

ODLEWNICTWO	NORMA BRANŻOWA	BN-80
	Spektralna analiza żeliwa Metoda spektrometryczna emisyjna	4052-04
		Grupa katalogowa 0389

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest metoda spektrometryczna emisyjna analizy żeliwa szarego, ciągliwego, sferoidalnego i niskostopowego.

**1.2. Zakres stosowania normy.** Normę należy stosować do analizy próbek żeliwa pobranych w czasie technologicznego procesu wytapiania oraz do analizy wytopowej. Zakres zawartości oznaczania pierwiastków – wg tabl. 1.

Tablica 1

Pierwiastek	Zakres zawartości %
1	2
Węgiel	1,8 ÷ 4,4
Krzem	0,15 ÷ 4,0
Mangan	0,05 ÷ 3,7
Fosfor	0,005 ÷ 1,0
Siarka	0,005 ÷ 0,20
Chrom	0,01 ÷ 3,0
Nikiel	0,01 ÷ 3,0
Miedź	0,01 ÷ 2,0
Glin	0,01 ÷ 1,0
Molibden	0,01 ÷ 2,0
Wanad	0,01 ÷ 0,65
Tytan	0,005 ÷ 0,50
Cyna	0,002 ÷ 0,25
Magnez	0,005 ÷ 0,15

## 2. METODA OZNACZANIA

**2.1. Zasada metody** polega na wzbudzeniu widma emisyjnego próbek w atmosferze argonu za pomocą iskry niskonapięciowej, pomiarze napięcia w kondensatorach integrowanych przyporządkowanych liniom analitycznym poszczególnych pierwiastków i odczytaniu ich zawartości procentowej.

### 2.2. Aparatura, przyrządy i materiały

- Próżniowy spektrometr optyczny (np. model Quantovac 31000).
- Elektroniczny układ kontrolno – pomiarowy.
- Generator iskry niskonapięciowej.
- Atmosfera ochronna: argon o czystości 99,99% i wilgotności 0,01%.

0,0002% tlenu, 0,001% azotu, 0,001% wody, 0,001% węglowodorów, tlenku węgla i dwutlenku węgla.

W przypadku konieczności stosowania argonu o niższej czystości, zaleca się dodatkowo oczyszczanie za pomocą specjalnego urządzenia (np. Rare Gas Purifier firmy BOC).

e) Elektrody pomocnicze ze spektralnie czystego wolframu lub srebra o średnicy 6 mm, zaostrome w stożek o kącie wierzchołkowym 90°.

f) Ceramiczne segmenty ściernie do szlifierki magnetycznej (np. do modelu Athena segmenty firmy Tyrolit typu DA12 nr 89A36H7V o wymiarach 50) 45x15x90 mm lub tarcze ściernie szlifierskie nr 60 lub 80 z elektrokorundu do szlifowania próbek za pomocą szlifierki tarczowej.

g) Pędzel z cienkiego drutu stalowego lub miedzianego.

### 2.3. Wzorce spektralne i spektralne próbki kontrolne

**2.3.1. Spektralne wzorce podstawowe.** Do przecechowania aparatury i ustalenia przebiegu podstawowych wykresów analitycznych należy stosować serie wzorców spektralnych o stopniowanym, dokładnie wyznaczonym składzie chemicznym, obejmującym zaprogramowany zakres analizowanych gatunków żeliwa.

**2.3.2. Spektralne kontrolne próbki metalurgiczne.** Do sprawdzenia podstawowych wykresów analitycznych należy stosować próbki uwzględniające charakterystykę próbek analizowanych w danym laboratorium pod względem sposobu wytwarzania, składu chemicznego i postaci. Zaleca się wybrać spektralne kontrolne próbki metalurgiczne z próbek ruchowych. Próbki te pod względem jednorodności chemicznej i strukturalnej powinny odpowiadać spektralnym wzorcom podstawowym.

Skład chemiczny powinien być ustalony na podstawie wielokrotnej analizy chemicznej. Zaleca się przeprowadzenie badania jednorodności spektralnych kontrolnych próbek metalurgicznych, przeznaczonych do cechowania przyrządu i sporządzania wykresów analitycznych wg BN-76/0602-40 p. 5.2.1.

**2.3.3. Spektralne kontrolne próbki korekcyjne.** Do kontroli i korekcji przesunięcia liniowego oraz zmiany kąta wzniesienia wykresów analitycznych należy stosować spektralne kontrolne próbki korekcyjne. Skład chemiczny pró-

Zgłoszona przez Instytut Odlewnictwa  
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Odlewnictwa dnia 25 czerwca 1980 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1981 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 16/1980 poz. 62)

bek powinien być dobrany tak, aby reprezentowane były górne i dolne granice zawartości oznaczanych pierwiastków w analizowanych gatunkach żeliwa. Spektralne kontrolne próbki korekcyjne powinny być jednorodne pod względem chemicznym i strukturalnym, nie jest wymagane dokładne określanie ich składu chemicznego. Badanie jednorodności tych próbek należy przeprowadzać wg BN-76/0602-40 p. 5, 2, 1.

**2.3.4. Próbki do kontroli czystości argonu.** Do kontroli czystości argonu należy stosować próbki metalicznego glinu o zawartości co najmniej 99,98% glinu. Ślad iskrzenia na tych próbkach powinien mieć ciemną obwódkę z przetopionym metalicznym środkiem.

**2.4. Pobieranie i przygotowanie próbek do badań.** Próbki należy pobierać i przygotowywać wg PN-76/H-04007.

Po usunięciu nadlewów próbkę należy oszlifować na szlifierce magnetycznej lub tarczowej. Powierzchnia analityczna powinna być równomiernie błyszcząca, a rysy powstałe podczas szlifowania - równoległe.

Próbki powinny być wolne od pęknięć, rzadziźni i wtrąceń niemetalowych, powinny zawierać węgiel w postaci związanej, nie należy ich zanieczyszczać rękami, należy je chronić przed osadzeniem się pary wodnej, pyłów i innych substancji. Próbkę należy szlifować bezpośrednio przed analizą.

Powierzchnie próbek do badań, wzorców i próbek kontrolnych należy przygotować w ten sam sposób.

Przed wykonaniem oznaczania, próbki należy ostudzić.

**2.5. Warunki oznaczania.** Elektryczne warunki wzbudzenia, parametry w komorze wzbudzenia oraz linie analityczne oznaczanych pierwiastków należy ustalić wg danych instrukcji obsługi przyrządu.

## 2.6. Wykonanie wykresów analitycznych

**2.6.1. Podstawowy wykres analityczny.** Zestaw spektralnych wzorców podstawowych należy pięciokrotnie przeiskrzyć, a następnie sporządzić wykresy analityczne, odmierzając na osi odciętych średnią wartość wskazań przyrządu, np. miliwoltomierza cyfrowego, na osi rzędnych - procentową zawartość pierwiastka. Wykres należy sporządzić, zachowując warunki wg 2.5, które następnie będą obowiązywać w analizie ruchowej. Maksymalne zawartości pierwiastków należy ustalić dla pozycji około  $\frac{4}{5}$  wartości podziałki wskazań przyrządu.

**2.6.2. Roboczy wykres analityczny.** W przypadku różnic struktury i składu chemicznego analizowanych próbek żeliwa oraz spektralnych wzorców podstawowych, podstawowy wykres analityczny należy sprawdzić na podstawie analizy spektralnych kontrolnych próbek metalurgicznych. Następnie należy dodatkowo przeprowadzić porównanie zgodności wyników uzyskanych na spektrometrze z metodami chemicznymi, dokonując wyboru 70 ÷ 100 próbek z bieżących wy-

topów reprezentujących wszystkie analizowane gatunki żeliwa oraz przeanalizować je metodą chemiczną i na spektrometrze.

Zależność między uzyskanymi wynikami należy ująć w liniowe równanie regresji Youdena:

$$\hat{y} = ax + b \quad (1)$$

w którym:

- $\hat{y}$  - estymator zawartości składnika oznaczanego metodą spektrometryczną, %,
- $a$  - współczynnik regresji,
- $x$  - zawartość składnika oznaczana metodą chemiczną, %,
- $b$  - wyraz wolny.

W przypadku braku błędów systematycznych, prosta powinna mieć współczynnik regresji bliski jedności, a wyraz wolny bliski zera.

Dla oceny współczynników prostej regresji należy określić:

- a) równanie prostej regresji wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów dla ogółu punktów o współrzędnych  $x, y$  wg wzoru (1),
- b) współczynnik regresji ( $a$ ) obliczony wg wzoru

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^{i=n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{i=n} x_i \sum_{i=1}^{i=n} y_i}{n \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^{i=n} x_i \right)^2} \quad (2)$$

w którym:

- $n$  - liczba badanych próbek,
- $x_i$  - wynik oznaczania metodą chemiczną dla  $i$ -tej próbki, %,
- $y_i$  - wynik oznaczania metodą spektrometryczną dla  $i$ -tej próbki, %,
- c) wyraz wolny ( $b$ ) obliczony wg wzoru

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} y_i - a \sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} = \bar{y} - a\bar{x} \quad (3)$$

w którym:

- $a$  - współczynnik regresji,
- $n$  - liczba badanych próbek,
- $x_i$  - wynik oznaczania metodą chemiczną dla  $i$ -tej próbki, %,
- $y_i$  - wynik oznaczania metodą spektrometryczną dla  $i$ -tej próbki, %,
- $\bar{x}$  - średnia arytmetyczna wyników oznaczania metodą chemiczną danego składnika ze wszystkich próbek, %,
- $\bar{y}$  - średnia arytmetyczna wyników oznaczania metodą spektrometryczną danego składnika ze wszystkich próbek, %,
- d) wariancję resztową ( $s^2$ ) obliczoną wg wzoru

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (y_i - \hat{y})^2}{n - 2} \quad (4)$$

w którym:

$n$  - liczba badanych próbek,

$y_i$  - wynik oznaczania metodą spektrometryczną dla  $i$ -tej próbki, ‰,

$\hat{y}$  - estymator zawartości składnika oznaczanego metodą spektrometryczną, ‰,

e) odchylenie standardowe współczynnika regresji ( $s_a$ ) obliczone wg wzoru

$$s_a = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{i=1}^n (x_i)^2 - n\bar{x}^2}} \quad (5)$$

w którym:

$s^2$  - wariancja resztowa,

$n$  - liczba badanych próbek,

$x_i$  - wynik oznaczania metodą chemiczną dla  $i$ -tej próbki, ‰,

$\bar{x}$  - średnia arytmetyczna wyników oznaczania metodą chemiczną danego składnika ze wszystkich próbek, ‰,

f) odchylenie standardowe wyrazu wolnego ( $s_b$ ) obliczone wg wzoru

$$s_b = \sqrt{\frac{s^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}} \quad (6)$$

w którym:

$s^2$  - wariancja resztowa,

$n$  - liczba badanych próbek,

$x_i$  - wynik oznaczania metodą chemiczną dla  $i$ -tej próbki, ‰.

Sprawdzenie, czy współczynnik regresji ( $a$ ) różni się od jedności, należy wykonać za pomocą testu  $t$ -Studenta ( $t_a$ ) wg wzoru

$$t_a = \frac{a-1}{s_a} \quad (7)$$

Sprawdzenie, czy wyraz wolny ( $b$ ) różni się od zera, należy wykonać za pomocą testu  $t$ -Studenta ( $t_b$ ) wg wzoru

$$t_b = \frac{b}{s_b} \quad (8)$$

Obliczone wartości należy porównać z wartością tablicową  $t$ -Studenta dla ilości stopni swobody  $k = n - 2$ , na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ . Jeżeli ( $t_a$ ) i ( $t_b$ ) nie przekraczają wartości wg tabl. 2, metoda nie jest obciążona błędem systematycznym w całym zakresie zawartości objętym przez analizowane próbki.

Tablica 2

$n - 2$	30	40	50	120	$\infty$
$t_{0,05}$	2,042	2,021	2,00	1,980	1,960

Jeżeli stwierdzono istotną rozbieżność ( $t_a$ ) i ( $t_b$ ) od za-

łożonych wartości, należy przeprowadzić korekcję przebiegu wykresu analitycznego tak, aby współczynnik regresji ( $a$ ) i wyraz wolny ( $b$ ) nie różniły się istotnie odpowiednio od jedności i zera. Można je uwzględnić w postaci poprawki, tzn. każdy wynik uzyskany z wykresu analitycznego należy pomnożyć przez czynnik  $a$  i dodać wartość  $b$ , zgodnie z równaniem prostej regresji.

**2.6.3. Korekcja wykresów analitycznych.** Korekcję wykresów analitycznych należy przeprowadzić, stosując spektralne kontrolne próbki korekcyjne o składzie chemicznym odpowiadającym górnym i dolnym granicom oznaczanych pierwiastków.

Korekcję przeprowadza się:

- po zmianie elektrody pomocniczej,
- po oczyszczeniu soczewki,
- po wymianie butli z argonem,
- w czasie normalnej pracy spektrometru co około 2 h,
- przy przesunięciu wykresów analitycznych.

**2.6.4. Wskazówki przeprowadzenia korekcji.** Zaleca się przeanalizować 20-krotnie spektralne kontrolne próbki korekcyjne w tych samych warunkach co spektralne wzorce podstawowe i spektralne kontrolne próbki metalurgiczne. Z uzyskanych wartości wskazań przyrządu dla każdego składnika należy określić:

a) wartość średnią (wielkość charakterystyczna, programowa dla danego kanału) ( $\bar{y}$ ) w mV, obliczoną wg wzoru

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^m y_i}{m} \quad (9)$$

w którym:

$m$  - liczba pomiarów,

$y_i$  - wynik oznaczania metodą spektrometryczną dla  $i$ -tego składnika, mV,

b) odchylenie standardowe (dopuszczalna różnica, przy której przeprowadzenie korekcji nie jest wymagane) ( $s$ ) obliczone wg wzoru

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m-1}} \quad (10)$$

w którym:

$m$  - liczba pomiarów,

$(y_i - \bar{y})$  - różnica między wynikiem pojedynczym ( $y_i$ ) a wynikiem średnim ( $\bar{y}$ ), mV.

Korekcję należy przeprowadzić, jeżeli wartość średnia wskazań przyrządu z trzech iskrzeń dla danego kanału przekracza wartość  $s$ .

W określonych odstępach czasu oraz w przypadku istotnych zmian parametru spektrometru, należy kontrolować przebieg wykresów analitycznych za pomocą spektralnych

wzorców podstawowych oraz kontrolnych próbek metalurgicznych.

**2.6.5. Zalecane wzorce.** Zaleca się stosować spektralne wzorce podstawowe: NBS seria 656/1 ÷ 660/1, 651 ÷ 655, 666 ÷ 670, Vascut seria 113 ÷ 119, CKD seria 216A ÷ 224A, Instytutu Odlewnictwa Z01 - Z17 lub inne tej samej klasy.

**2.7. Wykonanie oznaczania.** Przygotowaną próbkę do badań należy umocować w statywie, tak aby uzyskać dobrą szczelność komory wzbudzenia. Próbkę należy wzbudzić w atmosferze argonu za pomocą iskry niskonapięciowej jednokierunkowej. Kondensatory pomiarowe integratorów ładowane są prądem fotopowielaczy do momentu uzyskania założonego napięcia na kondensatorze wzorca wewnętrznego. Pomiar napięcia następuje automatycznie na poszczególnych kondensatorach przyporządkowanych poszczególnym liniom analitycznym.

Wielkość napięcia należy odczytać bezpośrednio z miliwoltomierza cyfrowego lub z zapisu tych napięć za pomocą elektrycznej maszyny samopiszącej.

W spektrometrach zautomatyzowanych, po zakończeniu integracji, minikomputer oblicza zawartości procentowe pierwiastków z zakodowanych w pamięci wykresów analitycznych.

Ślad iskrzenia na próbce powinien mieć kształt koła z ciemną obwódką i jasnym metalicznym środkiem. Brak ciemnej obwódki lub występowanie szarobiałego śladu iskrzenia wskazuje na nieprawidłowy przebieg wzbudzenia spowodowany np. wadą powierzchni próbki, niewystarczającą czystością argonu lub obecnością wtrąceń niemetalowych.

Po każdej analizie należy oczyścić koniec elektrody pomocniczej pędzlem z cienkiego drutu stalowego lub miedzianego.

W okresie przediskrzenia i okresie pomiarowym należy kontrolować ciśnienie argonu w komorze wzbudzenia i w razie potrzeby nastawiać na właściwą wartość.

Każdą próbkę należy analizować dwukrotnie. W przypadku analizy rozjemczej oznaczanie należy przeprowadzić trzykrotnie.

**2.8. Dopuszczalna różnica między wynikami - wg tabl. 3.**

Tablica 3

Pierwiastek	Zawartość	Dopuszczalna różnica między poszczególnymi oznaczeniami
		%
1	2	3
Węgiel <sup>1)</sup>	do 2,00	0,06
	2,00 ÷ 3,00	0,10
	3,00 ÷ 4,40	0,15

cd. tabl. 3

Pierwiastek	Zawartość	Dopuszczalna różnica między poszczególnymi oznaczeniami
		%
1	2	3
Krzem	0,15 ÷ 0,50	0,035
	0,50 ÷ 1,00	0,05
	1,00 ÷ 2,00	0,07
	2,00 ÷ 3,00	0,10
	3,00 ÷ 4,00	0,12
Mangan	do 0,10	0,01
	0,10 ÷ 0,20	0,02
	0,20 ÷ 0,50	0,03
	0,50 ÷ 1,00	0,04
	1,00 ÷ 2,00	0,06
	2,00 ÷ 3,00	0,10
Fosfor	powyżej 3,00	0,12
	do 0,03	0,003
	0,03 ÷ 0,10	0,005
	0,10 ÷ 0,20	0,01
	0,20 ÷ 0,50	0,025
Siarka	0,50 ÷ 1,00	0,04
	do 0,02	0,003
	0,02 ÷ 0,05	0,005
	0,05 ÷ 0,10	0,008
Chrom	0,10 ÷ 0,20	0,012
	0,01 ÷ 0,05	0,005
	0,05 ÷ 0,10	0,01
	0,10 ÷ 0,20	0,02
	0,20 ÷ 0,50	0,03
Nikiel	0,50 ÷ 1,00	0,04
	0,50 ÷ 1,00	0,04
	1,00 ÷ 2,00	0,05
	2,00 ÷ 3,00	0,07
	do 0,10	0,006
Miedź	0,10 ÷ 0,50	0,02
	0,50 ÷ 1,00	0,03
	1,00 ÷ 1,50	0,04
	1,50 ÷ 2,00	0,06
	0,30 ÷ 0,50	0,02
Glin	0,01 ÷ 0,05	0,006
	0,05 ÷ 0,10	0,01
	0,10 ÷ 0,20	0,015
	0,20 ÷ 0,50	0,03
	0,50 ÷ 1,00	0,06

cd. tabl. 3

Pierwiastek	Zawartość	Dopuszczalna różnica między poszczególnymi oznaczeniami
	%	
1	2	3
Molibden	do 0,10	0,006
	0,10 ÷ 0,20	0,015
	0,20 ÷ 0,50	0,03
	0,50 ÷ 1,00	0,04
	1,00 ÷ 2,00	0,06
Wanad	do 0,10	0,005
	0,10 ÷ 0,30	0,01
	0,30 ÷ 0,65	0,025
Tytan	do 0,10	0,005
	0,10 ÷ 0,20	0,01
	0,20 ÷ 0,50	0,02
Cyna	do 0,02	0,003
	0,02 ÷ 0,10	0,008
	0,10 ÷ 0,25	0,015

cd. tabl. 3

Pierwiastek	Zawartość	Dopuszczalna różnica między poszczególnymi oznaczeniami
	%	
1	2	3
Magnez	0,005 ÷ 0,01	0,002
	0,01 ÷ 0,05	0,005
	0,05 ÷ 0,10	0,010
	0,10 ÷ 0,15	0,012
1) Przy zawartości węgla powyżej 3% i krzemu powyżej 2%, dopuszczalna różnica pomiędzy poszczególnymi oznaczeniami nie powinna przekraczać 0,20%.		

**2.9. Wynik końcowy oznaczenia.** Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć zawartości procentowe poszczególnych pierwiastków odczytane z wykresów lub tablic dla średnich arytmetycznych wskazań przyrządu dla poszczególnych składników, przy czym dopuszczalna różnica między poszczególnymi oznaczeniami powinna być zgodna z 2.8.

## K O N I E C

## INFORMACJE DODATKOWE

**1. Instytucja opracowująca normę** - Instytut Odlewnictwa, Kraków.

**2. Normy związane**  
PN-76/H-04007 Żeliwo. Analiza chemiczna i spektralna. Pobieranie i przygotowanie próbek  
BN-76/0602-40 Spektralna analiza surówki. Spektrometryczna emisyjna metoda oznaczania C, Mn, Si, P, S

**3. Autorzy projektu normy** - mgr inż. Krystyna Łuszczkiewicz, mgr inż. Halina Pawłowska, mgr inż. Zygmunt Smoleń, doc. dr Zofia Wacławik - Instytut Odlewnictwa.

**4. Warunki oznaczania dla spektrometru Quantovac 31000**

**4.1. Elektryczne warunki wzbudzenia.** Parametry generatora iskry niskonapięciowej:

- pojemność - przediskrzeniowa 50  $\mu\text{F}$ , naświetlanie 30  $\mu\text{F}$ ,
- indukcyjność -  $0,12 \cdot 10^{-3}$  H,
- opór - przediskrzenie 3  $\Omega$ , naświetlanie 6  $\Omega$ ,
- napięcie ładowania kondensatorów - 800 V,
- częstotliwość wyładowania - 50 Hz,
- biegunowość próbki - ujemna.

**4.2. Parametry w komorze wzbudzenia**

- odległość między elektrodami - 5 mm,
- przepływ argonu w poszczególnych fazach oznaczania: płukanie, przediskrzenie i naświetlanie -  $0,075 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s, w przerwach między oznaczeniami -  $0,008 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s,

c) czas wzbudzenia: czas przediskrzenia - 30 s, czas naświetlania - minimum 15 s.

**4.3. Linie analityczne oznaczanych pierwiastków** - wg tablicy.

Pierwiastek	Linie analityczne nm	
1	2	
Węgiel	193,10	
Krzem	212,42	
Mangan	263,82	
Fosfor	178,27	
Siarka	180,73	
Chrom	267,71	
Nikiel	0,01 ÷ 1,00 %	227,02
	1,00 ÷ 3,00 %	225,39
Miedź	223,01	
Glin	394,40	
Molibden	281,62	
Wanad	311,07	
Tytan	337,22	
Cyna	189,99	
Magnez	279,08	