

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Спектральные методы

Инструкция № 150—С

БЕРИЛЛИЙ

Москва  
1977

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям ИСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

**МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР**  
**Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе**

**Спектральные методы**  
**Инструкция № 150—С**

**СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ  
В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ, БЕРИЛЛИЕВЫХ  
РУДАХ И В ИЗВЕСТНЯКАХ**

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

**Москва, 1977**

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР №229 от 18 мая 1964г. инструкция № 150-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 27 от 25 декабря 1976 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции  
спектральных методов

О.Д.Ставров

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 150-С рассмотрена в соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 27 от 25 декабря 1975 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 ноября 1977 г.

## СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ, БЕРИЛЛИЕВЫХ РУДАХ И В ИЗВЕСТНЯКАХ<sup>х)</sup>

### Сушность метода

Методика определения бериллия<sup>хх)</sup>, разработанная Н.Т.Батовой, А.М.Былочкиной, А.К.Русановым и Т.И.Тарасовой, заключается в испарении анализируемой пробы в смеси с буферным порошком из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и измерении интенсивности излучения фотографическим методом.

Для того, чтобы устранить влияние состава пробы на результаты анализа и повысить воспроизводимость определения, исходную навеску разбавляют буферной смесью, состоящей из угольного порошка, углекислого стронция и углекислого бария. Применение углекислого стронция обеспечивает стабильность температуры пламени дуги и таким образом повышает воспроизводимость результатов анализа. Барий служит элементом сравнения.

Спектр регистрируют с помощью спектрографа ДФС-8 или ДФС-13. Анализ выполняют по методу трех эталонов. В качестве

---

х) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа. С изданием настоящей инструкции должна быть изъята из употребления инструкция НСАМ № 8-С.

хх) В основу методики положена разработанная ранее в ВИМСе В.М.Алексеевой и А.К.Русановым методика определения бериллия в рудах и в продуктах их обогащения<sup>2</sup>.

эталонов используют порошки кварца с введенным в них известным количеством бериллия.

При четырехкратном разбавлении эталонов и проб буферной смесью присутствие в пробе до 50%  $MgCO_3$ , 50%  $Al_2O_3$ , 25%  $Fe_2O_3$ , 20%  $K_2O$  не вызывает существенной систематической ошибки определения бериллия. При более высоких содержаниях  $K_2O$  результаты определения занижаются; при больших содержаниях  $Fe_2O_3$  результаты завышаются.

Методика предназначена для определения бериллия при содержании от 0,0002 до 0,5%  $BeO$  в силикатных горных породах, бериллиевых рудах и в известняках.

В табл. I даны допустимые расхождения<sup>I</sup> между повторными определениями бериллия в интервале содержаний 0,0005-0,5%  $BeO$ .

Таблица I

Допустимые расхождения <sup>I</sup>	
Содержание $BeO$ , %	Допустимые расхождения, отн. % доп
0,2 - 0,499	22
0,1 - 0,199	27
0,05 - 0,099	34
0,02 - 0,049	44
0,01 - 0,019	56
0,005 - 0,0099	75
0,002 - 0,0049	83
0,001 - 0,0019	83
0,0005 - 0,00099	83

В табл. 2 приведены расхождения между повторными определениями бериллия по данным авторов инструкции для содержания окиси бериллия от 0,0002 до 0,5%.

Таблица 2

Фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов

Содержание BeO, %	Фактические расхождения, отн. % ( $\sigma_{\text{эксп.}}$ )	Запас точности	
		$\sigma_{\text{доп.}}$	$\sigma_{\text{эксп.}}$
0,2	- 0,499	23,8	0,9
0,1	- 0,199	23,8	1,1
0,05	- 0,099	30,9	1,1
0,02	- 0,049	31,0	1,4
0,01	- 0,019	40,0	1,4
0,005	- 0,0099	19,7	3,8
0,002	- 0,0049	18,0	4,6
0,001	- 0,0019	37,7	2,2
0,0005	- 0,00099	41,5	2,0
0,0002	- 0,00049	59,0	1,4

#### Реактивы и материалы

1. Барий углекислый, ч.д.а.
2. Стронций углекислый, ч.д.а.
3. Окись бериллия или проба с надежно установленным содержанием бериллия.
4. Спирт этиловый.
5. Буферная смесь. Смешивают углекислый стронций, угольный порошок и углекислый барий в отношении 25:25:2. Все компоненты смеси должны быть проверены спектральным анализом на отсутствие бериллия и растерты до крупности -200 меш. Смесь тщательно истирают в агатовой ступке.
6. Кварц, истертый до крупности -200 меш.
7. Электроды угольные, спектрально чистые, диаметром 6 мм.
8. Угольный порошок, спектрально чистый.

9. Фотопластинки спектральные тип П, 13-22 ед. ГОСТ и тип I или репродукционные.

10. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

11. Эталоны. Основой для приготовления эталонов служит кварц, истертый до  $-200$  меш и не содержащий бериллия и бария.

Для получения исходного эталона тщательно смешивают окись бериллия или надежно проанализированную пробу с большим содержанием бериллия с кварцем с таким расчетом, чтобы получить смесь, содержащую 1%  $BeO$ . При этом окись бериллия разбавляют кварцем в несколько стадий таким образом, чтобы за один прием она разбавлялась не более, чем в 3-5 раз.

Последовательно разбавляя исходный эталон кварцем, готовят всю серию стандартных образцов, содержащих 0,5; 0,25; 0,10; 0,033; 0,011; 0,0037; 0,0012; 0,0004; 0,0002%  $BeO$ . При каждом разбавлении смесь тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Затем каждый эталон смешивают с буферной смесью в отношении 1:3 и снова тщательно истирают.

#### Аппаратура и принадлежности

1. Спектрограф ДФС-8 или ДФС-13 с трехлинзовой осветительной системой.
2. Генератор ДГ-2.
3. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока до 20 А. Реостат подключают к клеммам генератора ДГ-2.
4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и с алек - троблокировкой (например, из комплекта "АС").
5. Микрофотометр МР-2.
6. Спектропроектор ПС-18 или другой марки.
7. Весы аналитические АДВ-200.
8. Весы торзионные ВТ-200 или ВТ-500.
9. Станок и фрезы для заточки электродов.
10. Ступка агатовая или яшмовая.



## Ход анализа

Навеску 0,100 г анализируемой пробы и 0,300 г буферной смеси тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью с помощью воронки наполняют отверстия четырех электродов, имеющих следующие размеры: диаметр внешний - 3 мм; диаметр канала - 2 мм; глубина канала - 8 мм; длина проточенной части - 10 мм.

Два электрода устанавливают в вертикальный штатив и зажигают электрическую дугу, питаемую переменным током силой 18 А через балластный реостат. Дугу зажигают сведением электродов или кратковременным включением активизатора дуги.

Спектр экспонируют до полного выгорания пробы, на что требуется 3-4 мин., после чего дуга обычно гаснет сама собой.

Дуговой промежуток во время горения дуги поддерживают постоянным. Спектры анализируемых проб и эталонов фотографируют дважды.

Для определения бериллия в интервале содержаний от 0,0002 до 0,5%  $BeO$  рекомендуется в кассету спектрографа помешать две фотопластинки размером 9x12 см разной чувствительности. Для определения низких содержаний бериллия по линии  $Be$  234,86 нм спектр фотографируют на фотопластинках тип II или "Микро". Для определения высоких содержаний бериллия по линии  $Be$  265,05 нм спектр фотографируют на фотопластинках тип I или на репродукционных штриховых. Обе фотопластинки проявляют одновременно в одной кювете.

Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Спектрограф ДФС-8 или ДФС-13;
2. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система;
3. Ширина щели 0,015 - 0,020 мм.
4. Промежуточная диафрагма с вырезом 3,2 мм.
5. Фотопластинки "спектральные", тип II, 22 ед. ГОСТ и тип I или репродукционные штриховые.
6. Фотографируемый участок спектра 225,0 - 280,0 нм.
7. Проявитель стандартный № 1.

После обработки фотопластинок измеряют почернения аналитических линий бериллия и линий сравнения (табл.3). Находят разности почернений ( $\Delta S = S_{Be} - S_{Ba}(Sz)$ ) и с помощью стандартных образцов строят градуировочные графики (рис.1) в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ , где  $C$  - содержание окиси бериллия в эталонах, а по графику находят содержание  $BeO$  в анализируемых пробах.

Так как анализируемые пробы и эталоны смешивают с буферной смесью в одном и том же соотношении, содержание бериллия находят непосредственно по градуировочному графику.

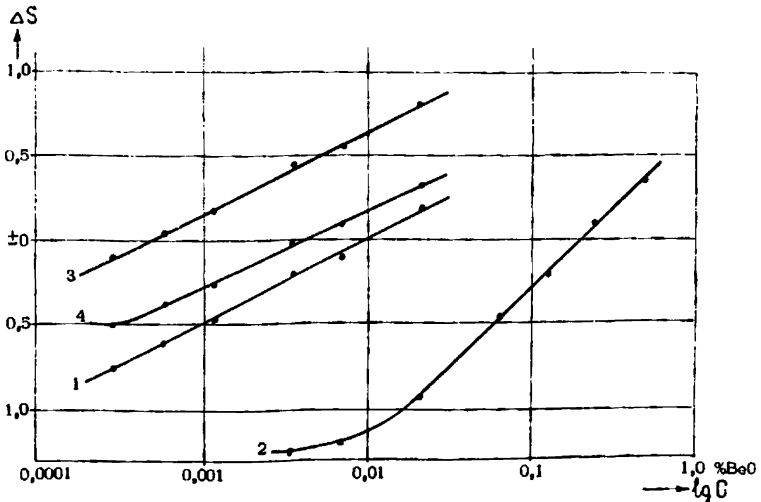


Рис. 1 Градуировочные графики для определения бериллия

1. Be I 234,86 нм - Ba II 234,76 нм
2. Be I 265,045 нм - Ba II 234,76 нм
3. Be I 234,86 нм - Sz II 232,24 нм
4. Be I 234,86 нм - Sz II 232,45 нм

Таблица 3

Аналитические линии и интервалы определяемых содержаний бериллия

Аналитическая линия нм	Линия сравнения нм	Интервал содержа- ний BeO, %
Be I 234,861	Ba II 234,758	0,0002 - 0,02
Be I 265,045	"	0,005 - 0,5
Be I 234,861	Sr II 232,236 <sup>x)</sup>	0,0002 - 0,02
"	Sr II 232,452 <sup>x)</sup>	"
Be I 265,045	Sr II 232,236 <sup>x)</sup>	0,005 - 0,5
"	Sr II 232,452 <sup>x)</sup>	"

При определении бериллия в известняках, во избежание занижения результатов определения за счет возможного присутствия в них бария, рекомендуется в качестве элемента сравнения использовать стронций, содержащийся в буферной смеси.

Если бериллий определяют в пробах неизвестного состава, необходимо по полученным спектрам контролировать содержание в этих пробах кальция по линии Ca I 272,165 нм. Если в спектре появится эта линия с почернением  $S > 1,5$ , что соответствует содержанию кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) в пробе выше 50%, следует в качестве элемента сравнения использовать стронций. В этом случае фотометрируют линии Be I 234,861 нм и Sr II 232,236 нм (или Sr II 232,452 нм).

#### Литература

1. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, 1975 г.

2. Спектрографическое определение бериллия в рудах и в продуктах их обогащения. Инструкция НСАМ № 8-С, М., ВИМС, 1965.

х) Линии Sr II 232,236 и Sr II 232,452 нм используют при определении бериллия в известняке.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - X } № 53 - X }	№ 103 - X
№ 92 - X	№ 113 - X
№ 90 - X	№ 115 - X
№ 9 - ЯФ	№ 116 - ЯФ
№ 13 - X	№ 119 - X
№ 107 - С	№ 141 - С
№ 8 - С	№ 150 - С

Заказ № 50, Л-102255, 21.XII-77г. Объем 0,4 уч.-изд.л.  
Тираж 600

Роталпринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО  
 Научным советом по  
 аналитическим методам  
 I. XII. 1974г.

"УТВЕРЖДАЮ"  
 Начальник управления научно-  
 исследовательских организаций  
 Мингео СССР, член коллегии  
 26 декабря 1974г. Н.П. ЛАВЕРОВ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я  
 ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля (см. Приложение)	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 1,50\%$	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,50\%$	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
II	Анализ рядовых проб	Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 0,80\%$	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$	
III	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичное отклонение результатов определения не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
IV	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
V	Полуквантитативный анализ		Воспроизводимость определений 4-10 раз (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%
			Точности определения не указывается
VI	Качественный анализ		

К о л л е к ц и я а н а л и з н ы х м е т о д о в