

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-74
	Spektrograficzna metoda oznaczania Mn, Sn, Pb, Zn i Fe w miedzioniklu MN25	0828-06
		Grupa katalogowa III 59

1. **Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest spektrograficzna metoda oznaczania zawartości manganu, cyny, ołowiu, cynku i żelaza w miedzioniklu MN25 wg PN-69/H-87052.

2. **Zakres stosowania przedmiotu normy** — wg tabl. 1.

Tablica 1

Oznaczany pierwiastek	Zakres analityczny metody %
Mn	0,0086 ÷ 0,5
Sn	0,0009 ÷ 0,025
Pb	0,0015 ÷ 0,034
Zn	0,014 ÷ 0,48
Fe	0,019 ÷ 1,0

3. **Zasada oznaczania** polega na wzbudzeniu i rejestracji widm wzorców i próbek na wspólnej płycie fotograficznej, wykreślaniu krzywych analitycznych w oparciu o pomiary fotometryczne zaczernień par linii analitycznych próbek wzorcowych, odczytaniu z krzywych analitycznych zawartości procentowych oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach na podstawie pomiarów zaczernień 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 umożliwiająca uzyskanie próbki w postaci pręta o średnicy 8 mm i długości około 100 mm
Urządzenie do przygotowania próbek	— tokarka
Źródło wzbudzania	— generator łuku prądu zmiennego

cd. tabl. 2

Nazwa	Opis
Aparatura spektralna	— spektrograf dużej dyspersji, np. PGS-2 firmy Zeiss — analityczny zakres widma 250 ÷ 350 nm
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	— bardzo twarde, np. Spektralplatten WU-3 firmy ORWO
Wywoływacz	— roztwór I: 40 g hydrochinonu i 40 g pirosiarczynu 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	— wykonanie z węgla spektralnie czystego o średnicy 5 mm, zaostrome na stożek o kącie wierzchołkowym 120°

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych

Ustanowiona przez Dyrektora Generalnego Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE dnia 11 lipca 1974 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 lipca 1975 r. (Dz. Norm. i Miar nr 4/1975 poz. 9)

6. Wzorce metaliczne powinny być wykonane w postaci prętów o średnicy 8 mm i długości 100 mm. Należy dysponować wzorcami o zróżnicowanych zawartościach oznaczanych pierwiastków w zakresach przedstawionych w tabl. 1.

7. Przygotowywanie próbek. Próbkę metaliczną w postaci pręta o średnicy 8 mm i długości około 100 mm należy obtoczyć z jednej strony na stożek o kącie wierzchołkowym 120°. W taki sam sposób przygotować wzorce. Jako elektrody pomocnicze należy stosować elektrody z węgla spektralnie czystego przygotowane wg tabl. 3.

8. Przygotowanie aparatury. Aparaturę do oznaczania Mn, Sn, Pb, Zn i Fe należy przygotować wg danych przedstawionych w tabl. 4.

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	dolna — próbka w postaci pręta o średnicy 8 mm, zatoczona na stożek o kącie wierzchołkowym 120°, górna — pręt o średnicy 5 mm z węgla spektralnie czystego, zatoczony na stożek o kącie wierzchołkowym 120°
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	2,0 mm
Generator łuku prądu zmiennego	natężenie — 7 A, napięcie — 210 V
Okres przedpalania	10 s
Okres naświetlania	30 s
Mikrofotometr nierejestrujący	
— powiększenie obrazu	20×
— szerokość szczeliny	0,30 mm
— wysokość szczeliny	15,0 mm
— skala pomiaru wychyleń galwanometru	logarytmiczna „W” z uwzględnieniem funkcji Seidla

9. Wykonanie spektrogramów. Po przygotowaniu aparatury wg 8 umieścić w statywie spektrografu próbkę lub wzorec i elektrodę pomocniczą, a w kasecie spektrografu płytę fotograficzną. Włączyć w obwód spektrografu generator łuku prądu zmiennego. Na płycie należy rejestrować po dwa widma każdego wzorca i po trzy widma każdej próbki. Przed każdorazowym wzbudzeniem powierzchni czynne elektrod oczyścić przez stoczenie cienkiej warstwy za pomocą tokarki. Do każdego wzbudzenia próbek i wzorców należy stosować oddzielnie nowe elektrody węglowe. Wskazane jest rejestrowanie widm wzorców i próbek na przemian, w celu uniknięcia wpływu 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 należy utrwalić, następnie płukać wodą bieżącą w ciągu 30 min i wysuszyć.

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

Pary linii analitycznych należy fotometrować wg tabl. 5.

Tablica 5

Pierwiastek oznaczany	Długość linii pierwiastka oznaczanego nm	Długość linii wzorca wewnętrznego nm
Mn	259,37	249,21
Mn	260,56	249,21
Sn	283,99	285,87
Pb	283,30	285,87
Zn	334,50	331,72
Fe	295,46	285,87

10. Obliczanie wyników. Dla każdego oznaczanego pierwiastka należy 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 oznaczanego pierwiastka,
- S_w — zaczernienie linii analitycznej miedzi.

Na podstawie znanego składu chemicznego wzorców należy 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 logarytmicznej — zawartości procentowe pierwiastków we wzorcach. Odczytana wartość z wykresu jest wynikiem analizy, wyrażonym w procentach. Za wynik analizy należy przyjąć średnią arytmetyczną z trzech pojedynczych oznaczeń.

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

- przy zawartości Mn
od 0,01% do 0,1% — 0,002%,
od 0,1% do 0,3% — 0,02%,
od 0,3% do 0,6% — 0,05%;
- przy zawartości Sn
od 0,001% do 0,01% — 0,0002%,
od 0,01% do 0,03% — 0,002%;
- przy zawartości Pb
od 0,001% do 0,01% — 0,0002%,
od 0,01% do 0,03% — 0,002%;
- przy zawartości Zn
od 0,01% do 0,1% — 0,002%,
od 0,1% do 0,5% — 0,03%;

- przy zawartości Fe
od 0,02% do 0,1% — 0,003%;
od 0,1% do 1,0% — 0,03%.

12. Precyzja metody — wg tabl. 6.

Tablica 6

Pierwiastek	Zawartość średnia, $\bar{X}$ %	Odchylenie standardowe $\pm S$	Współczynnik zmienności, $\pm V$ %	Liczba oznaczeń
Mn	0,0088 0,20	0,0018 0,013	13,55 4,85	30
Sn	0,00087 0,027	0,00012 0,00091	3,31 1,67	30
Pb	0,0013 0,024	0,000065 0,002	1,48 3,28	30
Zn	0,015 0,44	0,002 0,024	3,98 4,14	30
Fe	0,020 0,59	0,0028 0,012	14,14 0,74	30

Zawartość średnia $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$

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

Współczynnik zmienności $V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$

X_i — wynik potrójnego pomiaru,
 n — liczba potrójnych pomiarów.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Metali Nieżelaznych — Gliwice.
2. Normy i dokumenty związane
PN-69/H-87052 Miedzionikle. Gatunki
3. Normy zagraniczne i zalecenia międzynarodowe — brak.
4. Autorzy projektu normy — doc. dr Stanisława Witkowska, inż. Andrzej Fudal — Instytut Metali Nieżelaznych — Gliwice.