

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-74 0828-04
	Spektrograficzne metody oznaczania zanieczyszczeń w miedzi	
	Zamiast BN-66/0803-05	
Grupa katalogowa III 59		

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są spektrograficzne metody oznaczania zawartości Bi, Pb, Sb, As, Fe, Ni, Sn, Zn i Ag w miedzi gatunków MOOB, MOB, MOK, M1E, M1R, M2G, M2R, M3G, M3R wg PN-73/H-82120.

1.2. Zakres stosowania normy — wg tabl. 1.

Tablica 1

Oznaczany pierwiastek	Zakres analityczny metody dla gatunków MOOB, MOB, MOK, M1E, M1R %	Zakres analityczny metody dla gatunków M2G, M2R, M3G, M3R %
Bizmut	0,00008 ÷ 0,0012	0,0004 ÷ 0,00280
Ołów	0,00008 ÷ 0,0050	0,010 ÷ 0,60
Antymon	0,00006 ÷ 0,0075	0,0020 ÷ 0,50
Arsen	0,00005 ÷ 0,0060	0,0015 ÷ 0,060
Żelazo	0,0004 ÷ 0,0090	0,0010 ÷ 0,070
Nikiel	0,0005 ÷ 0,0075	0,0030 ÷ 0,70
Cyna	0,00004 ÷ 0,0050	0,0020 ÷ 0,120
Cynk	0,00015 ÷ 0,0070	0,007 ÷ 0,04
Srebro	0,0009 ÷ 0,0045	0,015 ÷ 0,30

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Wzbudzenie i rejestracja widm wzorców i próbek na wspólnej płycie fotograficznej. Wykreślenie krzywych analitycznych dla każdego z analizowanych pierwiastków na podstawie pomiarów fotometrycznych zaczerpniętych linii analitycznych w próbkach wzorcowych.

Odczytanie stężeń oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach na podstawie pomiarów fotometrycznych wykonanych analogicznie do wzorców.

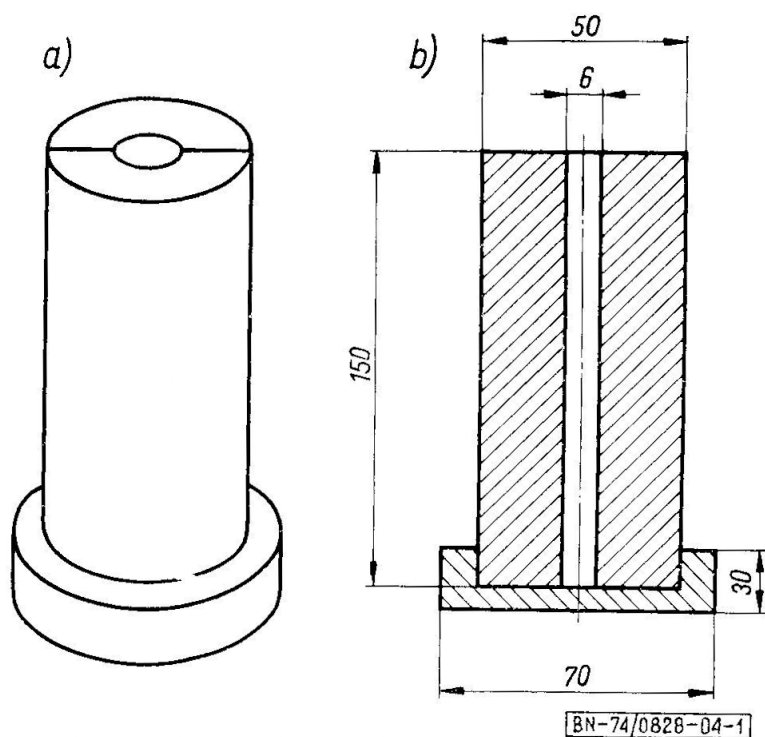
2.2. Aparatura i urządzenia — wg tabl. 2.

Tablica 2

Nazwa	Opis
Urządzenie do odlewania	— dwuczęściowa grubościenna wlewnica grafitowa umożliwiająca uzyskanie próbki w postaci dwóch prętów o średnicy 6 mm, długości około 100 mm (rys. 1)
Urządzenie do przygotowania próbek	— tokarka
Zródło wzbudzenia	— generator łuku prądu stałego — generator łuku prądu zmiennego
Aparatura spektralna	— spektrograf kwarcowy średniej dyspresji, np. Q-24 firmy Zeissa; analityczny zakres widma 230 ÷ 350 nm
Urządzenia pomocnicze	— wyłącznik czasowy do automatycznej regulacji czasu przedpalania i okresu naświetlania lub stoper — wyłącznik włączający w obwód generatora łuku prądu stałego iskrę wysokiej częstotliwości zapalającą łuk
Przyrząd projekcyjny	— spektroprojektor dowolnego typu
Przyrząd pomiarowy	— mikrofotometr nierejestrujący, np. firmy Zeissa

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych

Ustanowiona przez Dyrektora Generalnego Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE dnia 16 stycznia 1974 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1975 r. (Dz. Norm. i Miar nr 25/1974 r. poz. 78)



Rys. 1. Wlewnica grafitowa do odlewania próbek spektrograficznych miedzi: a — widok ogólny, b — przekrój podłużny

2.3. Materiały pomocnicze i odczynniki — wg tabl. 3.

Tablica 3

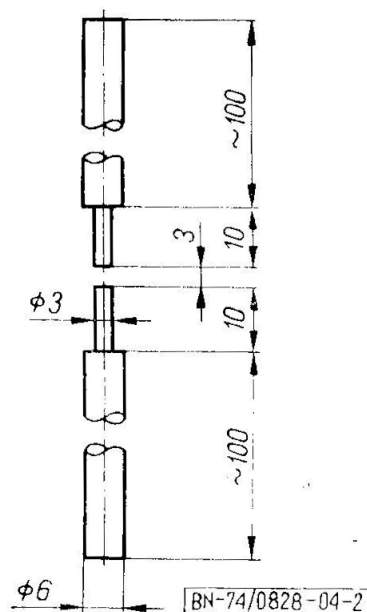
Nazwa	Opis
Płyty fotograficzne	— bardzo twarde, np. Spektralplatten Wu-3 firmy ORWO, o wymiarach 9×24 cm
Wywoływacz	— roztwór I: 40 g hydrochinonu, 40 g pirosiarczynu potasowego, 8 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm ³ — roztwór II: 100 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą destylowaną do objętości 1,0 dm ³
Utrwalacz	— uniwersalny, kwaśny

2.4. Wzorce metaliczne — w postaci prętów o średnicy 6 mm, długości około 100 mm. Należy dysponować co najmniej dwoma seriami wzorców dla gatunków miedzi o wyższej i niższej czystości. Każda z serii powinna zawierać wzorce o zróżnicowanych zawartościach oznaczanych pierwiastków, np. w zakresach podanych w tabl. 1.

2.5. Oznaczanie Bi, Pb, Sb, As, Fe, Ni, Sn, Zn i Ag w próbkach miedzi gatunków: MOOB, MOB, MOK, M1E, M1R

2.5.1. Przygotowanie próbek. Próbkę metaliczną w postaci dwóch prętów o średnicy analogicznej do średnicy wzorców i długości około 100 mm obtoczyć z jednej strony do średnicy 3 mm na długości 10,0 mm (rys. 2).

W taki sam sposób przygotować wzorec.



Rys. 2. Sposób przygotowania próbek

2.5.2. Przygotowanie aparatury. Aparaturę do oznaczania Bi, Pb, Sb, As, Fe, Ni, Sn, Zn i Ag przygotować wg tabl. 4.

Tablica 4

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Zakres widma	— 230 ÷ 350 nm
Oświetlenie szczeliny	— trójsoczewkowe
Szerokość szczeliny	— 0,01 mm
Wysokość szczeliny	— 3,0 mm; na szczelinę nałożyć trójstopniowy osłabiacz platynowy
Płyta fotograficzna	— WU-3, firmy ORWO
Elektrody	— wzorec lub próbka w postaci prętów przygotowanych jak w 2.5.1; elektroda górna spolaryzowana dodatnio; w przypadku oznaczania cynku o stężeniu 1 ÷ 10 ppm wydłużyć przewężenie elektrod do 18,0 mm
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	— 3,0 mm
Generator wzbudzenia, łuk prądu stałego i niejarzony iskrą sterowaną wysokiej częstotliwości	— napięcie 200 V, natężenie 12 A, parametry iskry sterowanej: 9000 V, 1500 pF, 0,01 mH
Czas przedpalania	— 10 s
Czas ekspozycji	— 50 s; dla niskich stężeń cynku 20 s bez przedpalania

cd. tabl. 4

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Mikrofotometr nierejestrujący:	
— powiększenie obrazu	— 20×
— szerokość szczeliny	— 0,30 mm
— wysokość szczeliny	— 15,0 mm
— skala pomiarów wychyleń galwanometru	— logarytmiczna W uwzględniająca funkcję Seidla

2.5.3. Wykonanie spektrogramów. Umieścić płytę fotograficzną w kasecie spektrografu, a w uchwytach statywu próbkę lub wzorzec. Włączyć w obwód spektrografu generator łuku prądu stałego wraz z generatorem iskry wysokiej częstotliwości. Na płycie rejestrować po dwa widma każdego wzorca i po trzy widma każdej próbki. Przed każdorazowym wzbudzeniem powierzchnie czynne elektrod oczyścić przez zebranie cienkiej warstwy za pomocą tokarki. Zachować długość, zwężonych elektrod jak w 2.5.1. Wskazane jest rejestrowanie widma próbek i wzorców na przemian, celem uniknięcia wpływu ewentualnej niejednorodności emulsji fotograficznej. Po zakończeniu wzbudzenia i rejestracji widm wzorców i próbek płytę poddać obróbce fotograficznej.

Roztwory I i II wywoływacza mieszać z wodą destylowaną w stosunku 1:1:4 bezpośrednio przed wywoływaniem. Czas wywoływania powinien wynosić 75 s przy temperaturze $19,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Po przemyciu wodą destylowaną płytę utrwalić, następnie płukać wodą bieżącą w ciągu 30 min i wysuszyć.

Przed przystąpieniem do fotometrowania ustawić mikrofotometr zgodnie z danymi wg tabl. 4.

Fotometrować następnie pary linii analitycznych wg tabl. 5.

Tablica 5

Pierwiastek oznaczany	Długość linii pierwiastka oznaczanego nm	Przepuszczalność osłabiająca %	Długość linii wzorca wewnętrznego Cu nm	Przepuszczalność osłabiająca, %
Bi	306,77	50	308,81	50
Pb	283,31	50	285,82	50
Sb	231,14	100	231,96	50
As	234,98	100	231,96	50
Fe	297,31	100	295,13	100
Ni	305,08	100	308,81	50
Sn	283,99	50	285,82	50
Zn	334,50	50	335,45	50
Ag	338,29	50	338,48	50

2.5.4. Obliczanie wyników. Dla każdego oznaczanego pierwiastka obliczyć różnicę zaczerwień odpowiedniej pary linii analitycznych w spektrogramach wzorców i próbek 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.

Na podstawie znanego składu chemicznego wzorców sporządzić dla każdego pierwiastka wykres analityczny. Na osi rzędnych odłożyć logarytmy stężeń danego składnika wzorcowego, na osi odciętych odpowiadające im ΔS . Z otrzymanych wykresów odczytać logarytmy stężeń, a następnie obliczyć stężenia. W przypadku stosowania siatek jednostronnie logarytmicznych na osi ze skalą centymetrową odłożyć wartości ΔS , natomiast na osi ze skalą logarytmiczną stężenia pierwiastków we wzorcach. Odczytana z wykresu wartość jest wynikiem analizy.

Za wynik ostateczny przyjąć średnią arytmetyczną trzech pojedynczych oznaczeń.

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

- | | | |
|-----------------------|-------------------|------------|
| a) przy zawartości Bi | 0,0001 ÷ 0,001% | — 0,00002% |
| b) przy zawartości Pb | 0,0001 ÷ 0,001% | — 0,00002% |
| | 0,001 ÷ 0,005% | — 0,0002% |
| c) przy zawartości Sb | 0,00005 ÷ 0,0001% | — 0,00002% |
| | 0,0001 ÷ 0,001% | — 0,00002% |
| | 0,001 ÷ 0,008% | — 0,0003% |
| d) przy zawartości As | 0,00005 ÷ 0,0001% | — 0,00002% |
| | 0,0001 ÷ 0,001% | — 0,00002% |
| | 0,001 ÷ 0,006% | — 0,0003% |
| e) przy zawartości Fe | 0,0004 ÷ 0,001% | — 0,00002% |
| | 0,001 ÷ 0,009% | — 0,00002% |
| f) przy zawartości Ni | 0,0005 ÷ 0,001% | — 0,00005% |
| | 0,001 ÷ 0,008% | — 0,0003% |
| g) przy zawartości Sn | 0,00004 ÷ 0,0001% | — 0,00002% |
| | 0,0001 ÷ 0,001% | — 0,00002% |
| | 0,001 ÷ 0,005% | — 0,0002% |
| h) przy zawartości Zn | 0,0001 ÷ 0,001% | — 0,00002% |
| | 0,001 ÷ 0,007% | — 0,0002% |
| i) przy zawartości Ag | 0,001 ÷ 0,005% | — 0,0001% |

2.5.6. Precyzja metody — wg tabl. 6.

Tablica 6

Pierwiastek	Zawartość średnia \bar{x} %	Odchylenie standardowe $\pm S$	Współczynnik zmienności $\pm V$ %	Liczba oznaczeń
Bi	0,000050	0,0000037	7,4	10
	0,00053	0,000048	9,0	10
	0,0013	0,00013	10,0	19
Pb	0,000077	0,0000074	9,6	11
	0,0012	0,00086	7,1	19
Sb	0,00025	0,000021	8,4	10
	0,0046	0,00027	5,8	19
As	0,00018	0,000022	12,2	12
	0,0041	0,0004	10,3	19
Fe	0,00045	0,000036	7,8	11
	0,0049	0,0004	8,2	20
Ni	0,00043	0,000036	8,4	12
	0,0064	0,00032	5,0	19
Sn	0,000045	0,0000036	8,0	12
	0,0036	0,00032	8,8	19
Zn	0,00015	0,000013	8,9	12
	0,0074	0,00077	10,4	10
Ag	0,00072	0,000033	4,6	12

$$\text{Zawartość średnia } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\text{Odchylenie standardowe } S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

$$\text{Współczynnik zmienności } V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$$

w których:

- x_i — wynik potrójnego pomiaru,
 n — liczba potrójnych pomiarów.

2.6. Oznaczanie Bi, Pb, Sb, As, Fe, Ni, Sn, Zn gatunków M2G, M2R, M3G, M3R

2.6.1. Przygotowanie próbek. Próbkę metaliczną w postaci dwóch prętów o średnicy identycznej do wzorców i długości około 100 mm zatoczyć w stożki o kącie wierzchołkowym 120°.

W ten sam sposób przygotować wzorce.

2.6.2. Przygotowanie aparatury. Aparaturę przygotować i ustawić wg tabl. 7.

Tablica 7

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Zakres widma	— 230 ÷ 350 nm
Oświetlenie szczeliny	— trój soczewkowe
Szerokość szczeliny	— 0,01 mm
Wysokość szczeliny	— 3,0 mm, na szczelinę nałożyć trójstopniowy osłabiacz platynowy 10%, 50% i 100%

cd. tabl. 7

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Płyta fotograficzna	— WU-3 firmy ORWO
Elektrody	— wzorec lub próbka przygotowana jak w 2.5.1
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	— 2,0 mm
Generator wzbudzenia, łuk prądu zmiennego	— natężenie prądu 8 A
Czas przedpalania	— 10 s
Czas ekspozycji	— 60 s
Mikrofotometr nieregustrowany:	
— powiększenie obrazu	— 20×
— szerokość szczeliny	— 0,30 mm
— wysokość szczeliny	— 15,0 mm
— skala wychyleń galvanometru	— logarytmiczna W uwzględniająca funkcję Seidla

2.6.3. Wykonanie spektrogramów — jak w 2.5.3. Przed przystąpieniem do fotometrowania ustawić mikrofotometr zgodnie z danymi wg tabl. 7.

Fotometrować następujące pary linii analitycznych wg tabl. 8.

Tablica 8

Pierwiastek oznaczony	Długość linii pierwiastka oznaczanego nm	Przepuszczalność osłabiacza %	Długość linii wzorca wewnętrznego nm	Przepuszczalność osłabiacza %
Bi	306,77	100	308,81	50
Pb	366,32	100	263,00	50
Sb	231,14	100	231,96	100
As	234,98	100	231,96	100
Fe	296,69	100	295,13	100
Ni	305,08	100	308,81	50
Sn	286,33	100	285,82	100
Zn	334,50	100	335,45	50

2.6.4. Obliczanie wyników — jak w 2.5.4.

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

- a) przy zawartości Bi 0,0004 ÷ 0,001% — 0,00005%
0,001 ÷ 0,002% — 0,0002%
- b) przy zawartości Pb 0,01 ÷ 0,1% — 0,002%
0,1 ÷ 0,6% — 0,02%
- c) przy zawartości Sb 0,002 ÷ 0,01% — 0,0002%
0,01 ÷ 0,5% — 0,002%
- d) przy zawartości As 0,001 ÷ 0,01% — 0,0002%
0,01 ÷ 0,06% — 0,002%
- e) przy zawartości Fe 0,001 ÷ 0,01% — 0,0003%
0,01 ÷ 0,07% — 0,003%
- f) przy zawartości Ni 0,003 ÷ 0,01% — 0,0003%
0,01 ÷ 0,1% — 0,002%
0,1 ÷ 0,7% — 0,02%

g) przy zawar- tości Sn	0,02	÷ 0,01%	— 0,002%
	0,01	÷ 0,2%	— 0,002%
h) przy zawar- tości Zn	0,007	÷ 0,01%	— 0,002%
	0,01	÷ 0,04%	— 0,002%

2.6.6. Precyzja metody — wg tabl. 9.

Tablica 9

Pierwia- stek	Zawartość średnia \bar{x} %	Odchylenie standar- dowe S	Współczyn- nik zmien- ności $\pm V$ %	Liczba ozna- czeń
Bi	0,00039	0,000019	4,9	10
	0,0015	0,00015	10,0	10
Pb	0,048	0,0023	4,8	10
	0,61	0,0029	4,9	10
Sb	0,0023	0,000063	2,7	10
	0,051	0,0021	4,1	10
	0,17	0,0043	2,7	10
As	0,0030	0,000085	2,8	10
	0,036	0,00084	2,3	10
Fe	0,0041	0,00011	3,7	10
	0,031	0,00061	1,9	10
Ni	0,0027	0,000075	2,7	10
	0,031	0,00057	1,8	10
	0,67	0,0054	0,8	10
Sn	0,0048	0,000097	3,0	10
	0,016	0,00046	2,9	10
	0,11	0,0033	3,0	10
Zn	0,0068	0,00043	6,3	10
	0,034	0,00092	2,8	10

Objaśnienie symboli jak w 2.5.6.

2.7. Oznaczanie Ag w próbkach miedzi gatun- ków M2G, M2R, M3G, M3R

2.7.1. Przygotowanie próbek — jak w 2.6.1.

2.7.2. Przygotowanie aparatury. Aparaturę przy- gotować i ustawić wg tabl. 10.

Tablica 10

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Zakres widma	— 230 ÷ 350 nm
Oświetlenie szczeliny	— trójsoczewkowe
Szerokość szczeliny	— 0,01 mm
Wysokość szczeliny	— 1,0 mm

cd. tabl. 10

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Płyta fotograficzna	— WU-3 firmy ORWO
Elektrody	— wzorzec lub próbka przygotowana jak w 2.6.1
Międzyelektrodowa przer- wa analityczna	— 3,0 mm
Generator wzbudzenia, iskra wysokonapięciowa niesterowana	— napięcie pierwotne 220 V; napięcie wtórne 12000 V; pojemność kondensatorów 12000 pF, samoindukcja 0,08 mH
Przedpalanie	— nie wykonuje się
Czas ekspozycji	— 60 s
Mikrofotometr nieregis- trujący:	
— powiększenie obrazu	— 20×
— szerokość szczeliny	— 0,30 mm
— wysokość szczeliny	— 15,0 mm
— skala wychyleń galwa- nometru	— logarytmiczna W

2.7.3. Wykonanie spektrogramów — jak w 2.5.3. Przed przystąpieniem do fotometrowania ustawić mikrofotometr zgodnie z danymi wg tabl. 10. Fo- tometrować następującą parę linii analitycznych:

Ag 328,07 nm — Cu 328,27 nm

2.7.4. Obliczanie wyników — jak w 2.5.4.

2.7.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości Ag:

0,01 ÷ 0,1% — 0,001%,
0,1 ÷ 0,3% — 0,005%.

2.7.6. Precyzja metody — wg tabl. 11.

Tablica 11

Pierwia- stek	Zawartość średnia \bar{x} %	Odchylenie standar- dowe S	Współczyn- nik zmien- ności $\pm V$ %	Liczba ozna- czeń
Ag	0,016	0,00042	2,6	10
	0,31	0,0046	1,5	10

Objaśnienie symboli jak w 2.5.6.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-66/0803-05

a) włączenie oznaczania srebra w gatunkach miedzi Cu 99,95B, 99,95K i 99,9G,

b) wprowadzenie oddzielnej metody oznaczania Ag w gatunkach M2G, M2R, M3G, M3R celem uzyskania wyższej precyzji,

c) wprowadzenie punktów: „Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń” oraz „Precyzja metody”,

d) objęcie normą nowych gatunków miedzi.

3. Normy związane

PN-73/H-82120 Miedź. Gatunki

4. Informacje o wzorcach. Zakresy analityczne przedstawione w tabl. 1 odpowiadają wzorcom miedzi rafinowanej ogniowo i wzorcom miedzi elektrolitycznej wykonanym w Instytucie Metali Nieżelaznych, Gliwice.

5. Odpowiedniki w normach zagranicznych

USA ASTM E 414-71 Spectrochemical analysis of copper by the briquet D-C arc technique

ZSRR ГОСТ 9717-61 Медь. Методы спектрального анализа

6. Autor projektu normy — doc. dr Stanisława Witkowska — Instytut Metali Nieżelaznych.