

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-72
	Analiza spektrograficzna mosiądzów odlewniczych MO59, MO60 i mosiądzów do przeróbki plastycznej MO58, MO59 i MO60	0828-02
		Grupa katalogowa III 59

1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest spektrograficzna metoda oznaczania ołowiu, cyny, manganu, aluminium, żelaza, krzemu, antymonu, bizmutu, arsenu i niklu w mosiądzach odlewniczych gatunku MO59 i MO60 wg PN-70/H-87026 oraz ołowiu, żelaza, cyny, arsenu, antymonu i bizmutu w mosiądzach do przeróbki plastycznej gatunku MO58, MO59 i MO60 wg PN-67/H-87025.

2. Zakres stosowania normy — wg tabl. 1.

Tablica 1

Oznaczany pierwiastek	Zakres analityczny %
Ołów	0,70 ÷ 3,80
Cyna	0,040 ÷ 1,40
Mangan	0,080 ÷ 1,40
Żelazo	0,10 ÷ 1,10
Aluminium	0,050 ÷ 0,70
Krzem	0,020 ÷ 0,30
Antymon	0,003 ÷ 0,14
Bizmut	0,001 ÷ 0,050
Arsen	0,0050 ÷ 0,070
Nikiel	0,040 ÷ 1,50

3. Normy związane

PN-67/H-87025 Mosiądz do przeróbki plastycznej. Gatunki

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

4. Zasada oznaczania. Wzbudzanie widm wzorców i próbek w wysekonapięciowej iskrze lub w łuku elektrycznym (dla As i Sb w pełnym zakresie analitycznym) oraz rejestracja na płycie fotograficznej. Wykreślenie krzywych analitycznych w oparciu o pomiary fotometryczne zaciernień par linii analitycznych próbek wzorcowych. Odczytanie z krzywych analitycznych zawartości procentowych oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach na podstawie pomiarów zaciernień linii uzyskanych w warunkach analogicznych do próbek wzorcowych.

5. Aparatura i urządzenia — wg tabl. 2.

Tablica 2

Lp.	Nazwa	Określenia
1	Urządzenie do pobierania próbek	— cienkościenna wlewnica żeliwna umożliwiająca uzyskanie próbki w postaci pręta o średnicy 10 mm i długości około 160 mm; temperatura wlewnicy podczas odlewania próbki powinna wynosić 40 ÷ 420 K
2	Urządzenie do przygotowania próbek i elektrod pomocniczych	— tokarka — pilnik 1×100
3	Zródło wzbudzenia	— generator iskry np. HF01 lub HF02 firmy Zeissa — generator łuku prądu zmiennego
4	Aparatura spektralna	— spektrograf kwarcowy średniej dyspersji np. Q-24 firmy Zeissa; analityczny zakres widma 200 ÷ 300 nm — wyłącznik czasowy do automatycznej regulacji czasu przedpalania i ekspozycji
5	Przyrząd projekcyjny	— spektroprojektor dowolnego typu
6	Przyrząd pomiarowy	— mikrofotometr nierejestrujący np. firmy Zeissa

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

Tablica 3

Lp.	Nazwa	Określenia
1	Elektroda pomocnicza	— pręt z węgla spektralnie czystego o średnicy 5 ÷ 6 mm i długości około 30 mm zatoczony jednostronnie na stożek o kącie wierzchołkowym 60°
2	Płyty fotograficzne	— twarde i bardzo twarde np. Spektral-Platten WU-2 Blau Hart, Spektral-Platten WU-3 Blau Extra-Hart firmy ORWO o wymiarach 6×24 mm lub 9×24 mm

Instytut Metali Nieżelaznych

Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych „Metale” dnia 21 grudnia 1972 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 lipca 1973 r. (Dz. Norm i Miar nr 12/1973, poz. 36)

cd. tabl. 3

Lp.	Nazwa	Określenia
3	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 do objętości 1 dm ³
4	Utrwalacz	— uniwersalny, kwaśny

7. **Wzorce metaliczne** w postaci prętów o średnicy 10 mm, długości około 100 mm i płaskich powierzchniach czynnych. Seria powinna zawierać wzorce o zróżnicowanych zawartościach oznaczanych pierwiastków w zakresach podanych w tabl. 1.

8. **Przygotowanie próbek.** Płaskie powierzchnie wzorców i próbek przeznaczone do analizy i zatoczone wstępnie na tokarce obrobić pilnikiem 1×100 w ten sposób, aby na powierzchni były widoczne rysy krzyżujące się pod kątem 90°. W przypadku wzbudzenia w łuku wystarczająca jest obróbka na tokarce. Górną elektrodę stanowi pręt z węgla spektralnie czystego o wymiarach i kształcie podanych w tabl. 3.

9. **Przygotowanie aparatury do oznaczania Pb, Sn, Mn, Fe, Al, Si, Bi, Ni w pełnym zakresie analitycznym oraz As, Sb, do 0,02% — wg tabl. 4.**

Tablica 4

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24		
Lp.	Aparatura i czynności	Określenie warunków
1	Zakres widm	— jak w tabl. 2
2	Oświetlenie szczeliny	— trójsoczewkowe
3	Szerokość szczeliny	— 0,015 mm
4	Wysokość szczeliny	— 1,0 mm
5	Płyta fotograficzna	— WU-2 firmy ORWO
6	Elektroda górna	— jak w tabl. 3
7	Elektroda dolna	— wzorzec lub próbka w postaci pręta o średnicy 10 mm o powierzchniach czynnych przygotowanych wg p. 8
8	Międzyelektrodowa przerwa analityczna	— 4,0 mm
9	Wzbudzenie widm	— iskra wysokonapięciowa o parametrach: napięcie pierwotne 220 V, napięcie wtórne 12000 V, samoindukcja 1,5 mH, pojemność 24000 pF
10	Czas ekspozycji	— 60 s

cd. tabl. 4

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24		
Lp.	Aparatura i czynności	Określenie warunków
11	Proces fotograficzny	— roztwory I i II wywoływacza przygotowane wg tabl. 3 zmieszać z wodą destylowaną w stosunku 1:1:4; czas wywoływania powinien wynosić 75 s, a temperatura wywoływacza 19 ±0,5°C; po przemyciu wodą destylowaną płytę utrwalic, następnie płukać w bieżącej wodzie w ciągu 30 min i wysuszyć
12	Mikrofotometr: — powiększenie obrazu — szerokość szczeliny — wysokość szczeliny — skala odczytów wchylen galwanometru	— 20× — 0,30 mm — 0,15 mm — logarytmiczna z uwzględnieniem funkcji Seidla

10. **Przygotowanie aparatury do oznaczania As i Sb w pełnym zakresie analitycznym (patrz tabl. 1) — wg tabl. 5.**

Tablica 5

Warunki analityczne dla spektrografu Q-24		
Lp.	Aparatura i czynności	Określenie warunków
1	Szerokość szczeliny	— 0,01 mm
2	Płyta fotograficzna	— WU-3 firmy ORWO
3	Międzyelektrodowa przerwa analityczna	— 3 mm
4	Wzbudzenie widm	— łuk prądu zmiennego o natężeniu 7 A
5	Czas przedpalenia	— 15 s
6	Czas ekspozycji	— 60 s
Pozostałe dane jak w tabl. 4.		

11. **Wykonanie oznaczania.** Po przygotowaniu aparatury wg danych przedstawionych w tabl. 4 ewentualnie w tabl. 5 oraz przygotowaniu próbki wg p. 8, umieścić w kasie odpowiednią płytę fotograficzną. Włączyć w obwód spektrografu generator iskry wysokonapięciowej lub generator łuku prądu zmiennego. Na płycie rejestrować w identycznych warunkach po dwa widma wzorców i trzy widma próbek. Wskazane jest wzbudzenie wzorców i próbek na przemian w celu uniknięcia wpływu ewentualnej niejednorodności emulsji fotograficznej w obrębie kliszy. Przed każdorazowym wzbudzeniem powierzchnie czynne próbek i wzorców przygotować w sposób podany w p. 8. Po wykonaniu spektrogramów płytę należy poddać procesowi obróbki fotograficznej.

Roztwory I i II wywoływacza zmieszać z wodą destylowaną w stosunku 1:1:4. Czas wywoływania powinien wynosić 75 s, a temperatura wywoływacza $19 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Po przemyciu wodą destylowaną płytę utrwalić, a następnie płukać w bieżącej wodzie w ciągu 30 min i wysuszyć. Przed przystąpieniem do fotometrowania ustawić szerokość i wysokość szczeliny mikrofotometru zgodnie z danymi wg tabl. 4. Fotometrować następujące pary linii analitycznych wg tabl. 6.

Tablica 6

Pierwiastek oznaczany	Długość linii pierwiastka oznaczanego nm	Długość linii wzorca wewnętrznego, nm
Pb	247,64	Cu 240,01
	266,32	Cu 271,35
Sn	286,33	Cu 288,29
Mn	267,26	Cu 271,35
Fe	297,31	Cu 288,29
Si	288,17	Cu 288,29
Al	308,22	Cu 299,74
Ni	305,08	Cu 299,74
Bi	306,77	Cu 299,74
As	234,98	Cu 235,67
Sb	231,15	Cu 235,67

12. Obliczanie wyników. Dla każdego widma obliczyć różnicę zaczernień pary linii analitycznych 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 oraz obliczonych dla nich różnic zaczernień linii ΔS dla każdego pierwiastka sporządzić wykres analityczny, odkładając na osi rzędnych logarytmy zawartości procentowych danego składnika wzorcowego, a na osi odciętych odpowiadające im ΔS . Z otrzymanych wykresów odczytać logarytmy procentowych zawartości oznaczanych pierwiastków, a następnie obliczyć zawartości procentowe. W przypadku stosowania siatek jednostronnie logarytmicznych, na osi centymetrowej odłożyć wartości ΔS , a na osi logarytmicznej zawartości procentowe pierwiastków we wzorcach. Odczytana z wykresu wartość jest wynikiem analizy wyrażonym w procentach.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną z trzech pojedynczych wyników.

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

- a) przy zawartości Pb

poniżej 1,0% — 0,03%,
od 1,0% — 0,075%,
- b) przy zawartości Sn

od 0,01 do 0,1% — 0,003%,
powyżej 0,1 do 1,0% — 0,02%,
powyżej 1,0% — 0,10%,
- c) przy zawartości Mn

od 0,01 do 0,1% — 0,004%,
powyżej 0,1 do 1,0% — 0,03%,
powyżej 1,0% — 0,06%,
- d) przy zawartości Fe

od 0,1 do 1,0% — 0,009%,
powyżej 1,0% — 0,04%,
- e) przy zawartości Al

od 0,01 do 0,1% — 0,003%,
powyżej 0,1 do 1,0% — 0,04%,
- f) przy zawartości Si

od 0,01 do 0,1% — 0,002%,
powyżej 0,1 do 1,0% — 0,02%,
- g) przy zawartości Sb

od 0,001 do 0,01% — 0,0002%,
powyżej 0,1 do 0,1% — 0,002%,
- h) przy zawartości Bi

od 0,001 do 0,01% — 0,0003%,
powyżej 0,1 do 0,1% — 0,005%,
- i) przy zawartości As

od 0,0001 do 0,01% — 0,00015%,
powyżej 0,01 do 0,1% — 0,003%,
- j) przy zawartości Ni

od 0,01 do 0,1% — 0,0045%,
powyżej 0,1 do 1,0% — 0,03%,
powyżej 1,0% — 0,07%.

14. Precyzja metody — wg tabl. 7.

Tablica 7

Pierwiastek	Zawartość średnia $\bar{X}$ %	Odchylenie standardowe $\pm S$	Współczynnik wariacji $\pm V$, %	Liczba oznaczeń
Pb	0,70	0,022	3,14	20
	3,86	0,095	2,47	
Sn	0,041	0,0023	5,61	20
	0,21	0,013	6,18	
	1,32	0,070	5,30	
Mn	0,077	0,0030	3,89	30
	0,39	0,018	4,51	
	1,40	0,038	2,82	
Fe	0,11	0,0066	6,00	20
	1,09	0,028	2,61	
Al	0,046	0,0023	5,00	20
	0,64	0,026	4,13	
Si	0,037	0,0013	3,60	20
	0,30	0,0125	4,16	
Sb	0,003	0,00016	5,26	20
	0,16	0,0016	1,00	
Bi	0,0053	0,00024	4,52	20
	0,052	0,0034	6,51	
As	0,0048	0,0001	2,08	20
	0,070	0,0021	2,97	

cd. tabl. 7

Pierwiastek	Zawartość średnia $\bar{X}$, %	Odchylenie standardo- we $\pm S$	Współczyn- nik warian- cji $\pm V$, %	Licz- ba ozna- czeń
Ni	0,012	0,0029	6,81	20
	0,44	0,021	4,68	
	1,43	0,045	3,04	

odchylenie standardowe

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - X_1)^2}{n - 1}}$$

współczynnik wariancji

$$V = \frac{S}{X_1} \cdot 100$$

gdzie:

zawartość średnia

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

w których:

X_1 — wynik potrójnego pomiaru,
 n — liczba potrójnych pomiarów.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-72/0828-02

Skład chemiczny wzorców spektrograficznych produkcji IMN dla mosiądzów odlewniczych MO59 i MO60 oraz mosiądzów do przeróbki plastycznej MO58, MO59 i MO60 — wg tablicy.

Nr wzorca		I	II	III	IV	V	VI
Pierwiastek							
Pb, %		3,78	2,48	1,73	1,09	0,69	2,02
Sn, %		0,040	0,093	0,23	0,67	1,37	0,070
Mn, %		0,078	0,20	0,38	0,77	1,40	0,13
Fe, %		0,10	0,27	0,42	1,13	0,71	0,13
Al, %		0,37	0,66	0,081	0,047	0,19	0,62
Si, %		0,11	0,31	0,064	0,023	0,037	0,29
P, %		0,072	0,050	0,022	0,018	0,018	0,012
Sb, %		0,14	0,043	0,019	0,0058	0,0032	0,039
Bi, %		0,029	0,031	0,014	0,0051	0,0010	0,051
As, %		0,065	0,014	0,15	0,0068	0,0045	0,022
Ni, %		0,14	0,20	1,54	0,81	0,43	0,039