МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 150—С

БЕРИЛЛИЙ

Москва
1977

gost.e-ecolog.ru

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 НСАМ "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 1975 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[x)]

Сущность метода

Методика определения бериллия[xx)], разработанная Н.Т.Батовой, А.М.Быбочкиной, 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

---

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

xx) 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[2].

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 бо́льших 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[I] между повторными определениями бериллия в интервале содержаний 0,0005-0,5% BeO.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание BeO, %	Допустимые расхождения, отн.% $\mathcal{D}_{доп}$
0,2 - 0,499	22
0,I - 0,I99	27
0,05- 0,099	34
0,02- 0,049	44
0,0I- 0,0I9	56
0,005-0,0099	75
0,002-0,0049	83
0,000I-0,0019	83
0,0005-0,00099	83

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

Таблица 2

Фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов

Содержание BeO, %	Фактические расхождения, отн.% ($\mathcal{D}_{эксп.}$)	Запас точности $\mathcal{D}_{доп}/\mathcal{D}_{эксп}$
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 -200меш. 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, I3-22 ед. ГОСТ и тип I или репродукционные.

I0. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

II. 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 I% 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,I0; 0,033; 0,0II; 0,0037; 0,00I2; 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 I:3 и снова тщательно истирают.

Аппаратура и принадлежности

I. Спектрограф ДФС-8 или ДФС-I3 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 электроблокировкой (например, из комплекта "АС").

5. Микрофотометр МФ-2.

6. Спектропроектор ПС-I8 или другой марки.

7. Весы аналитические АДВ-200.

8. Весы торзионные ВТ-200 или ВТ-500.

9. Станок и фрезы для заточки электродов.

I0. 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 помещать две фотопластинки размером 9х12 см разной чувствительности. Для определения низких содержаний бериллия по линии Be 234,86 нм спектр фотографируют на фотопластинках тип П 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 П, 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.I) в координатах $[\Delta S ; \lg C]$, где С - содержание окиси бериллия в эталонах, и 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.

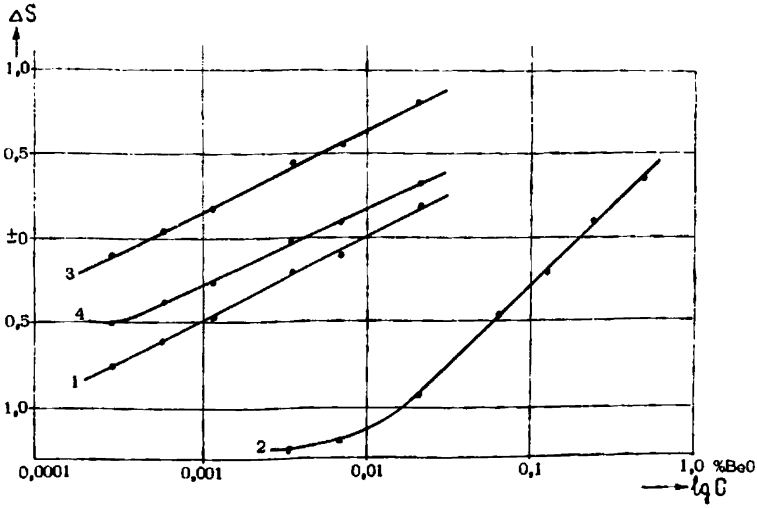

Рис. I Градуировочные графики для определения бериллия

I. Be I 234,86 нм - Ba II 234, 76 нм
2. Be I 265,045нм - 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 содержаний 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 x)	0,0002 - 0,02
"	Sr II 232,452 x)	"
Be I 265,045	Sr II 232,236 x)	0,005 - 0,5
"	Sr II 232,452 x)	"

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 $S > I,5$, что соответствует содержанию кальцита ($CaCO_3$) 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.

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

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

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

Ротапринт ОЭП ВИМСа

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

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974г. И.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[1] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,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
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-I0 интервалов на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

Качество аналитических работ

[1] См. Методические указания ... ОСТ ... качества аналитических работ, М., 1975 г.

gost.e-ecolog.ru