

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA		BN-79	
	Metale wysokiej czystości		0899-11	
	Cynk		Grupa katalogowa 0350	

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest cynk wysokiej czystości w postaci wlewków, prętów i granulek, stosowany do celów półprzewodnikowych.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od składu chemicznego rozróżnia się trzy gatunki cynku:

Zn6N — o zawartości Zn minimum 99,9999%,

Zn5N5 — o zawartości Zn minimum 99,9995%,

Zn5N — o zawartości Zn minimum 99,999%.

2.2. Przykład oznaczenia wlewka z cynku wysokiej czystości w gatunku Zn5N o zawartości Zn minimum 99,999%:

WLEWEK Zn5N BN-79/0899-11

3. WYMAGANIA

3.1. Powierzchnia wlewków i prętów powinna być gładka, błyszcząca, bez pęknięć, odłamań, wyszczerbień, plam oraz obcych wtrąceń.

Powierzchnia granulek powinna być gładka, błyszcząca, bez plam oraz obcych wtrąceń.

3.2. Wymiary

3.2.1. Wymiary wlewków należy uzgodnić pomiędzy wytwórcą i zamawiającym.

3.2.2. Wymiary prętów powinny wynosić: średnica — 5÷50 mm ze stopniowaniem co 5 mm, długość — maksimum 300 mm.

Dopuszcza się produkcję prętów o innych wymiarach po uprzednim uzgodnieniu pomiędzy zamawiającym i wytwórcą.

Wymiary prętów gwarantuje wytwórcą.

3.2.3. Średnice granulek powinny wynosić 0,5÷3 mm.

Dopuszcza się produkcję granulek o innych wymiarach po uprzednim uzgodnieniu pomiędzy zamawiającym i wytwórcą.

Wymiary granulek gwarantuje wytwórcą.

3.3. Skład chemiczny cynku wysokiej czystości podano w tabl. 1.

Tablica 1

Gatunek		Zn, % min	Skład chemiczny								
			Dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń, ppm ¹⁾								
Znak	Cecha		Cd	Pb	Fe	Cu	Sn	Ni	Ag	Bi	Ogółem
Zn99,9999	Zn6N	99,9999	0,2	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1
Zn99,9995	Zn5N5	99,9995	0,5	2	1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,5	5
Zn99,999	Zn5N	99,999	1	2,5	3	1	1	1	1	0,5	10

¹⁾ Inne zanieczyszczenia niewykrywalne w warunkach analizy wg 5.5. Dopuszcza się produkcję cynku wysokiej czystości o innej zawartości zanieczyszczeń przy zachowaniu warunku, że suma ich nie przekroczy dopuszczalnej maksymalnej zawartości.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego
Metali Nieżelaznych METALE dnia 2 lipca 1979 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1980 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 24/1979 poz. 108)

3.4. Cechowanie. Do każdego wlewka, pręta i każdego jednostkowego opakowania granulek należy przymocować przywieszkę zawierającą co najmniej:

- a) znak wytwórcy,
- b) cechę materiału,
- c) numer partii,
- d) masę netto,
- e) datę produkcji.

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Każdy wlewki i pręt należy pakować do woreczków polietylenowych zaś granulki do woreczków lub słoików polietylenowych. Masa jednostkowego opakowania granulek nie powinna przekraczać 1000 g. Opakowane wlewki, pręty i granulki należy umieścić w skrzynkach drewnianych i uszczelnić watą celulozową w celu zabezpieczenia ich przed mechanicznym uszkodzeniem. Na każdej skrzynce należy umieścić przywieszki zawierającą dane wg 3.4.

4.2. Przechowywanie. Wlewki, pręty i granulki opakowane wg 4.1 należy przechowywać w czystych i suchych pomieszczeniach wolnych od wilgoci oraz aktywnych chemicznie par i gazów.

4.3. Transport. Wlewki, pręty i granulki należy przewozić czystymi i krytymi środkami transportowymi, z zachowaniem obowiązujących przepisów w transporcie kolejowym i samochodowym.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- a) sprawdzenie powierzchni (3.1),
- b) sprawdzenie składu chemicznego (3.3).

5.2. Partia. Partię stanowi cynk wysokiej czystości jednej postaci, jednego gatunku, pochodzący z jednego wytopu. Masy partii nie ogranicza się.

5.3. Pobieranie próbek

5.3.1. Próbki do sprawdzenia powierzchni. Sprawdzeniu powierzchni podlegają wszystkie wlewki i pręty wchodzące w skład partii. Granulki sprawdza się pobierając próbkę w ilości 50 g przez odsypanie z trzech losowo wybranych słoików lub woreczków.

5.3.2. Próbki do sprawdzenia składu chemicznego wlewków należy pobrać przez nawiercenie trzech losowo wybranych wlewków wiertłem o ostrzu ze stali szybko tnącej. Próbki z prętów należy pobrać przez nacięcie trzech prętów na obu końcach nożem ze stali szybko tnącej. Próbki granulek należy pobrać z trzech losowo wybranych woreczków lub słoików.

Pobrane próbki należy uśrednić przez wymieszanie. Masa próbek powinna wynosić około 50 g.

Na woreczkach z próbkami należy umieścić:

- a) znak wytwórcy,
- b) cechę wyrobu,
- c) numer partii,
- d) datę pobrania próbek.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzenie powierzchni przeprowadza się gołym okiem.

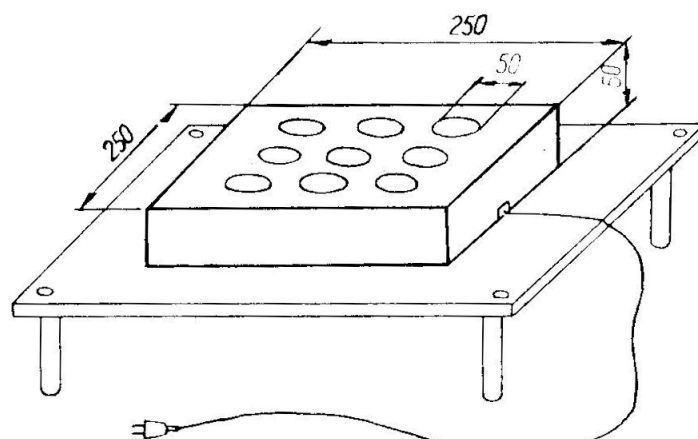
5.4.2. Sprawdzenie zawartości srebra, miedzi, bizmutu, ołowiu, kadmu i niklu

5.4.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, ekstrakcja oznaczanych zanieczyszczeń za pomocą dwuetylodwutiokarbaminianu cynku, zagęszczenie zanieczyszczeń na proszku grafitowym. Wzbudzenie widma wzorców i badanych próbek w łuku prądu stałego oraz rejestracja na płycie fotograficznej, wykreślenie krzywych analitycznych dla poszczególnych pierwiastków na podstawie pomiarów fotometrycznych zaczerpień linii analitycznych w próbkach wzorcowych. Odczytanie z krzywych analitycznych zawartości oznaczanych zanieczyszczeń w próbce na podstawie pomiarów zaczerpień linii wykonanych w warunkach analogicznych dla próbek wzorcowych.

5.4.2.2. Aparatura i urządzenia — wg tabl. 2.

Tablica 2

Nazwa	Opis
Piec elektryczny	grafitowy lub teflonowy o mocy 800÷1000 W, zasilany przez autotransformator (wg rysunku)
Aparatura spektralna	spektrograf siatkowy PGS-2
Generator łuku	ABR-3
Mikrofotometr	G-II



[BN-79/0899-11]

Piec elektryczny

5.4.2.3. Materiały pomocnicze i odczynniki — wg cd. tabl. 3
tabl. 3.

Tablica 3

Nazwa	Opis
Tlenek cynkowy	sp.cz.
Tlenek srebra	sp.cz.
Tlenek miedziawy	sp.cz.
Tlenek kadmowy	sp.cz.
Trójtlenek bizmutu	sp.cz.
Tlenek ołowiawy	sp.cz.
Tlenek niklowy	sp.cz.
Chlorek sodowy	sp.cz.
Chlorek amonowy	sp.cz.
Chloroform	destylowany w naczyniach kwarcowych
Kwas azotowy	sp.cz., 1,40, roztwory 2+3 i 1+10
Kwas solny	sp.cz., 1,18, roztwór 1+1
Amoniak	cz.d.a., 0,91
Alkohol etylowy	cz.d.a.
Dwuetylodwutiokarbaminian cynkowy	cz.d.a., roztwór: 3,62 g rozpuścić w 1 dm ³ chloroformu
Wywoływacz	
roztwór A	4 g metolu, 40 g bezwodnego siarczynu sodowego, 12 g hydrochinonu, 9 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm ³
roztwór B	50 g węglanu sodowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm ³
Utrwalacz	100 g tiosiarczynu sodowego, 6,5 g piosiarczynu sodowego rozpuścić w 250 cm ³ wody destylowanej
Kąpiel hartująca	500 g alunu chromowo-potasowego rozpuścić na gorąco w 1 dm ³ wody
Proszek grafitowy	np. SU-601 firmy Topolcany

cd. tabl. 3

Nazwa	Opis
Elektrody grafitowe	sp.cz. dolna anoda np. SU-305 o średnicy 6 mm, głębokości krateru 5 mm, górna katoda np. SU-202
Płyty fotograficzne	Blaui Rapid firmy ORWO

5.4.2.4. Przygotowanie wzorców

Mieszanina wyjściowa A zawierająca 1% Ag, Cu, Bi, Pb, Ni, Cd: odważyć 0,043 g Ag₂O, 0,050 g CuO, 0,045 g Bi₂O₃, 0,043 g PbO, 0,051 g NiO, 0,046 g CdO utrzeć w moździerzu agatowym z 3,722 g proszku grafitowego dodając 5 cm³ alkoholu etylowego. Po utarciu alkohol odparować pod promiennikiem, pozostałość utrzeć ponownie i umieścić w pudełku polistyrenowym.

Mieszanina wyjściowa B o zawartości 2 · 10⁻¹ procent Ag, Cu, Bi, Pb, Ni, Cd: 800 g mieszaniny wyjściowej A utrzeć z 3200 mg proszku grafitowego dodając 5 cm³ alkoholu etylowego, a następnie odparować alkohol pod promiennikiem, pozostałość ponownie utrzeć.

Mieszaniny wzorcowe przygotować wg tabl. 4 przez kolejne rozcieńczenie proszkiem grafitowym, wychodząc z mieszaniny B.

Tablica 4

Ilość mieszaniny wzorcowej mg	Ilość proszku grafitowego mg	Nr mieszaniny wzorcowej	Stężenie każdego pierwiastka w mieszaninie końcowej %
B-600	3 400	I	3 · 10 ⁻²
I-1500	3 000	II	1 · 10 ⁻²
II-1500	3 500	III	3 · 10 ⁻³
III-1500	3 000	IV	1 · 10 ⁻³
IV-1500	3 500	V	3 · 10 ⁻⁴
V-1500	3 000	VI	1 · 10 ⁻⁴
VI-1500	3 500	VII	3 · 10 ⁻⁵

Tablica 5

Wzorzec	Mieszanina wzorcowa	Ilość mieszaniny wzorcowej mg	Ilość chlorku sodowego mg	Ilość tlenku cynkowego mg	Stężenie każdego pierwiastka we wzorcu, %
1	I	2 400	120	480	2,4 · 10 ⁻²
2	II	2 900	145	580	8,0 · 10 ⁻³
3	III	3 400	170	680	2,4 · 10 ⁻³
4	IV	2 900	145	580	8,0 · 10 ⁻⁴
5	V	3 400	170	680	2,4 · 10 ⁻⁴
6	VI	2 900	145	580	8,0 · 10 ⁻⁵
7	VII	4 900	245	980	2,4 · 10 ⁻⁵

W celu otrzymania serii wzorców od 1 do 7 każdą mieszaninę wzorcową utrzyć z odpowiednią ilością chlorku sodowego i tlenku cynkowego wg tabl. 5 (na str. 3), dodając 5 cm³ alkoholu etylowego.

Przygotować ślepią próbkę do wzorców ucierając 1,000 g proszku grafitowego z 50 mg chlorku sodowego, 200 mg tlenku cynkowego oraz 10 cm³ alkoholu etylowego. Po wysuszeniu pod promiennikiem utrzyć ponownie.

5.4.2.5. Przygotowanie aparatury spektralnej — wg tabl. 6.

Tablica 6

Warunki analityczne dla spektrografu PGS-2	
Aparatura i czynności	Określenie warunków
1	2
Zakres widma	220÷460 nm
Oświetlenie szczeliny	trójsoczewkowe
Przesłona	5
Szerokość szczeliny	10 μm
Wysokość szczeliny	1 mm
Płyty fotograficzne	Blau Rapid firmy ORWO
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	2 mm
Wzbudzenie widma	łuk prądu stałego o natężeniu 7 A
Czas naświetlania	40 s
Proces fotograficzny	roztwory A i B wywoływacza przygotowane wg 5.4.2.3 zmieszać z wodą destylowaną w stosunku 1:1:2; temperatura kąpeli fotograficznej 19÷20°C; czas wywoływania 90 s; płytę hartować 30 s, utrwalić w ciągu 15 min, wypłukać w bieżącej wodzie i dokładnie wysuszyć
Mikrofotometr	
— szerokość szczeliny	0,40 mm
— wysokość szczeliny	10 mm
— skala odczytów wychyleń galwanometru	S

5.4.2.6. Wykonanie oznaczania. Zważyć suche parownice kwarcowe, w których będzie odparowywany koncentrat zanieczyszczeń. Odważkę próbki w ilości 0,5 ÷ 5 g rozpuścić w 25 cm³ roztworu kwasu azotowego (2+3). Roztwór przenieść do rozdzielacza, dodać 2,8 g chlorku amonowego, 25 cm³ roztworu amoniaku do całkowitego rozpuszczenia osadu. Po ostudzeniu roztworu do temperatury pokojowej odmierzyć 15 cm³ roztworu dwuetylodwutio-karbaminianu cynku i wytrząsać w ciągu 5 min. Fazę chloroformową przesączyć przez bibułkę do parownicy kwarcowej, fazę wodną przemyć 3 cm³ chloroformu i dołączyć roztwór po przemyciu do

ekstraktu. W ten sam sposób przeprowadzić drugą ekstrakcję dodając 10 cm³ roztworu dwuetylodwutio-karbaminianu cynku, a do przemycia fazy wodnej 2 cm³ chloroformu. Z połączonych ekstraktów organicznych odpędzić chloroform przez ostrożne ogrzewanie na piecu elektrycznym. Do suchej pozostałości dodać 6 cm³ roztworu kwasu solnego i ogrzewać pod szkiełkiem zegarkowym w ciągu 20 min, a następnie odparować do sucha. Dodać 0,5 cm³ kwasu azotowego (1,40) i ponownie odparować do sucha. Osad zwilżyć 0,2 cm³ kwasu azotowego (1,40), dodać 2 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+10), odważyć i dodać 75 mg proszku grafitowego, odparować do sucha. Po wysuszeniu i ostudzeniu dodać 5 mg chlorku sodowego i zważyć parownicę. Próbkę uśrednić przecikiem z pleksi i odważyć 30 mg do elektrody grafitowej. Odważyć również do trzech elektrod po 30 mg każdego z wzorców spektralnych. Równolegle z przygotowaniem próbki należy prowadzić ślepią próbę przez wszystkie operacje.

Po przygotowaniu aparatury zgodnie z tabl. 6 założyć płytę fotograficzną do kasety spektrograficznej. Zamocować w statywie spektrografu elektrody i nastawić za pomocą szablonu lub systemu projekcyjnego międzyelektrodową przerwę analityczną na 2 mm. Po ustawieniu układu elektrod w osi optycznej spektrografu wzbudzić próbkę do świecenia załączając poprzez wyłącznik zegarowy generator łuku na 40 s. Na płytę naświetlać kolejno trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki. Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej, przy czym temperatura kąpeli fotograficznej powinna wynosić 19÷20°C. Zanurzona w wywoływaczu płyta powinna być jednocześnie pokryta roztworem na całej swojej powierzchni.

Dla równomiernego mieszania roztworu wywoływacza należy kuwetę jednostajnie kołysać. Czas wywoływania powinien wynosić 90 s, hartowania 30 s. Następnie należy obraz widma utrwalić, przetrzymując płytę w utrwalaczu 15 min, a następnie wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć. Podczas suszenia płyty zwracać uwagę na to, aby powietrze w pomieszczeniu było wolne od pyłu. Następnie fometrować za pomocą mikrofotometru zaczerpienie linii spektralnych podanych w tabl. 7.

Tablica 7

Pierwiastek	Długość, nm
Pb	283,3
Ni	305,0
Bi	306,7
Cd	326,1
Cu	327,4
Ag	328,0

Pomiar zaczernienia linii należy rozpocząć po upływie 15 min od chwili zapalenia żarówki mikrofotometru. W ciągu tego samego czasu reguluje się ostrość obrazu na ekranie mikrofotometru oraz ustawia linie spektralne na płycie fotograficznej równoległe do szczeliny mikrofotometru.

5.4.2.7. Obliczanie wyników. Dla każdego zarejestrowanego widma obliczyć różnicę zaczernień linii (S) oznaczanych pierwiastków oraz tła wg wzoru

$$S = S_a - S_t$$

w którym:

S_a — zaczernienie linii analitycznej oznaczanego pierwiastka,

S_t — zaczernienie tła.

Następnie sporządzić wykres dla każdego pierwiastka na papierze jednostronnie logarytmicznym w układzie współrzędnych S — lgc odkładając na osi odciętych logarytm zawartości pierwiastka we wzorcu, w ppm, a na osi rzędnych wartość S .

Zawartość poszczególnych zanieczyszczeń (X) obliczyć w ppm, wg wzoru

$$X = \frac{(p_1 - p_0) (a - b)}{m} \quad (1)$$

w którym:

p_1 — masa parowniczkki z wysuszonym koncentratem zanieczyszczeń, g,

p_0 — masa pustej parowniczkki, g,

a — zawartość zanieczyszczenia w koncentracji odczytana z krzywej wzorcowej, ppm,

b — zawartość zanieczyszczenia w koncentracji ślepej próbki odczytana z krzywej wzorcowej, ppm,

m — odważka próbki, g.

5.4.2.8. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać $\pm 15\%$.

5.4.2.9. Precyzja metody — wg tabl. 8.

Tablica 8

Pierwiastek	Zawartość średnia $X \times 10^{-4}$ %	Odchylenie standardowe $S \times 10^{-4}$	Współczynnik wariancji V	Liczba oznaczeń
Ag	9,7	2,6	0,27	12
Cu	1,1	0,3	0,27	10
Bi	3,8	0,8	0,22	12
Pb	4,8	2,1	0,44	12
Cd	3,0	0,87	0,29	9
Ni	3,3	0,52	0,16	9

5.4.3. Oznaczanie zawartości cyny

5.4.3.1. Zasada oznaczania. Elektrolityczne rozpuszczenie próbki w 9N roztworze kwasu siarkowego i oddzielenie cyny od cynku na drodze chloroformowej ekstrakcji dwuetylodwutiokarbaminianu

Sn^{2+} . Po reekstrakcji cyny nadmanganianem potasowym — oznaczanie cyny metodą kolorymetryczną w barwnym połączeniu z fenylofluoronom.

5.4.3.2. Aparatura i urządzenia

a) Elektrolizer,

b) Tygiel platynowy ze spiralą platynową,

c) Zlewki kwarcowe pojemności 150 cm³,

d) Rozdzielacze kwarcowe pojemności 100 cm³,

e) Spektrofotometr z kompletnym wyposażeniem.

5.4.3.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83) cz.d.a. i roztwory: 1+9 i 9N.

b) Kwas askorbinowy, roztwór 5-procentowy (świeżo przygotowany).

c) Kwas tioglikolowy, roztwór 10-procentowy.

d) Kwas solny (1,18) cz.d.a., roztwór 5N.

e) Kwas dwuetylodwutiokarbaminianowy, roztwór 1-procentowy (świeżo przygotowany).

f) Nadmanganian potasowy, roztwór 1-procentowy.

g) Kwas winowy, roztwór 10-procentowy.

h) Fenoloftaleina, roztwór 0,1-procentowy w alkoholu.

i) Amoniak (0,91) cz.d.a.

j) Żelatyna, roztwór 0,5-procentowy.

k) Alkohol etylowy, skażony.

l) Chloroform cz.d.a.

m) Fenylofluoron, roztwór 0,03-procentowy: 75 mg fenylofluoronu rozpuścić w 10 cm³ kwasu siarkowego (1,83) i rozcieńczyć roztwór alkoholem do objętości 250 cm³. Roztwór przygotować co najmniej na dzień przed przystąpieniem do analizy. W ten sposób przygotowany roztwór jest trwały przez kilka tygodni.

n) Woda dejonizowana, podwójnie destylowana w naczyniach kwarcowych.

o) Roztwór do ekstrakcji: 20 cm³ 1-procentowego roztworu kwasu dwuetylodwutiokarbaminianowego zmieszać z 20 cm³ chloroformu i 1,6 cm³ 5N roztworu kwasu solnego i wytrząsać przez 1 min. Ekstrakt należy sporządzić najdalej na godzinę przed użyciem i przechowywać w temperaturze 10°C.

p) Roztwór do reekstrakcji: do kolby pomiarowej pojemności 25 cm³ odmierzyć 1,5 cm³ 9N roztworu kwasu siarkowego, 7,5 cm³ 1-procentowego roztworu nadmanganianu potasowego, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać.

r) Wzorcowe roztwory cyny

Roztwór A: 0,1 cyny wysokiej czystości rozpuścić w 10 cm³ kwasu siarkowego (1,83), po ochłodzeniu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i dopełnić do kreski roztworem kwasu siarkowego (1+9). 1 cm³ roztworu zawiera 0,1 mg cyny.

Roztwór B: 5,0 cm³ roztworu A odmierzyć do kolby pomiarowej 1 dm³, dopełnić do kreski roztworem kwasu siarkowego (1+9) i wymieszać. 1 cm³ roztworu zawiera 5·10⁻⁴ mg cyny.

5.4.3.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 10 cm³ odmierzyć: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 cm³ roztworu wzorcowego B, uzupełnić wodą do objętości 4 cm³, dodać 1 cm³ roztworu kwasu winowego, kroplę fenoloftaleiny i zobojętnić roztworem amoniaku. Następnie dodać 0,5 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), 0,5 cm³ roztworu żelatyny, 2 cm³ roztworu fenylofluoronu, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Po 20 min wykonać pomiar absorpcji przy długości fali 510 nm. Pomiar absorpcji wykonać w kuwetach grubości 5 cm stosując jako roztwór porównawczy roztwór ślepej próbki. Na podstawie wyników pomiarów wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi odciętych zawartość cyny, w µg/cm³, a na osi rzędnych odpowiadającą tym stężeniom ekstynkcję.

5.4.3.5. Wykonanie oznaczania. 0,5 ÷ 6 g rozdrobnionej próbki cynku rozpuścić elektrolitycznie w 30 cm³ 9N roztworu kwasu siarkowego. Rozpuszczanie prowadzić w tyglu platynowym. W razie odparowania cieczy dodać niewielką ilość wody. Po rozpuszczeniu dodać 15 cm³ wody, 0,2 cm³ roztworu kwasu tioglikolowego i ogrzewać aż do wrzenia przez 20 min. Roztwór przenieść do rozdzielacza, dodać 5 cm³ odczynnika do ekstrakcji i ekstrahować 1 min. Po rozdzieleniu się warstw, warstwę dolną ekstrahować jeszcze dwukrotnie porcjami po 5 cm³ odczynnika w chloroformie, zbierając wszystkie warstwy chloroformowe a odrzucając wodną. Reekstrakcję przeprowadzić dwoma porcjami po 2,5 cm³ roztworu do reekstrakcji. Czas każdej reekstrakcji 1 min. Po rozdzieleniu się warstw, warstwę chloroformową odrzucić a do połączonych warstw wodnych dodać 0,5 cm³ roztworu kwasu askorbinowego i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 25 cm³. Następnie dodać 2,5 cm³ roztworu kwasu winowego, 2 krople fenoloftaleiny i zobojętnić amoniakiem. Po dodaniu 1,5 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i 1,2 cm³ roztworu żelatyny dodać 5 cm³ fenylofluoronu. Uzupełnić wodą do kreski i wykonać pomiar absorpcji po 20 min przy długości fali 510 nm.

Równocześnie wykonać ślepią próbę, względem której należy przeprowadzić pomiar absorpcji próbek badanych. Zawartość cyny odczytać z krzywej wzorcowej.

5.4.3.6. Obliczanie wyników. Zawartość cyny (X) obliczyć, w ppm, wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot v}{m} \quad (2)$$

w którym:

- b — stężenie cyny w badanym roztworze odczytane z krzywej wzorcowej, µg/cm³,
- v — objętość roztworu badanego, cm³,
- m — odważka próbki, g.

5.4.3.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń ± 10 procent.

5.4.4. Oznaczanie zawartości żelaza

5.4.4.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w roztworze kwasu solnego, ekstrakcja kupferonianu żelaza chloroformem i oznaczanie kolorymetryczne żelaza w postaci kompleksu rodankowego.

5.4.4.2. Aparatura i urządzenia

- a) Zlewki kwarcowe pojemności 150 cm³.
- b) Rozdzielacze kwarcowe pojemności 100 cm³.
- c) Spektrofotometr z kompletnym wyposażeniem.
- d) Piec elektryczny (wg rysunku w p. 5.4.2.2).

5.4.4.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18) sp.cz. i roztwory: 5-procentowy, 6N i 1N.
- b) Kwas azotowy sp.cz. (1,40).
- c) Kwas siarkowy (1,83) cz.d.a.
- d) Kupferon, roztwór 2-procentowy.
- e) Chloroform cz.d.a.
- f) Nadtlenek wodoru cz.d.a. roztwór 30-procentowy.
- g) Rodanek potasowy, roztwór 50-procentowy oczyszczony ze śladów żelaza alkoholem izoamylowym.
- h) Alkohol izoamylowy cz.d.a.
- i) Roztwór wzorcowy żelaza: 0,1429 g Fe₂O₃ sp.cz. rozpuścić w 10 cm³ kwasu solnego (1,18) a następnie przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Z tak przygotowanego roztworu o zawartości 1 mg/cm³ żelaza przez kolejne rozcieńczanie w stosunku 1 : 10 1N roztworem kwasu solnego przeprowadzone 4-krotnie otrzymuje się roztwór o stężeniu 0,1 µg/cm³.

5.4.4.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do siedmiu rozdzielaczy o pojemności około 50 cm³ odmierzyć kolejno 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10 cm³ roztworu wzorcowego żelaza o stężeniu 0,1 µg/cm³ i uzupełnić wodą do objętości 10 cm³. Dodać 1 cm³ roztworu rodanku potasowego i ekstrahować 5 cm³ alkoholu izoamylowego przez 30 s. Ekstrakt przenieść do kolb pomiarowych pojemności 10 cm³ i uzupełnić alkoholem izoamylowym. Fotometrować przy długości fali 495 nm wobec alkoholu izoamylowego jako odnośnika.

Pomiar absorpcji wykonać w kuwetach grubości 5 cm stosując jako porównawczy roztwór, roztwór

ślepej próbki. Na podstawie wyników pomiarów wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi odciętych zawartość żelaza w $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, a na osi rzędnych odpowiadającą tym stężeniom ekstynkcję.

5.4.4.5. Wykonanie oznaczania. 0,5 ÷ 5 g próbki cynku rozpuścić przy słabym ogrzewaniu w 5 cm^3 roztworu kwasu solnego (1+1). Po rozpuszczeniu dodać do roztworu dwie krople roztworu nadtlenu wodoru, przenieść do rozdzielacza, dodać 10 cm^3 wody zdemineralizowanej i wymieszać. Następnie dodać 3 cm^3 roztworu kupferonu, 5 cm^3 chloroformu i ekstrahować 1 min. Po rozdzieleniu się warstw, warstwę organiczną wlać do drugiego rozdzielacza a w pierwszej powtórzyć ekstrakcję jeszcze dwa razy dolewając za każdym razem po 2 cm^3 roztworu kupferonu i 4 cm^3 chloroformu. Warstwę wodną odrzucić, a fazę organiczną przemyć 5 cm^3 5-procentowego roztworu kwasu solnego i przenieść do zlewki. Dodać 1 cm^3 kwasu azotowego i pozostawić na 16 h pod przykryciem. Następnie ostrożnie, nie zdejmując szkiełka zegarkowego, odparować chloroform przy słabym ogrzewaniu. Jeżeli roztwór jest szary dodać 2 krople roztworu nadtlenu wodoru i odparować do objętości 1 cm^3 . Dodać 1 cm^3 kwasu siarkowego i odparować do pojawienia się białych par. Po odparowaniu dodać 1 cm^3 roztworu nadtlenu wodoru i 2 cm^3 wody aż do momentu, gdy pozostałość rozcieńczona wodą będzie całkowicie bezbarwna. Róztwór odparować prawie do sucha, sole rozpuścić w 5 cm^3 wody przy słabym ogrzewaniu dodać 10 cm^3 wody, 0,5 cm^3 6N roztworu kwasu solnego, 1 ÷ 2 cm^3 roztworu rodanku potasowego, 5 cm^3 alkoholu izoamylowego i wytrząsać 30 s. Barwny ekstrakt przenieść do kolby pomiarowej pojemności 10 cm^3 , uzupełnić alkoholem izoamylowym i zmierzyć absorpcję przy długości fali 495 nm wobec ślepej próby, która była prowadzona przez wszystkie stadia analizy.

Zawartość żelaza odczytać z krzywej wzorcowej.

5.4.4.6. Obliczanie wyników. Zawartość żelaza (X) obliczyć, w ppm, wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot v}{m} \quad (3)$$

w którym:

b — stężenie żelaza w badanym roztworze odczytane z krzywej wzorcowej, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$,

v — objętość roztworu badanego, cm^3 ,

m — odważka próbki, g.

5.4.4.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń $\pm 15\%$.

5.5. Pozostałe zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia nie ujęte w tabl. 1 nie powinny być wykrywalne bezpośrednią metodą analizy spektralnej przy zastosowaniu następujących warunków:

wielkość próbki — 30 mg,

elektrody: dolna — anoda np. SU-305

górna — katoda np. SU-202,

odległość między elektrodami — 2 mm,

łuk prądu stałego U — 220 V, $I=7$ A,

czas naświetlania — 40 s,

osłabiacz trójstopniowy,

środkowa soczewka na pełnym otworze,

klisza — Blau Rapid firmy ORWO,

obróbka fotograficzna — wg 5.4.2.6,

szczelina — 10 μm .

5.6. Ocena wyników badań. Wlewki, pręty i granulki nie odpowiadające wymaganiom 3.1 lub 3.2 należy uznać za niezgodne z wymaganiami normy. Jeżeli wyniki analizy chemicznej nie odpowiadają wymaganiom 3.3, partię należy uznać za niezgodną z wymaganiami normy.

5.7. Atest. Do każdej partii wlewków, prętów i granulek należy dołączyć atest wg BN-74/0809-01 p. 2.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.

2. Normy związane
BN-74/0809-01 Metale nieżelazne. Zaświadczenie jakości i atest

3. Symbol wg SWW — 0532-98.

4. Dotychczasowe normy. Dotychczas obowiązująca ZN-71/MPC-MN-02916 zostaje unieważniona z dniem 1 lipca 1980 r.

5. Autorzy projektu normy: mgr Zofia Sokołowska, dr Czesław Sokołowski, mgr inż. Władysław Szponder, Zakład Doświadczalny przy Hucie Aluminium w Skawinie.

6. Wydanie 2 — stan aktualny: kwiecień 1986 — wprowadzono erratę — Biuletyn PKNMiJ nr 5/1980.