

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 259066

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31. 10. 85
(21) PV 7774-85.J

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 33/20

(40) Zveřejněno 15. 02. 88

(45) Vydáno 24. 02. 89

(75)
Autor vynálezu

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

(54)

Referenční materiál pro kalibraci analyzátorů
pro stanovení vodíku v kovových materiálech

Řešení se týká přípravy syntetického referenčního materiálu pro kalibraci analyzátorů pro stanovení obsahu vodíku v kovových materiálech. Do nosiče z kovového materiálu s nízkou hodnotou slepé zkoušky obsahu vodíku, například z hliníku, oínu, niklu, mědi a jejich slitin, se odměří vodný roztok sloučeniny, obsahující stanovený prvek ve známém stechiometrickém poměru, například alkalického octanu, s výhodou krystalického octanu sodného, roztok se vysuší, nosič z kovového materiálu se uzavře.

Vynález se týká referenčního materiálu pro kalibraci analyzátorů pro stanovení vodíku v kovových materiálech, pracujících na principu vysokoteplotní reakce vzorku v grafitovém kelímku a následné detekce molekulárního vodíku. Vynález spadá do oboru analytické chemie.

Stanovení obsahu vodíku v ocelích a dalších kovových materiálech se až dosud provádí téměř výhradně tzv. termoevolučními metodami pomocí přístrojů, pracujících na principu ohřevu nebo roztavení analyzovaného vzorku v grafitovém kelímku v proudu inertního plynu nebo ve vakuu, separace vzniklých plynných reakčních produktů na chromatografické koloně a detekci molekulárního vodíku pomocí tepelně vodivostního detektoru. Zmíněná analytická technika teoreticky umožňuje stanovovat obsahy vodíku od setin ppm až po stovky ppm. Plné využití teoretické citlivosti uvedené techniky je však v praxi omezeno řadou faktorů, z nichž vedle problematiky odběru a přípravy vzorků k analýze nejvýznamnějším je otázka kalibrace analyzátoru.

Běžně používané postupy kalibrace analyzátorů pomocí kovových referenčních materiálů na bázi titanu nebo austenitických ocelí jsou zatíženy značně velkou chybou jejich atestace, neboť metody doposud používané pro atestaci kovových referenčních materiálů nezaručují, vzhledem ke specifické vazby a chování vodíku v kovovém materiálu i při dobré reprodukovatelnosti, stanovení správné hodnoty obsahu vodíku. Významným problémem je rovněž malá stabilita kovových referenčních materiálů v důsledku postupných změn obsahu vodíku jeho difúzí z materiálu. V případě použití plynného vodíku ke kalibraci analyzátoru je správnost kalibrace ovlivněna přesností dávkování malých objemů kalibračního plynu, a především tím, že experimentální podmínky při kalibraci a vlast-

ní analýze jsou zcela odlišné. Při kalibraci plyným vodíkem jsou rovněž kladeny zvýšené nároky na zajištění bezpečnosti práce. Používání kovových referenčních materiálů je mimo to značně ekonomicky náročné, protože jejich příprava je vzhledem ke specifické existenci vodíku v kovových materiálech technologicky velmi složitá. Nedostatkem je rovněž skutečnost, že použití kovových referenčních materiálů neumožňuje provádět kalibraci analyzátorů v potřebně širokém koncentračním rozmezí.

Uvedené nevýhody odstraňuje referenční materiál pro kalibraci analyzátorů pro stanovení vodíku v kovových materiálech na bázi vysokoteplotní redukce hydridických fází v grafitovém kelímku, termické extrakce atomárního vodíku a následné detekce molekulárního vodíku, podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kovový nosič, například cín, nikl, hliník nebo měď, o obsahu vodíku 0,1 až 0,5 ppm je opatřen mikrovrstvou alkalického octanu v množství od 0,02 do 5 miligramů. Popsaný referenční materiál, vytvořený syntetickou cestou, se za podmínek analýzy chová jako reálný kovový vzorek. Výzkumem chování systému alkalický octan - kovový nosič - grafit za vysokých teplot v inertní atmosféře bylo zjištěno, že vysokoteplotní redukce octanu uhlíkem probíhá kvantitativně, přičemž jediným plyným reakčním produktem obsahujícím vodík je molekulární vodík.

Výhodou uvedeného řešení podle vynálezu je velmi snadná příprava referenčních materiálů přímo v laboratorních podmínkách, možnost pokrytí libovolného koncentračního rozsahu přístroje dostatečným počtem kalibračních bodů a postižení v podstatě stejných reakčních podmínek, jaké jsou při analýze reálného kovového vzorku. Přínosem je rovněž možnost provedení prakticky absolutní kalibrace analyzátoru, což je pomocí kovových referenčních materiálů nemožné.

Vlastní praktické provedení přípravy referenčních materiálů pro kalibraci analyzátorů je velmi jednoduché. Dávkování odstupňovaného množství alkalického octanu se provede ve formě mikrobobjemů 2 až 100 μl jeho standardního roztoku ve vodě s výhodou o koncentraci 10 až 200 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ pomocí mikrobyrety nebo mikropipety. Odstupňovaná množství standardního roztoku octanu se dávkuje do kovových nosičů ve tvaru mikrokelímků z definovaného kovu o hmotnosti asi 0,1 g a objemu asi 0,2 až 0,5 ml. Kelímky lze snadno připravit z kovové fólie, například z tzv. alobalu, jejím vytvarováním. Po nadávkování se vzniklé kalibrační vzorky suší 1 hodinu při teplotě 160°C. Kalibrace analyzátoru pomocí vytvo-

259066

řených referenčních materiálů se provede zcela běžným postupem, sada připravených referenčních materiálů se zanalyzuje a dle výsledků analýz se upraví parametry přístroje.

Příklad provedení

Při přípravě sady referenčních materiálů pro kalibraci analyzátoru LECO RH-1E pro stanovení vodíku v ocelích se postupuje následovně: Rozpuštěním 17,887 g krystalického octanu sodného $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml destilované vody se připraví roztok, jehož 1 ml obsahuje 107,8 mg bezvodého octanu, tj. 3,95 mg reaktivního vodíku, tj. roztok A. Desetinásobným zředěním roztoku A se připraví roztok B, jehož 1 ml obsahuje 10,78 mg octanu sodného, tj. 0,395 mg reaktivního vodíku. Do kovových nosičů z cínu o obsahu 0,4 ppm vodíku a hmotnosti 0,1 g ve tvaru mikrokulíček se nadávkuje odstupňované přídavky roztoků A a B v objemech 2 až 50 μl , což v přepočtu na obvykle používanou navážku 2,5 g vzorku odpovídá kalibraci analyzátoru v koncentračním rozmezí přibližně 0,3 až 80 ppm vodíku. Nadávkové vzorky se vysuší 1 hodinu při teplotě 160°C a uzavřou se. Pomocí takto připravených referenčních materiálů se provede kalibrace analyzátoru. Pokud jsou připravené referenční materiály skladovány déle než jeden den, je zapotřebí je těsně před použitím opět sušit při teplotě 160°C po dobu 30 až 60 minut.

V následující tabulce jsou uvedeny výsledky opakovaných analýz dvou referenčních materiálů připravených popsáním způsobem:

Dáno ppm H_2	Nalezeno ppm H_2				
2,00	1,90	1,85	2,02	$\emptyset$	$1,96 \pm 0,10$
	2,10	1,94	2,00		
10,0	9,90	10,05	9,75	$\emptyset$	$10,05 \pm 0,2$
	10,15	10,05	10,10		
	10,20				

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Referenční materiál pro kalibraci analyzátorů pro stanovení vodíku v kovových materiálech na bázi vysokoteplotní redukce hydridických fází v grafitovém kelímku, termické extrakce atomárního vodíku a následné detekce molekulárního vodíku, vyznačený tím, že kovový nosič, například cín, hliník, nikl nebo měď, o obsahu vodíku 0,1 až 0,5 ppm je opatřen mikrovrstvou alkalického octanu v množství od 0,02 mg do 5 mg.