

## ТЕЛЛУР ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

## Метод определения селена

Tellurium of high purity. Method for  
determination of seleniumГОСТ  
19709.2—83Взамен  
ГОСТ 19709.2—74

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26 сентября 1983 г. № 4535 срок действия установлен

с 01.01.85

до 01.01.90

## Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический метод определения массовой доли селена в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,02% в теллуре высокой чистоты.

Метод основан на образовании соединения селена с *o*-фенилендиамином при pH 1—2, поглощающего свет в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 335 нм. Образующееся соединение экстрагируется бензолом. Теллур связывается лимонной кислотой.

Стандарт полностью соответствует рекомендации СЭВ по стандартизации РС 5095—75.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 22306—77 с дополнением.

1.1.1. Для вычисления результата анализа выполняют три параллельных определения.

1.1.2. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом стандартной добавки.

Массовая доля селена в добавке (стандартном растворе) должна составлять 50—100% ее содержания в анализируемом материале.

Величину добавки определяют по разности  $\bar{C}_2 - \bar{C}_1$ , где  $\bar{C}_1$  и  $\bar{C}_2$  — результаты анализа пробы  $C_1$  и пробы с добавкой  $C_2$ , рас-

считанные как среднее арифметическое из трех параллельных определений, расхождения между которыми не должны превышать допускаемых величин, указанных в стандарте.

Результат анализа считается правильным, если найденная величина добавки отличается от расчетного значения не более чем на  $0,7 \sqrt{d_{n_1}^2 + d_{n_2}^2}$ , где  $d_{n_1}$  и  $d_{n_2}$  — допускаемые расхождения между результатами параллельных определений селена в пробе  $C_1$  и в пробе с добавкой  $C_2$ .

## 2. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

2.1. Требования безопасности — по ГОСТ 19709.1—83.

## 3. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрофотометр любого типа для измерения светопоглощения в ультрафиолетовой области спектра.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, 50%-ный раствор.

Кислота муравьиная по ГОСТ 5848—73.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Соль динатриевая этилендиамин- N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, 0,1 М раствор.

о-Фенилендиамин солянокислый, 1%-ный раствор, свежеприготовленный (реактив должен быть светлым).

Бензол по ГОСТ 5955—75 или толуол по ГОСТ 5789—78.

Бумага индикаторная универсальная.

Селен по ГОСТ 5455—74.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

## 4. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

### 4.1. Приготовление стандартных растворов селена

Раствор А: 50,0 мг селена растворяют в 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты с добавлением 5—7 капель азотной кислоты при нагревании на водяной бане, добавляют 20 см<sup>3</sup> воды.

Охлажденный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, прибавляют 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и доводят водой до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,1 мг селена.

Раствор Б: 5 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и доводят водой до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,002 мг селена.

## 5. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

5.1. Навеску теллура массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 15 см<sup>3</sup> соляной и 2 см<sup>3</sup> азотной кислот. Колбу накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане до растворения теллура. Часовое стекло снимают и упаривают раствор до объема 5 см<sup>3</sup>. При массовой доле селена более 0,001 % раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки водой и отбирают аликвотную часть, содержащую 2—16 мкг селена.

К охлажденному раствору или к его аликвотной части прибавляют 25 см<sup>3</sup> воды, 12 см<sup>3</sup> раствора лимонной кислоты, 3 см<sup>3</sup> раствора трилона Б и 1 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты. Устанавливают рН раствора равным 1—2 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляя по каплям аммиак. Приливают 1 см<sup>3</sup> раствора о-Фенилендиамина и оставляют на 20 мин.

Раствор переливают в делительную воронку вместимостью 150 см<sup>3</sup>, прибавляют 25 см<sup>3</sup> бензола (толуола) и экстрагируют 2 мин. После расслаивания жидкостей органический слой сливают в сухую пробирку и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 335 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Содержание селена устанавливают по градуировочному графику.

5.2. Для построения градуировочного графика в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0; 1; 2; 4; 8; 12 и 16 мкг селена. В каждую колбу приливают воду до 30—35 см<sup>3</sup>, 8 см<sup>3</sup> раствора лимонной кислоты и далее поступают как указано в п. 5.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям селена строят градуировочный график.

## 6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m}{m_1 \cdot 10000},$$

где  $m$  — масса селена, найденная по градуировочному графику, мкг;

$m_1$  — масса навески теллура, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений.

6.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля селена, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
0,0001	0,00007
0,0002	0,0001
0,0005	0,0002
0,001	0,0003
0,002	0,0006
0,005	0,002
0,01	0,003
0,02	0,006

Абсолютные допускаемые расхождения для промежуточных массовых долей селена рассчитывают методом линейной интерполяции.

Изменение № 1 ГОСТ 19709.2—83 Теллур высокой чистоты. Метод определения селена

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.02.89 № 269

Дата введения 01.09.89

Наименование стандарта. Заменить слово «метод» на «методы», «method» на «methods».

Вводная часть. Первый абзац изложить в новой редакции:

«Настоящий стандарт устанавливает эксгракционно-флуориметрический (при массовой доле селена от 0,000005 до 0,0005 %) и спектрофотометрический (при массовой доле селена от 0,0001 до 0,02 %) методы определения селена в теллуре высокой чистоты»;

второй абзац. Заменить слово: «метод» на «спектрофотометрический метод»;

третий абзац исключить.

Пункт 1.1.1 изложить в новой редакции: «1.1.1. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений».

Пункт 1.1.2. Заменить значения и слова: «50—100 % на 80—120 %, «из трех» на «из двух».

Раздел 3. Заменить слова: «50 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 50 %», «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %».

Пункт 5.1. Первый абзац. Заменить значение: 1 г на 1,000 г.

Пункт 6.1. Второй абзац исключить.

Пункт 6.2 изложить в новой редакции: «6.2. Разность двух результатов на-

*(Продолжение см. с. 64)*

параллельных определений и разность двух результатов анализа с доверительной вероятностью  $P=0,95$  не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля селена, %	Допускаемое расхождение параллельных определений, %	Допускаемое расхождение результатов анализа, %
От 0,00010 до 0,00020 включ.	0,00005	0,00007
«Св. 0,00020 » 0,00050 »	0,00008	0,00012
» 0,0005 » 0,0010 »	0,0002	0,0003
» 0,0010 » 0,0030 »	0,0003	0,0004
» 0,0030 » 0,0100 »	0,0006	0,0008
» 0,010 » 0,020 »	0,003	0,004

Стандарт дополнить разделом — 7:

#### «7. Экстракционно-флуориметрический метод определения селена

##### 7.1. Сущность метода

Метод основан на образовании соединения селена с 2,3-диаминонафталином, извлечении его н-гексаном и измерении интенсивности люминесценции экстракта.

(Продолжение см. с. 65)

## 7.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрофлуориметр М-850 или аналогичный.

Бумага индикаторная универсальная.

Ступка агатовая.

Кислота азотная по ГОСТ 11125—84.

Кислота серная по ГОСТ 14262—78.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77, раствор 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Кислота муравьиная по ГОСТ 5848—73.

Аммиак водный по ГОСТ 24147—80.

n-Гексан.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—87.

Соль динатриевая этилендиамин — N, N, N', N' — тетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор 0,025 моль/дм<sup>3</sup>.

2,3-диаминонафталин раствор 5 г/дм<sup>3</sup>; навеску реактива массой 0,5 г растворяют в 100 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, раствор переводят в делительную воронку вместимостью 150 см<sup>3</sup> и экстрагируют примеси 30 см<sup>3</sup> n-гексана 1 мин. Водную фазу сливают в темную склянку с притертой пробкой; раствор пригоден для применения в течение 3 дней.

Селен высокой чистоты.

Стандартные растворы селена.

Раствор А: навеску селена массой 0,1000 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании на водяной бане в 10 см<sup>3</sup> смеси азотной и соляной кислот (3:1), упаривают до влажных солей, добавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты и нагревают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 1 мг селена.

Раствор Б: 5 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят до метки раствором соляной кислоты и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,01 мг селена.

Раствор В: 5 см<sup>3</sup> раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят до метки раствором соляной кислоты и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 0,0001 мг селена.

## 7.3. Проведение анализа

Анализируемую пробу помещают в агатовую ступку и измельчают, добавляя на конечной стадии 10 см<sup>3</sup> этилового спирта; затем пробу высушивают.

Навеску теллура массой 1,0000 г при массовой доле селена от 5·10<sup>-8</sup> до 5·10<sup>-5</sup> % или 0,1000 г при массовой доле селена от 5·10<sup>-5</sup> до 5·10<sup>-4</sup> % помещают в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> и приливают в соответствии со взятой навеской 3 или 1,5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и 1 или 0,5 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Стакан накрывают воронкой и нагревают до полного растворения пробы, а затем кипятят до удаления оксидов азота. Раствор охлаждают и прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора трилона Б, 20 см<sup>3</sup> воды и устанавливают рН раствора равным 2 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляя по каплям аммиак (около 2 см<sup>3</sup>). Раствор с белым аморфным осадком теллуристой кислоты доводят до кипения и выдерживают на горячей плите до перехода аморфного осадка в кристаллический (5—10 мин), а затем охлаждают.

Раствор отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, в которую предварительно наливают 2 см<sup>3</sup> соляной и 1 см<sup>3</sup> муравьиной кислот. Раствор перемешивают и через 30 мин прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора 2,3-диаминонафталина при массовой доле селена менее 1·10<sup>-5</sup> % или 4 см<sup>3</sup> раствора 2,3-диаминонафталина при массовой доле селена более 1·10<sup>-5</sup> %. Содержимое колбы доводят до метки водой и перемешивают. Через 1 ч раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 5 см<sup>3</sup> n-гексана и экстрагируют в течение 1 мин. После разделения слоев органическую фазу сливают в сухую пробирку с притертой пробкой.

Содержание селена находят методом добавок. Для этого параллельно проводят определение селена в двух навесках пробы с добавками стандартного раст-

(Продолжение см. с. 66)

вора селена Б или В. При этом массу селена в добавляемом растворе Б или В выбирают таким образом, чтобы будучи отнесена к массе навески она составляла от  $1,2C_x$  до  $0,8 C_x$  селена в пробе. Вторая добавка должна быть вдвое больше первой. Добавки растворов Б и В вводят в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$  перед фильтрованием раствора с осадком.

Через все стадии анализа проводят два контрольных опыта на реактивы.

Спектр люминесценции комплекса регистрируют последовательно в области  $500\text{--}580 \text{ нм}$ , начиная с большей добавки. Максимум полосы —  $519 \text{ нм}$ . Длина волны возбуждения соответствует  $373 \text{ нм}$ . Чувствительность усилителя, входную и выходную щель регулируют в зависимости от величины сигнала.

#### 7.4. Обработка результатов

7.4.1. Массовую долю селена ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot (I_m - I_{\text{кол}})}{m \cdot (I_{m_1} - I_m) \cdot 10},$$

где  $m_1$  — масса добавленного селена, мг;

$I_m$  — высота пика для раствора пробы, мм;

$I_{\text{кол}}$  — высота пика для раствора контрольного опыта, мм;

$I_{m_1}$  — высота пика для раствора пробы с добавкой, мм;

$m$  — масса навески теллура, г.

7.4.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа с доверительной вероятностью  $P=0,95$  не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля селена, %	Допускаемое расхождение параллельных определений, %	Допускаемое расхождение результатов анализа, %
От 0,000005 до 0,000010 включ.	0,000003	0,000004
Св. 0,000010 > 0,000020 >	0,000005	0,000007
> 0,000020 > 0,000050 >	0,000008	0,000012
> 0,00005 > 0,00010 >	0,00002	0,00003
> 0,00010 > 0,00020 >	0,00003	0,00004
> 0,00020 > 0,00050 >	0,00006	0,00008

(ИУС № 5 1989 г.)