki M., Miwa Y. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **64**, 1367 (1961).
1111. Tamura Z., Miyaraki M. Japan Analyst, **5**, 566 (1956).
1112. Tananajev N. A., Schapovalenko A. M. Z. anal. Chem., **100**, 343 (1935).
1113. Tauböck R. Naturwiss., **30**, 439 (1942).
1114. Taylor D. S. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **32**, 422 (1949).
1115. Taylor D. S. J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, **33**, 132 (1950).

1116. Thadeeff C. Z. anal. Chem., **36**, 568 (1897).
1117. The Analysis of Titanium and its Alloys. London, Imperial Chemical Industries Limited, 1959.
1118. Thoburn J. M. Dissert. Abstrs., **15**, 1732 (1955); цит. по РЖХим., **1956**, 65362.
1119. Thomson R. T. J. Soc. Chem. Ind., **6**, 195 (1887).
1120. Thomson R. T. J. Soc. Chem. Ind., **12**, 432 (1893).
1121. Thygesen J. Z. anorg. Chem., **237**, 101 (1938).
1122. Tiede E. Ber. deutsch. chem. Gesellsch., **53**, 2214 (1924).
1123. Tomaschek K. R. Ann. Phys., **67**, 612 (1922).
1124. Tomiček O. Chemieke indikatory, Jodnota Československych matematiků a fysiků, Praha, 1946.
1125. Török T. Acta chim. Acad. scient. hung., **19**, 357 (1959); цит. по РЖХим., **1960**, 26311.
1126. Toshio A., Denkiseiko E. Furnace Steel, **32**, 268 (1961); цит. по РЖХим., **1962**, 18D109.
1127. Townsend E. G., Webb H. W. Analyst, **85**, 850 (1960).
1128. Travrsa A., Malaprade L. Bull. Soc. chim. France, **47**, 788 (1930).
1129. Trefonas L., Lipscomb W. J. Chem. Phys., **28**, 54 (1958).
1130. Trentelman J., Welthuijsen A. Chem. Weekbl., **53**, 117 (1957).
1131. Trinder N. Analyst, **73**, 494 (1948).
1132. Tschiewski P. Arch. Phys. Nat., [3] **12**, 120 (1884).
1133. Tschischewski P. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 607 (1926).
1134. Tsukino K. Fuji Electr. J., **33**, 549 (1960).
1135. Udy M. The Reactor Handbook, v. 3, Sect. I, USA AEC, D-3647, March, 1955, p. 505.
1136. U. K. At. En. Auth. Industr. Group, Rept. AM/S-124 (1958).
1137. U. K. At. En. Auth. Industr. Group, Rept. 190-AM/W-176 (1958).
1138. U. K. At. En. Auth. Product. a. Eng. Group, Rept. № 229 (S) (1961).
1139. U. K. At. En. Auth. Product. Group, Rept. № 226 (S) (1961).
1140. U. K. At. En. Auth. Product. Group, Rept. № 296 (W) (1962).
1141. U. K. At. En. Auth. Product. Group, Rept. № 220 (1961); цит. по Nucl. Sci. Abstr., **16**, 2964 (1962).
1142. U. K. At. En. Auth. Product. Group, Rept. № 228 (S) (1961); цит. по Anal. Abstr., **9**, 119 (1962).
1143. Uno R., Irie T., Yoshida S. J. Sci. Res. Inst., **47**, 216 (1953).
1144. Valentini G., Conti M. L., Lo Moro A. Ann. chimica, **49**, 1039 (1959).
1145. Van Griffen J. H. Pharm. Weekbl., **29**, 301 (1904).
1146. Van Liempt J. A. M. Rec. trav. chim., **39**, 358 (1920).
1147. Varka J. Sklař a Keramik, **7**, 12 (1957).
1148. Veceřa Z., Bieber B. Hutnicke listy, **13**, 808 (1958).
1149. Veladi G. Gazz. chim. ital., **36**, 230 (1906).
1150. Velardi G. Gazz. chim. ital., **36**, 232 (1906).
1151. Veleker Th. J., Mechalchich E. J. Anal. Chem., **33**, 767 (1961).
1152. Verma M. R., Agrawl K. C. Metal Finishing, **54**, 62 (1956).
1153. Victoria de la Peña. An. Real. Soc. exp. fis. y quim., **B55**, 191 (1959).
1154. Voinovitch I. A., Vilnat J. Publ. groupeм. avancement. methodes Spectrogr., **8**, 11 (1961); цит. по РЖХим., **1962**, 7D139.
1155. Von Polheim P. Z. anal. Chem., **138**, 8 (1952).
1156. Wacykiewicz K. Hutnik, **22**, 103 (1955).
1157. Wade E. M., Wade M. L. J. Am. Chem. Soc., **22**, 618 (1900).
1158. См. [1161a].
1159. Wakamatsu S. Japan Analyst, **7**, 309 (1958).
1160. Wakamatsu S. Japan Analyst, **7**, 372 (1958).
1161. Wakamatsu S. Japan Analyst, **9**, 22 (1960).
- 1161a. Wallace M. H., Geraldine H. O. Anal. Chem., **22**, 697 (1950).
1162. Wamser C. A. J. Am. Chem. Soc., **70**, 1209 (1948).

1163. Wartenberg H. Z. anorg. Chem., **252**, 161 (1943).
1164. Wartik T., Moore R., Schlesinger H. J. Am. Chem. Soc., **71**, 3265 (1949).
1165. Waterbury G. R., Metz Ch. F. U. S. At. En. Comm., Decl. Sept. 29, 1959; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **14**, 25, 170 (1960).
1166. Waterbury G. R., Metz Ch. F. U. S. At. En. Comm., Report L. A-1844 (1959).
1167. Watson J. A. Mineralog. Magazine, **24**, 21 (1935).
1168. Watzek O. Silikattechnik, **10**, 131 (1959).
1169. Weber H. C., Jakobson R. D. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 273 (1938).
1170. Wehrmann O. Land. Forsch., **4**, 120 (1953); цит. по РЖХИМ., **1954**, 48544.
1171. Weinberg S., Proctor K., Milner O. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 419 (1945).
1172. Weintraub E. Trans. Electrochem. Soc., **16**, 165 (1909).
1173. Welcher F. J. Organic Analytical Reagents, v. IV. New York, Van Nostrand, 1948.
- 1173a. Wenstead E. G., Gulbierz J. E. Anal. Chem., **29**, 1673 (1957).
1174. Werner H. Z. anal. Chem., **168**, 266 (1959).
1175. West P., Smith L. J. Chem. Educ., **17**, 139 (1940).
1176. Wespzremy B., Török T. Acta chim. Acad. Scient. hung., **19**, 357 (1959).
1177. См. [1173a].
1178. Wherry E. T. J. Am. Chem. Soc., **30**, 1089 (1908).
1179. Wherry E. T., Chapin W. H. J. Am. Chem. Soc., **30**, 1684 (1908).
1180. Wherry E. T., Chapin W. H. J. Am. Chem. Soc., **30**, 1687 (1908).
1181. White E. J. Chem. Educ., **27**, 369 (1951).
1182. White E. J. Chem. Educ., **28**, 502 (1952).
1183. White C. E., Hoffman D. E. Anal. Chem., **29**, 1105 (1957).
1184. White C. E., Neustadt M. H. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 599 (1943).
1185. White C. E., Weissler A., Busker D. Anal. Chem., **19**, 802 (1947).
1186. Wieberg E. Bor. In Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. III. Berlin, Springer-Verlag, 1954.
1187. Wieberg E. In Handbuch der analytischen Chemie, herausgegeben von Fresenius R. und Jander G., B. III, Elemente der dritten Gruppe. Berlin, Springer-Verlag, 1942, S. 77.
1188. Wiberg E. Z. anorg. Chem., **191**, 43 (1930).
1189. Wiberg E., Sütterlin W. Z. anorg. Chem., **202**, 22 (1931).
1190. Wiberg E., Sütterlin W. Z. anorg. Chem., **202**, 37 (1931).
1191. Wickbold R., Nagel F. Angew. Chem., **71**, 405 (1959).
1192. Wiederkehr V. R., Goward G. W. Anal. Chem., **31**, 2102 (1959).
1193. Wiederkehr V. R., Goward G. W. Westinghouse Electric Corp. Bettis Atomic Power Lab. Pittsburg, June, 1960; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 2597 (1961).
1194. Viele H. Z. anal. Chem., **151**, 270 (1956).
1195. Wilcox L. V. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 358 (1930).
1196. Wilcox L. V. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **4**, 38 (1932).
1197. Wilcox L. V. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 341 (1940).
1198. Wilcox L. V. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 358 (1930).
1199. Will H. Arch. Pharm., **25**, 1101 (1887).
1200. William L., Karpen W. L. Anal. Chem., **33**, 738 (1961).
1201. Williams J. P., Campbell E. E., Magliocca T. S. Anal. Chem., **31**, 1560 (1959).
1202. Williams D. E., Vlamis J. Anal. Chem., **33**, 1098 (1961).
1203. Wilson W. J. Anal. chim. acta, **19**, 516 (1958).
1204. Wilson H. N., Pellegrini G. V. M. Analyst, **86**, 517 (1961).

1205. Wilson C. L., Wilson D. W. *Comprehensive Analytical Chemistry*, v. 1c. Classical Analysis. Princeton, Elsevier Publishing Co., 1962.
1206. Winslow E., Liebhafsky H. J. *Am. Chem. Soc.*, **64**, 2725 (1942).
1207. Winsor H. W. *Anal. Chem.*, **20**, 176 (1948).
1208. Witzmann H., Müller-Buschbaum H. K. *Z. anal. Chem.*, **159**, 348 (1958).
1209. Wolszon J. D., Hayes J. R., Hill W. H. *Anal. Chem.*, **29**, 829 (1957).
1210. Wulff P. *Z. phys. Chem.*, **31**, 319 (1936).
1211. Yamabe T., Tanaka Y. *Bull. Soc. salt Sci., Japan*, **12**, 272 (1958); цит. по РЖХим., **1959**, 60461.
1212. Yamadzoe F., Imai D. *J. Sci. Soil a. Manure*, **32**, 513 (1961).
1213. Yasuda S. K., Rogers R. M. *J. Microchem.*, **4**, 155 (1960).
1214. Yasuhiko A. *Japan Analyst*, **9**, 795 (1960); цит. по *Anal. Abstr.*, **9**, 3593 (1962).
1215. Yoshimori T., Takeuchi T. *Japan Analyst*, **9**, 354 (1960).
1216. Yoshiro M. *Japan Analyst*, **8**, 667 (1959); цит. по *Anal. Abstr.*, **7**, 4153 (1960).
1217. Young I. *Anal. Chem.*, **26**, 753 (1954).
1218. Zaletel B. V. *Rec. Trav. Inst. Res. Structure Materie*, **2**, 31 (1953).
1219. Zinte E., Morawietz W., Gastinger E. *Z. anorg. Chem.*, **245**, 8 (1940).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ализарин красный S 57—60, 66
Ацетилхлоридизарин, методы приготовления 64
- Бориды металлов 22, 23, 52, 95, 155, 158, 176
методы разложения 237
- Борная кислота (ортоборная) 16
летучесть с водяным паром 17, 162
осаждение
сахаратом бария 160
тартратом бария 160
растворимость в органических растворителях 17
экстракция 139
эфирь 18
- Борный ангидрид 14, 243
- Бороводороды (бораны, гидриды бора) 21
методы анализа 240—242
определение в воздухе
иодометрически 241
кулонометрически 97, 242
методом
газовой хроматографии 155, 241
инфракрасной спектрофотометрии 242
низкотемпературного фракционирования 241
фотометрически
по поглощению в ультрафиолетовой области спектра 93, 242
с хлоридом тетрафенилтетразоля 93, 241
- Борорганические соединения, методы определения 93
- Борофтороводородные кислоты, содержащие кислород 19
- Вискозное волокно, пропитанное куркумином 33
- Выделение бора из бериллия 135
боридов металлов 159
борсодержащих руд 164
висмута 136
графита 151
жаропрочных сплавов 160
кремния 152
минералов 159
окиси бериллия 145
сталей 151
тория 136
тугоплавких материалов 138
удобрений 151
урана 136
циркония, его сплавов и соединений 136
- Выделение бора методом хроматографии на бумаге 153
электрохроматографии 153
- Галогениды бора 18, 20
методы анализа 216, 242
- Декаборан 21
определение в воздухе 93, 242
- Диборан, определение по собственному светопоглощению 93
- Изотопы бора 7
- Инвертный сахар, методы приготовления 96, 173
- Ионное состояние бора в растворах 58
- Карбиды бора 13, 22
методы
анализа 240
разложения 13, 240
- Кармин, методы получения 65
- Карминовая кислота, методы получения 65
- Кондуктометрическое титрование борной кислоты 101
- Куркумин, методы получения 69

Методы

- определения изотопного состава бора, 130, 237
- разложения
 - алюминия 178
 - бериллия 179
 - висмута 179
 - горных пород 162—165
 - графитов и углей 180
 - кварца 182
 - кремния 182, 217
 - лития 178
 - магния 178, 179
 - металлов и сплавов 178
 - минералов 162
 - руд 162
 - сталей 176
 - стекол 182, 217
 - титана 178, 199
 - тория 180, 200
 - урана 180
 - циркония 178, 211
 - щелочноземельных металлов 178, 211
 - щелочных металлов 178, 211
- Механизм цветных реакций бора с
 - ализарином красным S 58
 - аминоантрахинонами 60
 - ацетилхинолизарином 64
 - 1,1'-диантримидом 60
 - куркумином 71
 - оксиантрахинонами 57
- Нейтронный гамма-метод разведки борного сырья 175
- Нитрид бора 13, 15
- методы анализа 240
- Определение бора в азотной кислоте 130
- актинии 112
- алюминии, его сплавах и соединениях 80, 111, 112, 118, 138, 150, 178, 192
- барии и его соединениях 115, 141, 211
- бериллии и его соединениях 71, 87, 91, 114, 116, 118, 135, 138, 145, 195
- боратах 243
- боридах металлов 237
- борнометиловом эфире 53, 63
- борсодержащих рудах 171, 172
- висмуте и его сплавах 136, 197
- водах 52: 61, 66, 71, 79, 91, 95, 113, 124, 130, 138, 146, 149, 230
- галлии 212
- германии 138
- гипсе 91, 144
- глазурах 223
- горных и осадочных породах 53, 71, 80, 91, 95, 111, 126, 136, 138, 148, 162, 168, 171, 175, 176
- графите и углях 61, 71, 107, 112, 138, 213
- двуокиси
 - кремния 109, 110
 - серы 91
 - углерода 71, 223
- жаропрочных сплавах 81, 213
- животных тканях и биологических материалах 52, 66, 80, 138, 228
- люнебургите 172
- кадмии 212
- кальции и его соединениях 118, 119, 138
- каолине 136
- карбиде бора 240
- кварце 216
- кремнии и его соединениях 66, 71, 91, 108, 110, 124, 130, 138, 146, 216
- магнии и его сплавах 138, 197
- меди 212, 225
- металлотермических смесях 213
- минералах 52, 66, 71, 111, 138, 148, 162, 169, 173
- минеральном сырье 106, 170
- никеле, его сплавах и соединениях 50, 120, 138, 147, 156, 198
- нитриде бора 240
- органических веществах 62, 63, 71, 95, 100, 120, 149, 228
- перекиси водорода 225
- пищевых продуктах 228—230
- плутонии 112, 115, 118, 150
- почвах 52, 61, 66, 71, 80, 111, 138, 225
- производственных растворах 243
- радиоактивных препаратах 112
- растительных материалах 52, 61, 71, 80, 95, 228
- реакторных материалах 66, 71
- рудах 66, 91, 111, 126, 144, 162, 169, 172
- синтетических борных слюдах 174
- солях 66, 71, 111, 138, 224
- сталях и чугунах 52, 61, 66, 80, 90, 95, 97, 106, 112, 124, 130, 138, 145, 155, 158, 182
- стеклах 52, 66, 95, 111, 126, 136, 138, 172, 216
- стеклянной посуде 221
- стронции и его соединениях 115, 138, 211
- суперфосфатах 52, 234
- тантале, его сплавах и соединениях 114, 115

- тетрафториде урана 91, 110, 117, 145, 205
- титане, его сплавах и соединениях 83, 91, 138, 145, 147, 199
- тори, его сплавах и соединениях 116, 118, 136, 138, 220
- тугоплавких сплавах 212
- удобрениях 52, 66, 71, 95, 138, 149, 233
- уране, его сплавах и соединениях 66, 71, 110, 113, 121, 136, 138, 143, 150, 161, 169, 201
- ферроборе 52, 95, 148, 158
- фосфорной кислоте 130
- фриттах 223
- цирконии, его сплавах и соединениях 52, 71, 91, 106, 114—116, 118, 136, 138, 145, 205
- шламах 244
- щелочноземельных металлах 115, 118, 138, 141, 211
- элементарном боре 52, 235
- эмалях 233
- Определение бора в виде бората бария 47
- боросахарата бария 47
- боросахаратов кальция и магния 47
- солей тетрафтороборородородной кислоты с окрашенными органическими основаниями 85—91, 143—146
- тетрафтороборатов
- бриллиантового зеленого 114, 196, 199, 211
- бутилодамина 143
- кристаллического фиолетового 143
- метиленового голубого 145, 230, 232
- метилового фиолетового 143, 199, 230, 232
- нитрона 199
- родамина ЗБ 143
- Определение бора методами автоматическим термометрическим 104
- изотопного разбавления 130
- нейтрон-нейтронного кароттажа 175
- осаждения 160, 191
- поглощения нейтронов 127, 175
- радиоактивными 126—130, 210, 219
- спектральными 105—119, 183, 184—186, 195, 198, 200, 205—207, 213, 216—218, 224, 225, 233
- испарения 116
- «медной искры» 113
- «просьпки проб через разряд» 113
- фотометрии пламени 119
- фракционной дистилляции с носителем 114
- титриметрическими 48—54, 191, 195, 209, 211—215, 221, 223, 229, 233—236, 240
- флуоресцентными 121—125, 197
- фотометрическими 55—93, 184—187, 189, 193, 194, 197—205, 209—211, 220, 222—224, 226—232
- экстракционно - фотометрическими 85—88, 143—146
- электрохимическими 94—102
- амперометрическим 98
- кулонометрическим 97, 233
- полярографическим 100
- потенциометрическим 94, 158
- Органические реагенты для определения бора
- азометины Н- и К-кислот 230
- азопроизводные Н- и К-кислот 230
- азосоединения 82, 230
- ализарин 230
- ализарин Б 81
- ализарин красный S 58, 189
- ализарин сафироль А 81
- ализарин сафироль СЕ 81
- ализарин синий 2Б 184
- ализарин цианин зеленый БГ 81
- алюминон 85
- аминоантрахинон 60
- антрахиноновый синий СВГ 197
- арсеназо 83
- арсеназо II 83
- ацетилхинализарин 63, 64, 193, 209, 229, 230
- 5-бензамидо - 1,1' - диантрахиноил-амин 81
- бензоин 85, 121—126, 189, 220
- бериллон 84
- виктория фиолетовый 82
- гематоксилин 68
- диаминоантраруфин 81
- 4,4'-диамино - 1,1' - диантрахиноил-амин 81
- диаминохриазин 81, 200—202, 211
- 1,1'-диантримид 60, 178, 188, 194, 200, 222, 226, 230
- динитроантраруфин 81
- 1,8-диоксиантрахинон 67, 79, 126, 220, 221
- 1,2-диоксибензол-3,5 - дисульфокислота 85
- дицианохиннализарин 68
- дицианохиннализарин 81
- индантрен ярко-фиолетовый ББК 81
- кармин 65, 148, 187, 198, 199, 201, 202, 212, 220, 222, 224, 226—228, 230, 232, 235

карминовая кислота 65
кверцетин 68
кислотный сине-черный антрахиноновый С 81
кислотный чисто-голубой антрахиноновый 81
куркумин 71, 75, 141, 143, 185, 196, 198, 200—203, 205, 210—213, 215, 220, 222—227, 230
метиленовый голубой 189, 201, 221
метилловый фиолетовый 189
морин 68, 125
нафтазарин 68
нитрон 199
оксиантрахинон 57
основания Шиффа 85
пирокатехинкарбоновая кислота 84
пирокатехиновый фиолетовый 84
поливинилловый спирт 85
пурпурин 67
Н-резорцин 83, 220
рутин 68, 213
руфигалловая кислота 67
стильбазо 83
тетрабромхризазин 81
5-толуидин - 1,1' - диантрахиноил-амин 81
трибромантрауруфин 81
фенилфлуорон 125
фталеиновый фиолетовый 85
хинализарин 54, 60, 62, 64, 184—186, 193, 194, 199, 201, 202, 226, 227, 229, 231
хризазин 67 197
хромотроповая кислота 85, 230
целлитон прочно сине-зеленый Б 81
Осаждение борной кислоты сахаратом бария 160
тарtratом бария 160
Отделение бора
дистиляционным методом 132—137, 165, 168
ионообменными методами 147—154, 170, 188
осаждением примесей карбонатами и щелочами 157—159
экстракцией
борной кислоты 139, 168
тетрафтороборатов
бриллиантового зеленого 144
бутилродамина 143
кристаллического фиолетового 143
метиленового голубого 145, 230, 232
родамина ЗБ 143
тетрафениларсония 142
электролизом 110, 155, 157, 172

Отделение бора от алюминия 161
ванадия 161
вольфрама 161
железа 161, 171
кобальта 161, 171
кремния 151, 161
меди 171
молибдена 161
никеля 171
титана 161
фтора 161
Отделение бора с применением ионообменных мембран 152
смешанных ионитовых колонок 151
Открытие бора
микрористаллоскопическими реакциями 40
по образованию комплексных кислот с полиоксисоединениями 28
спектральными методами 27
по окрашиванию пламени 24
по реакции между иодидом и нодатом 41
по реакции с серебром и марганцем 40
по реакции с триэтаноломином и сульфатом меди 39
по поглощению тепловых нейтронов 41
реакцией на перлах 39
флуоресцентными методами 37, 38, 121
Открытие бора в водах 43
глазурах 43
древесине 43
кремнии 43
минералах 42
органических соединениях 44
породах 42
почвах 43
растительных материалах 42, 43
силикатных рудах 42
стекле 42
Открытие бора в виде борной кислоты 40
пентабората аммония 40
тетрафторбората калия 40
Открытие бора с азопроизводными пирокатехина 36
салициловой кислоты 36
азосоединениями 34, 36
аминоантрахинонами 29
бензоином 38
куркумином 32, 71
оксиантрахинонами 29
оксиминонами 36

перекисью водорода 39
применением
вискозного волокна, пропитанного
куркумином 33
куркуминовой бумаги 33
куркуминовой ваты 33
нитрата серебра 39
солей бария 39
резацетофеноном 38

Пентабораты 18

Потери бора при разложении руд и
минералов 162

Промышленные борные руды и кон-
центраты 9

Распределение бора в различных ча-
стях земной коры 7

Соединения бора с

бромом 20

водородом 21

иодом 21

кислородом 12, 14

кремнием 21, 22

фтором 18

элементами

пятой группы 23

четвертой группы 21

шестой группы 23

Тетрафтороборородородная кислота
86

гидролиз 86

осаждение 160, 191, 199

экстракция 85—88, 142—146, 199,
230, 232

Условные молярные коэффициенты
погашения тетрафтороборатов
окрашенных органических основа-
ний 88

Характерные аналитические группы
для бора 56

Щелочные бораты 17

Элементарный бор 7, 11, 235

определение примесей 245

Эффективные сечения захвата тепло-
вых нейтронов ядрами различных
элементов 126



ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии	3
Предисловие	5
Глава I. Общие сведения о боре	7
Глава II. Химико-аналитическая характеристика бора и его соединений	11
Глава III. Качественное определение бора	24
Глава IV. Количественное определение бора	45
Химические методы	45
Весовые методы	45
Титриметрические методы	48
Физико-химические методы	55
Фотометрические методы	55
Определение бора с неорганическими реагентами	55
Определение бора с органическими реагентами	55
Электрохимические методы	94
Потенциометрическое титрование	94
Кулонометрическое титрование	97
Амперометрическое титрование	98
Полярграфическое определение	100
Кондуктометрическое титрование	103
Другие методы	104
Физические методы	105
Спектральный анализ	105
Метод фотометрии пламени	119
Флуоресцентный метод	121
Радиоактивационный метод	126
Поляриметрический метод	130
Глава V. Методы отделения бора от сопутствующих элементов	132
Дистилляционное отделение	132
Отделение при помощи пиролиза	138
Экстракционное отделение	139
Хроматографическое отделение	147
Электролитическое отделение	155
Отделение осаждением неорганическими и органическими реагентами	157

<i>Глава VI.</i> Определение бора в природных и промышленных объектах	162
Определение бора в минералах, рудах и горных породах	162
Определение бора в металлах, сплавах, реакторных и полупроводниковых материалах	176
Определение бора в почвах, растительных и животных продуктах, удобрениях и природных водах	225
Определение бора в его соединениях, промышленных концентратах, полупродуктах и отходах	235
<i>Глава VII.</i> Определение примесей в боре	245
Литература	248
Предметный указатель	277

*Александр Андреевич Немодрук
Зинаида Константиновна Каралова*

Аналитическая химия бера

*Утверждено к печати Институтом геохимии
и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР*

*

Редактор М. П. Волюнец

Технический редактор *И. А. Макогонова*

Сдано в набор 4/VII 1964 г. Подписано к печати 19/IX 1964 г.

Формат 60×90^{1/16}. Т-13082. Печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 19,4.

Тираж 2800 экз. Изд. № 3202/04. Тип. зак. № 5253

Темплан 1964 г. № 544.

Цена 1 р. 60 к.

Издательство «Наука».

Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука».

Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
112	13 св.	+10 ⁻⁵ %;	+1·10 ⁻⁵ %;
152	4 св.	(с рН 7—8),	NaOH. Элюат,
203	Строки 21 и 22 св.	Следует читать: вводят 0,5 мл раствора хинализарина (0,010 г в 100 мл H ₂ SO ₄), еще перемешивают и оставляют на 15 мин. для полного развития окраски, затем срав-	
210	12 сн.	циркония	бора
246	табл. 19, графа 1	СО	Со
		Ас	Al

14716

1896
1 p. 0016