ГОСТ 13938.13—93

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Издание официальное

БЗ 1—95

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Госстандартом России

ВНЕСЕН Техническим секретариатом Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации 21 октября 1993 г.

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа стандартизации
Республика Беларусь	Белстандарт
Республика Кыргызстан	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Туркменглавгосинспекция
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 02.06.94 № 160 межгосударственный стандарт ГОСТ 13938.13—93 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 01.01.95.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 13938.13—77

© ИПК Издательство стандартов, 1995

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен на территории Российской Федерации в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

УДК 669.3.001.4:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

Методы определения кислорода

Copper.
Methods of determination of oxygen

ГОСТ
13938.13—93

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.95

Настоящий стандарт устанавливает порядок определения кислорода в меди методами восстановительного плавления (в электролитической, литой или деформированной при массовой доле кислорода от 0,0003 до 0,5%) и металлографическим (в литой или деформированной при массовой доле кислорода от 0,01 до 0,15%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнениями.

1.1.1. Определение массы анализируемых образцов должно проводиться на весах, имеющих погрешность измерений не более 0,0005 г.

1.1.2. Точность результатов анализа контролируется анализом стандартных образцов состава меди по ГОСТ 8.315. При исключенной систематической ошибке допускается проводить контроль точности результатов анализа способом варьирования навески.

1.1.3. Контроль точности результатов анализа следует проводить не реже 1 раза в месяц, а также при замене реактивов и материалов.

Издание официальное

2. МЕТОД ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Метод основан на измерении количества окиси углерода, образующейся при взаимодействии углерода тигля с кислородом расплавленного образца.

Метод восстановительного плавления имеет два варианта: восстановительное плавление в вакууме (метод вакуумной экстракции) и восстановительное плавление в токе нейтрального газа — газе-носителе.

2.1. Нормы точности измерений

2.1.1. В качестве нормативов точности измерений с доверительной вероятностью $P=0,95$ используют:

норматив сходимости d — допускаемая максимальная разность результатов двух параллельных определений;

норматив воспроизводимости D — допускаемая максимальная разность результатов основного и повторного анализов.

2.1.2. Уравнения для вычисления допускаемых расхождений приведены в табл. 1, где $\overline{x}$ — среднее арифметическое двух параллельных определений, а $\overline{X}$ — среднее арифметическое двух результатов анализа одной и той же пробы.

Таблица 1

Интервал массовых долей кислорода, %	Нормативы точности измерений, %	
	d	D
От 0,0003 до 0,0030 включ.	$0,5\overline{x}+0,0001$	$0,6\overline{X}+0,0002$
Св. 0,0030 « 0,0100 »	$0,4\overline{x}+0,0010$	$0,5\overline{X}+0,0020$
» 0,0100 » 0,5000 »	$0,3\overline{x}+0,0020$	$0,4\overline{X}+0,0040$

2.1.3. Нормативы точности связаны с соответствующими показателями сходимости и воспроизводимости соотношениями

$$d=2,8S_r^{cx}\overline{x} \quad (1)$$

$$D=2,8S_r^{b}\overline{X}, \quad (2)$$

где S_r^{cx} — относительное среднее квадратическое отклонение сходимости результатов определений;

S_r^{b} — относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости результатов анализа.

2.1.4. Погрешность результата анализа при исключенной систематической ошибке вычисляют по формуле

$$\Delta = \pm 0{,}5d. \qquad (3)$$

2.1.5. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться значащей цифрой в том разряде, с которого начинается значение погрешности.

2.2. Аппаратура, материалы и реактивы

2.2.1. Приборы и установки, основанные на методе восстановительного плавления в вакууме:

С-911М1; С-1403М1 конструкции Гиредмет и аналогичные.

Экспресс-анализаторы кислорода, основанные на методе восстановительного плавления в токе нейтрального газа-носителя: АК-7516 конструкции НПО Черметавтоматика; РО-16; РО-116; РО-316 фирмы ЛЕКО, США и аналогичные.

Аппаратура подлежит метрологической аттестации по ГОСТ 8.326.

2.2.2. Для подготовки образцов к анализу и проведения анализа используются следующие материалы и реактивы:

кислота азотная по ГОСТ 4461;
кислота уксусная по ГОСТ 61;
кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
прутки никелевые по ГОСТ 13083;
стандартные образцы состава меди по ГОСТ 8.315;
напильники по ГОСТ 1465;
тиски ручные по ГОСТ 4045;
термометр лабораторный по ГОСТ 13646;
секундомер по ГОСТ 8.286 или по ГОСТ 8.423;
пинцет по ГОСТ 21241;
весы лабораторные по ГОСТ 24104.

Примечания:

1. В перечень не включены реактивы и материалы, используемые при эксплуатации конкретных типов аппаратуры и указанные в соответствующих инструкциях.

2 Допускается применение иной аппаратуры, реактивов и материалов, обеспечивающих точность измерений не ниже указанных в настоящем стандарте.

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1 *Подготовка образцов*

2.3.1.1. Отбор проб проводится согласно нормативно-технической документации на конкретную продукцию. Образцы для анализа могут быть в виде компактных кусочков, проволоки, ленты, фольги и стружки (порошка). Компактные образцы не должны иметь трещин, заусенцев, раковин.

2.3.1.2. Масса образцов в зависимости от массовой доли кислорода приведена в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля кислорода %	Масса образца, г
От 0,0003 до 0,0010 включ.	3,000—1,200
Св. 0,0010 » 0,0050 »	1,200—0,800
» 0,0050 » 0,0100 »	0,800—0,500
» 0,0100 » 0,5000 »	0,500—0,100

Примечание. Для моделей анализаторов кислорода в токе газа-носителя с малой емкостью тигля допускается снижение верхнего предела массы образца в 2—3 раза.

2.3.1.3. Компактные образцы зажимают в тисках и зачищают напильником с мелкой насечкой, удаляют заусенцы, обезжиривают спиртом и высушивают на чистой поверхности.

2.3.1.4. Образцы с массовой долей кислорода менее 0,003 %, а также образцы сложной конфигурации, для которых затруднена механическая обработка поверхности, или толщиной (диаметром) менее 3 мм независимо от массовой доли в них кислорода, дополнительно подвергают травлению в свежеприготовленном растворе травителя, состоящем из 62,5 объемных частей уксусной кислоты, 27,5 объемных частей ортофосфорной кислоты и 10,0 объемных частей азотной кислоты. Условия травления: свежеприготовленный раствор подогревают до 60 °С, погружают в него образец и травят в течение 60 с. Затем образец промывают дистиллированной водой и в спирте. Допускается травить образцы одной партии металла одновременно в одном объеме травителя. После травления образец должен иметь светлую блестящую поверхность без пятен.

2.3.1.5. Подготовленные для анализа образцы хранят на воздухе не более 2 ч.

2.3.2. Для арбитражного анализа, а также определения массовой доли кислорода в меди, содержащей примеси с высоким сродством к кислороду методом восстановительного плавления в вакууме, должна использоваться никелевая ванна, то есть предварительно дегазированный сплав никеля.

2.3.2.1. Для подготовки материала ванны никель нарезают на куски массой 1,5—2 г; промывают в спирте и сушат.

2.3.3. *Подготовка аппаратуры*

2.3.3.1. Аппаратура готовится к работе согласно производственным инструкциям.

2.3.3.2. Никелевую ванну готовят по окончании дегазации тигля. При температуре 1700 °С в тигель загружают 3,5—4,0 г никеля и после 5—7 минутной дегазации расплава снижают температуру до 1650 °С.

2.3.3.3. Показателем готовности аппаратуры к анализу кислорода в меди в интервале массовых долей, регламентированном настоящим стандартом, служит средняя величина установившейся поправки контрольного опыта и ее сходимость.

Примечание. Минимальное определяемое количество кислорода m_e в микрограммах (абсолютный предел обнаружения) в зависимости от средней величины поправки контрольного опыта $\overline{m}_b$ оценивают по формуле

$$m_e = 0{,}9\overline{m}_b. \qquad (4)$$

2.3.3.4. Для аппаратуры метода восстановительного плавления в вакууме средняя величина поправки контрольного опыта, измеренной за 3 мин экстракции, в пересчете на кислород не должна превышать: 1,5 мкг при температуре 1350 °С; 3,0 мкг при температуре 1650 °С; при этом максимальная разность между последовательно измеренными поправками не должна превышать 1,0 мкг кислорода.

2.3.3.5. Подготовка к анализу аппаратуры метода восстановительного плавления в токе газа-носителя включает:

выполнение не менее двух контрольных опытов с разными тиглями и вычисление среднего арифметического величин полученных при этом поправок контрольного опыта и максимальной разности между ними. Прибор готов к анализу, если эти показатели не превышают соответственно 3 и 2 мкг кислорода;

выполнение калибровки (контроль ранее проведенной калибровки) измерительной ячейки анализатора по калибровочному газу с помощью дозирующего устройства или по стандартным образцам состава с аттестованной массовой долей кислорода в них того же порядка, что и в подлежащей анализу меди.

2.4. Проведение анализа

2.4.1. Образец через шлюз вводят в печное пространство, а затем в тигель, в котором происходит его плавление и взаимодействие кислорода расплава с углеродом. Экстрагированный газ транспортируется в измерительную часть установки. В зависимости от типа используемой аппаратуры транспортировка осуществляется с помощью вакуумного насоса или потока газа-носителя.

Примечание. При определении массовой доли кислорода в образцах с содержанием более 0,002% на анализаторах метода восстановительного плавления в токе газа-носителя допускается загрузка образцов непосредственно в тигель после его дегазации минуя шлюз

2.4.2. В анализаторах, основанных на методе восстановительного плавления в вакууме, анализ без ванны проводится при температуре 1300—1350 °С. При работе с никелевой ванной температура экстракции 1600—1650 °С. Массовая доля никеля в расплаве по мере разбавления его медью не должна опускаться ниже 50 %; необходимо вести учет поступающей в расплав массы меди и периодически пополнять его кусочками никеля. Продолжительность экстракции в обоих температурных режимах составляет 3—5 мин в зависимости от массовой доли кислорода в меди.

2.4.3. В анализаторах, основанных на методе восстановительного плавления в токе газа-носителя, расход газа-носителя, режим анализа (температура и продолжительность дегазации и экстракции кислорода) определяется типом прибора и рекомендациями изготовителя и массовой долей кислорода в образцах и составляет 20—30 с. Высокая скорость экстракции обеспечивается быстрым прогревом тигля-капсулы до 2500—2600 °С.

Полноту экстракции контролируют повторным определением кислорода в проанализированном образце. Результат повторного определения не должен превышать допустимую величину поправки контрольного опыта. Контрольный опыт выполняют через 5—6 определений.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. При использовании аппаратуры, оснащенной микропроцессорами или электронными устройствами, результаты определений выдаются автоматически. На других приборах они рассчитываются по методике изготовителя.

2.5.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений $\bar{x}$, если абсолютная величина разности между ними не превышает допускаемых значений d, вычисляемых по табл. 1.

2.5.3. Абсолютная величина разности результатов анализа одной и той же пробы не должна превышать допускаемого расхождения D, вычисляемого по табл. 1.

2.5.4. Контроль точности результатов анализа проводят в соответствии с п. 1.1.2.

Результат анализа стандартного образца соответствует нормативной точности измерений, если разность между аттестованной в нем массовой долей кислорода и воспроизведенной, определенной как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений с нормативной сходимостью, не превышает 0,71 величины нормативной воспроизводимости. Нормативы вычисляются по табл. 1.

Контроль точности результатов анализа способом варьирования навески проводят одновременно с анализом партии меди. С этой целью выбирают одну из проб в качестве контрольной и выполняют два дополнительных определения кислорода в образцах контрольной пробы, масса которых отличается от установленной по табл. 2 не менее чем в 2 раза.

Результат анализа контрольной пробы соответствует нормативной точности, если разность двух результатов анализа x_1 и x_2 контрольной пробы, полученных из разных навесок, не превышает величину $d_к$, вычисленную по формуле

$$d_к = 1{,}4 S_r^{ск} \sqrt{\overline{x_1}^2 + \overline{x_2}^2}, \qquad (5)$$

где $S_r^{ск}$ — показатель сходимости.

3. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД
(для интервала от 0,01 до 0,15 %)

Метод основан на сравнении под микроскопом шлифов, изготовленных из образцов литой или деформированной меди, с эталонными микрофотографиями.

3.1. Отбор проб

3.1.1. Для металлографического анализа от слитка отбирают два образца размером не менее 10×10×20 мм, вырезанных в продольном и поперечном направлениях.

Рабочая площадь шлифа должна быть не менее 10×10 мм и удалена от литейной корки и от литниковой части слитка не менее чем на 20 мм.

3.1.2. При анализе деформированной меди и изделий допускается меньшая рабочая площадь шлифа, но не менее 20 мм².

Примечание. Определение массовой доли кислорода в изделиях толщиной менее 2 мм не производится.

3.2. Подготовка шлифов

Рабочую поверхность шлифов обрабатывают механически, шлифуют и полируют до получения зеркальной поверхности и обезжиривают спиртом. Рабочая поверхность шлифа не должна иметь завалов и заметных рисок при увеличении 200×.

3.3. Проведение анализа

Каждый шлиф рассматривают под микроскопом при увеличении 200× в рассеянном свете в продольном и поперечном направлениях. На шлифе произвольно выбирают не менее 5 полей, для каждого из которых определяют массовую долю кислорода путем сравнения с эталонными фотографиями (черт. 1—12). Идентифи-

кацию включений закиси меди проводят в поляризованном свете, в котором они приобретают рубиново-красную окраску. Массовую долю кислорода, соответствующую данному шлифу, определяют как среднее арифметическое массовых долей для выбранных полей зрения. То же самое выполняют со вторым шлифом.

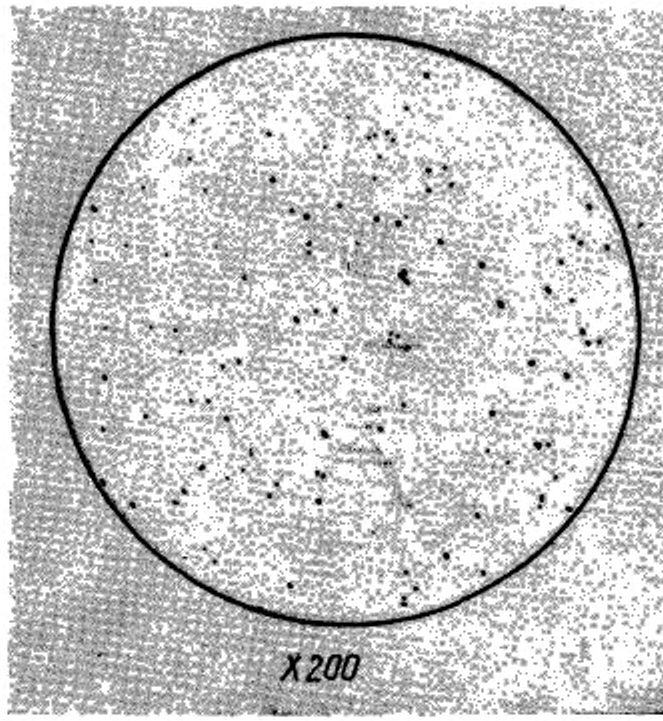
3.4. *Обработка результатов*

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов, полученных при просмотре двух шлифов, если разность между ними не превышает нормативного допускаемого значения d, рассчитанного при доверительной вероятности $P=0,95$ по формуле

$$d=0,5\overline{x}+0,01 \qquad (6)$$

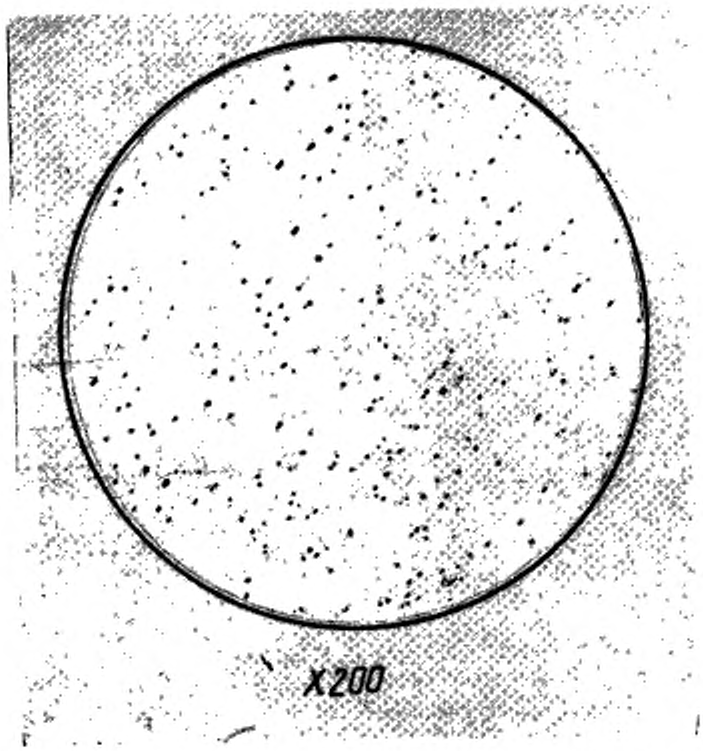
Если расхождения превышают допускаемые значения величин, проводят повторный анализ на вновь отобранных образцах.

Эталон № 1



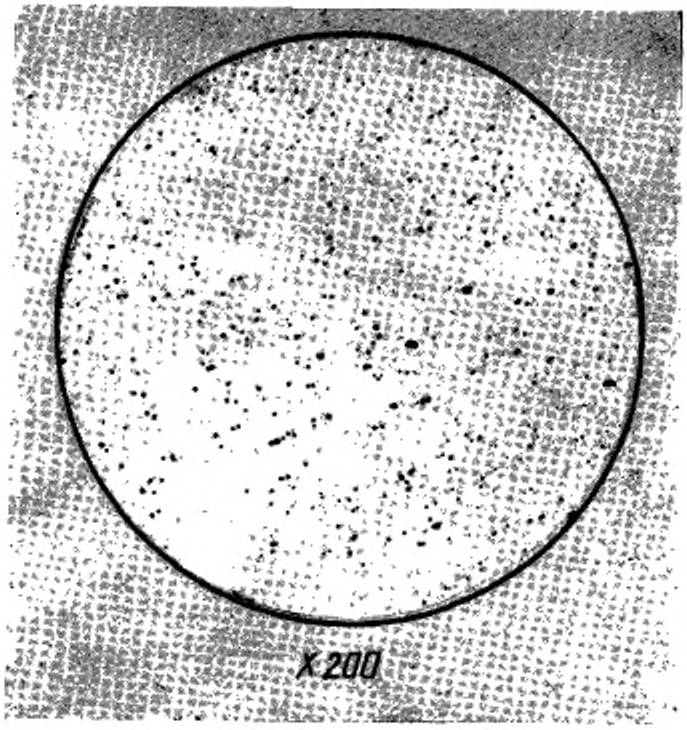
Черт. 1. Материал — деформированная медь, массовая доля кислорода — 0,01%, освещение — рассеянный свет

Эталон № 2



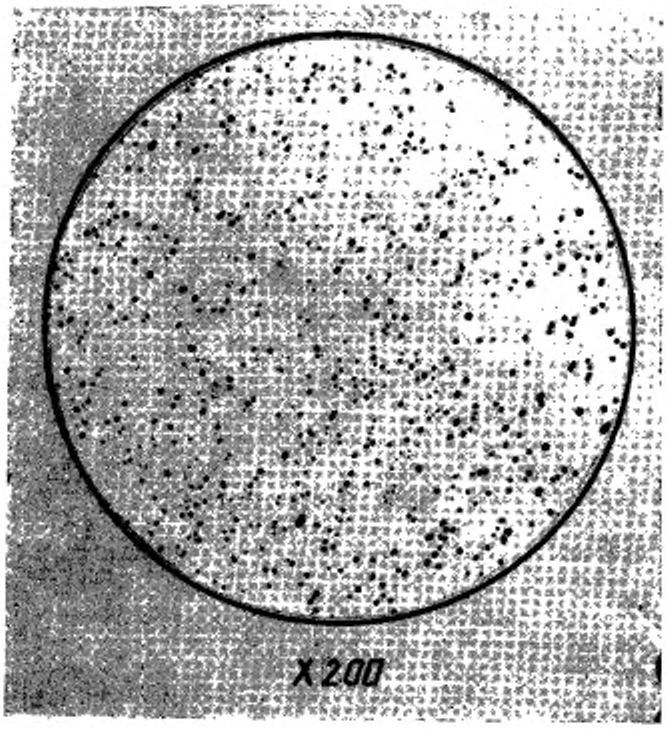
Черт. 2. Материал — деформированная медь, массовая доля кислорода - 0,03 %, освещение — рассеянный свет

Эталон № 3



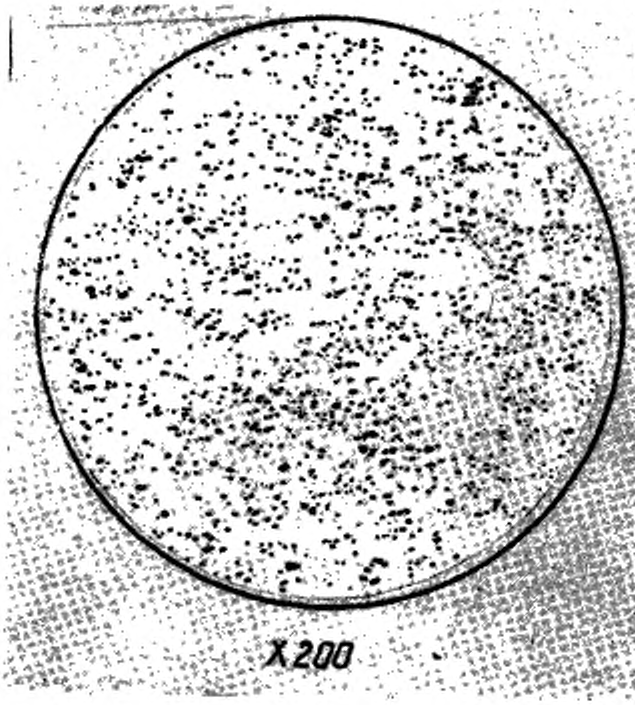
Черт. 3. Материал — деформированная медь, массовая доля кислорода — 0,06 %, освещение — рассеянный свет

Эталон № 4



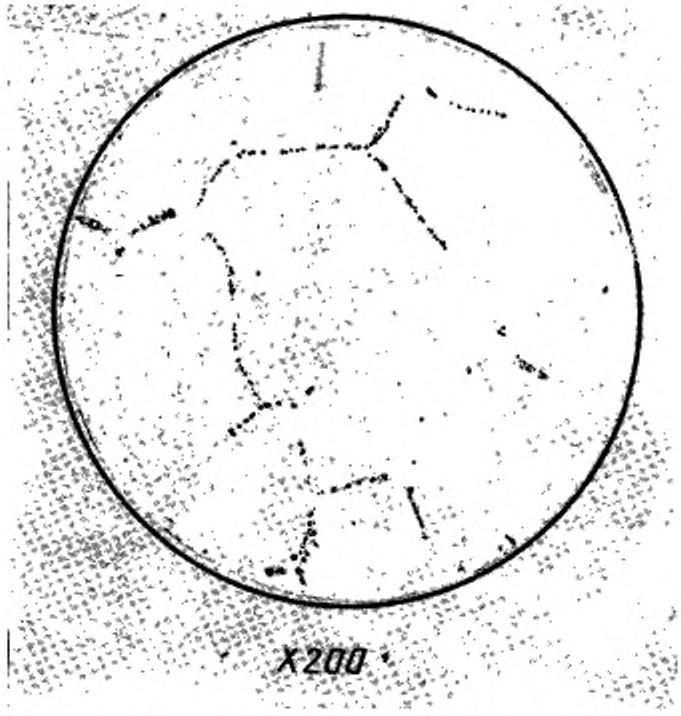
Черт. 4. Материал — деформированная медь, массовая доля кислорода — 0,09 %, освещение — рассеянный свет

Эталон № 5



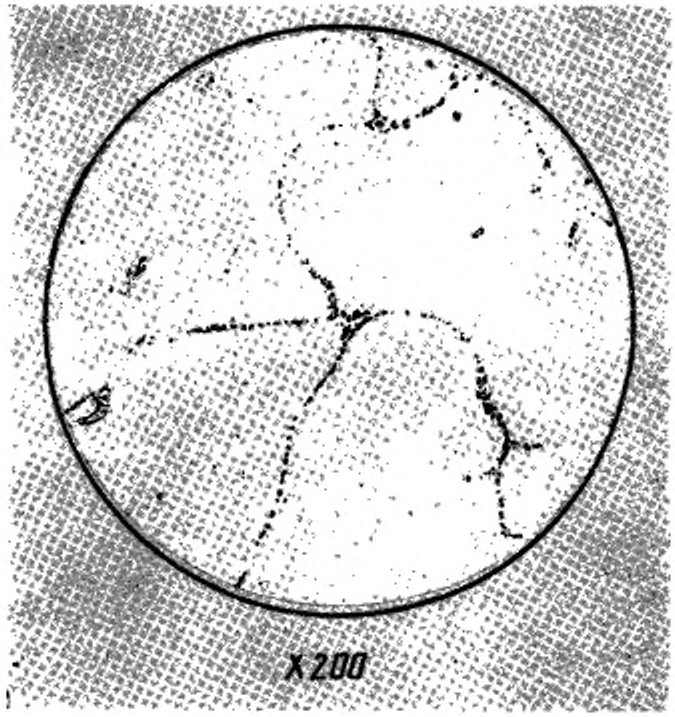
Черт. 5. Материал — деформированная медь, массовая доля кислорода — 0,12%, освещение — рассеянный свет

Эталон № 6



Черт. 6. Материал — литая медь, массовая доля кислорода — 0,01 %, освещение — рассеянный свет

Эталон № 7



Черт. 7. Материал — литая медь, массовая доля кислорода — 0,015%, освещение — рассеянный свет

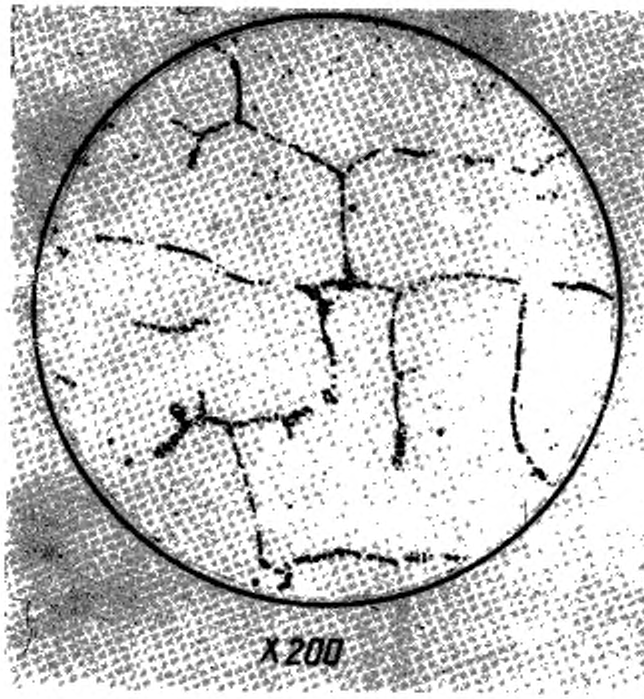
Эталон № 8



×200

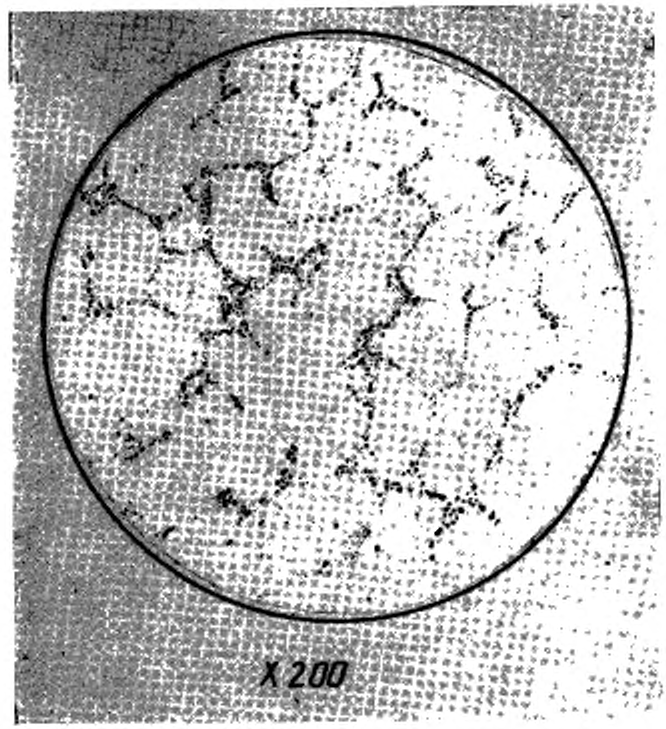
Черт. 8. Материал — литая медь, массовая доля кислорода — 0,022 %, освещение — рассеянный свет

Эталон № 9



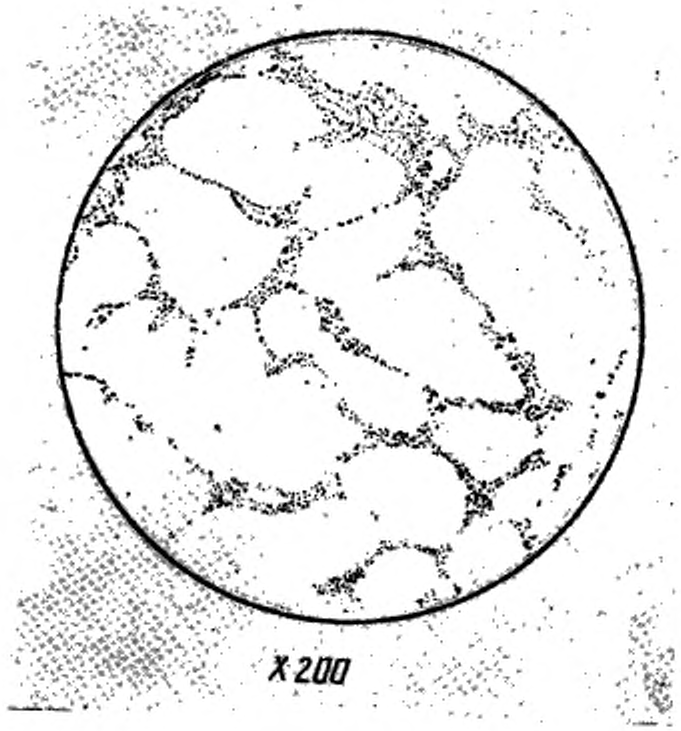
Черт. 9. Материал - литая медь, массовая доля кислорода — 0,035%, освещение — рассеянный свет

Эталон № 10



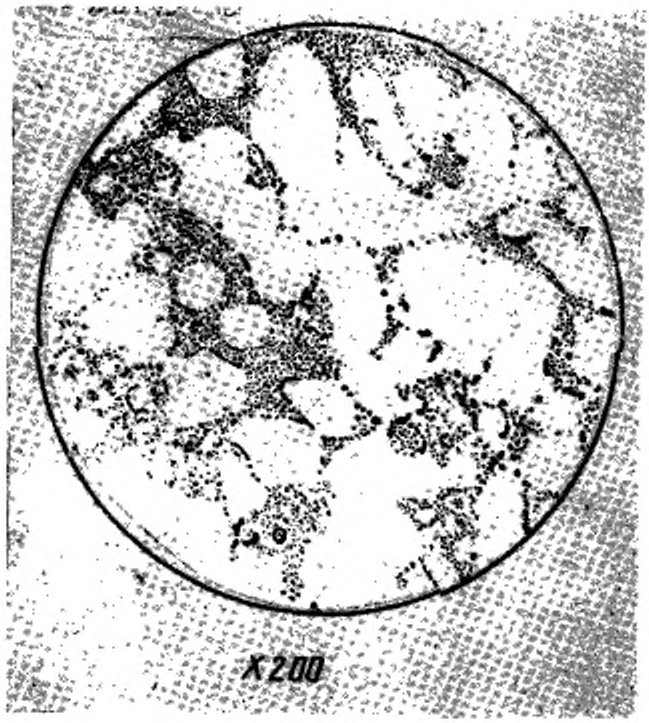
Черт. 10. Материал — литая медь, массовая доля кислорода — 0,06%, освещение — рассеянный свет

Эталон № 11



Черт. 11. Материал — литая медь, массовая доля кислорода — 0,09 %, освещение — рассеянный свет

Эталон № 12



Черт. 12 Материал — литая медь, массовая доля кислорода — 0,15%, освещение — рассеянный свет

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.286—78	2.2.2
ГОСТ 8.315—91	1.1.2; 2.2.2
ГОСТ 8.326—89	2.2.1
ГОСТ 8.423—81	2.2.2
ГОСТ 61—75	2.2.2
ГОСТ 1465—80	2.2.2
ГОСТ 4045—75	2.2.2
ГОСТ 4461—77	2.2.2
ГОСТ 6552—80	2.2.2
ГОСТ 6709—72	2.2.2
ГОСТ 13083—77	2.2.2
ГОСТ 13646—68	2.2.2
ГОСТ 18300—87	2.2.2
ГОСТ 21241—89	2.2.2
ГОСТ 24104—88	2.2.2
ГОСТ 25086—87	1.1

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *Л. А. Кузнецова*
Корректор *Н. И. Ильичева*

Сдано в наб. 28.05.95. Подп. в печ. 27.07.95. Усл. печ. л. 1,40. Усл. кр.-отт. 1,40. Уч.-изд. л. 1,29. Тир. 409 экз. С 2682.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 1327
ПЛР № 040138

gost.e-ecolog.ru