УДК 669.871:546.23.06:354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЛЛИЙ

Метод определения селена

Gallium.
Method for the determination of selenium

ГОСТ Р 50429.6—92

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.94

Настоящий стандарт устанавливает метод инверсионной переменно-токовой вольтамперометрии для определения селена в галлии (при массовой доле селена от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ %).

Метод основан на выделении селена в элементном виде на коллекторе — сере и определении методом инверсионной переменно-токовой вольтамперометрии с накоплением в растворе серной кислоты в присутствии ионов бихромата и меди (II).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Весы лабораторные 1 класса по ГОСТ 24104.

Полярограф ППТ-1 или ПУ-1 со стационарным ртутным электродом и электролитической ячейкой полярографа с выносным анодным отделением. Анодное отделение заливают смесью серной кислоты, ортофосфорной кислоты и дистиллированной воды в соотношении объемов 1:1:2 (меркуросульфатный электрод сравнения).

Плитка электрическая мощностью 400 Вт.

Водяная баня.

Издание официальное

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

gost.e-ecolog.ru

Форвакуумный насос марки ВМ-461М или аналогичный.
Пробирки стеклянные вместимостью 50 см³.
Палочки стеклянные.
Колбы конические вместимостью 250 см³.
Воронки стеклянные диаметром 75 мм.
Колбы мерные вместимостью 25; 50; 100; 1000 см³.
Мензурки вместимостью 100; 500; 1000 см³.
Цилиндры мерные вместимостью 5 и 10 см³.
Пипетки с делениями на 0,1; 0,2; 1; 2 см³.
Тигли кварцевые вместимостью 50 см³.
Стаканы химические вместимостью 25; 100; 200; 1000 см³.
Стекла часовые диаметром 70 мм.
Фильтры «белая лента».
Фильтровальная бумага.
Этиловый спирт по ГОСТ 18300.
Барий хлористый, ос.ч. по ГОСТ 4108.

Натрий серноватисто-кислый (натрия тиосульфат) 5-водный по ГОСТ 27068 — перекристаллизованный, водный раствор концентрацией 300 г/дм³.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262 — очищенная, концентрированная и растворы концентрацией 9; 0,9 и 0,3 моль/дм³.

Кислота серная очищенная: в стакан вместимостью 1000 см³ наливают 300 см³ бидистиллированной воды и осторожно при перемешивании приливают 300 см³ концентрированной серной кислоты. Полученный раствор нагревают, приливают 10—15 см³ водного раствора серноватисто-кислого натрия. На следующий день раствор декантируют и упаривают до появления белых паров серной кислоты. В раствор добавляют 50 мг хлористого бария. Смесь нагревают до полного растворения сульфата бария, охлаждают, разбавляют бидистиллированной водой в отношении 1:1. На следующий день раствор декантируют и упаривают до появления белых паров серной кислоты.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363.
Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода бидистиллированная: дистиллированную воду наливают в колбу перегонного аппарата вместимостью 2 дм³. В нее насыпают 1 г гидроокиси калия и марганцево-кислый калий до интенсивного окрашивания. Раствор кипятят. Собирают среднюю фракцию дистиллята, составляющую $^1/_3$ взятого объема дистиллированной воды, первую и третью фракции отбрасывают.

Кислота муравьиная по ГОСТ 5848.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261 концентрированная и перегнанная.

Царская водка — смесь концентрированных азотной и соляной кислот в отношении объемов 1:3.

Обратная царская водка — смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении объемов 3:1.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор концентрацией 100 г/дм^3 в растворе соляной кислоты концентрацией 6 моль/дм^3.

Промывная жидкость: раствор гидроксиламина гидрохлорида разбавляют бидистиллированной водой в отношении 1:5 по объему.

Бром по ГОСТ 4109.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, водный раствор концентрацией 50 г/дм^3 в растворе серной кислоты концентрацией 0,9 моль/дм^3.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, водный раствор концентрацией меди 500 мкг/см^3 в растворе серной кислоты концентрацией 0,9 моль/дм^3.

Серное молоко: к 10 см^3 раствора серноватисто-кислого натрия добавляют 4 см^3 разбавленной серной кислоты 1:1 непосредственно перед употреблением (1—2 мин).

Ртуть марки Р0 по ГОСТ 4658.

Селен высокой чистоты.

Раствор селена основной: 100 мг селена растворяют в обратной царской водке; добавляют 5 см^3 концентрированной серной кислоты и упаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

1 см^3 основного раствора содержит 1 мг селена.

Более разбавленные растворы готовят, разбавляя основной раствор селена раствором серной кислоты концентрацией 0,9 моль/дм^3 в день употребления.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 используют при зарядке электродов в соответствии с инструкцией к полярографу.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Растворение пробы

Навеску галлия массой 1 г растворяют в 10 см^3 обратной царской водки в тигле вместимостью 50 см^3. Раствор упаривают досуха и проводят денитрацию остатка муравьиной кислотой. Для

этого в охлажденный тигель осторожно по каплям добавляют 0,5—1 см³ муравьиной кислоты и ставят на водяную баню. Эту операцию повторяют до полного прекращения выделения оксидов азота. Затем остаток обрабатывают дистиллированной водой и упаривают на водяной бане. Избыток муравьиной кислоты удаляют упариванием с водой. Следы муравьиной кислоты не мешают дальнейшему ходу анализа. Затем остаток растворяют в 20 см³ гидроксиламина гидрохлорида. Раствор переводят в пробирку вместимостью 50 см³. Пробирки с раствором помещают в кипящую баню. В них добавляют по 0,5 см³ серного молока и выдерживают растворы на водяной бане 3 ч. За это время трижды добавляют по 0,3 см³ серного молока — через 30 мин, 1 ч и 3 ч. На следующий день выделившийся осадок серы, содержащий селен, отфильтровывают через фильтр с белой лентой и промывают сначала семь раз промывной жидкостью, а затем пять раз бидистиллятом. Осадок смывают струей бидистиллята в тигель вместимостью 50 см³. Добавляют в него 1 см³ концентрированной азотной кислоты, 1 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1 и 0,5 см³ брома. Тигель оставляют под часовым стеклом на 30 мин. Затем раствор нагревают на водяной бане до отгонки избытка брома и упаривают на плитке до начала появления паров серной кислоты.

3.2. Полярографирование

К содержимому охлажденного тигля добавляют 5 см³ бидистиллированной воды, 0,2 см³ раствора двухромовокислого калия и 0,2 см³ раствора сернокислой меди. Содержимое в тигле слегка нагревают до полного растворения осадка, раствор охлаждают и переводят в мерный цилиндр вместимостью 50 см³, доводят объем раствора до 25 см³ бидистиллированной водой. Полярографирование анализируемого раствора ведут в ячейке полярографа с выносным меркуросульфатным электродом сравнения. Размер стационарной ртутной капли должен соответствовать 20 делениям часового индикатора полярографа. Потенциал накопления минус 0,6 В, продолжительность накопления с перемешиванием 1—3 мин, время успокоения раствора 15 с. Развертка катодная, скорость развертки 5 мВ/с, амплитуда 8 МВ. Потенциал пика селена около минус 1,05 В. Вольтамперограмму каждого раствора снимают три раза.

3.3. Расшифровка инверсионных вольтамперограмм

Высоту пика измеряют по вертикали, проведенной через вершину пика до пересечения с касательной, соединяющей основания ветвей пика. Каждая из высот пика не должна отличаться от среднего арифметического значения высоты пика H более чем на

0,2 H. Если высота первого пика отличается от среднего значения H более чем на 0,2 H, то высоту первого пика не учитывают.

Массовую долю селена в пробе определяют по методу добавок. Добавку разбавленного стандартного раствора селена объемом не более 0,3 см^3 вводят в весь объем полярографируемого раствора.

Раствор с добавкой полярографируют так же, как и раствор пробы. Добавка должна увеличивать массу селена в полярографируемом растворе и высоту пика в 2-3 раза, если содержание селена в пробе X, вычисленное по п. 4.1, не меньше $5 \cdot 10^{-6}$ %.

Если массовая доля селена в пробе меньше чем $5 \cdot 10^{-6}$ %, то добавка должна быть 0,05 мкг.

С каждой серией проб проводят два контрольных опыта.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю селена (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot H_1 \cdot 10^{-4}}{m\left(H_2 \cdot \frac{v+\Delta v}{v} - H_1\right)}$$

где m_1 — масса селена в добавке, мкг,

H_1 — средняя арифметическая высота пика полярографируемого раствора навески пробы за вычетом среднеарифметического значения высоты пика селена в контрольном опыте, мм,

m — масса навески галлия в полярографируемом растворе, г,

H_2 — средняя арифметическая высота пика раствора навески пробы с добавкой за вычетом среднеарифметического значения высоты пика селена в контрольном опыте, мм

v — полярографируемый объем раствора пробы, см^3,

Δv — объем добавки, см^3.

4.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, проведенных из отдельных навесок.

Допускаемые расхождения двух результатов параллельных определений и двух результатов анализа (разность большего и меньшего) с доверительной вероятностью $P=0,95$ приведены в таблице.

Допускаемые расхождения для промежуточных массовых долей селена рассчитывают методом линейной интерполяции.

4.3. Контроль правильности анализа проводят методом добавок по ГОСТ 25086.

Массовая доля селена, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ:

   Б. Я. Каплан, О. А. Ширяева

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

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13637.6—77**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, раздела
ГОСТ 4108—72	Разд. 2
ГОСТ 4109—79	Разд. 2
ГОСТ 4165—78	Разд. 2
ГОСТ 4220—75	Разд. 2
ГОСТ 4658—73	Разд. 2
ГОСТ 5456—79	Разд. 2
ГОСТ 5848—73	Разд. 2
ГОСТ 6709—72	Разд. 2
ГОСТ 11125—84	Разд. 2
ГОСТ Р 50429.0—92	Разд. 1
ГОСТ 14261—77	Разд. 2
ГОСТ 14262—78	Разд. 2
ГОСТ 18300—87	Разд. 2
ГОСТ 20490—75	Разд. 2
ГОСТ 24104—88	Разд. 2
ГОСТ 24363—80	Разд. 2
ГОСТ 25086—87	4,3
ГОСТ 27068—86	Разд. 2

gost.e-ecolog.ru