ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ПОРОШКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

ГОСТ 27417—87

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669—492.2.001.4 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ПОРОШКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ

Методы определения кислорода

Metal powders. Methods for determination of oxygen

ГОСТ 27417—87

ОКСТУ 1709

Срок действия с 01.01.89 до 01.01.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает методы определения кислорода (при массовой доле кислорода от 0,01 до 2,0%) в порошках железа, меди, никеля и кобальта путем восстановительной экстракции кислорода в виде оксида углерода (II) при плавлении металлического порошка в графитовом тигле в токе инертного газа с последующей хроматографической либо кулонометрической регистрацией выделившегося оксида углерода.

Рекомендации к выбору методов определения кислорода в металлических порошках и интерпретации полученных результатов приведены в приложении.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Массовую долю кислорода в пробе металлического порошка определяют в трех параллельных навесках. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений (при доверительной вероятности 0,95), если разность наибольшего и наименьшего определений не превышает абсолютных допускаемых расхождений, указанных в стандарте.

1.2. Взвешивание навесок массой до 0,1 г проводят с погрешностью не более 0,0001 г. При массе анализируемой навески более 0,1 г допускается взвешивание с погрешностью не более 0,0005 г.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

© Издательство стандартов, 1988

1.3. Температура экстракции кислорода из порошка меди составляет (2000±50)°С, из порошков железа, кобальта и никеля — (2500±50)°С. Время экстракции устанавливается в соответствии с конструктивными особенностями используемых графитовых тиглей и нагревательного устройства.

1.4. Допускается применение другой аппаратуры, материалов и реактивов, реализующих метод восстановительной экстракции кислорода в виде оксида углерода и имеющих метрологические характеристики не хуже приведенных в стандарте.

1.5. При определении кислорода в металлических порошках перед каждыми 10—15 определениями проводят холостой и градуировочный опыты. Холостой опыт заключается в том, что по режиму, установленному для данного порошка, выполняют все стадии анализа для трех графитовых тиглей без анализируемого порошка. Градуировочный опыт заключается в выполнении анализа трех навесок порошка стандартного образца. Окончательный результат холостого и градуировочного опытов рассчитывают по п. 1.1. Абсолютные допускаемые расхождения для холостого опыта принимаются такими же, как для порошка с массовой долей кислорода от 0,01 до 0,02%.

1.6. В качестве стандартных образцов используют металлические порошки по составу и содержанию кислорода близкие к анализируемым.

1.7. Допускается использование в качестве стандартных образцов порошков оксида вольфрама (VI) и оксида эрбия (III). Перед использованием порошки прокаливают в воздухе в течение 1 ч при температуре 350°С — порошок оксида вольфрама (VI), при температуре 1100°С — порошок оксида эрбия. Приготовленные для анализа порошки оксидов вольфрама и эрбия хранят в эксикаторе не более 30 сут. Массовая доля кислорода в соответствии со стехиометрической формулой составляет для оксида вольфрама (VI) — 20,70%, для оксида эрбия (III) — 12,55%. Восстановительную экстракцию кислорода для этих порошков выполняют по режиму, установленному для железного порошка.

1.8. Контроль правильности результатов анализа проводят по стандартным образцам.

Результаты анализа считают правильными, если разность измеренной и аттестованной массовых долей кислорода в стандартном образце не превышает половины допускаемого расхождения на уровне аттестованного значения. Если разность превышает указанные значения, анализ необходимо повторить.

1.9. Требования безопасности — по ГОСТ 14316—82.

2. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб для анализа проводят по ГОСТ 23148—78.

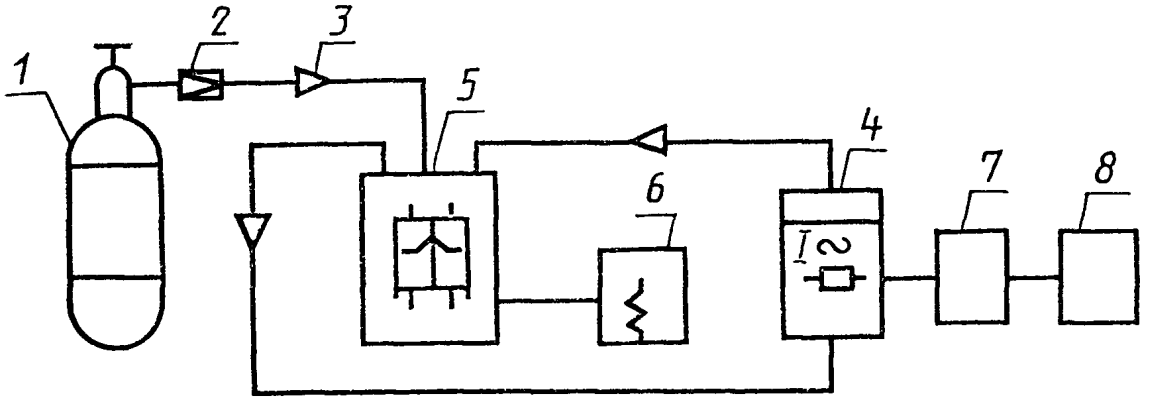
3. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ С ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ

3.1. Сущность метода

Метод основан на выделении кислорода, содержащегося в металлическом порошке (независимо от формы его нахождения), в виде оксида углерода (II) при кратковременном (импульсном) нагреве порошка металла в графитовом тигле до температуры 2000—2500°С в токе гелия с последующим измерением выделившегося оксида углерода (II) с помощью газового хроматографа.

3.2. Аппаратура и реактивы

Установка для определения кислорода (чертеж) состоит из баллона с гелием 1, редуктора 2, газовых магистралей 3; импульсной печи для восстановительного плавления 4; газового хроматографа типа ЛХМ-72 5; устройства регистрации и обработки сигнала детектора газового хроматографа (хроматограф ЛХМ-72 комплектуется потенциометром КСП-4) 6; системы питания импульсной печи 7; устройства управления режимом работы импульсной печи 8.



Нагрев тигля в импульсной печи сопротивления осуществляется прямым пропусканием тока через тигель.

Система питания импульсной печи установки обеспечивает формирование импульса тока через графитовый тигель с силой тока 500—600 А при напряжении на тигле 10—12 В, длительность импульса тока 5—40 с.

Тигель из графита ОС-2 по НТД с наружным диаметром (6±0,1) мм, высотой (16±0,2) мм, глубиной отверстия (13±±0,2) мм, толщиной стенки (1,5±0,1) мм.

Допускается применение тиглей других размеров и из других марок графита при условии стабильности их электросопротивления, отсутствия примесей, искажающих результаты определения, и уточнении режимов экстракции кислорода из пробы.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104—80, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 20 г.

Секундомер.

Пинцет медицинский по ГОСТ 21241—77.

Гелий газообразный с массовой долей гелия не менее 99,985%.

Цеолит синтетический 5А (СаА) зернистостью 0,25—0,50 мм.

Стандартные образцы, для которых режим восстановительного плавления близок к режиму восстановительного плавления анализируемых проб.

3.3. Подготовка к анализу

Перед началом анализа готовят согласно инструкции к работе хроматограф, устанавливают режим работы и диапазон измерения хроматографа.

Тигли, отобранные для анализа, дегазируют в печи импульсного нагрева при температуре 2600°С в потоке гелия в течение 5 с.

Устанавливают с помощью элементов регулировки системы питания импульсной печи температуру и время экстракции кислорода из анализируемого порошка. Температуру экстракции выбирают в соответствии с п. 1.3 настоящего стандарта. Длительность импульса тока, нагревающего графитовый тигель, для тиглей с размерами, указанными в п. 3.2 настоящего стандарта, при экстракции кислорода из всех порошков устанавливают равной $(5{,}0 \pm 0{,}2)$ с.

В соответствии с п. 1.5 выполняют измерения с дегазированными тиглями без металлических порошков (холостой опыт) и измерения с порошком стандартного образца (градуировочный опыт).

По полученным данным вычисляют градуировочный коэффициент (K), г/мм^2, по формуле

$$K = \frac{c \cdot m_1}{(S_1 - S_0) \cdot 100},$$

где c — массовая доля кислорода в стандартном образце, %;

m_1 — масса навески стандартного образца, г;

S_1 — площадь пика оксида углерода (II), определенная по хроматограмме при анализе стандартного образца, мм^2;

S_0 — площадь пика оксида углерода (II), определенная по хроматограмме при холостом опыте, мм^2.

Допускается вместо значения площади использовать значение высоты пика хроматограммы. В этом случае градуировочный коэффициент имеет размерность г/мм.

Массу навески определяют по ориентировочной массовой доле кислорода в анализируемом порошке в соответствии с выбранным диапазоном измерения хроматографа в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля кислорода, %	Диапазон измерения хроматографа	Масса навески, г
От 0,01 до 0,10 включ.	1 : 8	От 0,10 до 0,30 включ.
Св. 0,10 » 0,50 »	1 : 16	» 0,050 » 0,150 »
» 0,50 » 1,50 »	1 : 16	» 0,030 » 0,100 »
» 1,50 » 2,00 »	1 : 32	» 0,005 » 0,050 »

3.4. Проведение анализа

Анализируемый порошок помещают в предварительно дегазированный и взвешенный тигель. Взвешивают тигель с порошком, и массу навески определяют по разности масс тигля с порошком и пустого тигля.

Тигель с анализируемым порошком устанавливают в печь импульсного нагрева между электродами. Потоком гелия (или другого инертного газа) продувают камеру печи в течение 1—2 мин для удаления воздуха, затем переключают газ-носитель на хроматограф и продолжают продувку до полного вытеснения воздуха из системы. Отсутствие воздуха в системе контролируют по стабилизации линии хроматограммы.

Нагревают тигель с навеской одним импульсом тока. Параметры температуры и времени нагрева в соответствии с п. 3.3.

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Массовую долю кислорода (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X=\frac{(S_2-S_0)\cdot 100}{m_2}\cdot K,$$

где S_2 — площадь пика оксида углерода (II) на хроматограмме, мм^2;

S_0 — площадь пика оксида углерода (II) на хроматограмме при холостом опыте, мм^2;

m_2 — масса навески анализируемого порошка, г;

K — градуировочный коэффициент, г/мм^2.

3.5.2. Абсолютные расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать допускаемых значений (при доверительной вероятности 0,95), приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля кислорода, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,01 до 0,02 включ.	0,005
Св. 0,02 » 0,05 »	0,008
» 0,05 » 0,10 »	0,015
» 0,10 » 0,20 »	0,03
» 0,20 » 0,50 »	0,04
» 0,50 » 1,00 »	0,06
» 1,0 » 2,5 »	0,10

4. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ С КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИМ ИЗМЕРЕНИЕМ

4.1. Сущность метода

Метод основан на выделении кислорода, содержащегося в металлических порошках, в виде оксида углерода (II) при кратковременном (импульсном) нагреве порошка в графитовом тигле в потоке аргона с последующим доокислением оксида углерода (II) до оксида углерода (IV) и измерением массовой доли оксида углерода (IV) кулонометрическим титрованием.

4.2. Аппаратура и реактивы

Анализатор АК-7516П. Допускается использование анализатора АК-7516.

Графитовые тигли, реактивы, растворы, газы в соответствии с техническим описанием анализатора.

Стандартные образцы — в соответствии с п. 3.2.

4.3. Подготовка к анализу

Установить рекомендованный режим анализа металлических порошков: температура — в соответствии с п. 1.3, длительность нагрева — 40 с.

Режим дегазации графитового тигля: температура 2600°С, длительность нагрева — 60 с.

Масса навески — 0,3—1,2 г.

4.4. Проведение анализа

Анализ проводят в соответствии с техническим описанием анализатора.

4.5. Обработка результатов

4.5.1. Массовую долю кислорода при каждом определении считывают по цифровому табло анализатора.

4.5.2. Абслоютные расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать допускаемых значений (при доверительной вероятности 0,95), приведенных в табл. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

Рекомендации по выбору методов определения кислорода в металлических порошках и интерпретации полученных результатов

1. В условиях измерения потери массы при прокаливании в водороде 1000—1200°С (ГОСТ 18897—73) полностью восстанавливается только часть оксидов металлов, присутствующих в металлическом порошке в виде случайных или легирующих примесей (например, оксиды меди, железа, кобальта, никеля, олова, свинца, вольфрама, молибдена). Оксиды таких металлов, как например, хром, марганец, ванадий, титан восстанавливаются только частично (тем больше, чем выше температура и меньше влажность водорода). Оксиды щелочных, щелочноземельных, большинства редкоземельных металлов, алюминия, кремния, циркония и других в водороде практически не восстанавливаются. Это обусловливает меньшую величину потери массы при прокаливании по сравнению с общим содержанием кислорода и зависимость этой величины от условий восстановления.

2. Металлоиды, содержащиеся в металлическом порошке (углерод, азот, сера, фосфор), при восстановлении в водороде могут реагировать с водородом или с оксидами, содержащимися в порошке, образуя летучие соединения, что дает дополнительный вклад в измеряемую потерю массы при прокаливании в водороде.

3. Углерод, содержащийся в металлическом порошке, может восстанавливать часть оксидов, не восстановимых водородом, что приводит к зависимости измеряемой потери массы при прокаливании в водороде от содержания углерода.

4. Примеси металлов с большим сродством к кислороду (хром, алюминий, цирконий, титан и др.) могут частично окисляться во время прокаливания в водороде как за счет следов кислорода и влаги, присутствующих в водороде, так и за счет кислорода, связанного с легко восстановимыми оксидами. Следствием этого является занижение измеряемой величины или даже прирост массы порошка металла при прокаливании в водороде.

В силу указанных причин величина потери массы при прокаливании только условно может рассматриваться как мера содержания кислорода в металлических порошках и применение этого метода требует детального анализа возможных изменений состава порошка и точного воспроизведения условий определения. С другой стороны метод определения потери массы при прокаливании даст возможность оценить количество оксидов, образующихся на поверхности частиц порошков меди, железа, никеля, кобальта и некоторых других, что важно для многих технологических процессов.

Метод восстановительной экстракции кислорода плавлением металлического порошка при 2000—2500°С в графитовом тигле в потоке инертного газа позволяет определить полное содержание кислорода, независимо от формы его нахождения в металлическом порошке — в виде адсорбированного газа, пленок и включений оксидов и гидроксидов любого состава, твердого раствора кислорода в металле.

Недостатком этого метода является его относительный характер — содержание кислорода определяется относительно стандартного образца.

Если в методе восстановительного плавления используется кулонометрическая регистрация оксида углерода (II) после его окисления до оксида углерода (IV) и в анализируемом порошке содержатся примеси металлоидов — серы, фосфора, азота, то получаемые результаты могут быть завышены из-за образования оксидов металлоидов. Эти погрешности почти полностью устраняются усложнением установки путем введения поглощающих веществ. При

хроматографическом и ИК-спектрометрическом методах регистрации оксида углерода примеси металлоидов не влияют на результаты анализа.

Занижение результатов определения кислорода методом восстановительного плавления возможно в тех случаях, когда в анализируемом порошке присутствуют легко сублимирующие металлы или оксиды, которые конденсируются на холодных частях газового тракта и частично адсорбируют оксид углерода. Однако для порошков рассматриваемых металлов это явление не наблюдается.

Для контроля правильности определения содержания кислорода восстановительной экстракцией и калибровки стандартных образцов используются такие прямые методы определения кислорода, как масс-спектрометрический и нейтронно-активационный.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Академией наук Украинской ССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

В. А. Дубок, канд. техн. наук; **А. Е. Кущевский**, канд. хим. наук; **Т. Н. Назарчук**, канд. техн. наук; **В. И. Карнилова**, канд. техн. наук; **В. А. Сукачев**; **Г. П. Манжелей**; **И. Г. Вьюнов**; **И. М. Крячек**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24.09.87 № 3660

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 16412.6—80**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 14316—82	1.9
ГОСТ 18897—73	Приложение
ГОСТ 21241—77	3.2
ГОСТ 23148—78	Разд. 2
ГОСТ 24104—80	3.2

gost.e-ecolog.ru