ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57516— 2017

БЕРИЛЛИЙ

Методы химического анализа

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 104 «Полупроводниковая и редкометаллическая продукция»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 июня 2017 г. № 622-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Е439—10 «Стандартные методы химического анализа бериллия» [ASTM E439—10 (Reapproved 2010) «Standard Test Methods for Chemical Analysis of Beryllium», IDT].

Стандарт разработан комитетом ASTM E01, и непосредственную ответственность за разработку метода несет подкомитет E01.05.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Официальные экземпляры стандарта АСТМ, на основе которого подготовлен настоящий национальный стандарт, и стандартов АСТМ, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде стандартов.

Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ национальным стандартам приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Назначение и применение . . . 2
5 Общие требования при применении фотометрических методик измерений . . . 2
6 Меры безопасности . . . 2
7 Отбор проб . . . 2
8 Правила округления расчетных значений . . . 2
9 Межлабораторные исследования . . . 3
Определение массовой доли хрома фотометрическим методом с применением дифенилкарбазида . . . 3
10 Область применения . . . 3
11 Сущность метода . . . 3
12 Диапазон измеряемых концентраций . . . 3
13 Стабильность окраски раствора с хромовым комплексом . . . 3
14 Влияние других элементов . . . 3
15 Реактивы, растворы . . . 3
16 Построение градуировочного графика . . . 4
17 Проведение испытаний . . . 4
18 Обработка результатов . . . 5
19 Прецизионность и смещение (случайная и систематическая погрешность) . . . 5
Определение железа фотометрическим методом с применением 1,10-фенантролина . . . 5
20 Область применения . . . 5
21 Сущность метода . . . 6
22 Диапазон концентраций . . . 6
23 Стабильность окрашивания . . . 6
24 Мешающие влияния (интерференция) . . . 6
25 Реактивы, растворы . . . 6
26 Построение градуировочного графика . . . 6
27 Проведение испытаний . . . 7
28 Обработка результатов . . . 7
29 Прецизионность и смещение (случайная и систематическая погрешность) . . . 7
Определение марганца фотометрическим методом с периодатом (солью иодной кислоты) . . . 8
30 Область применения . . . 8
31 Сущность метода . . . 8
32 Диапазон концентраций . . . 8
33 Стабильность окрашивания . . . 8
34 Мешающие влияния (интерференция) . . . 8
35 Растворы и реактивы . . . 8
36 Построение градуировочного графика . . . 9
37 Проведение испытаний . . . 9

38 Обработка результатов 10
39 Прецизионность и смещение (характеристики случайной и систематической погрешностей) 10
Определение никеля фотометрическим методом с диметилглиоксимом 10
40 Область применения 10
41 Сущность метода 11
42 Диапазон концентраций 11
43 Стабильность окрашивания 11
44 Мешающие влияния 11
45 Растворы и реагенты 11
46 Построение градуировочного графика 12
47 Проведение испытаний 12
48 Обработка результатов 13
49 Прецизионность и смещение (характеристики случайной и систематической погрешностей) 13
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ национальным стандартам 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

БЕРИЛЛИЙ

Методы химического анализа

Beryllium. Methods of chemical analysis

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения в бериллии массовых долей следующих элементов: алюминия в диапазоне от 0,05 до 0,30 %; бериллия в диапазоне от 97,5 до 100 %; оксида бериллия в диапазоне от 0,3 до 3,0 %; углерода в диапазоне от 0,05 до 0,30 %; меди в диапазоне от 0,005 до 0,10 %; хрома в диапазоне от 0,005 до 0,10 %; железа в диапазоне от 0,05 до 0,30 %; магния в диапазоне от 0,02 до 0,15 %; никеля в диапазоне от 0,05 до 0,10 %; кремния в диапазоне от 0,02 до 0,15 %.

1.2 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

2.1 Стандарты ASTM[1)]

ASTM D 1193 Specification for Reagent Water (Спецификация лабораторной воды)

ASTM E29 Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications (Практика использования значащих цифр при представлении результатов испытаний. Определение соответствия со спецификациями)

ASTM E50 Practices for Apparatus, Reagents, and Safety Considerations for Chemical Analysis of Metals, Ores, and Related Materials (Практические требования к аппаратуре, реактивам, выполнению техники безопасности при проведении химических анализов металлов, руд и других материалов методами спектрофотометрии)

ASTM E55 Practice for Sampling Wrought Nonferrous Metals and Alloys for Determination of Chemical Composition (Отбор проб цветных металлов и сплавов, обрабатываемых давлением, для определения химического состава)

ASTM E60 Practice for Analysis of Metals, Ores, and Related Materials by Spectrophotometry (Спектрофотометрический анализ металлов, руд и сопутствующих материалов)

ASTM E88 Practice for Sampling Nonferrous Metals and Alloys in Cast Form for Determination of Chemical Composition (Отбор проб литейных цветных металлов и сплавов для определения химического состава)

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ACTM можно на сайте ACTM: gost.e-ecolog.ru пужбе поддержки клиентов ACTM: gost.e-ecolog.ru информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к сводке стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

ASTM E135 Terminology Relating to Analytical Chemistry for Metals, Ores, and Related Materials (Терминология, относящаяся к аналитической химии металлов, руд и сопутствующих веществ)

ASTM E173 Practice for Conducting Interlaboratory Studies of Methods for Chemical Analysis of Metals (Withdrawn 1998) (Практика проведения межлабораторных исследований. Методы химического анализа металлов)

ASTM E1601 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Evaluate the Performance of an Analytical Method (Проведение межлабораторных исследований. Оценка эффективности аналитического метода)

3 Термины и определения

3.1 В настоящем стандарте применены термины по ACTM E135.

4 Назначение и применение

4.1 Методы количественного химического анализа бериллия (компонентов, входящих в его состав), установленные в данном стандарте, в первую очередь предназначены для применения в качестве арбитражных методов для их применения при оценке соответствия установленным требованиям (спецификациям). Предполагается, что опыт исполнителей-аналитиков достаточен для квалифицированного и безопасного выполнения данных методик, а лаборатория располагает всем необходимым для проведения анализов, включая правильно подобранное оборудование.

5 Общие требования при применении фотометрических методик измерений

5.1 Аппаратура и реактивы, необходимые для определения каждого элемента, приведены в соответствующих разделах настоящего стандарта, если не указано иное. Оборудование, стандартные растворы и реактивы должны соответствовать требованиям, установленным в ACTM E50. Фотометры должны соответствовать требованиям, установленным в ACTM E60.

5.2 Общие требования по выполнению фотометрических (спектрофотометрических) методик измерений должны соответствовать требованиям, установленным ACTM E60.

6 Меры безопасности

6.1 Меры безопасности (предосторожности), которые должны соблюдаться при выполнении методик измерений, должны соответствовать требованиям, установленным в ACTM E50. Металлический бериллий и его соединения являются токсичными. Следует проявлять осторожность, чтобы предотвратить контакт бериллийсодержащих материалов с кожей. Следует избегать вдыхания любого вещества, содержащего бериллий, а также бериллия, находящегося в виде летучего соединения или тонкоизмельченного порошка. Отходы, содержащие бериллий (или оксид бериллия), необходимо тщательно собирать и утилизировать.

7 Отбор проб

7.1 Отбор проб для проведения анализа от кованых металлических изделий проводят по ACTM E55. Отбор проб от литых металлических изделий проводят по ACTM E88. Однако перечисленные документы не отменяют требования и выборки, приведенные в документах, регламентирующих требования к объектам испытаний (стандартам, спецификациям материалов и прочее).

8 Правила округления расчетных значений

8.1 При проведении расчетов, представлении расчетных значений и результатов количественно-химического анализа они округляются до нужного количества значащих цифр в соответствии с правилами, регламентированными в ACTM E29.

8.2 Расчетные значения должны быть округлены до нужного количества знаков, как указано в стандарте ACTM E29.

9 Межлабораторные исследования

9.1 Методики измерений, установленные в настоящем стандарте, могут быть оценены в соответствии с правилами, установленными в АСТМ Е173, если не указаны другие способы оценки их точностных характеристик.

Определение массовой доли хрома фотометрическим методом с применением дифенилкарбазида

10 Область применения

10.1 Данный метод распространяется на определение хрома в концентрациях от 0,004 массовых долей, %, до 0,04 массовых долей, %.

11 Сущность метода

11.1 Хром окисляют перексидисульфатом в присутствии нитрата серебра, после чего полученный хромовый комплекс дифенилкарбазида используют далее по методике. Фотометрическое измерение осуществляют при длине волны 540 нм.

12 Диапазон измеряемых концентраций

12.1 Рекомендуемый интервал концентраций составляет от 0,02 мг до 0,10 мг хрома на 250 мл раствора, с использованием кюветы с толщиной поглощающего слоя 2 см.

Примечание — Данная методика измерений описана с применением кювет толщиной поглощающего слоя 2 см. Могут быть использованы кюветы с другими размерами при условии, что будут сделаны соответствующие изменения (поправки) по отношению к используемым пробам и реагентам.

13 Стабильность окраски раствора с хромовым комплексом

13.1 Цвет раствора с комплексом хрома проявляется сразу, но начинает исчезать примерно через 10 мин. Фотометрические измерения должны быть выполнены в течение 5 мин после проявления цвета.

14 Влияние других элементов

14.1 Если концентрации других элементов находятся в пределах, указанных в п. 1.1, то они не оказывают влияние на полученные результаты анализа.

15 Реактивы, растворы

15.1 *Ацетон* (CH_3COCH_3).

15.2 *Раствор пероксидисульфата аммония (100 г/л)* — растворить 10 г пероксидисульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в воде и разбавить до 100 мл. Не использовать раствор, который стоял более 12 часов.

15.3 *Стандартный раствор хрома (1 мл = 0,005 мг Cr)* — растворить 0,2830 г бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в воде в мерной колбе объемом 1 л, добавить воды до метки и перемешать. С помощью пипетки перелить 5 мл стандартного раствора в мерную колбу объемом 100 мл, довести до метки и перемешать.

15.4 *Раствор дифенилкарбазида (5 г/л)* — растворить 0,50 г дифенилкарбазида (1,5-дифенилкарбогидразида) в 100 мл ацетона. Применяется только свежеприготовленный раствор. Не использовать раствор, который стоял более 1 ч.

15.5 *Фосфорная кислота (1 + 1)* — смешать один объем концентрированной фосфорной кислоты (H_3PO_4, sp gr 1,69) с одним объемом воды.

15.6 *Раствор нитрата серебра (2,5 г/л)* — растворить 0,25 г нитрата серебра ($AgNO_3$) в воде и разбавить до 100 мл.

15.7 *Раствор гидроксида натрия (500 г/л)* — растворить 50 г гидроксида натрия (NaOH) в воде и разбавить до 100 мл.

15.8 *Серная кислота (1 + 1)* — осторожно взбалтывая, тщательно смешать один объем концентрированной H_2SO_4 (sp gr 1,84) в одном объеме воды.

15.9 *Дистиллированная вода* — если не указано иное, то вода должна соответствовать типу II по спецификации АСТМ Д1193.

16 Построение градуировочного графика

16.1 Приготовление градуировочных (или стандартных) растворов:

16.1.1 С помощью пипетки перенести 5, 10, 15 и 20 мл, соответственно, стандартного раствора хрома (1 мл = 0,005 мг Cr) в химические стаканы емкостью 400 мл. Добавить в каждый стакан 1 мл H_3PO_4 (1 + 1) и разбавить водой до отметки 250 мл.

16.1.2 Добавляя NaOH или раствор H_2SO_4 (1 + 1), довести pH до значения 0,95 ± 0,05. Добавить 10 мл раствора $AgNO_3$, 10 мл раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ и несколько стеклянных шариков. Стакан накрывают ребристым покровным стеклом и кипятят в течение по меньшей мере 25 мин. В течение этого периода добавляют воду, столько, сколько требуется для поддержания объема не менее 150 мл. Охлаждают и переливают в мерную колбу емкостью объемом 250 мл. Далее продолжают как указано в 16.3

16.2 *Раствор сравнения* — добавить в стакан емкостью 400 мл, в котором находится 250 мл воды, 1 мл раствора H_3PO_4 (1 + 1). Продолжать как указано в п. 16.1.2.

16.3 *Получение окраски* — добавить 2,0 мл раствора дифенилкарбазида. Разбавить до нужного объема и перемешать.

16.3.1 Приготавливают и работают только с теми растворами, которые могут быть измерены в течение пяти минут после изменения окраски (окончания окрашивания).

16.4 Фотометрия

16.4.1 *Многоканальный фотометр* — провести измерения оптической плотности в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см по отношению к контрольному раствору (или раствору сравнения) при длине световой волны 540 нм. Используя стандартные растворы, получить или построить градуировочный график.

Провести корректировку. Измерить изменение решетки, используя ячейку поглощения с длиной оптического пути 2 см и световой полосы с центром около 540 нм. С помощью тестовой ячейки получить фотометрические показания калибровочных растворов.

16.4.2 *Одноканальный фотометр* — поместить соответствующую часть раствора сравнения в кювету с толщиной слоя поглощения (с длиной оптического пути) 2 см и настроить фотометр на длину волны около 540 нм. Сохраняя эту настройку, получить фотометрические значения стандартных (градуировочных) растворов.

16.5 *Градуировочный график* — построить градуировочный график зависимости оптической плотности от полученных значений содержания хрома в градуировочном растворе (в миллиграммах хрома на 250 мл раствора).

17 Проведение испытаний

17.1 Приготовление анализируемого раствора

17.1.1 Перенести 0,50 г образца, взвешенного с точностью до 0,1 мг, в стакан объемом 250 мл (см. примечание). Добавить 100 мл воды и постепенно ввести 15 мл H_2SO_4 (1 + 1). Раствор непрерывно нагревать до тех пор, пока реакция не прекратится.

Примечание — Если содержание хрома в образце находится между 0,02 % и 0,04 %, следует использовать массу навески пробы (образца), равную 0,25 г.

17.1.2 Отфильтровать раствор через 11-см фильтр из тонкой фильтровальной бумаги в стакан объемом 400 мл. Промыть фильтр пять или шесть раз горячей водой. Сохранить фильтрат. Перенести фильтр в платиновый тигель, высушить и прокалить при температуре 700 °С. Сухой остаток перенести в платиновый тигель и прокалить при 700 °С.

17.1.3 В полученный после озоления фильтра остаток добавляют одну каплю H_2SO_4 и три или четыре капли HNO_3, и 3 или 4 мл HF. Обрабатывают остаток одной каплей H_2SO_4 (1 + 1), тремя каплями или четырьмя каплями HNO_3 и 3 или 4 мл HF. Выпаривают до сухого остатка и прокаливают в течение 3—4 минут при 900 °С. Сплавляют остаток с приблизительно 1 г пиросульфата калия ($K_2S_2O_7$). Остаток охлаждают и выщелачивают в 25 мл воды, добавляют полученный раствор к резервному фильтрату (17.1.2) и разбавляют до 250 мл. Продолжают анализ по процедуре, указанной в 16.1.2.

17.2 *Раствор сравнения* — провести холостую пробу через всю процедуру анализа, используя то же количество реактивов, как и для приготовления раствора с образцом. Использовать холостую пробу в качестве раствора сравнения.

17.3 *Получение окраски* — по 16.3.

17.4 *Фотометрия* — провести фотометрические измерения анализируемого раствора как указано в п. 16.4.

18 Обработка результатов

18.1 Провести расчет полученного фотометрическим методом значения содержания хрома в миллиграммах в исследуемом растворе с помощью градуировочного графика.

Массовую долю хрома, %, рассчитывают по формуле

$$\text{Хром} = \frac{A}{B \cdot 10}, \quad (1)$$

где A — полученное значение хрома в 250 мл анализируемого раствора, мг;

B — масса навески образца (пробы), представленного в 250 мл анализируемого раствора, г.

19 Прецизионность и смещение (случайная и систематическая погрешность)

19.1 *Прецизионность* — восемь участников из семи лабораторий были привлечены для оценки (тестирования) этого метода испытаний (методики измерений). Итоговый результат, полученный при обработке данных, приведен в таблице 1.

Таблица 1 — Статистические данные

Номер образца	Результаты анализа хрома, массовая доля, %	Повторяемость, массовая доля, % (R_1 по Е173)	Воспроизводимость, массовая доля, % (R_2 по Е173)
1	0,007	Менее 0,001	0,001
2	0,020	0,002	0,003

19.2 *Смещение (систематическая погрешность)* — при проведении межлабораторной программы тестирования данной методики измерений аттестованные стандартные образцы (сертифицированные эталонные материалы) не использовались (не были доступны). При выполнении данной методики измерений поощряется применение стандартных образцов (referens materials), если они имеются в наличии в лаборатории. Для определения погрешности данного метода испытаний в конкретной лаборатории пользователям настоящего стандарта рекомендуется применять общепринятые справочные данные.

19.3 АСТМ Е173 был заменен на АСТМ Е1601. Обозначение воспроизводимости R_2 заменено на соответствующее обозначение R по АСТМ Е1601. Тогда как обозначение повторяемости R_1 заменено на обозначение r по Е1601. Значение повторяемости R_2 соответствует значению повторяемости R из АСТМ Е1601. Аналогично значение воспроизводимости индекс R_1 соответствует значению воспроизводимости r из АСТМ Е1601.

Определение железа фотометрическим методом с применением 1,10-фенантролина

20 Область применения

20.1 Данный метод испытаний применяется при определении железа в диапазонах концентраций массовых долей от 0,05 % до 0, 25 %.

21 Сущность метода

21.1 Железо взаимодействует с гидроксиламином гидрохлоридом и превращается в 1,10 комплекс фенантролина. Фотометрические измерения осуществляются при длине волны около 515 нм.

22 Диапазон концентраций

22.1 Рекомендуемый диапазон концентраций составляет от 0,05 мг до 0,250 мг железа на 100 мл раствора с использованием кюветы длиной 2 см.

Примечание — Настоящий метод был описан для кювет, имеющих толщину поглощающего слоя (свободный путь) 2 см. Могут быть использованы кюветы других размеров, при этом должны быть предусмотрены соответствующие корректировки (поправки) массы навески пробы и количества используемых реагентов.

23 Стабильность окрашивания

23.1 Цвет развивается в течение 10 мин и стабилен не менее 2 часов.

24 Мешающие влияния (интерференция)

24.1 Никель образует комплекс и поглощает (потребляет) 1,10 фенантролин. Однако количество никеля, примерно в четыре раза превышающее содержание железа, не оказывает заметного влияния на определение железа. Другие элементы, обычно содержащиеся в бериллии, не оказывают мешающего влияния, если их концентрации не превышают максимальных концентраций, указанных в пункте 1.1.

25 Реактивы, растворы

25.1 *Ацетат аммония раствор (230 г/л)* — 115 г ацетата аммония растворяют в воде и разбавляют до 500 мл.

25.2 *Гидрохлорид гидроксиламина раствор (100 г/л)* — растворяют 5,0 г гидрохлорида гидроксиламина ($NH_2OH \cdot HCl$) в 50 мл воды. Каждый раз приготавливают свежий раствор.

25.3 *Стандартный раствор железа (1 мл = 0,01 мг Fe)* — растворяют 0,7020 г железоаммонийного сульфата ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) в 10 мл воды и добавляют 1 мл H_2SO_4 (1 + 1). Переливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до нужного объема и перемешивают.

25.4 *Раствор 1,10-фенантролина (1 г/л)* — растворяют 0,1 г моногидрата 1,10-фенантролина в 100 мл воды.

25.5 *Дистиллированная вода* — если не указано иное, то квалификация чистоты воды (вода лабораторная) должна соответствовать типу II спецификации ACTM D1193.

26 Построение градуировочного графика

26.1 *Стандартные (градуировочные) растворы* — с помощью пипетки перенести 5, 10, 15, 20 и 25 мл раствора железа, соответственно (1 мл = 0,01 мг Fe), в мерные колбы объемом 100 мл. Добавить в каждую колбу по 1 мл H_2SO_4 (1 + 1) и разбавить до 50 мл. Продолжать как указано в 26.3.

26.2 *Раствор сравнения* — налить 50 мл воды и 1 мл H_2SO_4 (1 + 1) в мерную колбу объемом 100 мл. Продолжить как указано в 26.3.

26.3 *Изменение цвета* — смешать 3 мл раствора $NH_2OH \cdot HCl$ и 20 мл раствора ацетата аммония. Добавить 10 мл раствора 1,10-фенантролина и перемешать. Проверить pH раствора с помощью индикаторной бумаги. При необходимости добавить раствор ацетата аммония для получения pH раствора в диапазоне от 4,0 до 4,5. Разбавить до нужного объема и перемешать.

26.4 *Фотометрия*

26.4.1 *Многоканальный фотометр* — провести измерения оптической плотности в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см по отношению к контрольному раствору (раствору сравнения) при длине световой волны 515 нм. Используя стандартные растворы, получить или построить градуировочный график.

Определить коррекцию клеток и изменение ячеек, используя ячейки поглощения с длиной оптического пути 2 см и светлой полосой с центром примерно 515 нм. С помощью тестовой ячейки определить фотометрические показания калибровочных растворов.

26.4.2 *Одноканальный фотометр* — перенести соответствующее количество стандартного раствора в поглощающую ячейку длиной 2 см и провести фотометрические измерения. Провести измерения, возвращая фотометр в первоначальное (настроенное состояние), используя длину волны примерно 515 нм. При достижении исходной настройки получить фотометрические данные по градуировочным растворам.

26.5 *Градуировочный график* — построить градуировочный график зависимости оптической плотности от полученных значений содержания железа в градуировочном растворе (в миллиграммах на 100 мл раствора).

Калибровочная (градуировочная) кривая — участок полученных фотометрических показаний калибровочных растворов против миллиграммов железа на 100 мл раствора.

27 Проведение испытаний

27.1 Приготовление анализируемого раствора

27.1.1 Навеску пробы массой 1,0 г (анализируемого образца), взвешенную с точностью до 1 мг, помещают в химический стакан. Добавляют понемногу в 100 мл воды 25 мл H_2SO_4 (1 + 1). Реакция считается завершенной, когда перестает выделяться тепло.

27.1.2 Отфильтровать раствор через 11-см фильтр из тонкой фильтрованной бумаги в мерную колбу емкостью 500 мл. Фильтр промыть горячей водой 5 или 6 раз. Перенести фильтр в платиновый тигель и прокалить при температуре 700 °С. Полученный фильтрат сохраняют.

27.1.3 В полученный после прокаливания остаток добавляют одну каплю H_2SO_4 (1 + 1), 3 или 4 капли HNO_3 и 3—4 мл HF. Высушивают полученный остаток до постоянного веса и прокаливают в течение 3—4 мин при 900 °С. Полученный остаток сплавляют с 1 г пиросульфата калия $K_2S_2O_7$. Охлаждают, выщелачивают в 25 мл воды и добавляют этот раствор в сохраненный фильтрат (п. 27.1.2). Полученный раствор разбавляют до нужного объема и перемешивают. Пипеткой переносят 50,0 мл раствора в мерную колбу объемом 100 мл.

27.2 *Приготовление раствора сравнения* — провести раствор холостой пробы через всю процедуру анализа, используя то же количество реактивов, как и в случае с рабочей пробой, для его применения в качестве раствора сравнения.

27.3 *Изменение цвета (интенсивность окрашивания)* — продолжить действия, как указано в 26.3.

27.4 *Фотометрия* — провести фотометрические измерения стандартных растворов, как указано в 26.4.

28 Обработка результатов

28.1 Провести расчет полученных фотометрическим методом значений железа в миллиграммах в исследуемом растворе с помощью градуировочного графика.

Массовую долю железа, %, рассчитывают по формуле

$$\text{Железо} = \frac{A}{B \cdot 10}, \quad (2)$$

где A — полученное содержание железа в 100 мл анализируемого раствора, мг;

B — масса навески пробы (образца), находящегося в 100 мл готового рабочего раствора, г.

29 Прецизионность и смещение (случайная и систематическая погрешность)

29.1 *Прецизионность* — восемь лабораторий были привлечены для оценки (тестирования) этого метода испытаний (методики измерений). Итоговые результаты, полученные после обработки данных, приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Статистические данные

Номер образца	Результаты анализа железа, массовая доля, %	Повторяемость (R_1 по E173)	Воспроизводимость (R_2 по E173)
1	0,134	0,006	0,013
2	0,095	0,006	0,015

29.2 *Смещение (систематическая погрешность)* — при проведении межлабораторной программы тестирования данной методики измерений аттестованные стандартные образцы (сертифицированные эталонные материалы) не использовались (не были доступны). При выполнении данной методики измерений поощряется применение стандартных образцов (referens materials), если они имеются в наличии в лаборатории.

29.3 АСТМ E173 был заменен на АСТМ E1601. Обозначение воспроизводимости R_2 заменено на соответствующее обозначение R по АСТМ E1601, тогда как обозначение повторяемости R_1 заменено на обозначение r по АСТМ E1601.

Определение марганца фотометрическим методом с периодатом (солью иодной кислоты)

30 Область применения

30.1 Данный метод применяется при определении марганца в бериллии в концентрациях от 0,008 массовых долей, %, до 0,04 массовых долей, %.

31 Сущность метода

31.1 Марганец окисляется до перманганата с применением периодата калия в азотно-серно-фосфорной кислоте (medium). Фотометрические измерения проводят при длине волны около 525 нм.

32 Диапазон концентраций

32.1 Рекомендуемый диапазон концентраций составляет от 0,02 мг до 0,10 мг марганца в растворе емкостью 50 мл с использованием кюветы толщиной 5 см.

33 Стабильность окрашивания

33.1 Цвет перманганата является стабильным в течение 24 ч при отсутствии восстанавливающих реагентов.

34 Мешающие влияния (интерференция)

34.1 Другие элементы, обычно содержащиеся в бериллии, не оказывают мешающих влияний, если их концентрации не превышают максимальных пределов, указанных в пункте 1.1.

35 Растворы и реактивы

35.1 *Дистиллированная вода* — если не указано иное, то чистота воды для лабораторных исследований должна соответствовать типу II спецификации АСТМ D 1193.

35.2 *Марганец, стандартный раствор* (1 мл = 0,005 мг Mn) — растворить 0,1000 г марганца (минимальная чистота 99,5 массовых долей, %) в 10 мл HNO_3 (1 + 1). Осторожно прокипятить, чтобы избавиться от присутствия оксидов азота. Охладить, перенести раствор в мерную колбу объемом 1 л, довести объем раствора до метки и перемешать. Используя пипетку, 50 мл раствора перенести в мерную колбу объемом 1 л, довести до метки и перемешать.

35.3 *Калия периодат (KIO_4).*

35.4 *Нитрит натрия ($NaNO_2$).*

36 Построение градуировочного графика

36.1 *Стандартные (калибровочные) растворы*

36.1.1 С помощью пипеток перенести 4, 8, 10, 15 и 20 мл раствора марганца, соответственно (1 мл = 0,005 мг Mn), в мерные стаканы объемом 150 мм. В каждом стакане довести раствор до метки 20 мл.

36.1.2 Добавить 18 мл HNO_3, 6 мл H_2SO_4 (1 + 1) и 5 мл H_3PO_4. Накрыть стаканы и довести растворы до кипения. Снять с горячей поверхности. Далее выполнить действия, как указано в 36.4.

36.2 *Раствор сравнения* (контрольный или referens) — дистиллированная вода.

36.3 *Холостая проба (раствор)* — перенести 20 мл воды в стакан емкостью 150 мл. Далее выполнить действия, как описано в 36.1.2.

36.4 *Изменение цвета* — добавить 0,5 г KIO_4, вернуть на нагревательную поверхность (горячая плитка) и кипятить до тех пор, пока KIO_4 не растворится. Затем поместить стакан на паровую (водяную) баню при температуре не менее чем 90 °С на 15 минут для полного развития цвета. Охладить, перенести раствор в колбу вместимостью 50 мл, довести до метки и перемешать (см. примечание к 36.5).

36.5 *Поддержание стабильности окрашенного раствора (backgraund color solution или восстановленный окрашенный раствор)* — к остаткам стандартных растворов и раствора с холостой пробой после получения фотометрических результатов (данных) добавить несколько гранул (или зерен) $NaNO_2$ и основательно перемешать для снижения содержания перманганата.

Примечание — Выполнять фотометрические измерения сразу же после получения раствора (т. е. немедленно), поскольку если раствор находится в покое, то происходит повторное окисление (reoxidation) марганца.

36.6 Фотометрия

36.6.1 *Многоканальный фотометр* — провести измерения оптической плотности в поглощающих кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см при длине световой волны около 525 нм. Используя тестовую кювету, провести фотометрические измерения градуировочных (стандартных) растворов, холостой пробы, восстановленных окрашенных растворов.

36.6.2 *Одноканальный фотометр* — перенести соответствующее количество раствора сравнения в поглощающую ячейку длиной 5 см и провести фотометрические измерения (корректировку или настройку). Провести измерения, возвращая фотометр в первоначальное (настроенное) состояние, используя длину волны примерно 525 нм. При достижении исходной настройки получить фотометрические данные по градуировочным растворам, холостой пробе и восстановленным окрашенным растворам.

36.7 Построить градуировочный график зависимости оптической плотности от полученных значений содержания марганца в градуировочном растворе (в миллиграммах на 50 мл раствора).

37 Проведение испытаний

37.1 *Анализируемый раствор (рабочий) раствор*

37.1.1 Навеску пробы массой 5,0 г пробы (испытуемого образца), взвешенную с точностью до 1 мг, поместить в химический стакан объемом 400 мл. Добавляют в 100 мл воды понемногу (малыми количествами) 120 мл H_2SO_4 (1 + 1). После завершения реакции охладить стакан в ванне с проточной водой. Процесс считается завершенным тогда, когда перестает выделяться тепло.

37.1.2 Отфильтровать раствор через 11-см фильтр из тонкой фильтрованной бумаги в мерный стакан емкостью 400 мл. Фильтр промыть горячей водой 5 или 6 раз. Перенести фильтр в платиновый тигель и прокалить при температуре 700 °С, охладить.

37.1.3 В полученный после прокаливания остаток добавляют одну каплю H_2SO_4 (1 + 1), три или четыре капли HNO_3 и 3—4 мл HF. Высушивают полученный остаток и прокаливают в течение 3—4 мин при 900 °С. Полученный остаток сплавляют с 1 г пиросульфата калия ($K_2S_2O_7$). Охлаждают, выщелачивают в 25 мл воды и добавляют этот раствор в полученный ранее фильтрат (37.1.2).

37.1.4 Полученный раствор перевести в 500-мл колбу, довести до нужного объема и перемешать.

37.1.5 Используя пипетку, перенести 25 мл раствора в стакан объемом 150 мл, добавить 18 мл HNO_3 и 5 мл H_3PO_4. Накрыть стакан и довести раствор до кипения. Раствор удалить с горячей поверхности плиты. Продолжить, как указано в 37.4.

37.2 *Раствор сравнения* — выполнить, как указано в 36.2.

37.3 *Холостая проба* — провести холостую пробу через всю процедуру приготовления, используя такое же количество реагентов, но без присутствия образца (пробы).

37.4 *Изменение цвета* — провести процедуру, как указано в 36.4.

37.5 *Поддержание стабильности окрашенного раствора или восстановленный окрашенный раствор* — провести процедуру, как указано в 36.5.

37.6 *Фотометрия* — получить фотометрические данные для анализируемого (рабочего) раствора, холостой пробы и восстановленных окрашенных растворов, как указано в 36.6.

38 Обработка результатов

38.1 Перевести полученные фотометрическим методом значения концентрации марганца (в мг) в анализируемом растворе, в холостой пробе, в восстановленных окрашенных растворах в эквивалентные миллиграммы марганца с помощью градуировочного графика.

Массовую долю марганца, %, рассчитывают по формуле:

$$\text{Марганец} = \frac{\{(A-B)-(C-D)\}}{E \cdot 10}, \quad (3)$$

где A — количество марганца, содержащегося в 50 мл конечного анализируемого раствора, мг;

B — эквивалент марганца, найденный в восстановленном окрашенном растворе после уменьшения (снижения) перманганата в конечном анализируемом растворе, мг;

C — эквивалент марганца, найденный в 50 мл раствора холостой пробы, мг;

D — эквивалент марганца, найденный в восстановленном окрашенном растворе после уменьшения (снижения) перманганата в конечном растворе холостой пробы, мг;

E — содержание анализируемого образца в 50 мл окончательного анализируемого раствора, г.

39 Прецизионность и смещение (характеристики случайной и систематической погрешностей)

39.1 *Прецизионность* — семь лабораторий были привлечены для оценки (тестирования) этого метода испытаний (методики измерений). Итоговый результат, полученный от обработки данных, приведен в таблице 3. Поскольку полученных статистических данных оказалось недостаточно для оценки методики измерений в соответствии с правилами ASTM E173, были вычислены стандартные отклонения и коэффициент вариации.

Таблица 3 — Статистические данные

Номер анализируемого образца (пробы)	Результаты анализа марганца, массовая доля, %	Стандартное отклонение, массовая доля, %	Коэффициент вариации, %
1	0,0007	0,006	8,1
2	0,0009	0,006	10,5

39.2 *Смещение (систематическая погрешность)* — при проведении межлабораторной программы тестирования данной методики измерений аттестованные стандартные образцы (сертифицированные эталонные материалы) не использовались (не были доступны). При выполнении данной методики измерений поощряется применение стандартных образцов (referens materials), если они имеются в наличии в лаборатории.

Определение никеля фотометрическим методом с диметилглиоксимом

40 Область применения

40.1 Данная методика измерений применяется при определении содержания никеля в бериллии в диапазоне концентраций от 0,001 массовых долей, %, до 0,04 массовых долей, %.

41 Сущность метода

41.1 Никель осаждают из аммиачного раствора с применением 1,2,3 бензотразола (1,2,3 benzotrazole), используя в качестве носителя кадмий. После фильтрования фильтр и остаток озоляются с применением HNO_3 и $HClO_4$.

Никель окисляется пероксидисульфатом калия в щелочной среде, и проявляется цвет диметилглиоксима никеля. Фотометрические измерения проводят при длине волны около 465 нм.

42 Диапазон концентраций

42.1 Рекомендуемый диапазон концентраций составляет от 0,005 мг до 0,04 мг никеля на 50 мл раствора с использованием 5-см кюветы (ячейки).

Примечание — Настоящий метод описан для ячеек (кювет), имеющих толщину поглощающего слоя 5 см. Можно использовать кюветы других размеров, при этом необходимо предусмотривать соответствующие корректировки (поправки) массы навески пробы и количества используемых реагентов.

43 Стабильность окрашивания

43.1 Цвет проявляется в течение 30 минут и остается стабильным в течение 24 ч при отсутствии восстанавливающих реагентов.

44 Мешающие влияния

44.1 Хотя медь образует комплекс с диметилглиоксимом, концентрация меди, равная концентрации никеля, дает ошибку (положительную) только в 2 %. Другие элементы, обычно содержащиеся в бериллии, не оказывают мешающих влияний, если их концентрации не превышают максимальных пределов концентраций, указанных в пункте 1.1.

45 Растворы и реагенты

45.1 *Раствор 1,2,3 бензолтразола (20 г/л)* — 2 г 1,2,3 бензолтразола (бензолтриазола) растворить в горячей воде, отфильтровать, охладить и довести до 100 мл. Готовить свежий раствор каждый раз по мере необходимости.

45.2 *Промывочный раствор или раствор 1,2,3 бензолтразола для промывания* — растворить 2 г 1,2,3 бензолтразола и 10 г винной кислоты в 500 мл воды. Довести pH до значения 8,5 с помощью NH_4OH и довести до объема 1 л. Не использовать раствор после 12 часов с момента его приготовления.

45.3 *Раствор кадмия (4 г/л)* — растворить 4 г металлического кадмия (минимальная чистота 99,9 массовых долей, %) в 20 мл HNO_3 (1 + 1). Прокипятить, для того чтобы избавиться от оксидов азота, охладить и довести до объема 1 л.

45.4 *Раствор лимонной кислоты (50 г/л)* — растворить 5 г лимонной кислоты в воде и довести до объема 100 мл. Не использовать раствор, который хранился более 12 часов.

45.5 Стандартный раствор никеля (1 мл = 0,002 мг Ni) — растворить 0,1000 г никеля (чистота: 99,9 массовых долей, %, минимально) в 20 мл HNO_3 (1 + 1). Аккуратно прокипятить, для того чтобы избавиться от оксидов азота. Охладить и перенести раствор в колбу объемом 1 л, довести до метки и перемешать. Используя пипетку, перенести 20 мл раствора в колбу объемом 1 л, довести до метки и перемешать.

45.6 *Раствор калия пероксидисульфата (50 г/л)* — растворить 5 г пероксидисульфата калия ($K_2S_2O_8$) и довести до метки 100 мл. Использовать только свежеприготовленный раствор.

45.7 *Раствор натрия диметилглиоксимата (30 г/л)* — растворить 3 г натрия диметилглиоксимата в воде и довести до объема 100 мл. Не использовать раствор после 12 часов с момента приготовления.

45.8 *Раствор натрия гидроксида (400 г/л)* — растворить 40 г натрия гидроксида (NaOH) в воде и довести до объема 100 мл. Хранить в полиэтиленовой емкости (бутыли).

45.9 *Раствор винной кислоты (500 г/л)* — растворить 50 г винной кислоты в воде и довести до объема 100 мл.

45.10 Дистиллированная вода — если не указано иное, то чистота воды должна соответствовать типу II спецификации ACTM D1193.

46 Построение градуировочного графика

46.1 *Стандартные (градуировочные) растворы* — используя пипетки, перенести 2, 5, 0, 15 и 20 мл, соответственно, раствора никеля (1 мл = 0,002 мг Ni) в мензурки объемом 100 мл. Добавить в каждую 3 мл раствора лимонной кислоты и 1 мл HCl, разбавить до 30 мл. Продолжить, как указано в 46.3.

46.2 *Раствор сравнения* — перенести 3 мл раствора лимонной кислоты и 1 мл HCl в мензурку объемом 1 мл. Разбавить до 30 мл. Продолжить, как указано в 46.3.

46.3 *Изменение цвета* — используя pH-метр, достичь показаний pH раствора значения 8,5 с применением NH_4OH (1 + 1). Добавлять по каплям раствор NaOH до тех пор, пока водородный показатель не достигнет значения 10,5 ± 0,1. Добавить 3 мл раствора $K_2S_2O_8$ и 1,0 мл раствора диметилглиоксимата. Перенести в колбу объемом 50 мл, довести до метки и перемешать. Дать постоять 30 мин.

46.4 Фотометрия:

46.4.1 *Многоканальный фотометр* — провести регулировку для измерения (корректировку или коррекцию) оптической плотности в поглощающих кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см при длине световой волны около 465 нм. После того как регулировка или настройка будет сделана, провести фотометрические измерения стандартных (градуировочных) растворов.

46.4.2 *Одноканальный фотометр* — перенести соответствующее количество раствора сравнения в поглощающую ячейку длиной 5 см и настроить фотометр в первоначальное состояние, используя длину волны около 465 нм. После проведения исходной настройки провести фотометрические измерения стандартных растворов.

46.5 *Градуировочный график* — построить градуировочный график зависимости оптической плотности от полученных значений содержания никеля в градуировочных растворах (в миллиграммах на 50 мл раствора).

47 Проведение испытаний

47.1 Исследуемый или измеряемый (рабочий) раствор

47.1.1 Навеску пробы массой 1,0 г пробы (испытуемого образца), взвешенную с точностью до 1 мг, помещают в химический стакан емкостью 250 мл. Добавляют в стакан 100 мл воды и понемногу (малыми количествами) 10 мл H_2SO_4 (1 + 1). Процесс считается завершенным, когда перестает выделяться тепло.

47.1.2 Отфильтровать раствор через 11-см фильтр из тонкой фильтрованной бумаги в мерный стакан емкостью 400 мл. Фильтр промыть горячей водой 5 или 6 раз. Сохранить фильтрат. Перенести фильтр в платиновый тигель, высушить и прокалить при температуре 700 °С.

Примечание — Некоторые марки фильтровальной бумаги и, особенно, фильтры на основе целлюлозы содержат значительное количество никеля.

47.1.3 В полученный после прокаливания остаток добавляют одну каплю H_2SO_4 (1 + 1), три или четыре капли HNO_3 и 3—4 мл HF. Высушивают полученный остаток до полного высыхания и прокаливают в течение 3—4 мин при 900 °С. Полученный остаток сплавляют с 1 г пиросульфата калия $K_2S_2O_7$. Охлаждают, выщелачивают в 25 мл воды и добавляют этот раствор в полученный ранее фильтрат (47.1.2). Если раствор содержит более 0,04 мг никеля, раствор переливают в колбу объемом 250 мл, доводят о метки и перемешивают.

47.1.4 Перенести раствор или аликвоту раствора, содержащего около (0,005—0,04) мг никеля, в стакан объемом 600 мл. На каждые 0,1 бериллия добавляют 3 мл раствора винной кислоты и доводят до метки 400 мл.

47.1.5 Добавляют 15 мл раствора кадмия. Используя pH-метр, достигают значений pH равных (8,5 ± 0,1), с помощью NH_4OH (1 + 1), добавляют 60 мл раствора 1,2,3 бензотразола и небольшими количествами фильтровальную бумагу. Подогревают раствор до 90 °С при постоянном перемешивании с тем, чтобы достичь коагуляции осадка. Выдержать раствор при комнатной температуре не менее 3 часов, лучше, если оставить раствор на ночь.

47.1.6 Отфильтровать, используя 11-см бумажный (средний) фильтр (см. примечание п. 47.1.2). Промыть дважды водным раствором 1,2,3 бензотразола.

47.1.7 Перевести бумагу в стакан объемом 600 мл, добавить 30 мл HNO_3 и 10 мл $HClO_4$. Выпаривают до удаления паров $HClO_4$ и после этого высушивают. Охлаждают при комнатной температуре.

47.1.8 Добавить 1 мл HCL и 3 мл раствора лимонной кислоты. Перенести раствор в химический стакан объемом 100 мл и довести до метки 30 мл.

47.2 *Раствор сравнения* — провести холостую пробу через всю процедуру приготовления, используя такое же количество реагентов, но без присутствия образца (пробы).

47.3 *Изменение цвета* — выполнить процедуру, как указано в 46.3.

47.4 *Фотометрия* — получить фотометрические данные анализируемого (рабочего) раствора, как указано в 46.4.

48 Обработка результатов

48.1 Перевести результаты фотометрии рабочего (анализируемого) раствора в мг с использованием градуировочного графика.

Массовую долю никеля, %, рассчитывают по формуле:

$$\text{Никель} = \frac{A}{B \cdot 10}, \quad (4)$$

где A — содержание никеля, найденное в 50 мл анализируемого раствора (на окончательном этапе или стадии), мг;

B — масса навески пробы (образца) в 50 мл раствора, находящегося на финальной (окончательной) стадии процесса, г.

49 Прецизионность и смещение (характеристики случайной и систематической погрешностей)

49.1 *Прецизионность* — восемь лабораторий были привлечены для оценки (тестирования) этой методики измерений. Итоговый результат, полученный от обработки данных, приведен в таблице 4.

Таблица 4 — Статистические данные

Номер анализируемого образца (пробы)	Результаты анализа никеля, массовая доля, %	Повторяемость, массовая доля, % (R_1 по Е173)	Воспроизводимость, массовая доля, % (R_2 по Е173)
1	0,019	0,003	0,003
2	0,014	0,003	0,005

49.2 *Смещение (систематическая погрешность)* — при проведении межлабораторной программы тестирования данной методики измерений аттестованные стандартные образцы (сертифицированные эталонные материалы) не использовались (не были доступны). При выполнении данной методики измерений рекомендуется (поощряется) применение стандартных образцов (referens materials), если они имеются в наличии в лаборатории.

49.3 АСТМ Е173 заменен на АСТМ Е1601. Обозначение воспроизводимости R_2 заменено на соответствующее обозначение R по АСТМ Е1601. Обозначение повторяемости R_1 заменено на обозначение r по АСТМ Е1601.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ национальным стандартам

Т а б л и ц а ДА.1

Обозначение и наименование ссылочного стандарта АСТМ	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ASTM D1193	—	*
ASTM E29	—	*
ASTM E50	—	*
ASTM E55	—	*
ASTM E60	—	*
ASTM E88	—	*
ASTM E135	—	*
ASTM E173	—	*
ASTM E1601	—	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует.		

УДК 621.3.035.222.2:543.06:006.354 ОКС 77.120.99 IDT

Ключевые слова: бериллий, химический анализ, фотометрия, хром, железо, никель

БЗ 5—2017/62

Редактор *Е.В. Таланцева*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 04.07.2017. Подписано в печать 20.07.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10. Тираж 22 экз. Зак. 1192.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru