

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ****ГАЛЛИЙ****Метод определения олова**

Gallium.

Method for the determination of tin

**ГОСТ Р****50429.5—92**

ОКСТУ 1709

Дата введения **01.01.94**

Настоящий стандарт устанавливает метод инверсионной переменного-токовой вольтамперометрии для определения олова в галлии (при массовой доле олова от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-4} \%$ ).

Метод основан на соосаждении соединений олова (IV) с фосфатом бериллия в аммиачном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты, растворении осадка в растворе соляной кислоты и определении олова методом инверсионной переменного-токовой вольтамперометрии в присутствии желатина.

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

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

**2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ**

Поляррограф ППТ-1, ПУ-1 или аналогичный со стационарным ртутным электродом и электролитической ячейкой поляррографа с внешним анодным отделением. В анодное отделение заливают металлургическую ртуть и поляррографический фон.

Весы лабораторные 1-го класса по ГОСТ 24104.

Форвакуумный насос марки ВМ-461-М или аналогичный.

Плитка электрическая лабораторная мощностью 400 Вт.

**Издание официальное**

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

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 200 и 1000 см<sup>3</sup>.

Цилиндры мерные вместимостью 10, 25 и 50 см<sup>3</sup>.

Пипетки с делениями на 0,1; 0,2 и 1 см<sup>3</sup>.

Воронка Бюхнера диаметром 100 мм.

40 Кварцевые пробирки с отводом для отсоса вместимостью 40 см<sup>3</sup>.

Стаканы химические вместимостью 2000 см<sup>3</sup>, 250 см<sup>3</sup>.

Стекла часовые диаметром 90 мм.

Фильтр ФКП-32-ПОР40.

Палочки стеклянные.

Колба Бунзена вместимостью 500 см<sup>3</sup>.

Капельница вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

и Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261, перегнанная и растворы концентрацией 3 и 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, разбавленная 3:1.

Аммиак водный особой чистоты по ГОСТ 24147 и разбавленный 1:1.

Ртуть марки Р0 по ГОСТ 4658.

Полярнографический фон — раствор соляной кислоты с концентрацией 3 моль/дм<sup>3</sup>.

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

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

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

Калия гидроокись по ГОСТ 24363.

Цинк гранулированный.

3,2690 г Цинк хлористый, раствор с массовой концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. гранулированного цинка помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, смачивают 20—30 см<sup>3</sup> воды и приливают небольшими порциями 25 см<sup>3</sup> раствора перегнанной соляной кислоты. Раствор упаривают до влажных солей, соли растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки водой.

Бидистиллированная вода: дистиллированную воду наливают в колбе кварцевого перегонного аппарата вместимостью 2 дм<sup>3</sup>, насыпают 1 г гидрата окиси калия и марганцовокислый калий до интенсивного окрашивания. Раствор кипятят. Собирают среднюю фракцию дистиллята, составляющую 1/3 взятого объема дистиллированной воды, первую и третью фракции отбрасывают.

Соль динатриевая этилендиамин-*N*, *N*, *N*'-, *N*'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652.

Раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты: 500 г трилона Б заливают 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в стакан вместимостью 2 дм<sup>3</sup> и затем при перемешивании стеклянной палочкой добавляют концентрированный раствор аммиака до полного растворения. Если раствор мутный, то его отфильтровывают через плотный складчатый фильтр в стакан вместимостью 2 дм<sup>3</sup>. Затем проводят нейтрализацию раствором перегнанной соляной кислоты до тех пор, пока опущенный в стакан кусочек синей индикаторной бумажки Конго не окрасится в красно-бурый цвет (рН 3). Выделившийся при этом осадок этилендиаминтетрауксусной кислоты отфильтровывают через бумажный фильтр на воронке Бюхнера и промывают 5—7 раз холодной дистиллированной водой.

Промытый осадок переносят в стакан и растворяют в аммиаке (1:1). Молярную концентрацию раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты устанавливают по ГОСТ 10398 по раствору соли цинка.

Бериллия гидроокись.

Раствор бериллия: 36 г гидроокиси бериллия растворяют в растворе соляной кислоты концентрацией 3 моль/дм<sup>3</sup>. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят до метки раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, водный раствор концентрацией 5 мг/см<sup>3</sup>.

Метиловый оранжевый водный раствор концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>.

Фенолфталеин, спиртовой раствор концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>.

Эриохром черный.

Олово по ГОСТ 860.

Раствор олова (основной): 1 г олова растворяют в 100 см<sup>3</sup> перегнанной соляной кислоты и 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты при нагревании. После растворения и исчезновения желтых паров оксидов азота раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки полярографическим фоном.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 1 мг олова (IV).

Раствор олова (рабочий): 10 см<sup>3</sup> основного раствора олова приливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают полярографическим фоном до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 100 мкг олова (IV).

Более разбавленные рабочие растворы олова готовят последовательным разбавлением полярографическим фоном в объемном отношении 1:9 в день употребления.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

#### 3.1. Растворение пробы

Навеску галлия массой 2 г растворяют при нагревании в 25 см<sup>3</sup> смеси перегнанной соляной и азотной кислот, взятой в соотношении объемов 5:1, в стакане вместимостью 300 см<sup>3</sup> под часовым стеклом. После растворения пробы снимают стекло, обмывают стекло и стенки стакана дистиллированной водой, затем раствор упаривают приблизительно до 15 см<sup>3</sup>. Стенки стакана обмывают два раза дистиллированной водой порциями по 15—20 см<sup>3</sup>, каждый раз упаривая содержимое стакана приблизительно до 15 см<sup>3</sup>. После полного удаления оксидов азота в стакан приливают 60—80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты, 30/М см<sup>3</sup> раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты (где М — молярная концентрация этого раствора, моль/дм<sup>3</sup>), 2 капли раствора метилоранжа и водный раствор аммиака до желтой окраски метилоранжа. Раствор нагревают до кипения. Добавляют в него соляную кислоту по каплям до слабо-розового окрашивания метилоранжа. Затем добавляют 0,3 см<sup>3</sup> раствора бериллия, 2 капли раствора фенолфталеина и водный раствор аммиака быстро одной порцией. Необходимое количество аммиака для нейтрализации раствора до красной окраски фенолфталеина устанавливают в параллельном опыте с тем же количеством этилендиаминтетрауксусной кислоты. Затем в раствор добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора аммиака и горячую воду до общего объема 150 см<sup>3</sup>. Раствор через 1—2 мин перемешивают стеклянной палочкой и оставляют до коагуляции осадка. Горячий раствор отсасывают через пористый фильтр ФКП в колбу Бунзена, а осадок на фильтре промывают 10 раз горячей бидистиллированной водой.

#### 3.2. Поляр о г р а ф и р о в а н и е

Отмытый осадок фосфата бериллия растворяют на пористом фильтре в 15 см<sup>3</sup> (в два приема) перегнанной соляной кислотой. Раствор отсасывают в кварцевую пробирку с отростком, фильтр промывают 12 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Промывную воду также отсасывают в пробирку. К раствору в пробирке добавляют две капли раствора желатина. Раствор переводят в мерный цилиндр и доводят бидистиллированной водой до 25 см<sup>3</sup>. Инверсионные вольтамперограммы полученного раствора регистрируют в следующих условиях: размер стационарной ртутной капли соответствует 20 делениям часового индикатора; потенциал накопления минус 0,60 В; продолжительность накопления с перемешиванием 3 мин. Потенциал пика олова около минус 0,49 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 олова в пробе определяют по методу добавок. Добавку разбавленного рабочего раствора олова объемом не более  $1 \text{ см}^3$  вводят в весь объем полярографируемого раствора. Раствор с добавкой полярографируют так же, как и анализируемый раствор.

Добавка должна увеличивать массу олова в полярографируемом растворе (и высоту пика) в 2—3 раза, если содержание олова в пробе  $X$ , вычисленное по п. 4.1, не меньше  $3 \cdot 10^{-6} \%$ .

Если  $X$  меньше чем  $3 \cdot 10^{-6} \%$ , то добавка должна быть  $0,05 \text{ мкг}$  олова. При  $X$  больше чем  $3 \cdot 10^{-6} \%$ , добавка должна быть не меньше  $0,1 \text{ мкг}$  и не больше  $2 \text{ мкг}$ .

С каждой серией проб проводят два контрольных опыта.

## 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

где  $m$  — масса олова в добавке,  $\text{мкг}$ ,

$H_1$  — средняя арифметическая высота пика полярографируемого раствора пробы за вычетом среднеарифметического значения высоты пика олова в контрольном опыте,  $\text{мм}$ ,

$m_1$  — масса навески галлия,  $\text{г}$ ,

$H_2$  — средняя арифметическая высота пика раствора пробы с добавкой за вычетом среднеарифметического значения высоты пика олова в контрольном опыте,  $\text{мм}$ ,

$v$  — объем полярографируемого раствора навески пробы,  $\text{см}^3$ ,

$\Delta v$  — объем добавки,  $\text{см}^3$ .

Среднеарифметическое значение высот пиков олова ( $H_k$ ), по-

лученных в контрольных опытах, мм, не должно превышать значения

$$H_k = \frac{\left( H_2 \cdot \frac{v + \Delta v}{v} - H_1 \right) \cdot 0,05}{m}.$$

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.

Массовая доля олова, %	Допускаемое расхождение, %
$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$

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

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

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

## РАЗРАБОТЧИКИ:

Т. Н. Варавко, Б. Н. Каплан, О. А. Ширяева

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

3. ВЗАМЕН ГОСТ 13637.5—77

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 860—75	Разд. 2
ГОСТ 4658—73	Разд. 2
ГОСТ 6552—80	Разд. 2
ГОСТ 10398—76	Разд. 2
ГОСТ 10652—73	Разд. 2
ГОСТ 11125—84	Разд. 2
ГОСТ 11293—89	Разд. 2
ГОСТ Р 50429.0—92	Разд. 1
ГОСТ 14261—77	Разд. 2
ГОСТ 18300—87	Разд. 2
ГОСТ 20490—75	Разд. 2
ГОСТ 24104—88	Разд. 2
ГОСТ 24147—80	Разд. 2
ГОСТ 24363—80	Разд. 2
ГОСТ 25086—87	4.3