УДК 669.715:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения бериллия

Aluminium casting and deformable alloys. Methods for determination of beryllium

ГОСТ 11739.3—82* (СТ СЭВ 1554—86)

Взамен ГОСТ 11739.3—78

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 6 июля 1982 г. № 2605 срок действия установлен

с 01.07.83
до 01.07.93

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения бериллия (при массовой доле бериллия от 0,001 до 1 %), атомно-абсорбционный метод определения бериллия (при массовой доле от 0,002 до 1,0 %) и люминесцентный метод определения бериллия (при массовой доле бериллия от 0,0001 до 0,001 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1554—86.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—87.

1.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

1.3. Для контроля правильности результатов анализа одновременно с анализируемыми пробами в тех же условиях анализируют стандартный образец (СО) в двух параллельных навесках (массовая доля бериллия в стандартном образце и анализируемых пробах не должна отличаться более чем в два раза).

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

* *Переиздание (ноябрь 1989 г.) с Изменением № 1, утвержденным в октябре 1987 г. (ИУС 1—88)*

gost.e-ecolog.ru

За массовую долю анализируемого компонента в стандартном образце принимают среднее арифметическое значение.

Анализ считают правильным, если массовая доля бериллия в стандартном образце отличается от аттестованной величины в свидетельстве на СО не более чем на величину допускаемых расхождений для данной массовой доли бериллия. Если соотношение не выполняется, то проведение анализа по данному методу прекращают до выяснения и устранения причин, вызвавших наблюдаемое отклонение.

1.4. Контроль правильности результатов анализа проводят с использованием Государственных стандартных образцов алюминиевых сплавов по Государственному реестру средств измерений или методом добавок по ГОСТ 25086—87.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси серной, азотной и соляной кислот или в растворе гидроокиси натрия, маскировании мешающих элементов трилоном Б, образовании комплексного соединения бериллия с бериллоном IV в присутствии гексаметилентетрамина и последующем измерении оптической плотности раствора при длине волны 536 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, *d* 1,84, раствор 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, *d* 1,19, раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, *d* 1,35—1,40.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, 40 %-ный раствор.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30 %-ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 200 г/дм^3; готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, *d* 0,91, раствор 1:1.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867—77, раствор 10 г/дм^3.

Никель хлористый по ГОСТ 4038—79, раствор 2 г/дм.

Соль динатриевая этилен диаминтетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор 100 г/дм^3.

Гексаметилентетрамин, раствор 250 г/дм^3.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—87, раствор 1:1.

Феноловый красный, индикатор, раствор 1 г/дм^3 в спирте 1:1.

Бериллон IV (бензол-2-арсоновая кислота — (1-азо-2)-1-оксинафталин-6-имино-диуксусная кислота — 3-сульфоновая кислота), раствор 1 г/дм^3.

При необходимости раствор фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента»). Готовят перед употреблением.

Алюминий по ГОСТ 11069—74, марка А999.

Раствор алюминия 10 г/дм³: 2,5 г алюминия помещают в стакан вместимостью 400 см³ и растворяют в 75 см³ раствора соляной кислоты при нагревании, добавляют 0,5—1 см³ хлористого никеля. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Бериллий.

Стандартные растворы бериллия А, Б, В — по п. 3.2.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. При массовой доле кремния до 2 % навеску пробы массой согласно табл. 1 помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ раствора серной кислоты, 10 см³ азотной кислоты и по частям 10 см³ соляной кислоты, затем навеску растворяют при умеренном нагревании. После растворения раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, разбавляют водой до объема примерно 60 см³, приливают 5 см³ азотной кислоты и нагревают в течение 3—5 мин.

При массовой доле кремния свыше 2 % навеску пробы массой согласно табл. 1 помещают в серебряную или никелевую чашку или в тефлоновый стакан, приливают примерно 5 см³ воды, затем при постоянном охлаждении небольшими порциями 20 см³ раствора гидроокиси натрия. В процессе растворения чашку или стакан прикрывают крышкой. После прекращения бурной реакции раствор осторожно нагревают и добавляют по каплям раствор перекиси водорода до полного растворения пробы. Затем крышку и стенки чашки или стакана ополаскивают примерно 20 см³ воды, раствор упаривают до сиропообразного состояния, остаток при нагревании растворяют в 30 см³ воды, охлаждают, затем переносят в низкий стакан вместимостью 400 см³, содержащий 20 см³ раствора серной кислоты и 5 см³ азотной кислоты. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, остаток растворяют при нагревании в 60 см³ воды и затем приливают 5 см³ азотной кислоты.

Раствор, полученный одним из вышеуказанных способов, если он непрозрачен, фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») в стакан вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре 500—600 °С. После охлаждения к остатку добавляют четыре капли раствора серной кислоты, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и по каплям азотную кислоту до просветления раствора. Содержимое тигля выпаривают досуха, затем прокаливают при температуре 500—600 °С. Тигель с остатком охлаждают, добавляют пять капель раствора серной кислоты и примерно 5 см³ горячей воды,

растворяют остаток при нагревании и раствор присоединяют к основному раствору. Если раствор содержит нерастворимый остаток, то его отфильтровывают через плотный фильтр небольшого размера в стакан с основным раствором, фильтр 3—4 раза промывают горячей водой.

Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу согласно табл. 1, доливают водой до метки и перемешивают.

Если раствор пробы не прозрачен, то его фильтруют через сухой плотный фильтр («синяя лента») в сухой стакан вместимостью 100 см³, отбрасывая первые порции фильтрата.

Таблица 1

Массовая доля бериллия, %	Масса навески пробы, г	Вместимость мерной колбы, см³	Объем аликвотной части раствора пробы, см³	Объем раствора алюминия, см³	Объем раствора трилона Б, см³
От 0,001 до 0,01 включ.	1	250	25	—	20
Св. 0,01 » 0,10 »	1	250	5	—	5
» 0,10 » 1,0 »	0,2	500	5	2	5

В стакан вместимостью 250 см³ отбирают аликвотную часть раствора пробы и приливают растворы алюминия и трилона Б в соответствии с табл. 1.

Затем при перемешивании в стакан приливают воду до объема примерно 45 см³, добавляют две капли раствора фенолового красного, по каплям раствор аммиака до перехода окраски в красный цвет, затем пять капель раствора соляной кислоты и кипятят в течение 5 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора бериллона IV, 25 см³ раствора гексаметилентетрамина, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют через 10 мин при длине волны 536 нм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, который готовят по п. 2.3.1, применяя вместо навески пробы навеску алюминия, содержащего не более 0,005 % бериллия.

Массовую долю бериллия рассчитывают по градуировочному графику.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в восемь стаканов вместимостью по 250 см³ отбирают 10 см³ раствора алюминия и по 20 см³ раствора трилона Б при массовой доле бериллия до 0,1 %; по 2 см³ раствора алюминия и по 5 см³ раствора трилона Б при массовой доле бериллия свыше 0,1 %; в семь из них отмеряют 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ стандартного раствора В,

что соответствует 0,000001; 0,0000025; 0,0000050; 0,0000075; 0,000010; 0,000015; 0,000020 г бериллия. Растворы разбавляют водой до объема примерно 45 см³ и далее поступают как указано в п. 2.3.1. Раствор восьмого стакана, не содержащий бериллия, служит раствором контрольного опыта при построении градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам бериллия строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю бериллия (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot V}{m_1 \cdot V_1} \cdot 100,$$

где m — масса бериллия, в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

V — объем раствора пробы, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора пробы, см³;

m_1 — масса навески пробы, г.

2.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля бериллия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0010 до 0,0025 включ.	0,0005
Св. 0,0025 » 0,0050 »	0,0008
» 0,0050 » 0,010 »	0,0015
» 0,010 » 0,03 »	0,0025
» 0,03 » 0,05 »	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,008
» 0,10 » 0,25 »	0,015
» 0,25 » 0,50 »	0,03
» 0,50 » 1,0 »	0,05

3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте, установлении в растворе pH 13,0±0,2, образовании комплекса с морином, последующем возбуждении флуоресценции при длине волны 430 нм и измерении флуоресценции комплекса при длине волны 500 нм.

3.2. Аппаратура реактивы и растворы

pH-метр.

Флуориметр лабораторный типа «Квант».

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, *d* 1,19, раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, *d* 1,35—1,40.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 200 г/дм³ и 50 г/дм³. Растворы готовят и сохраняют в полиэтиленовой посуде.

Кислота аскорбиновая.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73.

Калий сернистокислый (пиро) или натрий сернистокислый (пиро).

Смесь комплексообразующих веществ: в 80—90 см³ воды, нагретой до температуры 60 °С, растворяют последовательно 1 г калия или натрия сернистокислого (пиро), 2,5 г аскорбиновой кислоты, 2,5 г лимонной кислоты, 5 г трилона Б. Если трилон Б полностью не растворится, то прибавляют медленно по каплям при перемешивании раствор гидроокиси натрия с концентрацией 200 г/дм³ до полного растворения. Раствор охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до объема 100 см³ и перемешивают. Смесь комплексообразующих веществ готовят в день употребления.

Этиловый спирт по ГОСТ 18300—87.

Морин: 0,02 %-ный раствор в этиловом спирте. В день употребления разбавляют водой в 10 раз.

Буферный раствор (pH 13,0±0,2): 28,60 г борной кислоты растворяют в 500 см³ горячей воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, прибавляют раствор гидроокиси натрия (96 г гидроокиси натрия, растворенной в 400 см³ воды), охлаждают до комнатной температуры, доливают водой до метки и перемешивают. pH раствора проверяют на pH-метре.

Ализариновый синий: 0,1 г реагента растворяют в смеси 80 см³ этилового спирта и 20 см³ воды.

Алюминий марки А999 по ГОСТ 11069—74.

Бериллий.

Стандартные растворы бериллия

Раствор А: 0,1 г металлического бериллия помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ воды, 50 см³ раствора соляной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г бериллия.

Раствор Б: 25 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г бериллия.

Раствор В: 10 см³ раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см³ раствора В содержит 0,000001 г бериллия.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ соляной кислоты 1:1, растворяют при умеренном нагревании, по растворении добавляют 3—5 капель азотной кислоты и выпаривают до объема 15—20 см³. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора 1 см³ в мерную колбу вместимостью 25 см³ (если раствор непрозрачный, его предварительно отфильтровывают через плотный фильтр «синяя лента» в сухую колбу), добавляют приблизительно 3 см³ воды, 2,5 см³ смеси комплексообразующих веществ, 5 капель ализаринового синего, нейтрализуют установленным предварительно количеством раствора гидроокиси натрия с концентрацией 200 г/дм³ и затем добавляют по каплям раствор гидроокиси натрия с концентрацией 50 г/дм³ до появления сине-зеленой окраски от одной капли раствора, добавляют 5 см³ буферного раствора, 1 см³ раствора морина, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Интенсивность флуоресценции измеряют через 5 мин в кювете с толщиной слоя 20 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, который готовят по п. 3.3.1 со всеми используемыми в анализе реактивами.

Массовую долю бериллия рассчитывают по градуировочному графику.

3.3.2. Для построения градуировочного графика в восемь стаканов вместимостью 250 см³ помещают навески чистого алюминия массой 0,5 г, в семь из них отмеряют 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 5,0; 7,0; 10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,0000005; 0,0000015; 0,0000025; 0,0000035; 0,0000050; 0,0000070; 0,00001 г бериллия. Навески растворяют в 50 см³ соляной кислоты 1:1 и далее поступают по п. 3.3.1.

По полученным значениям интенсивности флуоресценции растворов и соответствующим им массам бериллия строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю бериллия (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m \cdot V}{m_1 \cdot V_1} \cdot 100,$$

где m — масса бериллия в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

V — объем раствора пробы, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора пробы, см³;

m_1 — масса навески пробы, г.

3.4.2. Расхождения результатов определений не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля бериллия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0001 до 0,0003 включ.	0,00005
Св. 0,0003 » 0,001 »	0,0001

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте в присутствии перекиси водорода и последующем измерении атомной абсорбции бериллия при длине волны 234,8 нм в пламени ацетилен—закись азота.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для бериллия.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, d 1,19 раствор 1:1.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30 %-ный раствор.

Никель хлористый по ГОСТ 4038—79, раствор 2 г/дм³.

Алюминий по ГОСТ 11069—74, марка А999.

Раствор алюминия 20 г/дм³: 10 г алюминия помещают в стакан вместимостью 600 см³, добавляют 300 см³ раствора соляной кислоты и растворяют при нагревании, добавляя 1 см³ раствора хлористого никеля. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Бериллий.

Стандартные растворы бериллия: растворы А и Б по п. 3.2.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ раствора соляной кислоты и при необходимости для ускорения растворения добавляют 0,5 см³ раствора хлористого никеля. Стакан накрывают часовым стеклом. После прекращения бурной реакции раствор осторожно нагревают и добавляют 3—5 капель раствора перекиси водорода. После растворения избыток перекиси водорода удаляют кипячением в течение 3—5 мин, часовое стекло и стенки стакана ополаскивают водой. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Если полученный раствор не прозрачен, его фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

При содержании бериллия до 0,05 % для атомно-абсорбционного измерения используют весь раствор или фильтрат. При содержании бериллия свыше 0,05 % отбирают аликвотную часть 5 см³ раствора пробы или его фильтрата, добавляют 10 см³ соляной кислоты и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.2. Раствор контрольного опыта готовят согласно п. 4.3.1, используя вместо навески пробы навеску алюминия.

4.3.3. Для построения градуировочного графика при массовой доле бериллия от 0,002 до 0,05 % в семь мерных колб вместимостью по 100 см³ наливают по 50 см³ раствора алюминия и в три из них отмеряют 2,0; 5,0 и 7,5 см³ стандартного раствора Б, а в следующие три 1,0; 2,5 и 5,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,00002; 0,00005; 0,000075; 0,0001; 0,00025 и 0,0005 г бериллия.

При массовой доле бериллия свыше 0,05 % в шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ наливают по 2,5 см³ раствора алюминия, по 10 см³ раствора соляной кислоты и в пять из них отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0004 и 0,0005 г бериллия.

Растворы в колбах доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.4. Измеряют атомную абсорбцию бериллия в растворе пробы, растворе контрольного опыта и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 234,8 нм в пламени ацетилен—закись азота.

По полученным значениям атомных абсорбций и соответствующим им массам бериллия строят градуировочный график.

Концентрацию бериллия в растворе пробы и в растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю бериллия (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m_1} \cdot 100,$$

где C_1 — концентрация бериллия в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — концентрация бериллия в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем конечного раствора пробы, см³;

m_1 — масса навески пробы или масса навески в соответствующей аликвотной части раствора пробы, г.

4.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля бериллия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,002 до 0,005 включ.	0,0008
Св. 0,005 » 0,01 »	0,0015
» 0,01 » 0,03 »	0,0025
» 0,03 » 0,05 »	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,008
» 0,10 » 0,25 »	0,015
» 0,25 » 0,5 »	0,03
» 0,50 » 1,0 »	0,05

Разд. 1—4 **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

gost.e-ecolog.ru