

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-73
	Spektrograficzne oznaczanie zanieczyszczeń w mosiądzach plastycznych M60 i M63	0828-03
		Grupa katalogowa III 59

1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest spektrograficzna metoda oznaczania: żelaza, ołowiu, antymonu, bizmutu, fosforu, niklu, cyny, krzemu, glinu oraz arsenu w mosiądzach plastycznych gatunku M60 i M63 wg PN-67/H-87025.

2. Zakres stosowania normy podano w tabl. 1.

Tablica 1

Oznaczany pierwiastek	Zakres analityczny, %
Żelazo	0,1 ÷ 0,30
Ołów	0,003 ÷ 0,30
Antymon	0,0006 ÷ 0,020
Bizmut	0,0004 ÷ 0,020
Fosfor	0,002 ÷ 0,040
Nikiel	0,003 ÷ 0,080
Cyna	0,003 ÷ 0,30
Krzem	0,005 ÷ 0,40
Aluminium	0,002 ÷ 0,030
Arsen	0,0004 ÷ 0,0090

3. Normy związane

PN-67/H-87025 Mosiądz do przeróbki plastycznej.
Gatunki

4. Zasada oznaczania. Wzbudzenie widm wzorców i próbek w łuku prądu stałego oraz rejestracja na płycie fotograficznej. Wykreślenie krzywych analitycznych w oparciu o pomiary fotometryczne zaczernień par linii analitycznych próbek wzorcowych. Odczytanie z krzywych analitycznych zawartości procentowych oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach na podstawie pomiarów zaczernień linii uzyskanych w warunkach analogicznych do próbek wzorcowych.

5. Aparatura i urządzenia wg tabl. 2.

Tablica 2

Nazwa	Opis
Urządzenie do pobierania próbek	- cienkościenna wlewnica żeliwna umożliwiająca uzyskanie próbki w postaci pręta o średnicy 6 mm; temperatura wlewnicy podczas odlewania próbek powinna wynosić 130 ÷ 150°C
Urządzenie do przygotowania próbek	- tokarka
Źródło wzbudzenia	- generator łuku prądu stałego
Aparatura spektralna	- spektrograf kwarcowy średniej dyspersji np. Q-24 firmy Zeissa; - analityczny zakres widma 200 ÷ 300 nm; - wyłącznik czasowy do automatycznej regulacji czasu przedpalenia i ekspozycji; - wyłącznik włączający iskrę zapalającą łuk prądu stałego
Przyrząd projekcyjny	- spektroprojektor dowolnego typu - mikrofotometr nierejestrujący np. firmy Zeissa

6. Materiały pomocnicze i odczynniki wg tabl. 3.

Tablica 3

Nazwa	Opis
Płyty fotograficzne	- bardzo twarde np. Spektral Platten WU3-Blau Ekstra Hart firmy ORWO o wymiarach 6×24 cm lub 9×24 cm
Wywoływacz	- roztwór I: 40 g hydrochinonu, 40 g pirosiarczynu potasowego, 8 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm ³ - roztwór II: 100 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 dm ³
Utrwalacz	- uniwersalny, kwaśny

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE dnia 9 maja 1973 r.
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1974 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 31/1973 poz. 98)

7. Wzorce metaliczne w postaci prętów o średnicy 6 mm i długości około 100 mm zatoczone na stożek o kącie wierzchołkowym 120° . Seria powinna zawierać wzorce o zróżnicowanych zawartościach oznaczanych pierwiastków w zakresach przedstawionych w tabl. 1.

8. Przygotowanie próbek. Powierzchnie wzorców i próbek przeznaczonych do analizy zatoczyć na tokarce w stożek o kącie wierzchołkowym równym 120° . Czynność tę powtarzać przed każdorazowym wzbudzeniem.

9. Przygotowanie aparatury. Aparaturę do oznaczania Fe, Pb, Sb, Bi, F, Ni, Sn, Si, Al oraz As przygotować wg danych umieszczonych w tabl. 4.

Tablica 4

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24	
Aparatura i czynności	Określenie warunków
Zakres widma	- jak w tabl. 2
Oświetlenie szczeliny	- trój soczewkowe
Szerokość szczeliny	- 0,015 mm
Wysokość szczeliny	- 1,0 mm
Płyta fotograficzna	- WU-3 firmy ORWO
Elektrody	- wzorec lub próbka w postaci prętów o średnicy 6 mm o powierzchniach czynnych przygotowanych jak w p. 8; elektroda dolna spolaryzowana dodatnio
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	- 2,0 mm
Wzbudzenie widm	- łuk prądu stałego o natężeniu 8 A i napięciu 200 V zapalany iskrą sterowaną o następujących parametrach: 9000 V, 1500 pF, 0,012 mH
Ekspozycja	- 30 s
Proces fotograficzny	- roztwory I i II wywoływacza przygotowane wg tabl. 3 zmieszać z wodą destylowaną w stosunku 1:1:4, czas wywoływania powinien wynosić 75 s, a temperatura wywoływacza $19 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$; po przemyciu wodą destylowaną płytę utrwalić, następnie płukać w bieżącej wodzie w ciągu 30 min i wysuszyć
Mikrofotometr:	
powiększenie obrazu	- 20X
szerokość szczeliny	- 0,30 mm
wysokość szczeliny	- 15 mm
skala odczytów wychyleń	- logarytmiczna z uwzględnieniem funkcji Seidla

10. Wykonanie oznaczania. Po przygotowaniu aparatury wg danych przedstawionych w tabl. 4 oraz przygotowaniu próbek i wzorców jak w p. 8 umieścić w kasecie odpowiednią kliszę fotograficzną. Włączyć w obwód spektrografu generator iskry zapalającej oraz łuku prądu stałego. Na płycie re-

jestrować w identycznych warunkach po dwa widma wzorców i 3 widma próbek. Wskazane jest wzbudzenie próbek i wzorców na przemian w celu uniknięcia wpływu ewentualnej niejednorodności emulsji fotograficznej w obrębie kliszy. Przed każdorazowym wzbudzeniem powierzchnię czynną próbek i wzorców przygotować w sposób podany w p. 8. Po wykonaniu spektrogramów kliszę należy poddać procesowi obróbki fotograficznej.

Roztwory I i II wywoływacza zmieszać z wodą destylowaną w stosunku 1:1:4. Czas wywoływania powinien wynosić 75 s, a temperatura wywoływacza $19 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Po przemyciu wodą destylowaną płytę należy utrwalić, a następnie płukać w bieżącej wodzie w ciągu 30 min i wysuszyć.

Przed przystąpieniem do fotometrowania ustawić szerokość i wysokość szczeliny mikrofotometru zgodnie z danymi przedstawionymi w tabl. 4.

Fotometrować należy pary linii analitycznych podane w tabl. 5.

Tablica 5

Pierwiastek oznaczany	Długość linii pierwiastka oznaczanego, nm	Długość linii wzorca, nm
Fe	295,74	285,82
Pb	266,32	263,00
Sb	321,15	231,96
Bi	306,77	308,81
	289,79	285,82
P	255,33	tło w odległości 0,1 mm od linii P
Sn	266,13	263,00
Ni	305,08	308,81
Si	250,69	240,01
Al	308,22	308,81
As	234,98	tło w odległości 0,1 mm od linii As

11. Obliczanie wyników. W przypadku każdego widma należy obliczyć różnicę zaczerwień pary linii analitycznych wg wzoru

$$\Delta S = S_a - S_w$$

w którym:

ΔS - różnica zaczerwień linii oznaczanego pierwiastka i linii miedzi jako wzorca wewnętrznego,

S_a - zaczerwienie linii analitycznej oznaczanego pierwiastka,

S_w - zaczerwienie linii analitycznej wzorca wewnętrznego.

Biorąc za podstawę skład chemiczny wzorców dla każdego pierwiastka sporządzić wykres analityczny. Na osi rzędnych odłożyć logarytmy zawartości procentowych danego składnika wzorcowego, na osi

odciętych odpowiadające im ΔS . Z otrzymanych wykresów odczytać logarytmy zawartości procentowych oznaczanych pierwiastków i obliczyć odpowiednie zawartości procentowe. Przy zastosowaniu siatek jednostronnie logarytmicznych na osi centymetrowej odłożyć wartość ΔS , natomiast na osi logarytmicznej zawartości procentowe pierwiastków we wzorcach. Odczytana wartość z wykresu jest wynikiem analizy wyrażonym w procentach.

Za wyniki przyjąć średnią arytmetyczną trzech pojedynczych oznaczeń.

12. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać:

przy zawartości Fe

od 0,01 do 0,1% - 0,004%;

powyżej 0,1 do 0,3% - 0,01%;

przy zawartości Pb

od 0,002 do 0,01% - 0,0002%;

powyżej 0,01 do 0,03% - 0,007%;

przy zawartości Sb

od 0,0005 do 0,001% - 0,0001%;

powyżej 0,001 do 0,02% - 0,0002%;

przy zawartości Bi

od 0,0004 do 0,001% - 0,00008%;

powyżej 0,001 do 0,2% - 0,0004%;

przy zawartości P

od 0,001 do 0,01% - 0,0002%;

powyżej 0,01 do 0,04% - 0,002%;

przy zawartości Sn

od 0,003 do 0,01% - 0,0006%;

powyżej 0,01 do 0,1% - 0,002%;

powyżej 0,1 do 0,3% - 0,01%;

przy zawartości Bi

od 0,003 do 0,01% - 0,0004%;

powyżej 0,01 do 0,3% - 0,004%;

przy zawartości Si

od 0,005 do 0,01% - 0,0006%;

powyżej 0,01 do 0,4% - 0,006%;

przy zawartości Al

od 0,001 do 0,01% - 0,0005%;

powyżej 0,01 do 0,1% - 0,004%;

przy zawartości As

od 0,0004 do 0,001% - 0,0001%;

powyżej 0,001 do 0,01% - 0,0005%.

13. Precyzja metody - wg tabl. 6.

Tablica 6

Pierwiastek	Zawartość średnia \bar{x} %	Odchylenie standardowe $\pm S$	Współczynnik wariancji $\pm V$ %	Liczba oznaczeń
Fe	0,0094	0,00027	2,82	15
	0,051	0,0039	7,71	
	0,30	0,011	3,63	
Pb	0,0030	0,00021	7,0	15
	0,018	0,0018	10,22	
	0,27	0,011	4,22	
Sb	0,0029	0,00016	5,55	15
	0,020	0,0011	5,70	
Bi	0,00065	0,000020	3,03	15
	0,0025	0,000094	3,76	
	0,017	0,0014	8,05	
P	0,039	0,0026	6,61	15
	0,0018	0,00016	9,11	
Sn	0,0032	0,0006	7,21	15
	0,054	0,0034	6,27	
	0,31	0,018	5,74	
Ni	0,0032	0,00013	3,94	15
	0,027	0,0011	3,88	
	0,28	0,017	5,96	
Si	0,0055	0,00049	8,91	15
	0,079	0,0028	3,51	
	0,36	0,023	6,38	
Al	0,0019	0,00007	3,47	15
	0,051	0,0021	4,05	
As	0,00052	0,000049	9,42	15
	0,0089	0,00045	5,03	
Zawartość średnia		$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$		
Odchylenie standardowe		$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$		
Współczynnik wariancji		$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$		
x_i - wynik potrójnego pomiaru, n - liczba potrójnych pomiarów.				

K O N I E C