

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) **264 513**

(13) B1

(21) PV 8038-85
(22) Přihlášeno 08 11 85

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 33/20

(40) Zveřejněno 15 11 88
(45) Vydáno 14 12 90

(75)
Autor vynálezu

ČÍŽEK ZDENĚK ing. CSc., BOREK PAVEL ing., PLZEŇ

(54) Syntetický referenční materiál pro kalibraci analyzátorů a způsob jeho přípravy

(57) Řešení se týká syntetického referenčního materiálu pro kalibraci analyzátorů pro stanovení 10^{-4} až $2 \cdot 10^{-1}$ procent hmotnostních síry v technickém železe a neželezných kovech a způsobu jeho přípravy. Podstata řešení spočívá v tom, že kovový nosič je opatřen mikrovrstvou síranu draselného v množství 5 μg až 10 mg. Podstata způsobu přípravy je v tom, že po vysušení roztoku K_2SO_4 se přidá do kelímku kovová tavicí přísada, například železo, cín nebo měď, s nízkým obsahem síry 0,1 až 0,5 ppm v množství 0,5 až 2 g a kelímek se uzavře.

CS 264 513 B1

Vynález se týká syntetického referenčního materiálu pro kalibraci analyzátorů pro stanovení 10^{-4} a $2 \cdot 10^{-1}$ procent hmotnostních síry v technickém železe a neželezných kovech a způsobu jeho přípravy.

Otázka přesného a správného stanovení malých obsahů síry, tj. síry v koncentračním rozmezí cca 0,0001–0,010 procent hmotnostních, v ocelích a různých neželezných kovech úzce souvisí zejména s výrobou řady speciálních typů ocelí, například manganových ocelí pro nemagnetické bandáže turbogenerátorů, a s vývojem, výrobou a ověřováním vlastností různých čistých kovů či slitin, například mědi nebo niklu, s požadovanými obsahy síry na úrovni maximálně několika tisícín procenta. Uvedená problematika je v současné době řešena využíváním poloautomatických analyzátorů detekujících síru ve formě oxidu siřičitého, vzniklého spálením vzorku v proudu kyslíku za přítomnosti vhodného katalyzátoru, například metodou měření absorpce infračerveného záření. Tato analytická technika teoreticky umožňuje stanovit i stopové obsahy síry na úrovni desetin a jednotek ppm. Plné využití její teoretické citlivosti je však v praxi omezeno řadou faktorů, z nichž vedle faktorů fyzikální a chemické povahy, například optimalizace podmínek a průběhu spalovacího procesu, se jedná především o vyřešení otázky kalibrace používaného analyzátoru.

Dosud běžně používaný způsob kalibrace analyzátorů pomocí kovových referenčních materiálů se zaručeným obsahem síry selhává v případě malých koncentrací síry na naprosto nedostatečné nabídce k tomu účelu vhodných referenčních materiálů; samotná výroba kovových referenčních materiálů se stopovými obsahy síry je přitom velmi složitá a nákladná a naráží na obtížnou problematiku jejich správné atestace. V případě kalibrace čistým plynným oxidem siřičitým je správnost této kalibrace ovlivněna přesností dávkování malých objemů kalibračního plynu a především tím, že experimentální podmínky při kalibraci analyzátoru a při vlastní analýze jsou odlišné. Rovněž kalibrace pomocí roztoku síranu draselného, navržená Svendungem D.: Scand. J. Metallurg. 3, 75, 1974 a později převzatá Kochem a kol.: Arch. Eisenhüttenwes, 53, 395, 1982 bez vyřešení vhodné spalovací přísady, nezaručuje optimální průběh spalovacího procesu při analýze a tím univerzální použitelnost tohoto postupu pro získání správných a dobře reprodukovatelných výsledků při kalibraci v koncentračním rozmezí cca 1–100 ppm síry pro různé typy kovových materiálů.

Uvedené nedostatky odstraňuje syntetický referenční materiál pro kalibraci analyzátorů pro stanovení 10^{-4} až $2 \cdot 10^{-1}$ procent hmotnostních síry v technickém železe a neželezných kovech a způsob jeho přípravy podle vynálezu. Podstata syntetického referenčního materiálu spočívá v tom, že kovový nosič je opatřen mikrovrstvou síranu draselného v množství 5 μg až 10 mg. Podstata způsobu přípravy syntetického referenčního materiálu, při kterém

se do kovového kelímku — nosiče přidá 10^{-4} až $2 \cdot 10^{-1}$ procent hmotnostních síry ve formě roztoku síranu draselného definované sloučeniny síry a roztok se vysuší, spočívá v tom, že po vysušení roztoku se přidá do kelímku kovová tavící přísada, například železo, cín nebo měď, s nízkým obsahem síry 0,1 až 0,5 ppm v množství 0,5 až 2 g a kelímek se uzavře.

Při použití podle vynálezu připravených syntetických kalibračních vzorků má kalibrace analyzátoru prakticky univerzální charakter, nezávislý na matrici analyzovaného materiálu, a spolehlivě ji lze využít v koncentračním rozsahu od cca 0,0002 do 0,2 procent hmotnostních síry pro všechny typy kovů, slitin i některých dalších anorganických látek. Výhodou použití tavící přísady čisté mědi je obykle velmi nízká hodnota slepé zkoušky na obsah síry a rovnoměrný průběh spalovacího procesu, vyznačující se jediným maximem v průběhu detekce síry jako oxidu siřičitého.

Velikost používaného kovového kelímku — nosiče, zhotoveného například z hliníku, cínu, niklu, je dána velikostí keramického spalovacího kelímku, do kterého se nosič vkládá. Obvykle má tento kovový kelímek hmotnost 0,05–0,2 g, průměr cca 12 mm a výšku cca 10 mm. Materiál kelímku má mít velmi nízkou hodnotu slepé zkoušky obsahu síry, tj. méně než 2 ppm. Spalovací keramické kelímky se před použitím žíhají cca 1 hodinu při teplotě 1 000 °C. Chemická sloučenina, používaná jako zdroj síry, není jednoznačně určena, avšak musí mít konstantní a zaručený obsah síry. Koncentrace použitého roztoku sloučeniny závisí na koncentračním rozmezí obsahu síry, ve kterém má být analyzátor kalibrován. Například v čistém niklu a jeho slitinách se jedná o koncentrační rozmezí cca 0,0005–0,020 procent hmotnostních síry. Použité mikroobjemy roztoku sloučeniny síry ke kalibraci se pohybují v rozmezí 5–300 μl . Jejich dávkování je možné provést pomocí známých postupů mikropipetami nebo pístovou mikrobyretou. Dávkovaný roztok v kovovém kelímku — nosiči se vhodným způsobem vysuší, například v případě použití síranu draselného se suší cca 1 hodinu při teplotě 150 °C a následně žíhá při teplotě 500 °C po dobu 1 hodiny.

Příklady provedení

Při přípravě syntetických referenčních materiálů při kalibraci poloautomatického analyzátoru pro stanovení malých obsahů síry v technickém železe a neželezných kovech se postupuje následovně.

Rozpuštěním 2,7175 g síranu draselného čistoty p. a. ve 100 ml destilované vody se připraví standardní roztok, jehož 1 ml obsahuje 5,0 mg síry, roztok A. Naředěním roztoku A se připraví standardní roztok, jehož 1 ml obsahuje 0,200 mg síry, roztok B. Do kovových kelímků — nosičů, které lze snadno připravit v laboratorním měřítku vytvarováním z tenké, například hliníkové fólie, se mikrobyretou nadávkují odstupňovaná množství roztoků A a B v obje-

mech od 5 do 300 μl , což v přepočtu na použitou navážku vzorku 1 g odpovídá kalibraci v koncentračním rozmezí od 0,0001 do 0,15 procent hmotnostních síry, a po vysušení při 150 °C/1 hod. a vyžihání při 500 °C/1 hod. se

přidá po 1,5 g přežíhané mědi, čisté. Kovové kelímky — nosiče se vloží do spalovacích keramických kelímků, vyžíhaných při teplotě 1 000 °C/1 hod., a provede se kalibrace analyzátoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Syntetický referenční materiál pro kalibraci analyzátorů pro stanovení 10^{-4} až $2 \cdot 10^{-1}$ procent hmotnostních síry v technickém železe a neželezných kovech, vyznačený tím, že kovový nosič je opatřen mikrovrstvou síranu draselného v množství 5 μg až 10 mg.

2. Způsob přípravy syntetického referenčního materiálu podle bodu 1, při kterém se do ko-

vového kelímku — nosiče přidá 10^{-4} až $2 \cdot 10^{-1}$ procent hmotnostních síry ve formě roztoku síranu draselného definované sloučeniny síry a roztok se vysuší, vyznačující se tím, že po vysušení roztoku se přidá do kelímku kovová tavící přísada, například železo, cín nebo měď, s nízkým obsahem síry 0,1 až 0,5 ppm v množství 0,5 až 2 g a kelímek se uzavře.