

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-75 0838-04
	Analiza spektrograficzna i spektrometryczna aluminium hutniczego	
	Zamiast BN-68/0838-02 ¹⁾	
Grupa katalogowa III 59		

1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest spektrograficzne i spektrometryczne oznaczanie zanieczyszczeń w aluminium hutniczym w gatunkach:

A00, A0, A1, A2 wg PN-70/H-82160 i PN-70/H-82163.

2. Zakres stosowania normy - wg tabl. 1.

Tablica 1

Oznaczany pierwiastek	Zakres analityczny metody, %	Oznaczany pierwiastek	Zakres analityczny metody, %
Krzem	0,04 ÷ 1,0	żelazo	0,05 ÷ 0,9
Miedź	0,004 ÷ 0,05	magnez	0,003 ÷ 0,03
Cynk	0,01 ÷ 0,06	tytan	0,005 ÷ 0,02
Wanad	0,005 ÷ 0,01	mangan	0,005 ÷ 0,03
Chrom	0,005 ÷ 0,015	nikiel	0,005 ÷ 0,015
Ołów	0,005 ÷ 0,015	cyna	0,01 ÷ 0,03

3. Zasada oznaczania

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

b/ Metoda spektrometryczna. Wzbudzanie oznaczanych pierwiastków z próbek i wzorców o jednakowym kształcie oraz zapis względnych energii promieniowania wybranych linii analitycznych. Wykreślenie krzywych wzorcowych i odczytanie zawartości procentowej oznaczanych pierwiastków w badanej próbce.

4. Aparatura i urządzenia

a/ Metoda spektrograficzna - wg tabl. 2.

^{1/} W zakresie aluminium hutniczego.

Tablica 2

Nazwa	Opis
1	2
Urządzenie do odlewania próbek	- dwuczęściowe grubościennne wlewnice żeliwne do uzyskania próbki w postaci 2 prętów o średnicy np. ϕ 8 mm, długości około 100 mm
Urządzenie do przygotowania próbek	- tokarka - nożyce gilotynowe - ostrzarka do elektrod węglowych
Zródło wzbudzenia	- generator łuku prądu zmiennego lub iskry
Aparatura spektralna	- spektrograf kwarcowy średniej dyspersji, np. Q-24 firmy Zeiss, analityczny zakres widm 210 ÷ 450 nm
Urządzenia pomocnicze	- wyłącznik czasowy o automatycznej regulacji czasu przedpalania i okresu naświetlania lub stoper - generator łuku prądu stałego lub generator iskry - osłabiacz platynowy natężenia promieniowania
Przyrząd projekcyjny	- spektroprojektor dowolnego typu
Przyrząd pomiarowy	- mikrofotometr nierejestrujący np. firmy Zeiss

b/ Metoda spektrometryczna - wg tabl. 3.

Tablica 3

Nazwa	Opis
1	2
Urządzenie do odlewania próbek	- dwuczęściowe grubościennne wlewnice żeliwne umożliwiające uzyskanie próbek o kształcie wzorców
Urządzenie do przygotowania próbek	- tokarka - ostrzarka do elektrod węglowych
Zródło wzbudzenia	- generator łuku prądu, generator iskry

Zgłoszona przez Walcownie Metali DZIEDZICE
 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 lipca 1976 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 21/1975 poz. 74)

cd. tablicy 3

Nazwa	Opis
1	2
Aparatura spektralna	- spektrometr emisyjny z odpowiednim programem
Urządzenia pomocnicze	- nożyce gilotynowe

5. Materiały pomocnicze i odczynniki

a/ Metoda spektrograficzna - wg tabl. 4.

Tablica 4

Nazwa	Opis
1	2
Płyty fotograficzne	- kontrastowe, np. ORWO WU3
Materiał do wykreślania krzywych	- siatka milimetrowa i półlogarytmiczna
Wywoływacz	- roztwór I - 100 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą ³ destylowaną do objętości 1 dm ³ - roztwór II - 40 g hydrochinonu, 40 g pirosiarczynu potasowego, 8 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm ³ - I + II + woda = 1 : 1 : 4.
Utrwalacz	- uniwersalny, kwaśny
Elektrody pomocnicze	- z węgla spektralnie czystego o średnicy 6 ÷ 8 ^b o kącie wierzchołkowym 120°

b/ Metoda spektrometryczna - wg tabl. 5.

Tablica 5

Nazwa	Opis
Elektrody	elektrody węglowe spektralnie czyste i średnicy 6 + 8 mm

6. Wzorce metaliczne. Wzorce dla metody spektrograficznej w postaci prętów o średnicy 5 ÷ 10 mm i długości około 100 mm, dla metody spektrometrycznej w postaci prętów o średnicy 5 ÷ 10 mm, długości około 100 mm, dysków lub grzybków. Należy dysponować wzorcami o zróżnicowanych zawartościach oznaczanych pierwiastków w zakresach podanych w tabl. 1.

7. Przygotowanie próbek

a/ Metoda spektrograficzna. Próbkę metaliczną odłana we wlewnicy obtoczyć na tokarce identycznie jak próbki wzorcowe. Powierzchnia poddawana wzbudzeniu powinna być gładka bez porów i pęknięć.

b/ Metoda spektrometryczna. Obok prętów jak w metodzie spektrograficznej dopuszczalne są odpowiednio obtoczone dyski i grzybki.

8. Przygotowanie aparaturya/ Metoda spektrograficzna - wg tabl. 6.

Tablica 6

Warunki analityczne	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
1	2
Generator łuku prądu zmiennego	
Natężenie	4 do 6 A
a/ Łuk przerywany /czas trwania impulsu do czasu przerwy = 1:2/	
- czas przedpalania	5 s
- czas ekspozycji	45 s
b/ Łuk ciągły	
- czas przedpalania	2 s
- czas ekspozycji	20 s
- przesłona pośrednia	0,5 cm
- szczelina spektrografu	około 0,02 mm
- płyty graficzne	kontrastowe np. ORWO WU3
- odległość międzyelektrodowa	2 ÷ 3 mm
- elektroda	wzorce lub próbka w postaci pręta o średnicy 5 + 10 mm
- przeciwelektroda	pręt węglowy spektralnie czysty o średnicy 6 ÷ 8 mm zakończony stożkiem o kącie wierzchołkowym 60 ÷ 120° lub z tego samego gatunku co próbka o średnicy 5 ÷ 10 mm i podanych jak uprzednio kątach
Generator iskry niskonapięciowej	
- napięcie	500 ÷ 1000 V
- natężenie	6 A
- opór	0 /szczątkowy/
- indukcyjność	0 mH
- pojemność	2 µF
a/ iskra przerywana /czas trwania impulsu do czasu przerwy 1:2/	
- czas przedpalania	15 s
- czas ekspozycji	30 s
- przesłona pośrednia	otwarta
- pozostałe parametry jak przy wzbudzaniu w łuku prądu zmiennego	

cd. tablicy 6.

Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
1	2
Generator iskry wysokiego napięcia - napięcie - indukcja - pojemność - czas przediskrzenia - czas ekspozycji - przesłona pośrednia - pozostałe parametry jak przy wzbudzeniu w łuku prądu zmiennego i w iskrze niskonapięciowej	kilkanaście tysięcy voltów $0 \div 0,1$ mH $6 \div 12$ μ F 10 s $50 \div 80$ s otwarta lub 0,5 cm

b/ Metoda spektrometryczna - wg tabl. 7.

Tablica 7

Warunki analityczne	
Aparatura i jej parametry	Określenie warunków
Generator łuku prądu zmiennego - natężenie prądu wyładowania - indukcja - pojemność - czas przedpalania - czas ekspozycji	$10 \div 30$ A 0,5 mH $0 \div 0,05$ μ F 10 s 20 s
Generator iskry niskonapięciowej - indukcja - pojemność - czas przedpalania - czas ekspozycji	$0 \div 0,5$ mH $0 \div 0,05$ μ F $5 \div 10$ s $15 \div 20$ s
Generator iskry wysokiego napięcia - natężenie prądu wyładowania - indukcja - pojemność - opór - czas przedpalania - czas ekspozycji - elektrody - przeciwelektrody - odległość elektrod	$2 \div 13,5$ A 120 mH 30 μ F 48 Ω 10 s około 20 s grzybkowe, dyskowe lub pręty o średnicy wzorca przygotowane jak wzorce pręty z węgla spektralnie czystego o średnicy $6 \div 8$ mm o kącie wierzchołkowym 120° $2 \div 3$ mm.
Warunki wzbudzenia mogą ulec zmianie w zależności od posiadanej aparatury.	

9. Wykonanie spektrogramów

a/ Metoda spektrograficzna. Umieścić płytę fotograficzną w kasie spektrografu, a próbki lub wzorce w uchwytach statywu. Włączyć w obwód generator łuku prądu zmiennego. Na płycie rejestrować po dwa widma każdego

wzorca i po co najmniej trzy widma z każdej próbki. Po wzbudzeniu i zarejestrowaniu widm, płytę poddać obróbce fotochemicznej. Naświetloną płytę zanurzyć w kuwecie z wodą i przenieść do kuwety z wywoływaczem, kładąc płytę emulsją do góry. Czas wywoływania w temperaturze $19 \pm 0,5^\circ\text{C}$ - trzy razy dłuższy od czasu ukazania się konturów widma, przy ciągłym mieszaniu wywoływacza. Po wywołaniu płytę zanurzyć do wody i przenieść do kuwety z utrwalaczem. Po 15 min utrwalania płytę dobrze wypłukać wodą i wysuszyć. Obróbkę płyty prowadzić przy czerwonym świetle w ciemni zważając na jednakową temperaturę odczynników.

Fotometrować linie analityczne - wg tabl. 8 na str. 4.

b/ Metoda spektrometryczna. Odczyt zapisu według linii analitycznych tabl. 8.

10. Obliczanie wyników

a/ Metoda spektrograficzna. 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,

S_a - zaczernienie linii analitycznej oznaczanego pierwiastka,

S_w - zaczernienie linii analitycznej.

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 logarymicznych na osi centymetrowej odłożyć wartości ΔS , natomiast na osi logarymicznej 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.

b/ Metoda spektrometryczna. Odczytanie zapisu względnych energii promieniowania wybranych linii analitycznych. Określenie wartości odczytów odpowiadających zakresom zawartości procentowych pierwiastków we wzorcach oraz tłu spektralnemu. Wykreślenie krzywych analitycznych na podstawie wyników dla wzorców w układzie współrzędnych: Zawartość procentowa pierwiastka i wartości odczytu /wartość odczytana z zapisów woltomierza cyfrowego/. Odczytanie zawartości procentowej pierwiastka w badanej próbce z krzywej analitycznej i wartości odczytu dla założenia linii tego pierwiastka w próbce.

Tablica 8

Oznaczany pierwiastek	Zakres zawartości pierwiastków %	Długość linii dla metod, mm	
		spektrograficznej	spektrometrycznej ^{1/}
Krzem	0,04 ÷ 0,10	251,61	251,61 288,16
	0,11 ÷ 0,20	251,43	
	0,21 ÷ 1,0	243,52	
Żelazo	0,05 ÷ 0,30	259,94	238,20 302,06 273,95
	0,31 ÷ 0,90	259,84	
Miedź	0,004 ÷ 0,03	327,40	327,40
	0,031 ÷ 0,05	282,44	
Magnez	0,003 ÷ 0,006	285,21	279,55 285,21
	0,007 ÷ 0,02	280,27	
	0,021 ÷ 0,03	279,98	
Cynk	0,01 ÷ 0,06	334,50	334,50
Tytan	0,005 ÷ 0,02	334,90	323,45 337,28
Wanad	0,005 ÷ 0,01	318,54	437,92
		311,07	
Mangan	0,005 ÷ 0,03	280,11	294,92 259,37 293,31
Chrom	0,005 ÷ 0,015	425,43	425,43
Nikiel	0,005 ÷ 0,015	341,48	341,48
Ołów	0,005 ÷ 0,015	283,31	283,31
Cyna	0,01 ÷ 0,03	284,00	317,50
Aluminium	wzorec wewnętrzny	266,92	256,80

^{1/} Linie podane dla metody spektrometrycznej mogą być stosowane w całym zakresie oznaczeń.

11. Dopuszczalne różnice między wynikami trzech równoległych oznaczeń dla metody spektrograficznej i spektrometrycznej - wg tabl. 9.

Tablica 9

Zakres zawartości	Dopuszczalna różnica
%	
0,003 ÷ 0,007	0,0015
0,008 ÷ 0,012	0,0025
0,013 ÷ 0,018	0,003
0,019 ÷ 0,025	0,004
0,026 ÷ 0,035	0,005
0,036 ÷ 0,050	0,006
0,051 ÷ 0,070	0,007
0,071 ÷ 0,10	0,009
0,11 ÷ 0,17	0,011
0,18 ÷ 0,27	0,014
0,28 ÷ 0,40	0,02
0,41 ÷ 0,55	0,03
0,56 ÷ 0,75	0,04
0,76 ÷ 1,0	0,06

12. Błąd powtarzalności dla metody spektrograficznej i spektrometrycznej - wg tabl. 10.

Tablica 10

Zakres zawartości	Błąd powtarzalności
%	
0,003 ÷ 0,007	0,0008
0,008 ÷ 0,012	0,0010
0,013 ÷ 0,018	0,0012
0,019 ÷ 0,025	0,0015
0,026 ÷ 0,035	0,0019
0,036 ÷ 0,050	0,0024
0,051 ÷ 0,070	0,003
0,071 ÷ 0,10	0,004
0,11 ÷ 0,17	0,005
0,18 ÷ 0,27	0,007
0,28 ÷ 0,40	0,010
0,41 ÷ 0,55	0,014
0,56 ÷ 0,75	0,02
0,76 ÷ 1,0	0,03

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja oparcowująca normę - Walcownie Metali
DZIEDZICE

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-68/0838-02

a/wprowadzono metodę spektrometryczną,

b/wprowadzono dodatkowe oznaczania Pb, Mg, Ni, Sn,

c/oprócz tabel dopuszczalnych błędów wprowadzono ta-
bele błędu powtarzalności.

3. Normy związane

PN-70/H-82160 Aluminium do przeróbki plastycznej. Ga-
tunki

PN-70/H-82163 Aluminium do przetopienia. Gatunki

4. Autorzy projektu normy - doc. dr J. Studencki - In-
stytut Metali Nieżelaznych Oddz. w Skawinie, mgr B. Stu-
dencka - Huta Aluminium SKAWINA, mgr H. Szota - Insty-
tut Metali Nieżelaznych Oddz. w SKAWINIE, mgr A. Buda
- Zakłady Metali Lekkich KĘTY, inż. T. Zieleźnik - Wal-
cownie Metali DZIEDZICE.