УДК 669.871:543.42:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЛЛИЙ

Атомно-эмиссионный метод определения кадмия, свинца, цинка

Gallium. Atomic-emission method for the determination of cadmium, lead, zinc

ГОСТ Р 50429.2—92

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.94

Настоящий стандарт устанавливает прямой атомно-эмиссионный метод определения массовых долей примесей в галлии:

кадмия	от $3 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ %
свинца	от $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ %
цинка	от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ %

Метод основан на измерении интенсивности линий элементов—примесей в спектре, полученном при фракционном испарении примесей из галлия с добавкой порошкового графита из канала графитового анода в дуге постоянного тока.

Примеси в галлии определяют по градуировочным графикам, построенным в координатах: логарифм отношения интенсивности линии определяемого элемента к интенсивности фона ($\lg \frac{I_л}{I_ф}$) логарифм массовой доли определяемого элемента ($\lg C$).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа и требования безопасности по ГОСТ Р 50429.0.

Издание официальное

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

gost.e-ecolog.ru

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф дифракционный типа ДФС-8 или аналогичного типа с решеткой 600 штр/мм или спектрограф средней дисперсии типа ИСП-28 или аналогичного типа с двухлинзовой системой освещения (конденсорная линза F-75, диаметром 25 мм).

Генератор дуговой типа ДГ-2 с дополнительным реостатом или аналогичного типа, приспособленный для поджига дуги постоянного тока высокочастотным разрядом.

Выпрямитель 250—300 В, 30—50 А.

Микрофотометр типа МФ-2 или аналогичного типа.

Спектропроектор типа ПС-18 или аналогичного типа.

Весы лабораторные 1-го класса по ГОСТ 24104.

Весы торсионные типа ВТ до 500 мг или весы аналогичного типа.

Ступка и пестик из органического стекла.

Бокс из органического стекла.

Станок для заточки графитовых электродов.

Электроды графитовые фасонные для атомно-эмиссионного анализа ОСЧ-7—4, диаметром 6 мм, заточенные на конус; или графитовые электроды, выточенные из графитовых стержней ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм, заточенные на конус, с углом при вершине 15 градусов и с площадкой диаметром 1,5 мм на конце, обожженные в дуге постоянного тока при 15 А в течение 15 с.

Электроды графитовые фасонные для атомно-эмиссионного анализа ОСЧ-7—4, диаметром 6 мм, с каналом глубиной 6 мм и диаметром 4 мм; или графитовые электроды тех же размеров, выточенные из графитовых стержней ОСЧ-7—3, обожженные в дуге постоянного тока при 15 А в течение 15 с.

Очистке обжигом подвергают каждую пару электродов непосредственно перед анализом (электрод, заточенный на конус—катод, электрод с каналом — анод).

Графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463.

Галлий металлический, чистый по определяемым примесям, подготовленный, как указано в ГОСТ Р 50429.0.

Кадмия окись по ГОСТ 11120.

Свинца окись.

Цинка окись по ГОСТ 10262.

Пластинки фотографические типа ПФС-04 и типа ПФС-02 размером 9×12 см или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий и близлежащего фона в спектре.

Проявитель, состоящий из двух растворов для фотопластинок, типа ПФС-04.

Раствор А:

метол (4-метиламинофенолсульфат) по ГОСТ 25664	2 г
натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195	100 г
гидрохинон (парадиоксибензол) по ГОСТ 19627	9 г
вода	до 500 см^3.

Раствор Б:

калий углекислый по ГОСТ 10690	100 г
калий бромистый по ГОСТ 4160	3 г
вода	до 500 см^3.

Перед применением проявителя смешивают равные объемы растворов А и Б и прибавляют 5 % по объему этилового спирта. Время проявления должно быть в полтора раза больше времени, указанного на упаковке фотопластинок. Температура проявления (20±1) °С.

Проявитель для фотопластинок типа ПФС-02 готовят по ГОСТ 13637.1.

Фиксаж:

тиосульфат натрий кристаллический по ГОСТ 244	300 г
аммоний хлористый по ГОСТ 3773	20 г
вода	до 1000 см^3.

Лампа инфракрасная ИКЗ—500 с регулятором напряжения типа РНО 250—0,5 или регулятором аналогичного типа.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, неперегнанный и дважды перегнанный в кварцевом приборе.

Государственный стандартный образец (ГСО) порошка графитового СПГ-27 Пр ГСО 2820—83, разбавленный порошковым графитом в два раза: в ступку из органического стекла помещают 2 г ГСО, добавляют 2 г порошкового графита и тщательно перетирают смесь с этиловым спиртом в течение 50 мин, а затем высушивают под инфракрасной лампой.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление образцов сравнения (ОС)

3.1.1. Каждый образец сравнения готовят непосредственно перед фотографированием его спектра, помещая, как указано в п. 4.1, в канал графитового электрода 10 мг образца сравнения на порошковом графите (ОСГП) по п. 3.2 и 100 мг галлия, чистого по определяемым примесям. В условиях данного метода в соответствии с соотношением масс смешиваемых веществ, массовая доля при-

меси ОС (в расчете на массовую долю примеси в галлии) равна одной десятой от массовой доли той же примеси в ОСГП.

3.2. Приготовление образцов сравнения на порошковом графите (ОСГП)

Готовят основной образец сравнения на порошковом графите (ООСГП), содержащий по 1 % кадмия, свинца и цинка и 97 % углерода в расчете на содержание металла и углерода в смеси металлов и углерода, механически смешивая порошковый графит с окислами соответствующих металлов. Для этого навески массой 0,0114 г окиси кадмия, 0,0108 г окиси свинца, 0,0124 г окиси цинка и 0,9700 г порошкового графита помещают в ступку из органического стекла и тщательно перетирают смесь с этиловым спиртом в течение 50 мин, а затем высушивают под инфракрасной лампой.

Во избежание внесения загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

ООСГП допускается также готовить, вводя определяемые элементы в виде растворов (см. ГОСТ Р 50429.3).

ОСГП1—ОСГП8 готовят последовательным разбавлением ООСГП, а затем каждого последующего образца порошковым графитом.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в ОСГП1—ОСГП8 в(расчете на массовую долю металла в смеси металлов и углерода), вводимые в смесь навески порошкового графита и разбавляемого образца, смешиваемые для получения данного образца, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение образца	Массовая доля каждой из определяемых примесей, %	Масса навесок, г	
		порошкового графита	разбавляемого образца (обозначение)
ОСГП1	$1 \cdot 10^{-1}$	1,800	0,200 (ООСГП)
ОСГП2	$3 \cdot 10^{-2}$	1,400	0,600 (ОСГП1)
ОСГП3	$1 \cdot 10^{-2}$	1,333	0,667 (ОСГП2)
ОСГП4	$3 \cdot 10^{-3}$	1,400	0,600 (ОСГП3)
ОСГП5	$1 \cdot 10^{-3}$	1,333	0,667 (ОСГП4)
ОСГП6	$3 \cdot 10^{-4}$	1,400	0,600 (ОСГП5)
ОСГП7	$1 \cdot 10^{-4}$	1,333	0,667 (ОСГП6)
ОСГП8	$3 \cdot 10^{-5}$	1,400	0,600 (ОСГП7)

Приведенные в табл. 1 навески порошкового графита и разбавляемого образца помещают в ступку из органического стекла, тщательно перетирают с этиловым спиртом в течение 30 мин и высу-

шивают под инфракрасной лампой. Для ОСГП4—ОСГП8 употребляют спирт, дважды перегнанный в кварцевом приборе.

Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

При определении цинка от $3 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ % используют ОСГП1—ОСГП4. При остальных определениях используют ОСГП4—ОСГП8. Массовая доля примесей в приготовляемых из них образцах сравнения ОС (в процентах, в расчете на массовую долю примеси в галлии) приведена в табл. 2.

Таблица 2

Обозначение образца	Обозначение приготовляемого образца сравнения (ОС)	Массовая доля каждой из определяемых примесей в образцах сравнения (ОС), %
ОСГП1	ОС1	$1 \cdot 10^{-2}$
ОСГП2	ОС2	$3 \cdot 10^{-3}$
ОСГП3	ОС3	$1 \cdot 10^{-3}$
ОСГП4	ОС4	$3 \cdot 10^{-4}$
ОСГП5	ОС5	$1 \cdot 10^{-4}$
ОСГП6	ОС6	$3 \cdot 10^{-5}$
ОСГП7	ОС7	$1 \cdot 10^{-5}$
ОСГП8	ОС8	$3 \cdot 10^{-6}$

Образцы сравнения на порошковом графите хранят в плотно закрытых банках из органического стекла.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. При съемке спектра анализируемой пробы в канал графитового электрода диаметром 4 мм и глубиной 6 мм помещают последовательно 10 мг порошкового графита и 100 мг анализируемой пробы галлия кусочками размером не более 3 мм в поперечнике (во избежание внесения загрязнений пробу галлия измельчают, не вынимая закристаллизованную пластину из полиэтиленового пакета).

При съемке спектра каждого образца сравнения в канал графитового электрода диаметром 4 мм и глубиной 6 мм помещают последовательно 10 мг образца сравнения на порошковом графите и 100 мг галлия, чистого по определяемым примесям, кусочками размером не более 3 мм в поперечнике.

Нижний электрод с анализируемой пробой галлия (или с образцом сравнения) служит анодом, верхний, заточенный на конус — катодом. Между электродами зажигают дугу постоянного тока

силой 15 А и фотографируют спектр с экспозицией 40 с. Во время экспозиции расстояние между электродами поддерживают равным 3 мм. Спектры в области длин волн 200—300 нм фотографируют спектрографом типа ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм, работающим в первом порядке, с промежуточной диафрагмой 5 мм, или спектрографом средней дисперсии типа ИСП-28, с промежуточной диафрагмой 5 мм. Ширина щели спектрографа в обоих случаях 15 мкм. В кассету заряжают пластинку типа ПФС-04 (при определении цинка от $3 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ % спектр фотографируют на фотопластинках типа ПФС-02).

Спектр каждой пробы и спектр каждого из образцов сравнения регистрируют на фотопластинке по три раза. Кроме того, на ту же фотопластинку трижды фотографируют спектр основы образцов сравнения; для этого в канал графитового электрода диаметром 4 мм и глубиной 6 мм каждый раз помещают 10 мг порошкового графита и 100 мг галлия, чистого по определяемым примесям.

Экспонированную фотопластинку проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде в течение 15 мин и сушат.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента $S_л$ (см. табл. 3) и

Таблица 3

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Примечания
Кадмий	228,81	—
Свинец	283,31	
Цинк	213,86	
Цинк	328,23	Применяется для массовой доли цинка от $3 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ %

близлежащего фона $S_ф$ (минимальное почернение рядом с аналитической линией определяемого элемента с любой стороны, но с одной и той же стороны во всех спектрах, снятых на одной пластинке) и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_л - S_ф$.

По трем параллельным значениям ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3, полученным

по трем спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое результатов $\overline{\Delta S}$. По полученным средним значениям переходят к соответствующим значениям логарифмов относительной интенсивности $\lg\frac{I_л}{I_ф}$, используя таблицу, приведенную в приложении ГОСТ Р 50429.1.

5.2. Если аналитическая линия определяемого элемента в спектрах основы образцов сравнения отсутствует, то используя значения $\lg C$ для образцов сравнения (см. табл. 2) и полученные значения $\lg\frac{I_л}{I_ф}$, строят градуировочный график в координатах $\left(\lg C, \lg\frac{I_л}{I_ф}\right)$. Массовую долю примесей в анализируемой пробе находят по этому графику по значению $\lg\frac{I_л}{I_ф}$ для пробы.

5.3. Допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений (отношение наибольшего к наименьшему), а также двух результатов анализа (отношение большего к меньшему) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Определяемая примесь	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение
Кадмий	$3\cdot10^{-6}$	3,0
	$1\cdot10^{-5}$	2,5
	$3\cdot10^{-4}$	2,5
Свинец	$3\cdot10^{-5}$	3,0
	$1\cdot10^{-4}$	2,5
	$3\cdot10^{-4}$	2,5
Цинк (по линии 213,86 нм)	$3\cdot10^{-6}$	4,0
	$1\cdot10^{-5}$	3,0
	$3\cdot10^{-4}$	3,0
Цинк (по линии 328,23 нм)	$3\cdot10^{-4}$	3,0
	$1\cdot10^{-3}$	3,0
	$1\cdot10^{-2}$	3,0

Допускаемые расхождения для промежуточных массовых долей рассчитывают методом линейной интерполяции.

5.4. Если в спектрах основы образцов сравнения имеется слабая линия определяемого элемента, то при построении градуировочного графика в координатах $\left(\lg C, \lg\frac{I_л}{I_ф}\right)$ вносят поправку на

массовую долю определяемого элемента в основе образцов сравнения. Внесение поправки допустимо лишь при условии, что массовая доля определяемого элемента в основе образцов сравнения не превышает установленного для метода нижнего предела интервала определяемых массовых долей. Если это условие не выполняется, необходимо подобрать для основы образцов сравнения более чистый по определяемым примесям металлический галлий или порошковый графит и выполнить тщательную поэтапную очистку помещения, рабочих мест, применяемой аппаратуры, реактивов и материалов.

Получив откорректированный градуировочный график, рассчитывают массовые доли примесей в галлии, как указано в пп. 5.2, 5.3.

5.5. Контроль правильности анализа проводят по ГОСТ Р 50429.0 или при наличии государственного стандартного образца (ГСО) порошка графитового СПГ-27 Пр ГСО 2820—83, следующим образом: в каналы трех графитовых электродов диаметром 4 мм и глубиной 6 мм вводят по 100 мг металлического галлия, чистого по определяемым примесям, и по 10 мг разбавленного ГСО.

Анализ полученной смеси проводят одновременно с анализом проб по пп. 4 и 5. Для каждой примеси вычисляют отношение большего к меньшему из значений двух величин — результата анализа полученной смеси разбавленного ГСО и 0,5 аттестованного значения массовой доли примеси в ГСО. Результаты анализа проб считают правильными с доверительной вероятностью $P=0{,}95$, если это отношение $Y \leqslant D^{0,7}$, где D — регламентированное в п. 5.3 допускаемое расхождение двух результатов анализа пробы галлия с массовой долей примеси, равной результату анализа смеси галлия с разбавленным ГСО.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Техническим комитетом ТК 104 «Полупроводниковая и редкометаллическая продукция»

РАЗРАБОТЧИКИ

Л. Л. Баранова, М. Г. Назарова

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Госстандарта России от 08.12.92 № 1536

3. **ВЗАМЕН** ГОСТ 13637.2—77

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, раздела
ГОСТ 195—77	Разд. 2
ГОСТ 244—76	Разд. 2
ГОСТ 3773—72	Разд. 2
ГОСТ 4160—74	Разд. 2
ГОСТ 10262—73	Разд. 2
ГОСТ 10690—73	Разд. 2
ГОСТ 11120—75	Разд. 2
ГОСТ Р 50429.0—92	Разд. 1, 2
ГОСТ Р 50429.1—92	5.1
ГОСТ Р 50429.3—92	3.2
ГОСТ 18300—87	Разд. 2
ГОСТ 19627—74	Разд. 2
ГОСТ 23463—79	Разд. 2
ГОСТ 24104—88	Разд. 2
ГОСТ 25664—83	Разд. 2

gost.e-ecolog.ru