

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-72
	Analiza spektrograficzna stopów cynku Z40, Z41, Z43 i Z61	0858-04
		Grupa katalogowa III 59

1. **Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest spektrograficzne oznaczanie zawartości składników stopowych i zanieczyszczeń w stopach cynkowych Z40, Z41, Z43 i Z61 objętych PN-63/H-87101.

2. **Zakres stosowania normy** podano w tabl. 1.

Tablica 1

Pierwiastek	Zawartość %
Al	3,0 ÷ 6,5
Cu	0,06 ÷ 4,0
Mg	0,01 ÷ 0,1
Pb	0,002 ÷ 0,010
Cd	0,001 ÷ 0,005
Sn	0,001 ÷ 0,005
Fe	0,01 ÷ 0,06

### 3. Normy związane

PN-70/H-04704 Badanie składu chemicznego cynku, kadmu i ich stopów. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej PN-63/H-87101 Stopy cynku. Gatunki

4. **Zasada oznaczania.** Wzbudzenie widm wzorców i badanych próbek w łuku prądu zmiennego oraz rejestracja na płycie fotograficznej. Wykreślenie krzywych analitycznych dla poszczególnych pierwiastków na podstawie pomiarów fotometrycznych zaczerpień linii analitycznych w próbkach wzorcowych. Odczytanie z krzywych analitycznych zawartości procentowych oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach, na podstawie pomiarów zaczerpień linii wykonanych w warunkach analogicznych dla próbek wzorcowych.

### 5. Aparatura i urządzenia

a) Urządzenie do pobierania próbek — wlewniczka do pobierania próbek z ciekłego stopu o średnicy prętów 8 mm wg PN-70/H-04704.

b) Urządzenie do przygotowania próbek i elektrod pomocniczych — tokarka; ostrzałka do elektrod węglowych.

c) Układ wzbudzenia — łuk przerywany prądu zmiennego o natężeniu 8A i liczbie 240 impulsów na 1 min, np. generator łuku ABR firmy Carl Zeiss - Jena — (NRD); wyłącznik czasowy do automatycznej regulacji czasu przepalania i naświetlania.

d) Aparatura spektralna — spektrograf średniej dyspersji, np. spektrograf kwarcowy firmy Carl Zeiss - Jena, o dyspersji 1,5 nm/mm w zakresie długości fali 300 nm.

e) Przyrząd projekcyjny — spektroprojektor dowolnego typu.

f) Przyrząd pomiarowy — mikrofotometr nie-rejestrujący, np. Schnellphotometr II firmy Carl Zeiss - Jena.

### 6. Materiały pomocnicze i odczynniki

a) Elektroda pomocnicza — pręt ze spektralnie czystego węgla o średnicy 6 mm, zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym 120°.

b) Płyty fotograficzne — ORWO Spektral-Platten WU-1.

c) Papier do wykreślenia krzywych analitycznych — papier pojedynczo-logarytmiczny lub milimetry

d) Wywoływacz — roztwór I: 40 g hydrochinonu i 40 g pirosiarczynu potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 dm<sup>3</sup>; roztwór II: 100 g wodorotlenku potasowego i 25 g pirosiarczynu potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 dm<sup>3</sup>.

e) Utrwalacz uniwersalny, kwaśny — 400 g tiosiarczynu potasowego i 25 g pirosiarczynu potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1 dm<sup>3</sup>.

7. **Wzorce metaliczne** w postaci prętów o średnicy 8 mm o najwyższym stopniu jednorodności i zróżnicowanych zawartościach oznaczanych pierwiastków, obejmujące swym zakresem stopy cynku w gatunkach Z40, Z41, Z43 i Z61, przy czym dolna i górna granica winna przekraczać dopuszczalne zawartości poszczególnych składników i zanieczyszczeń podanych w PN-63/H-87101.

Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych „Metale”

Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych „Metale” dnia 30 czerwca 1972 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 kwietnia 1973 r. (Dz. Norm. i Miar nr 21/1972 poz. 46)

**8. Pobieranie i przygotowanie próbek.** Próbkę należy pobrać wg PN-70/H-04704 p. 2.1 do wlewniczki o średnicy prętów 8 mm.

Końce wzorców i próbek przeznaczonych do analizy zatoczyć na tokarce w stożek o kącie wierzchołkowym 120°.

**9. Przygotowanie aparatury.** Aparaturę przygotować według parametrów podanych w tabl. 2.

Tablica 2

Warunki analityczne dla spektrografu Q24	
aparatura i czynności	określenie warunków
Zakres widma	220—460 nm
Oświetlenie szczeliny	trójsoczewkowe
Przysłona przed drugą soczewką	3,2
Szerokość szczeliny	0,015 mm
Wysokość szczeliny	1 mm
Przysłona obiektywu	1 : 11
Płyty fotograficzne	ORWO WU-1
Elektroda górna	pręt spektralnie czystego węgla o średnicy 6 mm zakończony stożkiem o kącie wierzchołkowym 120°
Elektroda dolna	wzorec lub próbka badana w postaci pręta o średnicy 8 mm zatoczona na stożek o kącie wierzchołkowym 120°
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	3,2 mm
Wzbudzenie widm	przerwany łuk prądu zmiennego o natężeniu 8A o liczbie impulsów 240 na minutę o czasie trwania impulsu $\frac{1,5}{10}$ s i czasie przerwy między impulsami $\frac{1}{10}$ s
Czas naświetlania	15,5 s
Proces fotograficzny	wywoływacz dwuskładnikowy przygotowany według punktu 6, rozcieńczony wodą w stosunku 1:1:4; temperatura kąpeli fotograficznej 19°C ±0,5; po przemyciu wodą płytę utrwalić przez 5 min, następnie starannie wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć
Mikrofotometr: powiększenie obrazu	20×
szerokość szczeliny mikrofotometru	0,30 mm
wysokość szczeliny mikrofotometru	15 mm
skala odczytów wychyleń galwanometru	S

**10. Wykonanie oznaczania.** Po przygotowaniu aparatury zgodnie z tabl. 2 oraz przygotowaniu próbki wg 8, założyć płytę fotograficzną do kasety spektrograficznej. Zamocować w statywie spektrografu analizowaną próbkę lub wzorec oraz węglową elektrodę pomocniczą i nastawić za pomocą szablonu lub systemu projekcyjnego międzyelektrodową przerwę analityczną 3,2 mm. Po ustawieniu układu elektrod w osi optycznej spektrografu wzbudzać próbkę do świecenia załączając poprzez wyłącznik zegarowy generator łuku na 15,5 s naświetlania bez przedpalenia.

Na płytę fotograficzną naświetlać kolejno trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki. Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej, przy czym temperatura kąpeli fotograficznej wynosząca 19°C powinna być stała w granicach ±0,5°C.

Zanurzona do wywoływacza płyta powinna być jednocześnie pokryta na całej swojej powierzchni roztworem. Dla równomiernego mieszania roztworu wywoływacza należy kuwetę jednostajnie kołysać. Czas wywoływania powinien być półtora raza dłuższy od czasu do chwili ukazania się konturów widma. Następnie proces wywoływania przerwać przez szybkie intensywne płukanie wodą. Obraz widma utrwalić przytrzymując płytę w utrwalaczu przez około 5 min, po czym płukać w strumieniu wody bieżącej i wysuszyć.

Podczas suszenia płyty należy zwracać baczność uwagę, aby powietrze w pomieszczeniu było wolne od pyłu.

Następnie fotometrować, za pomocą mikrofotometru, zacierzenia par linii spektralnych podanych w tabl. 3.

Tablica 3

Pierwiastek	Długość linii	Uwagi
	nm	
Cd	228,80	
Al	237,84	dla wszystkich gatunków
Fe	259,96	
Mg	277,98	
Cu	282,44	dla Z40, Z41, Z61
Pb	283,31	dla wszystkich gatunków
Sn	284,00	
Cu	299,74	dla Z43
Zn — wzorec wewnętrzny	254,23 + tło	—

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

**11. Obliczanie wyników.** Dla każdego zarejestrowanego widma obliczyć różnicę zaczernień linii oznaczanych pierwiastków oraz cynku jako wzorca wewnętrznego wg wzoru

$$\Delta S = S_a - S_w$$

gdzie:

$\Delta S$  — różnica zaczernień linii oznaczanego pierwiastka i linii wzorca wewnętrznego,

$S_a$  — zaczernienie linii analitycznej pierwiastka oznaczanego,

$S_w$  — zaczernienie linii analitycznej cynku.

Następnie sporządzić wykres na papierze milimetrycznym lub jednostronnie logarytmicznym w układzie współrzędnych  $\Delta S - \lg c$ , odkładając na osi odciętych logarytm procentowej zawartości każdego wzorca dla oznaczanego pierwiastka. Na osi rzędnych odłożyć obliczone trzy wartości  $\Delta S$  dla każdego wzorca. Krzywą analityczną przeprowadzić przez środkowe punkty każdego wzorca. Z krzywej analitycznej odczytać, w przypadku stosowania papieru milimetrycznego, na osi odciętych logarytm procentowej zawartości oznaczanego pierwiastka i znaleźć w tablicach logarytmicznych odpowiadające logarytmom zawartości procentowe. W przypadku stosowania siatki jednostronnie logarytmicznej odczytać wprost na osi odciętych zawartości procentowe.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników z trzech pojedynczych oznaczeń.

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

a) przy zawartości glinu

od 3,0 do 5,0‰ — 0,1‰,

powyżej 5,0 do 7,0‰ — 0,15‰,

b) przy zawartości miedzi

do 0,10‰ — 0,02‰,

od 0,5 do 1,0 — 0,04‰,

powyżej 1,0 do 4,0 — 0,08‰,

c) przy zawartości magnezu

od 0,01 do 0,1‰ — 0,005‰,

d) przy zawartości żelaza

do 0,06‰ — 0,005‰,

e) przy zawartości ołowiu

do 0,005‰ — 0,0005‰,

powyżej 0,005 do 0,010‰ — 0,001‰,

f) przy zawartości cyny i kadmu

do 0,005‰ — 0,0005‰.

### 13. Precyzja metody

Pierwiastek	Zawartość średnia $\bar{x}$ %	Odchylenie standardowe $S$	Współczynnik wariancji %	Ilość oznaczeń	Uwagi
Al	4,07	0,074	1,8	15	Z43
Cu	0,94	0,036	3,8	15	
Cu	2,71	0,079	2,9	15	
Mg	0,036	0,0050	14,0	15	
Fe	0,024	0,0043	17,9	15	
Pb	0,0032	0,00051	15,9	15	
Cd	0,0011	0,0002	18,1	15	
Sn	0,00078	0,00016	20,5	15	

gdzie:

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

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

$$\text{współczynnik wariancji } V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$$

$x_i$  — wynik potrójnego pomiaru,

$n$  — liczba potrójnych pomiarów.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE do BN-72/0858-04

Metodę oznaczania składników stopowych i zanieczyszczeń w stopach cynku Z40, Z41, Z43 i Z61 opracowano na podstawie wzorców wyprodukowanych przez Oddział Metali Lekkich Instytutu Metali Nieżelaznych w Skawinie.