

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-75
	Spektrograficzna metoda oznaczania Fe, Mn, Ni, Zn, Pb, Sn, Si, Mg, Sb, Bi i As w brązach aluminiowych	0828-07
		Grupa katalogowa III 59

1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest spektrograficzna metoda oznaczania zawartości żelaza, manganu, niklu, cynku, ołowiu, cyny, krzemu i magnezu w brązach aluminiowych do przeróbki plastycznej BA93A i BA1032 wg PN-69/H-87050 i ponadto oprócz wyżej wymienionych pierwiastków oznaczania zawartości antymonu, bizmutu i arsenu w brązach aluminiowych odlewniczych BA1032 i BA93 wg PN-70/H-87026.

2. Zakres stosowania normy - wg tabl. 1.

Tablica 1

Oznaczany pierwiastek	Zakres analityczny metody %
Fe	1,16 ÷ 4,66
Mn	0,067 + 3,25
Ni	0,01 + 1,31
Zn	0,021 + 2,41
Pb	0,0019 + 0,21
Sn	0,011 + 0,21
Si	0,055 + 0,50
Mg	0,0045 + 0,053
Sb	0,00097 + 0,068
Bi	0,0011 + 0,023
As	0,0054 + 0,079

3. Zasada oznaczania. Wzbudzenie i rejestracja widm wzorców i próbek na wspólnej płycie fotograficznej. Wykreślenie krzywych analitycznych na podstawie pomiarów fotometrycznych zaczerpień par linii analitycznych. Odczytanie zawartości procentowych oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach na podstawie pomiarów zaczerpień linii uzyskanych w warunkach analogicznych do próbek wzorcowych.

4. Aparatura i urządzenia - wg tabl. 2.

Tablica 2

Nazwa	Opis
Urządzenie do odlewania próbek	- dwuczęściowa wlewnica żeliwna lub stalowa umożliwiająca uzyskanie próbki w postaci walca o średnicy 40 mm i wysokości około 30 mm
Urządzenie do przygotowywania próbek	- tokarka
Źródło wzbudzenia	- generator łuku prądu zmiennego - generator iskry HFO
Aparatura spektralna	- spektrograf dużej dyspersji np. PGS-2 firmy Zeiss analityczny zakres widma 250 mm + 350 mm
Urządzenia pomocnicze	- wyłącznik czasowy do automatycznej regulacji okresu przedpalania i naświetlania lub stoper - profilarka do elektrod węglowych
Przyrząd projekcyjny	- spektroprojektor dowolnego typu
Przyrząd pomiarowy	- mikrofotometr nierejestrujący np. firmy Zeiss

5. Materiały pomocnicze i urządzenia - wg tabl. 3.

Tablica 3

Nazwa	Opis
Płyty fotograficzne	- czułe np. Spektralplatten WU-2 firmy ORWO - twarde WU-3 firmy ORWO

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE
dnia 30 maja 1975 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1976 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 21/1975 poz. 74)

cd. tabl. 3

Nazwa	Opis
Wywoływacz	roztwór I: 40 g hydrochinonu, 40 g pirosiarczynu potasowego, 5 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 dm ³
Utrwalacz	- uniwersalny, kwaśny
Elektrody pomocnicze	- z węgla spektralnie czystego o średnicy 5 mm zaokrąglone na stożek o kącie wierzchołkowym 120°

6. Wzorce metaliczne w postaci walców o średnicy 40 mm i wysokości około 30 mm. Konieczne jest posiadanie wzorców o zróżnicowanych zawartościach oznaczanych pierwiastków w zakresach przedstawionych w tabl. 1.

7. Przygotowywanie próbek. Próbę metaliczną w postaci walca o średnicy 40 mm i wysokości około 30 mm obtoczyć z jednej strony na płasko, w taki sam sposób przygotować wzorce. Jako elektrody pomocnicze stosować elektrody z węgla spektralnie czystego przygotowane jak w tabl. 3.

8. Przygotowanie aparatury. Aparaturę do oznaczania Fe, Mn, Ni, Zn, Si i Mg przygotować wg danych przedstawionych w tabl. 4, a dla oznaczania Pb, Sn, Sb, Bi i As przygotować wg danych przedstawionych w tabl. 5.

Tablica 4

Warunki analityczne dla spektrografu PGS-2	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Zakres widma	250 + 350 nm
Oświetlenie szczeliny	układ optyczny ustawiony wg atestu, soczewki o ogniskowych $F = 80$, $F = 150$, $F = 340$
Szerokość szczeliny	0,02 mm
Kąt siatki (α)	+5,25
Kolimator (TT)	+11,4
Nachylenie szczeliny (φ)	5,20
Płyta fotograficzna	WU-3 firmy ORWO
Elektrody	<u>Dolna:</u> w postaci walca o średnicy 40 mm obtoczona na płasko <u>Górna:</u> pręt o średnicy 5 mm z węgla spektralnie czystego zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym 120°
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	3 mm
Generator iskry np. HFO-2 sterowanej	napięcie wtórne 10800 V, pojemność 12000 pF, samoindukcja 0,08 mH
Okres przedpalania	-
Okres naświetlania	60 s

cd. tabl. 4

Warunki analityczne dla spektrografu PGS-2	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Mikrofotometr nierejestrujący	
- powiększenie obrazu	20X
- szerokość szczeliny	0,3 mm
- wysokość szczeliny	15,0 mm
Skala pomiaru wychyleń galwanometru	logarytmiczna W z uwzględnieniem funkcji Seidla

Tablica 5

Warunki analityczne dla spektrografu PGS-2	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Zakres widma	250 + 350 nm
Oświetlenie szczeliny	układ optyczny ustawiony wg atestu, soczewki o ogniskowych $F = 80$, $F = 150$, $F = 340$
Szerokość szczeliny	0,02 mm
Kąt siatki (α)	+5,25
Kolimator (TT)	+11,4
Nachylenie szczeliny (φ)	5,20
Płyta fotograficzna	WU-2 firmy ORWO
Elektrody	<u>Dolna:</u> w postaci walca o średnicy 40 mm obtoczona na płasko <u>Górna:</u> pręt o średnicy 5 mm z węgla spektralnie czystego zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym 120°
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	2 mm
Generator łuku prądu zmiennego	natężenie 8A, napięcie 200 V
Okres przedpalania	-
Okres naświetlania	30 s
Mikrofotometr nierejestrujący	
- powiększenie obrazu	20X
- szerokość szczeliny	0,3 mm
- wysokość szczeliny	15,0 mm
- skala pomiaru wychyleń galwanometru	logarytmiczne W z uwzględnieniem funkcji Seidla

9. Wykonanie spektrogramów. Po przygotowaniu aparatury wg p. 8 umieścić próbkę lub wzorec w statywie spektrografu łącznie z elektrodą pomocniczą, a w kasie spektrografu umieścić płytę fotograficzną. Włączyć w obwód spektrografu generator łuku prądu zmiennego. W przypadku oznaczania Pb, Sn, Bi, As i Sb (tabl. 5) lub generator iskry w przypadku oznaczania Mn, Fe, Si, Zn, Ni i Mg (tabl. 4). Na płycie rejestrować po dwa widma każdego wzorca (z tej samej powierzchni obtoczony) i po trzy

widma każdej próbki. Dla każdego wzbudzenia stosować oddzielnie nowe elektrody węglowe. Wskazane jest rejestrowanie widm wzorców i próbek na przemian w celu uniknięcia niejednorodności emulsji fotograficznej. Po wykonaniu spektrogramów dla wzorców i próbek płytę poddać obróbce fotograficznej. Roztwory I i II wywoływacza zmieszać 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 nie mniej niż 30 min i wysuszyć.

10. Warunki fotometrowania. Przed przystąpieniem do fotometrowania ustawić mikrofotometr zgodnie z danymi przedstawionymi w tabl. 4 lub tabl. 5. Fotometrować pary linii analitycznych - wg tabl. 6.

Tablica 6

Pierwiastek oznaczany	Długość linii pierwiastka oznaczanego (nm)	Długość linii wzorca wewnętrznego, (nm)
Fe	287,0	288,3
Mn	287,0	288,3
Ni	351,5	306,3
Zn	334,5	306,3
Pb	283,3	288,3
Sn	283,9	288,3
Si	288,1	288,3
Mg	285,2	288,3
Sb	231,1	231,9
Bi	306,7	299,7
As	234,9	231,9

11. Obliczanie wyników. Dla każdego oznaczanego pierwiastka obliczyć różnicę zaczernień odpowiedniej pary linii analitycznych w spektrogramach wzorców i próbek wg wzoru

$$\Delta S = S_a - S_w$$

w którym:

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

S_a - zaczernienie linii analitycznej pierwiastka oznaczanego,

S_w - zaczernienie linii analitycznej miedzi.

Na podstawie znanego składu chemicznego wzorców sporządzić dla każdego pierwiastka 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 wartości ΔS , natomiast na osi logaryt-

micznej zawartości procentowe pierwiastków we wzorcach. Odczytana wartość z wykresu jest wynikiem analizy wyrażonym w procentach. Za wynik analizy przyjąć średnią arytmetyczną z trzech pojedynczych oznaczeń.

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

przy zawartości żelaza

od 1,16 do 1,63% - 0,06%,

powyżej 1,63 do 4,66% - 0,2%,

przy zawartości manganu

od 0,067 do 0,76% - 0,010%,

powyżej 0,76 do 3,25% - 0,10%,

przy zawartości niklu

od 0,01 do 0,42% - 0,010%,

powyżej 0,42 do 1,31% - 0,05%,

przy zawartości cynku

od 0,021 do 0,023% - 0,003%,

powyżej 0,023 do 0,1% - 0,007%,

powyżej 0,1 do 2,41% - 0,09%,

przy zawartości ołowiu

do 0,001 do 0,003% - 0,0001%

powyżej 0,003 do 0,01% - 0,0003%

powyżej 0,01 do 0,21% - 0,008%,

przy zawartości cyny

od 0,011 do 0,05% - 0,0002%,

powyżej 0,05 do 0,21% - 0,02%,

przy zawartości krzemu

od 0,055 do 0,071% - 0,003%,

powyżej 0,071 do 0,50% - 0,02%,

przy zawartości magnezu

od 0,0045 do 0,01% - 0,0004%,

powyżej 0,01 do 0,053% - 0,003%,

przy zawartości antymonu

od 0,00097 do 0,0038% - 0,0005%,

powyżej 0,0038 do 0,068% - 0,003%,

przy zawartości bizmutu

od 0,0011 do 0,0020% - 0,0002%,

powyżej 0,0020 do 0,023% - 0,0005%,

przy zawartości arsenu:

od 0,0054 do 0,01% - 0,001%,

powyżej 0,01 do 0,079% - 0,009%.

13. Precyzja metody - wg tabl. 7.

Tablica 7

Pierwiastek	Zawartość średnia X (%)	Odchylenie standardowe $\pm S$	Współczynnik zmienności $\pm V$ (%)	Liczba oznaczeń
Fe	1,63 3,81	0,058 0,16	3,6 4,2	20
Mn	0,80 1,55	0,052 0,092	6,5 5,9	20
Ni	0,37 0,73	0,022 0,047	5,9 6,4	20

cd. tabl. 7

przy czym

Pierwiastek	Zawartość średnia \bar{X} (%)	Odchylenie standardowe $\pm S$	Współczynnik zmienności $\pm V$ (%)	Liczba oznaczeń
Zn	0,023 2,32	0,0030 0,087	13,3 3,8	20
Pb	0,0022 0,066	0,00015 0,0082	6,7 12,2	20
Sn	0,0013 0,19	0,00017 0,025	12,8 12,8	20
Si	0,071 0,52	0,0032 0,016	4,5 3,0	20
Mg	0,0042 0,051	0,00035 0,0034	8,3 6,7	20
Sb	0,038 0,065	0,00050 0,0030	12,8 4,8	20
Bi	0,0018 0,0039	0,00022 0,00054	12,2 13,0	20
As	0,011 0,072	0,0012 0,0090	11,1 12,5	20

$$\text{zawartość średnia } \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i,$$

$$\text{odchylenie standardowe } S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$\text{współczynnik zmienności } V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%,$$

X_i - wynik potrójnego pomiaru,

n - liczba potrójnych pomiarów.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Normy związane

PN-70/H-87026 Odlewnicze stopy miedzi. Gatunki

PN-69/H-87050 Brąz do przeróbki plastycznej. Gatunki

3. Autorzy projektu normy - inż. Andrzej Fudal, mgr inż. Ewa Müller - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.