

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-73 0899-02
	Metale wysokiej czystości Selen	
	Grupa katalogowa III 58 ¹⁾	

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest selen wysokiej czystości w postaci granulek, stosowany do produkcji prostowników, płyt kserograficznych, związków międzymetalicznych typu A^{II} B^{VI} i innych celów.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Postać. Selen wysokiej czystości produkuje się w postaci granulek.

2.2. Gatunki. W zależności od składu chemicznego rozróżnia się trzy gatunki selenu:

- Se 6N o zawartości Se minimum 99,9999%,
- Se 5N5 o zawartości Se minimum 99,9995%,
- Se 5N o zawartości Se minimum 99,999%.

2.3. Przykład oznaczania granulek z selenu wysokiej czystości o zawartości Se minimum 99,999%:

GRANULKI Se 5N BN-73/0899-02

3. WYMAGANIA

3.1. Powierzchnia granulek powinna być gładka, błyszcząca, bez plam oraz obcych wtrąceń.

3.2. Wymiary granulek powinny wynosić od 0,5 mm do 6 mm. Dopuszcza się produkcję granulek o innych wymiarach po uprzednim uzgodnieniu pomiędzy zamawiającym i wytwórcą.

3.3. Skład chemiczny granulek z selenu wysokiej czystości podano w tabl. 1.

3.4. Cechowanie. Do każdego jednostkowego opakowania granulek należy przymocować przywieszkę zawierającą co najmniej:

- a) znak wytwórcy,
- b) cechę materiału,
- c) numer partii,
- d) masę netto,
- e) datę produkcji.

Tablica 1

Gatunek		Skład chemiczny																
		Składnik podstawowy % min	Dopuszczalne zanieczyszczenia, ppm ¹⁾ max															
Znak	Cecha	Se	Cu	Ag	Pb	Cd	Fe	Mn	Te	Ni	Sn	Sb	Au	Bi	Si	As	Hg	Ogółem
Se 99,9999	Se 6N	99,9999	0,2	—	—	—	0,2	—	0,5	0,5	0,5	—	—	—	0,2	—	—	1
Se 99,9995	Se 5N5	99,9995	0,5	0,5	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	5
Se 99,999	Se 5N	99,999	0,5	0,5	0,5	1	1	0,5	1	1	1	1	2	1	2	0,5	0,5	10

Dopuszcza się produkcję selenu wysokiej czystości o innej zawartości zanieczyszczeń, przy zachowaniu warunku, że suma ich nie przekroczy dopuszczalnej maksymalnej zawartości.

¹⁾ Inne zanieczyszczenia — niewykrywalne w warunkach analizy wg 5.4.3.

¹⁾ Symbol wg SWW: 0532-97.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
 Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE
 dnia 9 maja 1973 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 stycznia 1974 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 31/1973 poz. 98)

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Granulki należy pakować do worków lub słoików polietylenowych. Masa jednostkowego opakowania granulek powinna wynosić minimum 100 g.

Opakowane granulki należy umieścić w beczkach blaszanych, uszczelnić watą celulozową dla zabezpieczenia ich przed mechanicznym uszkodzeniem.

Na każdej beczce należy umieścić przywieszkę zawierającą dane od a) do e) wg 3.4.

4.2. Przechowywanie i transport. Granulki należy przechowywać w suchych i czystych pomieszczeniach wolnych od szkodliwych par i gazów oraz przewozić w czystych i krytych środkach transportowych. Granulki należy zabezpieczyć przed bezpośrednim działaniem światła.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- sprawdzenie powierzchni,
- sprawdzenie wymiarów,
- sprawdzenie składu chemicznego.

5.2. Partia. Partię stanowią granulki z selenu wysokiej czystości jednego gatunku pochodzącego z jednego wytopu.

5.3. Pobieranie próbek

5.3.1. Próbkę do sprawdzenia składu chemicznego. Średnią próbkę z partii granulek należy pobrać odważając po 15 g selenu z trzech losowo wybranych jednostkowych opakowań i uśrednić.

Na torebce z próbką należy umieścić:

- znak wytwórcy,
- nazwę wyrobu,
- numer partii,
- datę pobrania próbki.

5.3.2. Próbkę do sprawdzenia powierzchni. Sprawdzeniu powierzchni podlega próbka granulek pobrana wg 5.3.1.

5.3.3. Próbkę do sprawdzenia wymiarów. Sprawdzeniu wymiarów podlega próbka granulek pobrana wg 5.3.1.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzenie powierzchni przeprowadza się niezbrojonym okiem.

5.4.2. Sprawdzenie wymiarów należy przeprowadzać metodami uzgodnionymi między wytwórcą a zamawiającym.

5.4.3. Sprawdzenie zawartości kadmu, arsenu, żelaza, krzemu, rtęci, antymonu, telluru, złota, manganu, niklu, bizmutu, cyny, miedzi, srebra i ołowiu

5.4.3.1. Zasada oznaczania. Napelnienie kraterków elektrod uprzednio stopionym selenem. Wzbudzenie widma wzorców i badanych próbek w łuku prądu zmiennego oraz rejestracja na płycie fotograficznej. Wykreślenie stałych krzywych analitycznych dla poszczególnych

pierwiastków w oparciu o pomiary fotometryczne zaczernień linii analitycznych w próbkach wzorcowych. Odczytanie z krzywych analitycznych zawartości oznaczanych pierwiastków w badanych próbkach na podstawie zaczernień linii wykonanych w warunkach analogicznych jak dla próbek wzorcowych.

5.4.3.2. Aparatura i urządzenia — wg tabl. 2.

Tablica 2

Nazwa	Opis
Generator łuku prądu zmiennego	— np. DG-2
Aparatura spektralna	— spektrograf kwarcowy średniej dyspersji np. ISP-28
Naczynie do odciągania par selenowych i tlenków	— kwarcowe
Piecyk — statyw do natapiania prób	—
Moździerz	— agatowy
Zlewki	— kwarcowe, pojemności 100 cm ³
Pręciki	— kwarcowe
Słoiki	— polietylenowe
Pudełko na elektrody	— ze szkła organicznego
Spektroprojektor	— np. SP-2
Mikrofotometr	— np. MF-2
Destylarka	— kwarcowa, dwustopniowa
Sita	— jedwabne

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

Tablica 3

Nazwa	Opis
Kadm	— sp.cz.
Tellur	— sp.cz.
Krzem	— sp.cz.
Antymon	— sp.cz.
Złoto	— sp.cz.
Mangan	— sp.cz.
Ołów	— sp.cz.
Nikiel	— sp.cz.
Bizmut	— sp.cz.
Rtęć	— sp.cz.
Cyna	— sp.cz.
Miedź	— sp.cz.
Arsen	— sp.cz.
Selen	— sp.cz. sproszkowany
Wywoływacz:	
roztwór A	— 40 g hydrochinonu, 8 g pirosiarczynu potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić w kolbie do 1 dm ³
roztwór B	— 100 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić w kolbie do 1 dm ³
Utrwalacz	— 400 g tiosiarczynu sodowego, 25 g pirosiarczynu potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić w kolbie do 1 dm ³
Elektrody	— grafitowe np. SU-305 z pogłębionym kraterkiem do 10 mm np. SU-202
Płyty fotograficzne	— Blau Ekstra Hart firmy ORWO

5.4.3.4. Przygotowanie wzorców spektrograficznych.

Wzorce przygotować na podstawie sproszkowanego selenu wprowadzając zanieczyszczenia w postaci czystych metali, oprócz rtęci, którą wprowadza się w postaci selenku. W przypadku trudności w uzyskaniu selenku rtęci użyć rtęci metalicznej spektralnie czystej. Wyjściowe wzorce zawierają 2% zanieczyszczeń. Stopy przygotować przez stopienie w próżni czystego selenu z mieszaniną odpowiednich metali. Przygotować stopy w ampułkach o składzie wg tabl. 4.

warunki wg 5.4.3.7. Po sfotometrowaniu klisz zgodnie z tabl. 7 należy sporządzić krzywe pracy w układzie $\Delta W/\lg c$ na papierze półlogarytmicznym. Zaleca się sporządzić wykresy dla każdego pierwiastka na oddzielnym arkuszu papieru. Tym sposobem na jednym arkuszu papieru otrzymuje się trzy wykresy dotyczące tego samego pierwiastka. Z tych trzech krzywych należy narysować krzywą pracy przeprowadzoną przez średnie punkty z trzech, co daje stałe krzywe wzorcowe dla poszczególnych pierwiastków.

Tablica 4

Nr stopu	Ilość Se g	Zanieczyszczenia	Ilość każdego zanieczyszczenia g	Zawartość zanieczyszczeń %	Ilość wzorca g	Temperatura topienia °C
1	8,6	Cu, Fe, Ni, Mn, Au, Ag, Hg	0,2	po 2	10	900
2	9,8	Si	0,2	2	10	900
3	9,0	Bi, Pb, Sn, Cd, As	0,2	po 2	10	500
4	9,6	Sb, Te	0,2	po 2	10	900

Wyjściowe stopy zmieszane razem rozdrobnić w agatowym moździerzu, przesiać kilka razy dla uśrednienia przez jedwabne sito. Do otrzymanego materiału dodać selenu sp.cz., obniżając zawartość zanieczyszczeń 10 razy (1 gram mieszaniny + 9 g selenu) i ponownie topić w próżni w ampułce w temperaturze 500°C w ciągu 4 godzin. Otrzymany wtórny stop rozdrobnić w moździerzu agatowym i przesiać kilka razy przez jedwabne sito. Tak otrzymuje się stop o zawartości 0,05% poszczególnych zanieczyszczeń. Wzorce przygotować przez kolejne rozcieńczenie wtórnego stopu selenem spektralnie czystym. Rozcieńczenie przeprowadzić w fazie ciekłej mieszając w tyglu kwarcowym kolejny wzorec z odpowiednią ilością osnowy tabl. 5.

Otrzymane wzorce poddać granulacji przez wlewanie ciekłego wzorca przez kapilarę do wody zdemineralizowanej. Tak przygotowane wzorce w postaci granulek przechowywać w słoikach polietylenowych.

W celu sprawdzenia poprawności stałych wykresów obliczyć współczynnik K_n dla każdej kliszy wg wzoru

$$K_n = \frac{\Delta W^{o}_{1,2}}{\Delta W^{n}_{1,2}} \quad n = 1,2,3$$

w którym: $\Delta W^{o}_{1,2} = W^{o}_1 - W^{o}_2$,
gdzie:

$\Delta W^{o}_{1,2}$ — jest wartością średnią wszystkich widm z trzech klisz; jeżeli $\Delta W^{o}_{1,2}$ dotyczy tylko jednej kliszy z wzorcami to oznacza się ją $\Delta W^{n}_{1,2}$ dla tejże kliszy,

W^{o}_1 — zaczernienie linii Se — 254,8 nm minus zaczernienie tła,

W^{o}_2 — zaczernienie linii Se — 241,35 nm minus zaczernienie tła.

Oblicza się K_1, K_2, K_3 . Wartości te charakteryzują stopień jednorodności klisz oraz warunków analizy spektralnej i powinny być zawarte między 0,9 i 1,1.

Tablica 5

Ilość stopu wyjściowego g	Ilość osnowy g	Ilość otrzymanego wzorca g	Rozcieńczenia (krotność)	Ilość pozostała g	Stężenia %
3 (0,05%)	57	60	20	45	$2,5 \cdot 10^{-3}$
15 (wzorec 1)	135	150	10	95	$2,5 \cdot 10^{-4}$
55 (wzorec 2)	55	110	2	85	$1,25 \cdot 10^{-4}$
25 (wzorec 3)	100	125	5	85	$2,5 \cdot 10^{-5}$
40 (wzorec 4)	40	80	2	80	$1,25 \cdot 10^{-5}$

5.4.3.5. Przygotowanie krzywych wzorcowych. Przed przystąpieniem do analizy sporządzić stały wykres krzywych analitycznych, spalając wzorce na trzech kliszach minimum po trzy razy na każdej kliszy, zachowując

$\Delta W^{o}_{1,2}$ należy zachować do kolejnych analiz.

5.4.3.6. Przygotowanie aparatury spektralnej. Aparaturę przygotować według parametrów podanych w tabl. 6 na str. 4.

Tablica 6

Warunki analityczne dla spektrografu ISP-28	
Aparatura i czynności	Określenie warunków
Zakres widma	— 220 ÷ 460 nm
Oświetlenie szczeliny	— trój soczewkowe
Pośrednia diafragma	— 5
Szerokość szczeliny	— 0,02 mm
Wysokość szczeliny	— 1 mm
Płyty fotograficzne	— Blau Ekstra Hart
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	— 3 mm
Wzbudzenie widma	— łuk prądu zmiennego 10A
Czas naświetlania	— 60 s
Proces fotograficzny	— roztwory A i B wywoływacza przygotowane wg 5.4.3.3 zmieszać z wodą w stosunku 1:1:2; temperatura kąpeli fotograficznej 19 ± 0,5°C, czas wywoływania 20 s, płytę utrwalić w ciągu 10 min, wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć
Mikrofotometr	— MF-2
Szerokość szczeliny	— 0,040 mm
Wysokość szczeliny	— 10 mm
Skala odczytów wychyleń galwanometru	— W

5.4.3.7. Wykonanie oznaczania. Próbkę selenu roztopić w zlewkach kwarcowych i dokładnie wymieszać przeciekem kwarcowym. Następnie wypełnić kraterki elektrod uprzednio rozgrzanych w piecyku do natapiania prób. Jedną próbką napełnić sześć elektrod. Po przygotowaniu aparatury zgodnie z tabl. 6 założyć płytę fotograficzną do kasety spektrograficznej. Zamocować w statywie spektrografu elektrody i ustawić międzyelektrodową przerwę analityczną na 3 mm. Po ustawieniu układu elektrod w osi optycznej spektrografu wzbudzić próbkę do świecenia załączając poprzez wyłącznik zegarowy generator łuku na 60 s naświetlania. Na każdej płycie rejestrować trzykrotnie widma próbki wzbudzając po dwie elektrody na każde widmo bez przesuwania kasety. Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej, przy czym temperatura kąpeli fotograficznej powinna wynosić 19 ± 0,5°C.

Zanurzona do wywoływacza płyta powinna być jednocześnie pokryta roztworem na całej swojej powierzchni. Dla równomiernego mieszania roztworu wywoływacza należy kuwetę jednostajnie kołysać.

Czas wywoływania powinien wynosić 20 s. Następnie proces wywoływania przerwać przez intensywne płukanie wodą. Obraz widma utrwalić, przetrzymując płytę w utrwalaczu przez około 10 min, a następnie płukać przez 30 min w strumieniu wody bieżącej i wysuszyć. Podczas suszenia płyty zwracać baczność uwagę na to, aby powietrze w pomieszczeniu było wolne od pyłu. Następnie fotometrować za pomocą mikrofotometru zacierzenia linii spektralnych podanych w tabl. 7.

Tablica 7

Pierwiastek	Długość linii nm	Potencjał wzbudzenia eV
Cd	288,802	5,4
As	234,984	5,6
Te	238,576	5,8
Si	251,612	4,9
Hg	253,652	4,9
Sb	259,806	6,0
Fe	259,940	4,77
Au	267,595	12,6
Ti	276,790	4,44
Mn	279,827	4,4
Pb	283,307	4,4
Ni	305,082	4,1
Bi	306,772	4,04
Sn	317,505	4,3
Cu	324,754	3,8
Ag	328,068	3,8
Se	241,350	—
Se	254,800	—

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

5.4.3.8. Obliczanie wyników. Dla każdego zarejestrowanego widma obliczyć różnicę zacierzeń linii (ΔW^X) oznaczonych pierwiastków tła wg wzoru

$$\Delta W^X = W_a - W_t$$

w którym:

W_a — zacierzenie linii oznaczanego pierwiastka

W_t — zacierzenie tła,

oraz wzoru

$$\Delta W_{1,2}^a = (W_{Se\ 254,8} - W_t) - (W_{Se\ 241,35} - W_t)$$

Mając wartość $\Delta W_{1,2}^a$ z 5.4.3.5 oraz wyniki fotometrowania zgodnie z 5.4.3.7 obliczyć współczynnik K_a dla kliszy, na której są widma analizowanych próbek

$$K_a = \frac{\Delta W_{1,2}^a}{\Delta W_{1,2}^o}$$

W celu otrzymania rzeczywistej wartości ΔW oznaczanego pierwiastka należy pomnożyć ΔW^X przez współczynnik K_a

$$\Delta W = K_a \cdot \Delta W^X$$

Dla otrzymanej wartości ΔW odczytać bezpośrednio z wykresu zawartość oznaczanego pierwiastka w ppm.

5.4.3.9. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać ±15%.

5.4.3.10. Precyzja metody — wg tabl. 8.

5.5. Ocena wyników badań

5.5.1. Ocena sprawdzenia powierzchni. Granulki nie odpowiadające wymaganiom 3.1 należy uznać za niezgodne z wymaganiami normy.

Tablica 8

Pier-wiastek	Zawartość średnia \bar{x} % $\times 10^{-4}$	Odchylenie standardowe S	Współ- czynnik wariancji V %	Liczba oznaczeń
Cd	5,1	0,9	18	9
Si	4,7	0,8	17	9
Cu	4,4	1,2	27	9
Ni	4,8	1,2	25	9
Pb	4,9	0,8	16	9
Hg	4,6	0,6	13	9
Ag	4,8	1,3	27	9
Te	4,6	0,9	20	9
Au	4,4	0,8	18	9
As	4,7	0,4	8,5	9
Fe	4,9	1,0	20	9
Bi	4,1	1,0	24	9
Sn	5,5	1,2	22	9
Mn	5,2	1,8	36	9
Sb	4,8	1,3	27	9

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

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

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

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

5.5.2. Ocena sprawdzenia wymiarów. Granulki nie odpowiadające wymaganiom 3.2 należy uznać za niezgodne z wymaganiami normy.

5.5.3. Ocena sprawdzenia składu chemicznego. Jeżeli wynik analizy chemicznej nie odpowiada wymaganiom 3.3, partię granulek należy uznać za niezgodną z wymaganiami normy.

5.6. Zaświadczenie jakości. Do każdej partii granulek należy dołączyć atest zawierający stwierdzenie zgodności z wymaganiami normy oraz co najmniej:

- nazwę wytwórcy,
- nazwę wyrobu,
- cechę materiału,
- numer partii,
- masę partii,
- numer normy,
- datę produkcji,
- wyniki analizy.

KONIEC