МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 20996.1— 2014

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Методы определения селена

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 503 «Медь»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 мая 2014 г. № 67–П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономразвития Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 ноября 2014 г. № 1766-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 20996.1–2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2015 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 20996.1–82

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации 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

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Методы определения селена

Selenium technical
Methods of selenium determination

Дата введения – 2015–09–01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы измерений массовой доли селена йодометрическим и гравиметрическим методами.

Диапазон измерений от 97,0 % до 99,98 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4232–74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5456–79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 6691–77 Реактивы. Карбамид. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10163–76 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 10298–79 Селен технический. Технические условия

ГОСТ 12026–76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 18300–87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20996.0–82 Селен технический. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 24104–2001* Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27068–86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251–91 (ИСО 385-1–84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ ИСО 5725-6–2003** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом, следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228.

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Издание официальное

3 Характеристики показателей точности измерений

Показатель точности измерений массовой доли селена соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1 (при $P = 0,95$).

Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Диапазон измерений массовой доли селена	Показатель точности измерений $\pm\Delta$	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости, r ($n = 3$)	воспроизводимости, R
От 97,0 до 99,98	0,4	0,4	0,5

4 Общие положения

Общие требования к методам измерений по ГОСТ 20996.0.

5 Йодометрический метод измерений массовой доли селена

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 400 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева от 100 °С до 105 °С;
- колбы Кн-2–250–19/26 ТХС, Кн-2–500–19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 2–1000–2 по ГОСТ 1770;
- бюретки 1–2–25–01, 1–2–50–01 по ГОСТ 29251;
- пипетки 1–2–2–1, 1–2–2–2, 1–2–2–5, 1–2–2–10 по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- баню водяную;
- стекло часовое.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту серную по ГОСТ 4204 или разбавленную 1:1;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 или разбавленную 1:9;
- гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456;
- карбамид по ГОСТ 6691;
- калий йодистый по ГОСТ 4232, раствор массовой концентрации 50 г/дм^3;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор массовой концентрации 5 г/дм^3;
- натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, раствор молярной концентрации 0,2 моль/дм^3;
- натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- селен по ГОСТ 10298;
- фенолфталеин (индикатор) по [1], спиртовый раствор массовой концентрации 1 г/дм^3;
- бумагу фильтровальную лабораторную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- бумагу индикаторную по [2];
- фильтры обеззоленные по [3] или аналогичные.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений, утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в методике/методе измерений.

5.2 Метод измерений

Метод йодометрического титрования основан на реакции образования селенопентатионата натрия при взаимодействии селенистой кислоты и тиосульфата натрия. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

5.3 Подготовка к выполнению измерений

5.3.1 Для приготовления раствора крахмала массовой концентрацией 5 г/дм^3 навеску крахмала массой 0,5 г размешивают в 10 см^3 воды до получения однородной кашицы, смесь медленно сливают при перемешивании в 90 см^3 кипящей воды и кипятят в течение 2 − 3 мин, охлаждают. Раствор следует применять свежеприготовленным.

5.3.2 При приготовлении раствора йодистого калия массовой концентрации 50 г/дм^3 навеску соли йодистого калия (предварительно высушенную до постоянной массы при температуре не выше 110 °С) массой 5,00 г растворяют в 90 см^3 свежепрокипяченной воды. Раствор следует применять свежеприготовленным.

5.3.3 При приготовлении раствора серноватистокислого натрия (тиосульфата натрия) молярной концентрации 0,2 моль/дм^3 навеску соли массой 49,6 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3, приливают 200 см^3 прокипяченной воды. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки прокипяченной охлажденной водой и перемешивают. Раствор выдерживают перед употреблением в течение 6 − 7 суток.

Допускается готовить растворы серноватистокислого натрия из соответствующих стандарт-титров согласно инструкции по их приготовлению.

5.3.4 Установление массовой концентрации раствора тиосульфата натрия

Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают следующим образом: навеску селена массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 10 до 12 см^3 соляной кислоты, 1 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Стекло снимают, обмывают его над колбой водой, приливают от 80 до 100 см^3 горячей воды, добавляют 4 − 4,5 г мочевины и перемешивают.

Через 20 мин раствор охлаждают в проточной воде и нейтрализуют по фенолфталеину раствором гидроксида натрия до щелочной реакции. К раствору приливают от 20 до 25 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1 и охлаждают.

После охлаждения приливают постепенно при перемешивании от 21 до 23 см^3 тиосульфата натрия, от 2 до 3 см^3 йодистого калия, от 2 до 3 см^3 раствора крахмала, массовой концентрацией 5 г/дм^3 и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски раствора.

Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия C, выраженную в граммах селена на 1 см^3 раствора, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

где m – масса навески селена, г;

V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, с учетом контрольного опыта, см^3.

5.4 Выполнение измерений

5.4.1 Определение селена при массовой доле от 97,0 % до 99,5 %

Навеску селена массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 10 до 15 см^3 соляной кислоты и 1 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом или стеклянной пластинкой и нагревают до растворения селена при температуре от 60 °С до 70 °С. Стекло (пластинку) снимают, обмывают водой и осторожно выпаривают раствор на теплом месте (водяной бане) до влажного остатка.

Приливают от 30 до 35 см^3 соляной кислоты, добавляют от 60 до 80 см^3 воды, немного фильтробумажной массы и 2 − 2,5 г гидроксиламина солянокислого. Перемешивают и оставляют на 2 − 3 ч в теплом месте плиты до коагуляции осадка.

Осадок отфильтровывают через фильтр с фильтробумажной массой, промывают 2 – 3 раза горячим раствором соляной кислоты, разбавленной 1:9 и 6 – 8 раз горячей водой.

Осадок селена вместе с фильтром переносят в колбу, в которой проводили осаждение, прибавляют от 15 до 20 см^3 соляной кислоты и 1 см^3 азотной кислоты и нагревают на водяной бане до растворения осадка. К полученному раствору приливают от 80 до 100 см^3 горячей воды, добавляют 4 – 4,5 г мочевины и перемешивают.

Через 20 мин раствор охлаждают и нейтрализуют по фенолфталеину раствором гидроксида натрия до щелочной реакции. К раствору приливают от 20 до 25 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1 и охлаждают.

После охлаждения приливают постепенно при перемешивании от 21 до 23 см^3 тиосульфата натрия, от 2 до 3 см^3 йодистого калия, от 2 до 3 см^3 раствора крахмала массовой концентрации 5 г/дм^3 и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски раствора.

5.4.2 Определение селена при массовой доле выше 99,5 % до 99,98 %

Навеску селена массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 10 до 15 см^3 соляной кислоты и 1 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом или стеклянной пластинкой и нагревают до растворения селена при температуре от 60 °С до 70 °С.

Стекло (пластинку) снимают, обмывают водой, прибавляют от 80 до 100 см^3 горячей воды, добавляют 4 − 4,5 г мочевины и перемешивают.

Через 20 мин раствор охлаждают и нейтрализуют по фенолфталеину раствором гидроксида натрия до щелочной реакции. К раствору приливают от 20 до 25 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1 и охлаждают.

После охлаждения приливают постепенно при перемешивании от 21 до 23 см^3 тиосульфата натрия, 2 – 3 см^3 йодистого калия, 2 – 3 см^3 раствора крахмала массовой концентрацией 5 г/дм^3 и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски раствора.

5.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю селена, X, %, при использовании йодометрического метода вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV100}{m}, \qquad (2)$$

где C – массовая концентрация раствора тиосульфата натрия по селену, г/см^3;

V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3;

m – масса навески селена, г.

5.6 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

5.7 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6.

6 Гравиметрический метод

6.1 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:

- шкаф сушильный лабораторный;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- тигли фильтрующие типа ТФ32−ПОР16 по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2–250–19/26, Кн-2–500–29/32 по ГОСТ 25336;
- эксикатор 2−100 по ГОСТ 25336;
- баню водяную;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456;
- карбамид по ГОСТ 6691;
- спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- фильтры обеззоленные по [3] или аналогичные.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в методике измерений.

6.2 Метод измерений

Метод основан на реакции осаждения селена гидроксиламином солянокислым и взвешивании полученного осадка селена.

6.3 Подготовка к выполнению измерений

6.3.1 При приготовлении раствора мочевины массовой концентрации 300 г/дм^3 навеску соли массой 30,00 г растворяют в 80 см^3 воды.

6.3.2 При приготовлении раствора гидроксиламина массовой концентрации 100 г/дм^3 навеску соли массой 10,00 г растворяют в 90 см^3 воды.

6.4 Выполнение измерений

Навеску селена массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 50 до 55 см^3 соляной кислоты и от 5 до 7 см^3 азотной кислоты, и выдерживают в течение 2 − 3 ч в теплом месте, не давая кипеть раствору. Для проверки полноты разложения по истечении указанного времени приливают 1 − 2 см^3 азотной кислоты. Если при этом не будет наблюдаться выделение оксидов азота, то разложение считают законченным. В противном случае вновь приливают 1 − 2 см^3 азотной кислоты и выдерживают раствор в течение 1 − 2 ч.

Затем приливают от 50 до 60 см^3 воды, перемешивают и фильтруют нерастворимый остаток через плотный фильтр «синяя лента» с фильтробумажной массой. Фильтр с осадком промывают 5 – 6 раз горячей водой.

Фильтрат с промывными водами собирают в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Доводят объем фильтрата водой до 180 − 200 см^3, приливают от 30 до 35 см^3 раствора мочевины, нагревают до кипения, приливают от 40 до 50 см^3 соляной кислоты, 30 − 35 см^3 раствора гидроксиламина, перемешивают и выдерживают на водяной бане в течение 1,5 − 2 ч до полной коагуляции осадка.

Проверяют полноту осаждения селена, приливая в раствор от 5 до 10 см^3 раствора гидроксиламина. В случае появления осадка селена раствор слабо кипятят и повторяют проверку полноты осаждения.

Осадок селена отфильтровывают через предварительно взвешенный фильтрующий тигель и промывают от пяти до шести раз горячей водой, 2 – 3 раза спиртом.

Тигель с осадком помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре от 105 °С до 110 °С в течение 1 ч. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Высушивание и взвешивание осадка повторяют до получения постоянной массы.

6.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю селена X, %, при использовании гравиметрического метода вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1)}{m} 100, \qquad (3)$$

где m_2 − масса тигля с осадком селена, г;

m_1 − масса тигля, г;

m − масса навески селена, г.

6.6 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

6.7 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости R, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6.

6.8 При разногласиях в оценке массовой доли селена применяют йодометрический метод.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 6-09-5360-88	Фенолфталеин
[2] Технические условия ТУ 6-09-1181-89	Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10 и 7-14
[3] Технические условия ТУ 264221-001-05015242-07*	Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

* Действует на территории Российской Федерации.

УДК 669.776:543.06:006.354 МКС 77.120.99

Ключевые слова: селен технический, показатели точности измерений, средства измерений, обработка результатов измерений

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 0,93. Тираж 35 экз. Зак. 731.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru