МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 16273.1—2014

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Метод спектрального анализа

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

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
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. № 1775-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 16273.1–2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2015 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 16273.1–85

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

Метод спектрального анализа

Selenium technical.
Method of spectral analysis

Дата введения — 2015—09—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектральные эмиссионные методы измерений массовой доли меди, железа, свинца, теллура, мышьяка, ртути, алюминия, натрия, сурьмы, кальция, магния, калия, серы, кадмия, никеля в техническом селене в диапазонах массовых долей, представленных в таблице 1.

Таблица 1 В процентах

Компонент	Диапазон измерений массовых долей компонента	
	спектральный эмиссионный метод с фотоэлектрической регистрацией спектров с применением анализатора МАЭС	спектральный эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой
Медь	От 0,0002 до 0,010 включ.	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Железо	От 0,001 до 0,010 включ.	От 0,0002 до 0,010 включ.
Свинец	От 0,0005 до 0,20 включ.	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Теллур	От 0,002 до 0,20 включ.	От 0,0005 до 0,10 включ.
Мышьяк	От 0,001 до 0,20 включ.	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Ртуть	От 0,0005 до 0,010 включ.	От 0,0005 до 0,010 включ.
Алюминий	От 0,0005 до 0,010 включ.	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Натрий	-	От 0,0005 до 0,0050 включ.
Сурьма	-	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Кальций	-	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Магний	-	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Калий	-	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Сера	-	От 0,0005 до 0,020 включ.
Кадмий	-	От 0,0002 до 0,0050 включ.
Никель	-	От 0,0002 до 0,0050 включ.

Общие требования к методикам измерений, требованиям безопасности, контролю точности результатов измерений в соответствии с ГОСТ 25086, ГОСТ 16273.0.

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 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 16273.0–85 Селен технический. Общие требования к методу спектрального анализа

ГОСТ 18300–87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 23463–79 Графит порошковый особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 24104–2001* Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25086–2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

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

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

ГОСТ ИСО 5725-6–2002** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

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.

3 Спектральный эмиссионный метод с фотоэлектрической регистрацией спектров

3.1 Область применения

В настоящем разделе установлен спектральный эмиссионный метод измерений с фотоэлектрической регистрацией спектра массовой доли меди, железа, свинца, теллура, мышьяка, ртути, алюминия в диапазонах, представленных в таблице 1.

3.2 Характеристики показателей точности измерений

Точность измерений массовой доли меди, железа, свинца, ртути, теллура, мышьяка, алюминия соответствует характеристикам, приведенным в таблице 2 (при P = 0,95).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений для доверительной вероятности P = 0,95 приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли меди, железа, свинца, теллура, мышьяка, ртути, алюминия при доверительной вероятности P = 0,95

В процентах

Определяемый компонент, диапазон измерений	Показатель точности, $\pm\Delta$	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости, r (n=2)	воспроизводимости, R
Медь От 0,0002 до 0,010 включ.	0,4 $\overline{X}$ *	0,3 $\overline{X}$	0,5 $\overline{X}$
Железо От 0,001 до 0,010 включ.	0,4 $\overline{X}$ *	0,3 $\overline{X}$	0,5 $\overline{X}$
Свинец От 0,0005 до 0,20 включ.			
Теллур От 0,002 до 0,20 включ.			
Мышьяк От 0,001 до 0,20 включ.			
Ртуть От 0,0005 до 0,010 включ.			
Алюминий От 0,0005 до 0,010 включ.			
* $\overline{X}$ – результат измерений			

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

3.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- дифракционный спектрометр типа МФС с анализатором МАЭС;
- шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева от 100 °С до 105 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- приспособление для заточки угольных электродов, например, станок модели КП-35, УЗС-6;
- бокс из органического стекла;
- ступку из органического стекла;
- электроды графитовые особой чистоты [1], марки не ниже ЕС 12, диаметром от 6 мм, длиной 35 – 55 мм, с кратером диаметром 4 мм, глубиной 4 мм и заточенные на конус;
- пинцет из нержавеющей стали;
- колбы мерные 2–50–2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2—100—13/23ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки 1–2–2–1, 1–2–2–2, 1–2–2–5, 1–2–2–10 по ГОСТ 29227.

При выполнении измерений применяют следующие материалы, растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- спирт этиловый по ГОСТ 18300;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233
- графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463;
- алюминий металлический с массовой долей основного вещества 99,9 %;
- железо металлическое с массовой долей основного вещества 99,9 %;
- меди оксид с массовой долей основного вещества 99,9 %;
- мышьяка (III) оксид с массовой долей основного вещества 99,9 %;
- ртути оксид с массовой долей основного вещества 99,9 %;
- свинца оксид с массовой долей основного вещества 99,9 %;
- селен элементарный [2];
- теллур металлический особой чистоты [3].

Примечания

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной документации, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в методике измерений.

3.4 Метод измерений

Метод основан на измерении интенсивности спектральных линий определяемых компонентов при сжигании образца из кратера угольного электрода.

3.5 Подготовка к выполнению измерений

3.5.1 Подготовка прибора к измерению

Подготовку прибора к выполнению измерений проводят в соответствии с требованиями действующей инструкции по эксплуатации спектрометра. Устанавливают рабочие параметры измерений в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 - Параметры измерений

Параметры измерений, единицы измерений	Параметры показателей измерений
	Спектрометр МФС с анализатором МАЭС
Источник возбуждения спектра	Дуга постоянного тока силой от 6 до 8 А
Электроды	Катод – графитовый электрод, заполненный пробой Анод – графитовый электрод, заточенный на конус
Ширина щели спектрометра, мм	0,017
Промежуточная диафрагма, мм	5
Экспозиция накопления, мс	250
Время экспозиции, с	35
Примечание – Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от технических характеристик используемого спектрометра.	

Аналитические линии определяемых компонентов, свободные от спектральных наложений представлены в таблице 4.

3.5.2 Градуировка спектрометра

Спектрометр градуируют при создании метода с использованием образцов сравнения состава

селена с каждой серией проб и строят зависимость интенсивности аналитической линии от массовой доли для каждого определяемого компонента.

При дальнейшей работе выполняют корректировку градуировочных характеристик в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра.

3.5.3 Графитовые электроды.

Электроды с кратером и «на конус» вытачивают на заточном станке в соответствии с действующей инструкцией по эксплуатации.

Таблица 4 - Аналитические линии компонентов

Определяемый компонент	Длина волны, нм
Алюминий	308,215 266,039
Железо	302,064 259,940
Медь	327,396 223,015 282,437
Мышьяк	234,984
Ртуть	253,652
Свинец	283,305 266,315 287,331
Теллур	238,578 214,726
Примечание – Допускается применение других длин волн при условии обеспечения метрологических характеристик, приведенных в настоящем методе.	

3.5.4 Подготовка образцов сравнения. Образцы для сравнения готовят в соответствии с приложением А.

Значения массовой доли алюминия, железа, меди, мышьяка, ртути, свинца и теллура в образцах сравнения состава селена Сл – 10 ÷ Сл – 1, представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Параметры образцов сравнения

В процентах

Определяемый компонент	Обозначение образца сравнения									
	массовая доля									
	Сл 10*	Сл 9*	Сл 8*	Сл 7*	Сл 6	Сл 5	Сл 4	Сл 3	Сл 2	Сл 1
Алюминий Железо Медь Мышьяк Ртуть Свинец Теллур	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0002
*Образцы сравнения применяют для измерений массовой доли мышьяка, свинца и теллура.										

3.6 Выполнение измерений

3.6.1 Общие требования к методу измерений в соответствии с ГОСТ 16273.0.

3.6.2 Массовую долю примесей в пробе и образце для контроля определяют параллельно из двух навесок, снимая по три единичных измерения от каждой навески.

3.6.3 Пробы смешивают с графитом в соотношении 1:1, хлорид натрия (10 % от суммы массы пробы и графита) – (0,3 г пробы, 0,3 г графита и 0,6 г хлорида натрия) в ступке из органического стекла.

Подготовленными пробами и образцами сравнения набивают кратеры графитовых электродов методом погружения.

Примечание – Допускается изменение массы навески проб, графита порошкового и хлорида натрия при сохранении соотношения 1:1 пробы и графита и хлорида натрия (10 % от суммы массы пробы и графита).

3.6.4 Одновременно через все стадии подготовки проб к измерениям проводят холостой опыт на чистоту реактивов и материалов.

Примечание – Массовая доля определяемых компонентов холостого опыта не должна превышать нижнюю границу диапазона определяемых содержаний.

3.7 Обработка результатов

3.7.1 Обработку результатов измерений проводят с помощью программного обеспечения по заданной программе и представляют их в виде массовых долей определяемых компонентов.

3.7.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях

повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 2.

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

3.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 2. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднее арифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6.

4 Спектральный эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой

4.1 Область применения

В настоящем разделе описан спектральный эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой измерения массовой доли компонентов в техническом селене в диапазонах, представленных в таблице 1.

4.2 Характеристики показателей точности измерений

Точность измерений массовой доли компонентов в техническом селене соответствует характеристикам, приведенным в таблице 6 (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли компонентов в техническом селене при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовой доли компонента	Показатель точности, $\pm\Delta$	Пределы (абсолютные значения)	
			повторяемости, r (n=2)	воспроизводимости, R
Алюминий	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,4 $\overline{X}$ *	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Железо	От 0,0002 до 0,010 включ.	0,4 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Кадмий	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Калий	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Кальций	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Магний	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Медь	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,7 $\overline{X}$
Мышьяк	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,4 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Никель	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Свинец	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Сурьма	От 0,0002 до 0,0050 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,7 $\overline{X}$
Натрий	От 0,0005 до 0,0050 включ.	0,4 $\overline{X}$	0,4 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Теллур	От 0,0005 до 0,10 включ.	0,4 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Сера	От 0,0005 до 0,020 включ.	0,5 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$
Ртуть	Св.0,0005 до 0,0015 включ. От 0,0015 » 0,010 »	0,5 $\overline{X}$ 0,4 $\overline{X}$	0,3 $\overline{X}$ 0,3 $\overline{X}$	0,6 $\overline{X}$ 0,6 $\overline{X}$
* $\overline{X}$ – результат измерений				

4.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения со всеми принадлежностями;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 400 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104 с дискретностью 0,0001 г;
- колбы мерные 2−50−2, 2−100−2, 2−200−2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2—250—13/23ТХС по ГОСТ 25336;
-стаканы В-1–150 ТС, В-1–250-ТС, Н-1–150 ТХС, Н-1–250 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки 1−2−2−1, 1−2−2−2, 1−2−2−5, 1−2−2−10 по ГОСТ 29227;
- мензурки 50 по ГОСТ 1770;
- стекло часовое.

При выполнении измерений применяют следующие материалы, растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную особой чистоты по ГОСТ 11125;
- кислоту соляную особой чистоты по ГОСТ 14261 и разбавленную 1:5 и 1:19;
- аргон газообразный по ГОСТ 10157;
- государственные стандартные образцы состава раствора ионов: алюминия, железа, кадмия, калия, кальция, магния, меди, мышьяка, никеля, свинца, сурьмы, натрия, теллура, серы, ртути с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3;
- селен элементарный [2].

Примечания

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной документации при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в методике измерений.

4.4 Метод измерений

Метод основан на измерении интенсивности спектральных линий определяемых компонентов при возбуждении атомов раствора пробы в индуктивно связанной плазме.

4.5 Подготовка к выполнению измерений

4.5.1 Подготовка прибора к выполнению измерений

Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

4.5.2 Приготовление растворов известной концентрации

4.5.2.1 При приготовлении раствора ионов алюминия, железа, кадмия, кальция, магния с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 растворов ионов алюминия, железа, кадмия, кальция, магния с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3. Доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.2 При приготовлении раствора ионов меди, мышьяка, никеля, свинца, сурьмы с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 растворов ионов меди, мышьяка, никеля, свинца, сурьмы с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3. Доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.3 При приготовлении раствора ионов алюминия, железа, кадмия, кальция, магния, меди, мышьяка, никеля, свинца, сурьмы с массовой концентрацией

0,01 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0 см^3 растворов ионов алюминия, железа, кадмия, кальция, магния, меди, мышьяка, никеля, свинца, сурьмы с массовой концентрации 1,0 мг/см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.4 При приготовлении раствора ионов теллура, натрия с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 растворов ионов теллура, натрия с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.5 При приготовлении раствора ионов теллура, натрия с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора, содержащего 0,1 мг/см^3 ионов теллура, натрия, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.6 При приготовлении раствора ионов серы с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора ионов серы массовой концентрации 1,0 мг/см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.7 При приготовлении раствора ионов серы с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора, содержащего 0,1 мг/см^3 ионов серы, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.8 При приготовлении раствора ионов калия с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора ионов калия содержащего 1,0 мг/см^3 ионов калия, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.9 При приготовлении раствора ионов калия с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 раствора содержащего 0,1 мг/см^3 ионов калия, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.10 При приготовлении раствора ионов ртути с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора ионов ртути с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3, доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.5.2.11 Для приготовления раствора ионов селена с массовой концентрацией 100,0 мг/см^3 в колбу вместимостью 250 см^3 помещают навеску селена элементарного массой 20,00 г, приливают 50 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до полного разложения навески. Часовое стекло и стенки колбы обмывают водой. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

4.5.3 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов, в мерные колбы вместимостью 100 см^3 последовательно помещают аликвоты растворов известной концентрации, согласно таблице 7 (для определения алюминия, железа, кадмия, кальция, магния, меди, мышьяка, никеля, свинца, сурьмы, натрия, теллура) и согласно таблице 8 (для определения серы и калия), доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, согласно таблице 9 растворы для определения ртути доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:5, в мерные колбы вместимостью 200 см^3 и перемешивают. Растворы устойчивы в течение 5 дней.

Таблица 7

Определяемый компонент	Обозначение и массовая концентрация градуировочных растворов, объем и массовая концентрация растворов известной концентрации														
	1			2			3			4			5		
	C	V	C_1	C	V	C_1	C	V	C_1	C	V	C_1	C	V	C_1
Алюминий	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Железо	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Кадмий	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Кальций	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Магний	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Медь	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Мышьяк	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Никель	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Свинец	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Сурьма	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Натрий	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Теллур	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Селен	C=100, V=40, C_1=40000														

Примечания

1 C – массовая концентрация раствора известной концентрации, мг/см^3; V – объем аликвотной части раствора известной концентрации, см^3; C_1 – массовая концентрация определяемого компонента, мкг/см^3.

2 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой, однородности анализируемого материала и т.д.

Таблица 8

Определяемый компонент	Обозначение и массовая концентрация градуировочных растворов, объем и массовая концентрация растворов известной концентрации														
	1			2			3			4			5		
	C	V	C_1	C	V	C_1	C	V	C_1	C	V	C_1	C	V	C_1
Сера	0,01	2,0	0,2	0,01	4,0	0,4	0,01	6,0	0,6	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Калий	0,01	0,5	0,05	0,01	1,0	0,1	0,01	3,0	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	2,0	2,0
Селен	C=100, V=40, C_1=40000														

Окончание таблицы 8

Определяемый компонент	Обозначение и массовая концентрация градуировочных растворов, объем и массовая концентрация растворов известной концентрации														
	1			2			3			4			5		
	C	*V*	C_1	*C*	*V*	C_1	*C*	*V*	C_1	*C*	*V*	C_1	*C*	*V*	C_1

Примечания

1 *C* – массовая концентрация раствора известной концентрации, мг/см^3; *V* – объем аликвотной части раствора известной концентрации, см^3; C_1 – массовая концентрация определяемого компонента, мкг/см^3.

2 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой, однородности анализируемого материала и т.д.

Таблица 9

Определяемый компонент	Обозначение и массовая концентрация градуировочных растворов, объем и массовая концентрация растворов известной концентрации														
	1			2			3			4			5		
	C	*V*	C_1	*C*	*V*	C_1	*C*	*V*	C_1	*C*	*V*	C_1	*C*	*V*	C_1
Ртуть	0,1	0,6	0,3	1,0	0,3	1,5	1,0	0,6	3,0	1,0	1,2	6,0	1,0	1,8	9,0
Селен	*C*=100, *V*=120, C_1=60000														

Примечания

1 *C* – массовая концентрация раствора известной концентрации, мг/см^3; *V* – объем аликвотной части раствора известной концентрации, см^3; C_1 – массовая концентрация определяемого компонента, мкг/см^3.

2 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой, однородности анализируемого материала и т.д.

4.5.4 Связь интенсивности излучения с массовой концентрацией компонента в растворе устанавливают двумя способами:

- с помощью градуировочного графика (способ 1);
- с использованием метода добавок (способ 2).

Для измерения массовой доли компонентов по способу 2 используют растворы, приготовленные по 4.5.2.1–4.5.2.8.

4.5.5 В соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра, запускают рабочую программу и выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала нулевого раствора, затем соответствующего градуировочного раствора.

Рассчитывают градуировочные характеристики.

Примечание – Определение градуировочных характеристик, обработка и хранение результатов градуировки проводится с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект спектрометра.

Контроль стабильности градуировочных характеристик проводят с применением раствора сравнения № 2. Градуировочные характеристики признают стабильными, если отклонение полученного результата от установленного содержания компонента в растворе сравнения не превышает 10 % (отн.)

Параметры режима измерений приведены в таблице 10.

Таблица 10 - Параметры режима измерений

Параметры режима измерений, единицы измерений	Значение,
Мощность плазмы, кВт	1,4
Расход охлаждающего потока, дм^3/мин	12,00
Расход вспомогательного потока, дм^3/мин	1,00
Расход распылительного потока, дм^3/мин	1,00
Скорость перистальтического насоса, об/мин	30
Время интегрирования сигнала, с	От 3 до 20

Примечания

1 Измерение аналитического сигнала на пике с динамической коррекцией фона.

2 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой и т.д.

4.5.6 Измерение интенсивности аналитических спектральных линий определяемых компонентов проводят при длинах волн, указанных в таблице 11, для достижения оптимальных значений по чувствительности и точности определения компонентов.

Таблица 11 - Длины волн

Определяемый компонента	Длина волны, нм	Определяемый компонента	Длина волны, нм
Мышьяк	189,042; 193,6	Медь	324,754; 327,396
Железо	238,204 259,941	Свинец	220,353; 168,220
Алюминий	167,800 396,152	Сурьма	217,581; 231,147
Натрий	589,592	Кальций	317,933
Теллур	170,000; 214,281 238,578	Магний	280,270
Сера	180,731 182,034	Калий	766,491
Кадмий	214,438 226,502	Никель	231,604
Ртуть	253,652	-	-
Примечание – Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик			

4.6 Выполнение измерений

4.6.1 Одновременно через все стадии подготовки проб к измерению проводят контрольный опыт на чистоту реактивов.

4.6.2 Измерение массовой доли примесей по градуировочному графику (способ 1).

4.6.2.1 Массовую долю примесей определяют параллельно из двух навесок.

4.6.2.2 Подготовку проб и измерение массовой доли ртути проводят отдельно от определения других компонентов.

4.6.2.3 Навеску пробы массой от 1,9990 до 2,0010 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают от 15 до 20 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1), закрывают крышкой и растворяют при нагревании в течение 20 мин. Затем крышки и стенки колбы обмывают соляной кислотой, разбавленной 1:19. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

4.6.2.4 Для измерения массовой доли ртути две навески пробы массой по (6,0000 ± 0,0010) г помещают в два стакана вместимостью от 150 до 250 см^3, смачивают водой и приливают 20 см^3 азотной кислоты, накрывают часовыми стеклами и нагревают до полного растворения, прибавляют 5 см^3 соляной кислоты, затем упаривают содержимое стаканов от 5 до 10 см^3. После охлаждения, растворы переводят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:5 и перемешивают.

4.6.2.5 Выполнение измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра.

Если концентрация компонента в анализируемом растворе превышает его концентрацию в градуировочных растворах (величина сигнала выше последней точки графика) проводят разбавление анализируемого раствора.

4.6.3 Измерение массовой доли примесей с использованием метода добавок (способ 2)

4.6.3.1 Массовую долю примесей измеряют параллельно из двух навесок.

4.6.3.2 Массовые доли калия и серы измеряют отдельно от определения других компонентов.

4.6.3.3 Навески пробы массой от 1,9990 до 2,0010 г помещают в восемь мерных колб вместимостью по 50 см^3 каждая и растворяют согласно 4.6.2.2.

В шесть из восьми мерных колб с растворами пробы вводят добавки согласно таблице 12. Растворы во всех колбах доливают до метки водой и перемешивают.

Таблица 12

В процентах

Определяемый компонент	Массовая доля определяемых компонентов в вводимых добавках		
	добавка 1	добавка 2	добавка 3
	C_1	C_2	C_3
Мышьяк	0,00025	0,00075	0,0020
Железо			
Алюминий			
Натрий			
Теллур			
Медь			
Свинец			
Сурьма			
Кальций			
Магний			
Кадмий			
Никель			
Сера			
Калий			

4.6.3.4 Выполнение измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра – последовательно выполняют измерения пробы, пробы с добавкой 1, пробы с добавкой 2, пробы с добавкой 3 (в порядке возрастания величины добавки).

В соответствии с программным обеспечением спектрометра строят график – значения аналитических сигналов анализируемого раствора пробы и раствора пробы с добавкой, наносят на ось ординат, а по оси абсцисс откладывают значения концентраций добавок. Полученную таким образом прямую экстраполируют на ось абсцисс. Точка пересечения на оси абсцисс указывает массовую концентрацию компонента в анализируемом растворе пробы.

4.6.4 Измерение следует начинать по истечении 20 – 30 мин после зажигания плазмы для стабилизации условий измерений.

4.7 Обработка результатов измерений

4.7.1 Результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе автоматически выводятся на экран монитора.

4.7.2 Массовую долю определяемого компонента, X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{AV}{m10000}, \quad (1)$$

где A – массовая концентрация компонента в пробе, полученная по графику или по способу добавок, мкг/см^3;

V – объем раствора, см^3;

m – масса навески пробы, г.

4.7.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 6.

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Приготовление образцов сравнения состава селена

А.1 *Для приготовления основного раствора* А состава алюминия с массовой концентрацией 10 мг/см^3 навеску алюминия металлического массой 0,500 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают при нагревании 30 см^3 соляной кислоты, далее соляную кислоту добавляют порциями до полного растворения, раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

А.2 *Для приготовления основного раствора* Б состава железа с массовой концентрацией 10 мг/см^3 навеску железа металлического массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают при нагревании 15 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, выдерживают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют 10 см^3 соляной кислоты и нагревают до полного растворения, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

А.3 Для приготовления основной смеси состава графита порошкового Гр – 1-А с массовой долей алюминия, железа, меди, мышьяка, ртути, свинца и теллура 1 % в ступку помещают навески компонентов и аликвотные части растворов “А” и “Б”, согласно таблице А.1. Навески перемешивают с применением этилового спирта из расчета от 1,0 до 1,5 см^3 на 1 г смеси до высушивания и выдерживают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре от 100 °С до 105 °С.

А.4 Серию смесей состава графита Гр –10 ÷ Гр –1 готовят методом последовательного разбавления основной смеси Гр – 1-А графитом порошковым. Навески смеси, принятой за основную и графита порошкового, согласно таблице А.2, помещают в ступку и перемешивают с применением этилового спирта из расчета от 1 до 1,5 см^3 на 1 г смеси до высушивания и выдерживают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре от 100 °С до 105 °С. Значения массовой доли алюминия, железа, меди, мышьяка, ртути, свинца и теллура в аттестованных смесях состава графита порошкового представлены в таблице А.1.

А.5 Серию смесей состава селена Сл –10 ÷ Сл –1 готовят методом смешивания каждой смеси состава графита Гр –10 ÷ Гр –1 с селеном в соотношении 1:1 с добавлением 10 % хлорида натрия в ступке с применением этилового спирта из расчета от 1 до 1,5 см^3 на 1 г смеси до высушивания и выдерживают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре от 100 °С до 105 °С. Смесям состава селена присваивают значения массовой доли примесей соответствующих смесей состава графита, из которых каждая из смесей была изготовлена. Смеси состава селена используют в качестве образцов сравнения при построении градуировочного графика. Значения массовой доли алюминия, железа, меди, мышьяка, ртути, свинца и теллура в образцах сравнения состава селена Сл –1 ÷ Сл –10, представлены в таблице А.3.

Таблица А.1

Компоненты смеси	Химическая формула	Масса навески *m*, г	Массовая концентрация, мг/см^3	Объем аликвоты основного раствора, см^3	Компонент	Аттестованное значение *A*, %
Основной раствор А состава алюминия	-	-	10,0	10,0	Алюминий	1,0
Основной раствор Б состава железа	-	-	10,0	10,0	Железо	1,0
Меди оксид	CuO	0,125	-	-	Медь	1,0
Мышьяка оксид	As_2O_3	0,132	-	-	Мышьяк	1,0
Ртути оксид	HgO	0,108	-	-	Ртуть	1,0
Свинца оксид	PbO	0,108	-	-	Свинец	1,0
Теллур технический	Te	0,100	-	-	Теллур	1,0
Графит порошковый	C	9,227	-	-	-	-

Таблица А.2

Обозначение смеси состава графита	Характеристика смеси	Обозначение основной смеси состава графита	Масса навески основной смеси m_1, г	Масса навески графита m_0, г	Массовая доля определяемого компонента в смеси состава графита A_{AC}, %
Гр−10	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−1-А	4,000	16,000	0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2
Гр−9	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−10	9,500	9,500	0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1
Гр−8	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−9	9,000	9,000	0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05
Гр−7	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−8	8,000	12,000	0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02
Гр−6	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−7	9,500	9,500	0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01
Гр−5	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−6	9,000	9,000	0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005
Гр−4	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−5	8,000	12,000	0,002 0,002 0,002 0,002 0,002 0,002 0,002
Гр−3	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−4	8,500	8,500	0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001 0,001

Окончание таблицы А.2

Обозначение смеси состава графита	Характеристика смеси	Обозначение основной смеси состава графита	Масса навески основной смеси m_1, г	Масса навески графита m_0, г	Массовая доля определяемого компонента в смеси состава графита A_{AC}, %
Гр−2	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−3	7,000	7,000	0,0005 0,0005 0,0005 0,0005 0,0005 0,0005 0,0005
Гр−1	Массовая доля алюминия Массовая доля железа Массовая доля меди Массовая доля мышьяка Массовая доля ртути Массовая доля свинца Массовая доля теллура	Гр−2	4,000	6,000	0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002 0,0002

Таблица А.3

Определяемый компонент	Обозначение образца сравнения массовая доля, %									
	Сл−10	Сл−9	Сл−8	Сл−7	Сл−6	Сл−5	Сл−4	Сл−3	Сл−2	Сл−-1
Алюминий Железо Медь Мышьяк Ртуть Свинец Теллур	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0002

Срок годности образцов сравнения состава селена – один год.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 3497-001-51046676–01 — Электроды графитовые особой чистоты

[2] Технические условия ТУ 6-09-2521–77 — Селен элементарный марки ОСЧ 22-4, ОСЧ 17-4, ОСЧ 17-3

[3] Технические условия ТУ 48-0515-028–89 — Теллур металлический особой чистоты марки экстра

УДК 669.776:543.42:006.354 МКС 77.120.99

Ключевые слова: селен технический, спектральный эмиссионный метод измерений с фотоэлектрической регистрацией спектра, спектральный эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой, результаты измерений, показатели точности измерений, средства измерений, обработка результатов измерений

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

Усл. печ. л. 1,86. Тираж 35 экз. Зак. 729.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru