

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-66
	Spektrograficzne metody oznaczania zanieczyszczeń w ołowiu rafinowanym	0803-04
		Grupa katalogowa III 59

## 1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są spektrograficzne metody oznaczania miedzi, srebra, bizmutu, cyny, arsenu i antymonu w ołowiu rafinowanym.

1.2. Normy związane  
PN-75/H-82201 Ołów

## 2. METODY OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Wzbudzenie i rejestracja widm wzorców i próbek. Wykreślenie krzywych analitycznych dla każdego z pierwiastków w oparciu o pomiary fotometryczne zacierzeń par linii analitycznych w próbkach wzorcowych. Odczytanie zawartości oznaczanych pierwiastków w próbkach badanych w oparciu o pomiary fotometryczne wykonane w warunkach analogicznych do prób wzorcowych.

### 2.2. Aparatura i urządzenia

- Spektrograf kwarcowy średniej dyspersji.
- Generator iskry.
- Generator łuku prądu zmiennego z możliwością uzyskania łuku przerywanego.
- Mikrofotometr.
- Tokarka.

### 2.3. Materiały pomocnicze i odczynniki

- Płyty fotograficzne bardzo twarde o wymiarach 9x12 cm i 9x24 cm.<sup>1)</sup>
- Płyty fotograficzne miękkie o wymiarach 9x12 cm.<sup>2)</sup>
- Wywoływacz:  
roztwór I - 40 g hydrochinonu, 40 g pirosiarczynu potasowego, 8 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 l;  
roztwór II - 100 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 l.
- Utrwalacz uniwersalny, kwaśny.
- Elektrody z węgla spektralnie czystego o średnicy 6 mm:  
górna - długości około 20 cm zatoczona w stożek o kącie wierzchołkowym 60°.

<sup>1)</sup> np. Film Polski G03 lub ORWO Spektral-Platten WU3 Blau Extrahart

<sup>2)</sup> np. ORWO Spektral-Platten WU1 Blau Rapid

dolna - stoczona do średnicy zewnętrznej 3,5 mm na długości 6 ÷ 8 mm z kraterem o średnicy 3 mm i głębokości 3,5 mm.

f) Wzorce metaliczne w postaci prętów o średnicy analogicznej do średnicy próbek o zróżnicowanych zawartościach zanieczyszczeń miedzi, srebra, bizmutu, cyny, arsenu, antymonu, przy czym górna granica powinna przewyższać dopuszczalne zawartości poszczególnych zanieczyszczeń podane w PN-75/H-82201 dla gatunków ołowiu rafinowanego.

g) Piłka do cięcia metalu.

### 2.4. Równoczesne oznaczanie zawartości miedzi, srebra, bizmutu, cyny, arsenu i antymonu

2.4.1. Przygotowanie próbek. Próbki w postaci prętów o średnicy analogicznej do średnicy wzorców, długości 100 ÷ 200 mm, przeciąć w połowie i każdą z tak otrzymanych elektrod obtoczyć na tokarce na stożek o kącie wierzchołkowym 120°. W taki sam sposób przygotować wzorce.

2.4.2. Warunki wzbudzenia i rejestracji widm. Szerokość szczeliny spektrografu ustawić na 0,02 mm. Próbki umieścić w uchwytach spektrografu w odległości 2 mm od siebie i wzbudzać w przerywanym łuku prądu zmiennego o natężeniu 8 A. Czas impulsu ustalić na 0,4 s a przerwy na 1,2 s. Widma rejestrować w ciągu 40 s bez przedpalania na dwu płytach: bardzo twardej i miękkiej o wymiarach 9x12 cm, przy czym płytę bardzo twardej umieścić w kasecie po prawej stronie (zakres długich fal), płytę miękką po stronie lewej. Na tej samej płycie rejestrować co najmniej 3-krotnie widma każdej próbki oraz co najmniej 2-krotnie wzorców. Przed każdą ekspozycją powierzchnie czynne próbek i wzorców oczyścić przez stoczenie jak w 2.4.1.

2.4.3. Obróbka fotochemiczna płyt. Roztwory I i II wywoływacza wg 2.3.c) mieszać przed wywoływaniem z wodą destylowaną w stosunku 1:1:4. Czas wywoływania przy temperaturze 19 ± 0,5°C powinien wynosić 75 s. Po przemyciu wodą płytę utrwalic, a następnie starannie wypłukać w bieżącej wodzie w ciągu około 30 min.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach  
Ustanowiona przez Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych dnia 26 listopada 1966 r.  
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 stycznia 1967 r.  
(Mon. Pol. nr 17/1967 poz. 89)

**2.4.4. Fotometrowanie.** Szerokość szczeliny fotometru ustawić na 0,30 mm, a wysokość na 15 mm. Pomiarów zaczerpień linii dokonywać na skali logarytmicznej<sup>1)</sup>. Fotometrować następujące pary analityczne:

Bi	306,77 nm	-	Pb	311,89 nm
Cu	324,75 nm	-	Pb	311,89 nm
Ag	328,07 nm	-	Pb	311,89 nm
Sn	235,48 nm	-	Pb	224,26 nm
As	234,98 nm	-	Pb	224,26 nm
Sb	231,15 nm	-	Pb	224,26 nm

**2.4.5. Obliczanie wyników.** Dla każdego widma obliczyć różnicę zaczerpień linii oznaczanych pierwiastków oraz linii ołowiu, jako wzorca wewnętrznego według wzoru

$$\Delta S = S_a - S_w$$

w którym:

$\Delta S$  - różnica zaczerpień linii oznaczanego pierwiastka i linii wzorca wewnętrznego,

$S_a$  - zaczerpienie linii analitycznej pierwiastka oznaczanego,

$S_w$  - zaczerpienie linii analitycznej ołowiu.

Na podstawie znanego składu chemicznego wzorców oraz otrzymanych dla nich różnic zaczerpień wykreślić dla każdego pierwiastka krzywe analityczne, nanosząc na osi rzędnych logarytmy zawartości procentowych danego składnika wzorcowego, a na osi odciętych odpowiadające im  $\Delta S$ . Z otrzymanych krzywych odczytać logarytmy procentowych zawartości oznaczanych pierwiastków w próbkach, a następnie obliczyć zawartości w procentach<sup>2)</sup>.

**2.5. Oznaczanie zawartości miedzi, srebra i bizmutu**

**2.5.1. Przygotowanie próbek** - wg 2.4.1.

**2.5.2. Warunki wzbudzenia i rejestracji widm.** Szerokość szczeliny spektrografu ustawić na 0,02 mm. Parametry układu elektrycznego iskry niesterowanej ustalić następująco: napięcie pierwotne 210 V, napięcie wtórne 12000 V, pojemność kondensatorów 9000 pF<sup>3)</sup>, samoindukcja 0,08 mH. Elektrody umieścić w uchwytach spektrografu, pozostawiając między nimi odległość 3 mm.

Widma rejestrować na płycie bardzo twardej w ciągu 45 s bez przedpalania. Na tej samej płycie rejestrować co najmniej 3-krotnie widma każdej próbki oraz co najmniej 2-krotnie wzorców. Przed każdą ekspozycją powierzchnie czynne próbek i wzorców oczyścić przez stoczenie jak w 2.4.1.

**2.5.3. Obróbka fotochemiczna płyt** - wg 2.4.3.

**2.5.4. Fotometrowanie.** Szerokość szczeliny fo-

tometru ustawić na 0,30 mm a wysokość na 15 mm. Pomiarów zaczerpień linii dokonywać na skali logarytmicznej<sup>1)</sup>. Fotometrować następujące pary linii:

Bi	306,77 nm	-	Pb	311,89 nm
Cu	324,75 nm	-	Pb	311,89 nm
Ag	328,07 nm	-	Pb	311,89 nm

**2.5.5. Obliczanie wyników** - wg 2.4.5.

**2.6. Oznaczanie zawartości cyny, arsenu i antymonu**

**2.6.1. Przygotowanie próbek.** Z próbek w postaci prętów jak w 2.4.1 odciąć krążek, z którego należy przygotować 3 pastylki o średnicy 2,5 mm i wysokości 3 mm.

**2.6.2. Warunki wzbudzenia i rejestracji widm.** Szerokość szczeliny spektrografu ustawić na 0,02 mm. Jako źródło wzbudzenia stosować przerywany łuk prądu zmiennego o natężeniu 8 A. Okres impulsu ustalić na 0,4 s a okres przerwy na 0,8 s. Próbkę umieścić w kraterze elektrody węglowej i ustawić w uchwycie spektrografu w odległości 3 mm od górnej elektrody węglowej. Widma rejestrować na płycie bardzo twardej w ciągu 90 s bez przedpalania. Na tej samej płycie rejestrować co najmniej 3-krotnie widma każdej próbki oraz 2-krotnie wzorców. Do każdej ekspozycji stosować nową pastylkę.

**2.6.3. Obróbka fotochemiczna płyt** - wg 2.4.3.

**2.6.4. Fotometrowanie.** Szerokość i wysokość szczeliny fotometru ustawić jak w 2.4.4, stosując tę samą skalę. Fotometrować następujące pary linii:

Sn	235,48 nm	-	Pb	224,26 nm
As	234,98 nm	-	Pb	224,26 nm
Sb	231,15 nm	-	Pb	224,26 nm

**2.6.5. Obliczanie wyników** - wg 2.4.5.

**2.7. Błąd względny metody.** Dla oznaczeń miedzi, srebra, bizmutu, cyny, arsenu i antymonu wykonanych wg 2.4 powtarzalność wyników przy zakresie zawartości  $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}\%$  jest następująca:

Cu	±3,8%	Sn	±5,2%
Ag	±5,0%	As	±8,0%
Bi	±5,3%	Sb	±4,8%

Dla oznaczeń bizmutu, miedzi i srebra wykonanych wg 2.5 powtarzalność wyników przy zakresie zawartości  $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}\%$  jest następująca:

Bi	±1,8%
Cu	±3,8%
Ag	±4,2%

Dla oznaczeń cyny, arsenu i antymonu wykonanych wg 2.6 powtarzalność wyników przy zakresie zawartości  $2 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-2}\%$  jest następująca:

Sn	±9,7%
As	±12,5%
Sb	±12,6%

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

Uwagi do wydania III

a) uaktualniono normy związane,

b) wprowadzono jednostki miar wg Międzynarodowego Układu Jednostek (SI).