

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-75
	Metale wysokiej czystości	0899-06
	Ołów	50
		Grupa katalogowa III 50

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest ołów wysokiej czystości w postaci granulek, stosowany w przemyśle elektronicznym i do innych celów.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

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

- Pb 6N - o zawartości Pb minimum 99,9999%,
- Pb 5N5 - o zawartości Pb minimum 99,9995%,
- Pb 5N - o zawartości Pb minimum 99,999%.

2.2. Przykład oznaczenia granulek z ołowiu wysokiej czystości o zawartości Pb minimum 99,9995%:

GRANULKI Pb 5N5 BN-75/0899-06

3. WYMAGANIA

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

3.2. Średnice granulek powinny wynosić od 0,5 do 6 mm. Dopuszcza się produkcję granulek o innych średnicach po uprzednim uzgodnieniu między zamawiającym i wytwórcą.

3.3. Gatunki i skład chemiczny - wg tabl.1.

Tablica 1

Gatunek		Skład chemiczny													
Znak	Cecha	Pb, % min	Dopuszczalne zanieczyszczenia, ppm ^{1),2)}												Ogółem
			Bi	Fe	Cd	Mg	Cu	Ag	Sb	Zn	In	Al	Ca		
Pb 99,9999	Pb 6N	99,9999	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	1
Pb 99,9995	Pb 5N5	99,9995	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	0,5	0,5	0,5	5
Pb 99,999	Pb 5N	99,999	1	1	0,5	1	0,5	0,5	0,5	1	1	0,5	0,5	1	10

¹⁾ Inne zanieczyszczenia niewykrywalne w warunkach analizy - wg 5.5.
²⁾ Po uzgodnieniu między wytwórcą i zamawiającym dopuszcza się produkcję ołowiu wysokiej czystości o innej zawartości zanieczyszczeń przy zachowaniu warunków, że suma ich nie przekroczy dopuszczalnej maksymalnej zawartości.

3.4. Cechowanie. Do 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. Granulki pakuje się do woreczków lub słoików polietylenowych. Masa jednostkowego opakowania granulek powinna wynosić co najmniej 1000 g. Jednostkowe opakowania granulek należy umieścić w pojemnikach metalowych, uszczelnić watą celulozową w celu zabezpieczenia ich przed mechanicznym uszkodzeniem. Na każdym pojemniku należy umieścić przywieszkę zawierającą dane wg 3.4 poz.a)÷e).

4.2. Przechowywanie Granulki opakowane wg 4.1 należy przechowywać w czystych i suchych pomieszczeniach, wolnych od wilgoci oraz szkodliwych par i gazów.

4.3. Transport. Granulki należy przewozić czystymi i krytymi środkami transportowymi, z zachowaniem obowiązujących przepisów w transporcie.

5. BADANIA5.1. Rodzaje badań

- a) sprawdzenie powierzchni,
- b) sprawdzenie średnicy,
- c) sprawdzenie składu chemicznego.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
 Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE
 dnia 30 kwietnia 1975 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 stycznia 1976 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 19/1975 poz. 68)

5.2. Partia. Partię stanowią granulki ołowiu wysokiej czystości jednego gatunku, pochodzące z jednego wytopu. Masy partii nie ogranicza się.

5.3. Pobieranie próbek

5.3.1. Próbki do sprawdzenia powierzchni. Sprawdzeniu powierzchni podlega próbka granulek w ilości 45 g pobrana z trzech woreczków przez ich odsypanie po 15 g z każdego i uśrednienie przez kwartowanie.

5.3.2. Próbki do sprawdzenia średnicy. Sprawdzeniu średnicy podlega próbka granulek pobrana wg 5.3.1.

5.3.3. Próbki do sprawdzenia składu chemicznego. Średnią próbkę z partii granulek pobrać odważając po 15 g ołowiu z trzech jednostkowych opakowań i uśrednić.

Na torebce z próbką należy umieścić:

- nazwę wyrobu,
- numer partii,
- datę pobrania próbki.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzenie średnicy granulek przeprowadza się nieuzbrojonym okiem.

5.4.2. Sprawdzenie średnicy granulek przeprowadza się metodami uzgodzonymi między wytwórcą i zamawiającym.

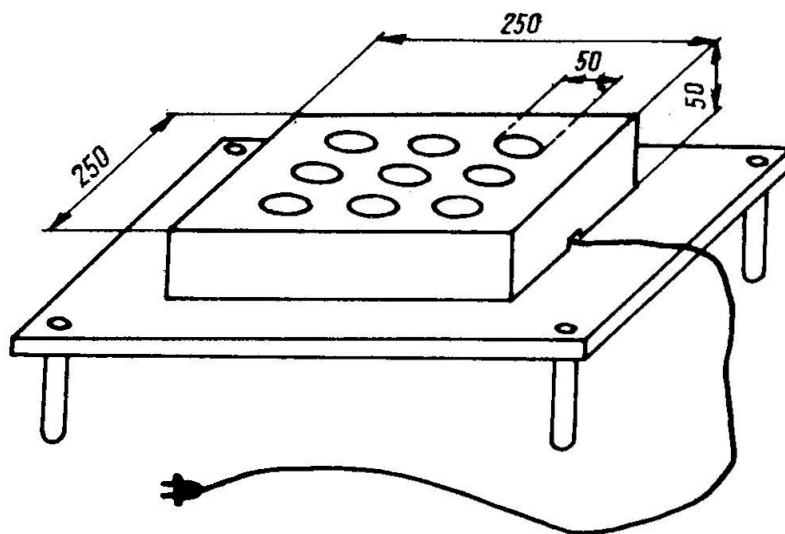
5.4.3. Sprawdzenie składu chemicznego

5.4.3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki metalu w roztworze kwasu azotowego, rozcieńczenie roztworu wodą, a następnie wytrącenie osadu kwasem solnym, odparowanie niewielkiej odmierzonej ilości klarownego płynu do sucha, zważenie i uzupełnienie pozostałości do 0,1 g stałym chlorem ołowiu sp.cz. Wzbudzenie widma wzorców i badanych próbek łuku prądu stałego oraz rejestracja na płycie fotograficznej. Wykreślenie krzywych analitycznych dla poszczególnych pierwiastków w oparciu o pomiary fotometryczne zaczernień linii analitycznych zawartości oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach, na podstawie pomiarów zaczernień linii wykonanych w warunkach analogicznych dla próbek wzorcowych.

5.4.3.2. Aparatura i urządzenia - wg tabl. 2.

Tablica 2

Nazwa	Opis
Generator łuku prądu stałego	np. ABR-3
Aparatura spektralna	spektrograf siatkowy średniej dyspersji np. PGS-2
Parownice	kwarcowe
Kolby pomiarowe	kwarcowe, pojemności 50 i 100 cm ³
Piec elektryczny	grafitowy lub teflonowy o mocy 800 ÷ 1000 W, zasilany przez autotransformator (rysunek)
Mikrofotometr	np. MF-2
Spektroprojektor	np. SP-2



Piec elektryczny

BN-75/0899-06

5.4.3.3. Materiały pomocnicze i odczynniki - wg tabl. 3.

Tablica 3

Nazwa	Opis
Kwas azotowy	sp.cz. (1,4) i roztwór 1+1
Kwas solny	sp.cz. (1,18) i roztwór 1+1
Kwas winowy	cz.d.a., roztwór 60-procentowy
Tlenek magnezowy	sp.cz.
Tlenek wapniowy	sp.cz.
Chlorek ołowiu	sp.cz.
Cynk	metal sp.cz.
Srebro	metal sp.cz.
Miedź	metal sp.cz.
Ind	metal sp.cz.
Aluminium	metal sp.cz.
Bizmut	metal sp.cz.
Antymon	metal sp.cz.
Żelazo	metal sp.cz.
Kadm	metal sp.cz.
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	- 400 g tiosiarczynu sodowego, 26 g piosiarczynu potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm ³
Kąpiel hartująca	- nasycony roztwór alunu chromowo-potasowego (250 g alunu + 1 dm ³ gorącej wody)
Przerywacz	- 16 cm ³ kwasu octowego zmieszać z 800 cm ³ wody destylowanej
Elektrody	grafitowe, np. SU-202 i SU-316
Płyty fotograficzne	Blau Rapid firmy ORWO

5.4.3.4. Przygotowanie wzorców

- Przygotowanie roztworu podstawowego (I) srebra, miedzi i glinu:
- odważyć po 75 mg każdego metalu, rozpuścić każ-

dą odważkę w 5 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), przenieść do jednej kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i uzupełnić wodą destylowaną.

b) Przygotowanie roztworu podstawowego (I) bizmutu, żelaza, kadmu, magnezu, indu i wapnia:

- odważyć 75 mg bizmutu, 75 mg żelaza, 75 mg kadmu, 125 mg tlenku magnezu, 75 mg indu i 105 mg tlenku wapnia. Każdą odważkę rozpuścić osobno w 5 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1). Przenieść wszystkie roztwory do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i uzupełnić wodą destylowaną.

c) Przygotowanie roztworu podstawowego (I) cynku i antymonu:

- 75 mg cynku rozpuścić w 5 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), 75 mg antymonu rozpuścić w 10 cm³ mieszaniny kwasu azotowego (1,4) i roztworu kwasu winowego, w stosunku 1:1. Otrzymane roztwory przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną.

Roztwory robocze otrzymuje się przez rozcieńczenie odpowiednich ilości (tabl.4) poprzedzających roztworów wodą w kolbach pomiarowych pojemności 100 cm³.

Tablica 4

Numer roztworu	Ilość i numer pobranego roztworu cm ³	Stężenie roztworu %
Ag, Cu, Al		
I	-	$7,5 \times 10^{-3}$
II	20 (I)	$1,5 \times 10^{-3}$
III	10 (II)	$1,5 \times 10^{-4}$
IV	10 (III)	$1,5 \times 10^{-5}$
Bi, Fe, Cd, Mg, In, Ca		
I	-	$7,5 \times 10^{-2}$
II	20 (I)	$1,5 \times 10^{-3}$
III	6 (II)	$9,0 \times 10^{-5}$
Zn, Sb		
I	-	$7,5 \times 10^{-2}$
II	20 (I)	$1,5 \times 10^{-2}$
III	6 (II)	$9,0 \times 10^{-4}$

d) Przygotowanie wzorców spektralnych:

- nakropić odpowiednie ilości roztworów (tabl. 5) na odważki chlorku ołowianego (po 3 g), odparować pod promiennikiem podczerwieni i utrzyć w parownicy teflonowej.

5.4.3.5. Przygotowanie aparatury spektralnej. Aparaturę przygotować według parametrów podanych w tabl.6.

Tablica 6

Warunki analityczne dla spektrografu PGS-2	
Aparatura i czynności	Określenie warunków
Zakres widma	220 ÷ 460 nm
Oświetlenie szczeliny	trójsoczkowe
Przesłona	na pełnym otworze
Szerokość szczeliny	0,010 mm
Wysokość szczeliny	1 mm
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	2 mm
Płyty fotograficzne	Blau Rapid firmy ORWO
Wzbudzenie widma	łuk prądu stałego 6A (dolna anoda)
Czas naświetlania	30 s
Proces fotograficzny	roztwory A i B wywoływacza przygotowane wg 5.4.3.3. zmieszać z wodą w stosunku 1:1:2; temperatura kąpieli fotograficznej $19 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, czas wywoływania 45 s; po przemyciu wodą płukać płytę w przerywacz w ciągu 30 s, hartować w ciągu 30 s i utrwalić w ciągu 10 min płytę wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć
Mikrofotometr	MF-2
Szerokość szczeliny	0,040 mm
Wysokość szczeliny	10 mm
Skala odczytów wychyleń galwanometru	S

5.4.3.6. Wykonanie oznaczania. Odważyć 5 g ołowiu i umieścić w zlewce kwarcowej pojemności 100 cm³ dodać 10 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) i lekko ogrzewać, aż przestaną wydzielać się tlenki azotu. Równocześnie prowadzić ślepą próbę. Następnie dodać 10 cm³ roztworu kwasu azotowego i ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia próbki (w razie potrzeby dodać jeszcze kilka cm³ kwasu). Do otrzymanego roztworu dodać 10 cm³ wody destylowanej w celu rozpuszczenia osadu i całość ogrzewać do wrzenia. Następnie wlać do 20 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i ogrzewać (mieszając) przez 5 min. Roztwór oziębnić i przenieść wraz z osadem do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski i po wymieszaniu przelać z powrotem do zlewki. Po opadnięciu osadu pobrać pipetą próbkę 30 cm³ roztworu znać osadu, umieścić w uprzednio

Tablica 5

Numer wzorca	Stężenie wzorców spektralnych, %			Ilość i numer roztworu, cm ³		
	Ag, Cu, Al po	Zn, Sb po	Bi, Fe, Mg, Cd, In, Ca po	Ag, Cu, Al	Zn, Sb	Bi, Fe, Cd, Mg, In, Ca
1	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	2 (IV)	1 (III)	1 (III)
2	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	6 (IV)	3,3 (III)	3,3 (III)
3	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	2 (III)	10 (III)	10 (III)
4	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	6 (III)	2 (II)	2 (II)
5	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	2 (II)	6 (II)	6 (II)
6	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	6 (II)	4 (I)	4 (I)
7	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	4 (I)	12 (I)	12 (I)

zważonym tygliku kwarcowym i odparować do sucha, ostrożnie ogrzewając na piecu grafitowym. Ostudzony tygiel z osadem zważyć, a osad uzupełnić do 0,1 g chlorkiem ołowianym. Osad utrzyć i naważyć do elektrod trzy razy po 30 mg próbki wzorców i ślepej próby. Po przygotowaniu aparatury zgodnie z tabl.6 założyć płytę fotograficzną do kasety spektrofotograficznej. Zamocować w statywie spektrofotografu elektrody i nastawić za pomocą szablonu lub systemu projekcyjnego między elektrodową przerwą analityczną na 2 mm. Po ustawieniu układu elektrod w osi optycznej spektrofotografu wzbudzić próbkę do świecenia załączając poprzez wyłącznik zegarkowy generator łuku na 30 s. Na płytę fotograficzną nasświetlać kolejno trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki. Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej, przy czym temperatura kąpieli fotograficznej powinna wynosić $19 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Zanurzona do wywoływacza płyta powinna być jednocześnie pokryta roztworem na całej powierzchni. Dla równomiernego mieszania roztworu wywoływacza należy kuwetę jednostajnie kołysać. Czas wywoływania powinien wynosić 45 s, płukania w przerywaczu 30 s, hartowania 30 s i utrwalania 10 min. Płytę należy następnie dokładnie wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć. Podczas suszenia płyty zwracać baczność uwagę na to, aby powietrze w pomieszczeniu było wolne od pyłu. Następnie fotometrować za pomocą mikrofotometru zaczerwienienia linii spektralnych podanych w tabl. 7.

Tablica 7

Pierwiastek	Długość linii, nm
Cd	228,8
Fe	248,8
Sb	259,8
Mg	279,5
Bi	306,7
Al	308,2
In	325,6
Cu	327,4
Ag	328,0
Zn	334,5
Ca	317,9

Pomiar zaczerwienień linii rozpocząć po upływie około 15 min od chwili załączenia mikrofotometru do sieci. W ciągu tego czasu reguluje się ostrość obrazu kliszy na ekranie mikrofotometru oraz ustawia linie spektralne na płycie fotograficznej równoległe do szczeliny mikrofotometru.

5.4.3.7. Obliczanie wyników. Dla każdego zarejestrowanego widma odczytać zaczerwienienie linii oznaczanych pierwiastków na skali S. Następnie sporządzić wykres na papierze jednostronnie logarytmicznym w układzie współrzędnych S- $\lg c$, odkładając na osi odciętych logarytm stężenia pierwiastka w poszczególnych wzorcach w ppm, a na osi

rzędnych wartości S oznaczanego zanieczyszczenia dla koncentratu. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną z trzech pojedynczych oznaczeń.

Zawartość poszczególnych zanieczyszczeń (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{0,1(a-b) \frac{V_k}{V_p}}{m}$$

w którym:

- a - stężenie zanieczyszczenia w koncentracie próby, odczytana z krzywej analitycznej, %
- b - stężenie zanieczyszczenia w koncentracie ślepej próby odczytane z krzywej analitycznej, %

V_k - objętość kolby pomiarowej, cm^3 ,

V_p - objętość roztworu pobranego z kolby, cm^3 ,

m - masa wyjściowej próbki, g.

5.4.3.8. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać $\pm 1\%$.

5.4.3.9. Precyzja metody - wg tabl. 8.

Tablica 8

Pierwiastek	Zawartość średnia X $\times 10^{-4}\%$	Odchylenie standardowe S	Współczynnik wariacji V	Liczba oznaczeń
Bi	1,0	0,22	22,4	10
Fe	1,0	0,28	28,8	10
Cd	1,0	0,27	27	10
Mg	1,0	0,23	23,2	10
Cu	0,5	0,8	16	7
Ag	0,5	1,93	38,6	7
Sb	3,0	0,92	31	10
Zn	3,0	0,8	27	10
In	0,5	1,65	0,31	7
Al	0,5	1,0	20	7
Ca	3,0	1,23	0,41	7

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

- wielkość próbki - 40 mg,
- elektrody: dolna anoda np. SU-305,
górna katoda np. SU-202,
- odległość między elektrodami - 3 mm,
- łuk prądu stałego: $U=220\text{ V}$, $I=7\text{ A}$,
- spektrograf np. ISP-28,
- oświetlenie szczeliny - trójsoczewkowe,
- czas nasświetlania - 40 s,
- szerokość szczeliny spektrofotografu - 0,010 mm,
- klisza Blau Rapid ORWO
- obróbka fotograficzna wg 5.4.3.6.

5.6. Ocena wyników badań. Jeżeli granulki nie spełniają chociażby jednego z wymagań 3.1, 3.2

lub 3,3, partię granulek należy uznać za niezgodną z wymaganiami normy.

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

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice

2. Normy związane

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

3. Autorzy projektu normy - mgr Zofia Sokołowska, mgr Anna Kędzióra, inż. Józef Cichoń - Zakład Doświadczalny przy Hucie Aluminium w Skawinie.