

Spektrální stanovení berylia v silikátech

A. ŠPAČKOVÁ, M. PLOSOVÁ

Ústřední ústav geologický, Praha

Velmi nízké obsahy berylia (0,0005—0,08 % Be) se spektrálně stanovují přímo z práškového materiálu za přídavku vhodného spektrálního pufru (směs SrSO_4 , práškového uhlíku a živce) spálením v kráterku uhlíkové elektrody střídavým obloukem na spektrografu střední (případně velké) disperse. Jako referentní se měří čára barya, přidaného jako vnitřní standard.

Berylium není v přírodě příliš hojné, v kůře zemské je ho obsaženo $5 \cdot 10^{-4}$ %. Vyskytuje se v malém množství hlavně v žulových pegmatitech, odkud je známa většina jeho minerálů. Jsou to vesměs kyslíkaté sloučeniny, podvojně kysličníky, fosforečnany a křemičitany, které tvoří 70 % všech známých minerálů berylia. Jeho obsah v silikátových horninách se pohybuje asi kolem 0,001—0,0001 % Be.

Vlastní stanovení

Vybuzení beryliových čar a různé zkušenosti s nimi

Stanovení těchto malých množství berylia chemickou cestou je dosti zdoluhavé a vyžaduje přesné přístroje (například fluorometr). Proto je jednodušší provádět stanovení nízkých obsahů berylia spektrálně. Excitační potenciály beryliových čar jsou sice dosti vysoké (5—7 eV), ale přesto se tyto čáry podaří vybudit bez obtíží i při obsazích 0,001—0,0001 % Be. K analytickému stanovení bývá používána čára Be I 2348,6 Å (excitační potenciál 5,28 eV), Be I 2650,7 Å (excitační potenciál 7,40 eV) nebo méně citlivé, ale lépe umístěné dublety Be II 3131,07 Å, Be II 3130,4 Å (excitační potenciál 3,95 eV) a Be I 3321,3 Å, Be I 3321,09 Å (excitační potenciál 6,45 eV). Různí autoři získali při použití těchto čar různé zkušenosti.

V M. Goldschmidt a C. Peters [1] zjistili; že intenzita čáry B I 2348 Å pro danou koncentraci berylia byla stejná pro křemen, kysličník hlinitý i pro syntetický a přirozený olivín. H. Fesefeldt [2] stanovoval berylium v kysličníku hlinitém; přidání Na_2CO_3 ovlivnilo intenzitu jeho čar, přidání CaO nikoli. W. Kemula a J. Rygielski [3] pozorovali, že intenzita čar berylia se snížila za přítomnosti prvku s nízkým ionizačním potenciálem, a to v určité závislosti na velikosti ionizačního potenciálu přidaného prvku. Zkoušené prvky zeslabovaly čáry berylia v tomto pořadí: $\text{K} > \text{Na} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Si}$. Intenzita čar berylia byla tedy nejvyšší v silikátových

materiálech a nejnižší za přítomnosti draselné soli. (Je to lehce vysvětlitelné jejich poměrně vysokými excitačními potenciály.) Naproti tomu G. W. Marks a B. M. Jones [4], kteří pracovali za úplného vypaření vzorku, nenašli žádnou závislost intenzity čáry Be I 3321 Å na složení vzorku.

Stanovením berylia se zabýval také R. Pieruccini [5], který používal železo jako vnitřní standard. Analyzoval dvojice čar Be II 3131 Å nebo 3130 Å, Fe II 2984 Å a Be I 2348 Å, Fe I 2320 Å. Při použití žhoucí katodové vrstvy zjistil, že zatím co většina čar jiných prvků vysílala svou největší intenzitu těsně u katody, čáry berylia byly nejintenzivnější asi 3–4 mm nad ní.

V novější době vypracovali V. M. Aleksejevová a A. K. Rusanov [6] spektrální metodu pro stanovení malých množství berylia. Pracovali s oblohou střídavého proudu a používali horizontálního postavení elektrod. Pozorovali vliv různého složení analyzovaného materiálu na frakční destilaci vzorku z uhlíkového kráterku, na teplotu oblouku a tím i na výsledky stanovení. Při analýze berylia záleží obzvláště na podmínkách vybuzení; je zapotřebí snížit vliv postupného přecházení prvků do plasmatu výboje a stabilizovat jeho teplotu. Podle zkušeností autorů se tyto podmínky částečně vytvoří při vypaření směsi práškového vzorku se síranem strontnatým a práškovým uhlíkem. Také živec působí na ustálení teploty oblouku svým vysokým obsahem alkálií. Při nízkých obsazích berylia (0,002–0,04 %) fotometrovali autoři pár Be I 2348 Å, Ba 2347 Å, při vyšších obsazích pár Be I 2650 Å, V I 2654 Å.

Podobného spektrálního pufru a stejného vnitřního standardu použil také K. Absolon [7], který vyhodnocoval analytický pár Be I 2650 Å, Ba II 2335 Å. Velmi malá množství berylia (10^{-9} g) v nerostných materiálech stanovovali W. Geilmann a E. A. de Alvaro [8] po jeho předchozí koncentraci odpařením jako fluorid a kondenzací na hliníkový klobouček, který se pak použil jako elektroda do výboje. V popelech uhlí stanovovali berylium O. A. Kulská a O. F. V. Vdovenko [9] v rozmezí $5 \cdot 10^{-5}$ až $3 \cdot 10^{-2}$ % Be za použití stejnosměrného oblouku a analytického páru čar Be I 2348 Å, Ba I 2347 Å.

V předložené práci bylo částečně využito zkušeností Aleksejevové a Rusanova; byla vypracována jednoduchá metoda, která může být použita při sériovém stanovení berylia v silikátech i v popelech.

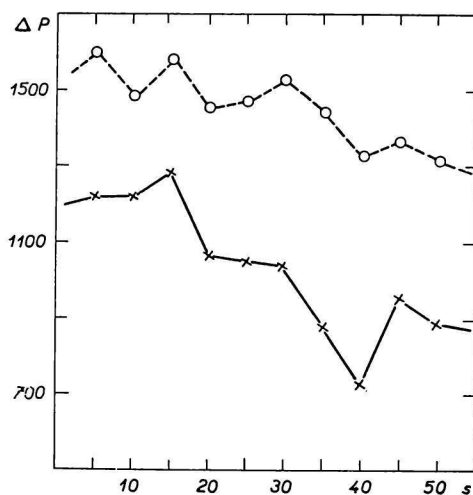
Příprava standardů

Nejprve byly připraveny standardy z přirozených materiálů různého typu, granodioritu a žulového porfyru, k nimž byl přidáván roztok kovového berylia. Tak byly připraveny dvě řady standardů s obsahy 0,0005–0,12 % Be, s nimiž byly provedeny základní pokusy. Jelikož však bylo možno předpokládat, že vypařování takto přidaného berylia bude poněkud odlišné od vypařování berylia vázaného v přírodním materiálu,

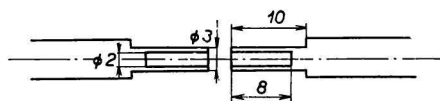
byly získány vzorky silikátů a popelů s několikrát chemicky* stanoveným obsahem berylia a ty byly používány k vyhodnocování.

Volba a příprava pufru

Jak již bylo řečeno, je výhodné přidávat síran strontnatý, který postupuje do plasmatu výboje současně s beryliem, hliníkem, křemíkem, železem a ostatními středně vypařitelnými prvky. Také živec svým obsahem alkálií s nízkým ionizačním potenciálem (Na 5,1 eV, K 4,3 eV) příznivě působí na teplotu oblouku. K stabilizaci podmínek výboje přispěje rovněž uhlíkový prášek. Tyto tři látky tedy tvořily základ pufru. K nim byl přidán ještě vnitřní standard, a to baryum, které má podobné spektrochemické vlastnosti jako berylium (obr. 1). Byly měřeny čáry Be I 2348 Å a Ba 2347 Å.



Obr. 1. Vypařovací křivky pro berylium (X) a baryum (o).



Obr. 2. Původně použité horizontální nastavení elektrod.

Pracovní postup a podmínky stanovení

Nejprve byl přezkoušen způsob doporučený Aleksejevovou a Rusanovem, tj. horizontální nastavení dvou elektrod naplněných vzorkem (obr. 2). Zvýší se tu množství vzorku postupně přiváděného do oblouku; je ovšem nutné upravovat vzdálenost obou elektrod, neboť uhořují poměrně rychle. Původně bylo pracováno na spektrografu s velkou disperzí (Hilger E 492), který má menší světelnost, a tedy i citlivost zachycení těchto nízkých obsahů. Získali jsme dobré výsledky, ale pro provozní stanovení je obtížné upravovat vzdálenost elektrod dvakrát během expozice. Zkoušeli jsme pracovat s normálním (vertikálním) nastavením elektrod, z nichž pouze spodní byla naplněna vzorkem (obr. 3), a to jak na spektrografu Hilger, tak na spektrografu se střední disperzí (Q 24), který má větší světelnost zvláště v blízké ultrafialové oblasti. Ukázalo se, že za těchto podmínek bylo možno velmi jednoduše a citlivě stanovit nízké obsahy berylia. Použití spektrografu s velkou disperzí není nutné, spektrograf střední disperze poskytuje stejně

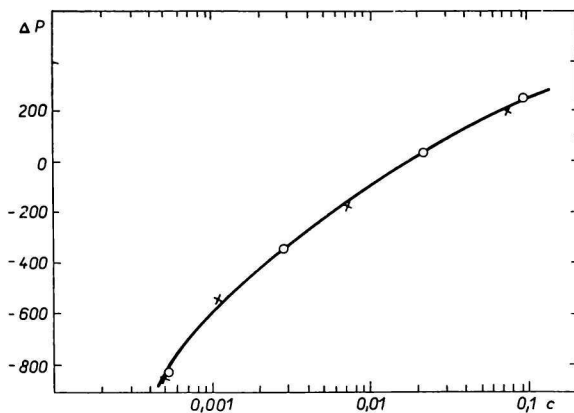
* Chemické analýzy byly provedeny v laboratoři ÚÚG po separaci na silikagelu fluorometricky s morinem.

dobré výsledky a je pochopitelně o něco citlivější. Konečný pracovní postup byl tedy tento: Vzorek silikátu nebo popelu se smísí se spektrálním pufrem (1 g SrSO_4 , 1 g práškového uhlíku, 0,4 g živce, 0,3 g BaSO_4) v poměru 1 : 2 a odpálí se z kráterku uhlíkové elektrody střídavým obloukem za těchto podmínek:

spektrograf	Q 24	Hilger E 492
šířka štěrbin	0,020 mm	
meziclon	5 mm	0
vlnový rozsah	celý	2300—2950 Å
expozice	45 s	100 s
vzdálenost elektrod	2,5 mm	
zdroj	oblouk střídavého proudu (DG 1) o intenzitě 8—9 A	
elektrody	grafitické (Elektrokarbon — Topolčany), nosná — SU 302, protielektroda — SU 201	
deska	Agfa blau hart 9 × 24	
měřené čáry	Be I 2348,6 Å — Ba 2347,5 Å pro obsah 0,0005—0,09 % Be	
fotometr	rychlifotometr Zeiss, šířka štěrbin 0,4 mm	



Obr. 3. Tvar elektrod používaných pro stanovení berylia.



Obr. 4. Pracovní křivka pro stanovení berylia v silikátech i popelech.

× — standardy silikátů; ○ — standardy popelů.

Pro vyhodnocení se používají standardy obou typů, popelů i silikátů, podle toho, který materiál se analyzuje. Pracovní křivky, sestavené na spektrografu Q 24, měly zcela shodný průběh (obr. 4).

Přesnost a správnost metody

Přesnost metody, zjišťována jako střední kvadratická chyba:

$$R = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n - 1}},$$

byla $\pm 9\%$ Be.

Správnost metody se ověřovala porovnáváním s výsledky chemického stanovení berylia, které jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1

Srovnání výsledků chemického* a spektrálního stanovení berylia

Číslo vzorku	% Be	
	spektrálně	chemicky
1619	0,00058	0,00056
1617	< 0,0005	< 0,0005
1618	0,0014	0,0014
1622	0,00053	0,00050
1023	0,07	0,08
1038	0,02	0,02
1040	> 0,09	0,13
1042	0,08	0,07
1046	0,030	0,031
3669	0,001	0,0012
3675	0,001	0,001
3677	0,0025	0,0031
3694	0,00072	0,0008
3698	0,0013	0,0016

* Viz str. 4.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В СИЛИКАТАХ

A. Шпачкова, M. Плосова

Центральный геологический институт, Прага

Byl разработан метод спектрального определения малых количеств бериллия (0,0005—0,09 % Be) в силикатах и пепле на спектрографе средней (или же большой) дисперсии. Источником была дуга переменного тока генератора DG 1; в качестве спектрального буфера прибавлялась смесь сульфата стронция, порошкообразного углерода и шпата, в качестве внутреннего стандарта был барий. Были рассчитаны линии Be I 2348 Å — Ba 2347 Å, в качестве стандарта применили образцы натуральных силикатов и пепела с химически определенным содержанием бериллия.

Preložila T. Dillingerová

SPKTRALBESTIMMUNG VON BERYLLIUM IN SILIKATEN

A. Špačková, M. Plosová

Geologisches Zentralinstitut, Praha

Es wurde eine Methode der Spektralbestimmung niedriger Gehalte von Beryllium (0,0005—0,09 % Be) in Silikaten und Aschen auf einem Spektrographen mittlerer (evtl. auch großer) Dispersion ausgearbeitet. Die Lichtquelle war ein Wechselstrombogengenerators

DG 1; als Spektralpuffer wurde ein Gemisch aus Strontiumsulfat, Kohlenpulver und Feldspat zugegeben, und als innerer Standard Barium verwendet. Es wurden die Linien Be I 2348 Å — Ba 2347 Å ausgewertet, und als Standardde wurden natürliche Proben von Silikaten und Aschen mit einem chemisch ermittelten Gehalt an Beryllium benutzt.

Preložil K. Ulrich

LITERATURA

1. Goldschmidt V. M., Peters C., *Nachrichten Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **2**, 360 (1932).
2. Fesefeldt H., *Z. physik. Chem. A* **140**, 254 (1929).
3. Kemula W., Rygielski J., *Przem. chem.* **17**, 89 (1933).
4. Marks G. W., Jones B. M., *U. S. Bur. Mines, Repts. Invest.* No **4363**, 27 (1948).
5. Pieruccini R., *Spectrochim. Acta* **2**, 269 (1943).
6. Aleksejeva V. M., Rusanov A. K., *Ž. anal. chim.* **12**, 23 (1957).
7. Absolon K., *Chem. průmysl* **13**, 416 (1963).
8. Geilmann W., de Alvaro E. A., *Z. anal. Chem.* **190**, 60 (1962); Referat 9G72, 148 (1963).
9. Kulskaja O. A., Vdovenko O. F. V., *Sbornik Chimičeskije, fiziko-chimičeskije i spektralnyje metody issledovanija rud, redkich i rassejanych elementov*, 135. Gosgeoltechizdat, Moskva 1961.

Do redakcie došlo 6. 10. 1964

Adresa autorů:

Dr. Alena Špačková, CSc., Marie Plosová, Ústřední ústav geologický, Praha 1, Malostranské nám. 19.