

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259067

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 11 85
(21) PV 8039-85.K

(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)

Způsob identifikace typu a stanovení obsahu
oxidických fází v anorganických materiálech

Řešení se týká způsobu identifikace a stanovení oxidických fází v anorganických materiálech termoevoluční metodou. Analyzovaný vzorek se postupně zahřívá v grafitovém kelímku a plynné zplodiny redukce oxidických fází uhlíkem, tj. oxid uhelnatý a oxid uhličitý se průběžně detekují v závislosti na teplotě. Identifikace a stanovení oxidických fází teplotně řízenou redukcí s detekcí oxidu uhelnatého se provádí v rozmezí teplot 600 až 1 400° C.

Vynález se týká způsobu identifikace typu a stanovení obsahu oxidických fází v anorganických materiálech metodou teplotně řízené vysokoteplotní redukce oxidických fází ve vzorku elementárním uhlíkem, při které vzniká současně oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Tento vynález spadá do oboru analytické chemie.

Přítomnost kyslíku ve formě různých oxidů významným způsobem ovlivňuje vlastnosti kovových materiálů, množství a typ vazby kyslíku v kovech podává základní informaci o kvalitě příslušného výrobního procesu, o chování materiálu v různých prostředích i o vzniku a průběhu různých jevů a interakcí. Totéž platí i pro celou řadu nekovových anorganických materiálů, jako jsou například strusky, silikáty, smalty, čisté oxidy a podobně. Znalost množství a typů oxidických fází v materiálu je proto často rozhodující podmínkou při řešení mnoha technických problémů.

Otázka stanovení množství a typů oxidických fází v materiálech je v současnosti řešena pomocí tzv. termoevoluční metody založené na principu postupné termické redukce oxidických fází grafitem v inertní atmosféře a na kontinuální detekci vznikající plyné součteniny kyslíku ve vztahu k teplotě redukce. Z teplotní hladiny, při které dochází k redukci oxidu, lze usuzovat na jeho typ, a z množství vzniklé plyné sloučeniny na jeho množství. Uvedený princip stanovení je realizován v posledních letech v několika typech analyzátorů. Podstata uvedené termoevoluční metody a koncepce všech dosavadních typů zařízení je založena na detekci kyslíku ve formě oxidu uhelnatého, tzn. na předpokladu, že jediným plyným produktem vysokoteplotní redukce oxidických fází je oxid uhelnatý, a tomuto předpokladu jsou běžně přizpůsobeny detekční systémy. Výzkumem dané problematiky však bylo zjištěno,

že uvedený předpoklad spolehlivě platí pouze pro oxidické fáze s vysokou teplotou redukce nad 1 300 až 1 400°C, tj. zejména pro oxid hlinitý Al_2O_3 , oxid křemičitý SiO_2 , oxid vápenatý CaO , oxid hořečnatý MgO , oxid titaničitý TiO_2 a některé další. Studium vysokoteplotní redukce řady dalších typů oxidů, reagujících s uhlíkem v intervalu teplot 500 až 1 400°C, tj. oxid mědnatý CuO , oxid mědný Cu_2O , oxid cíničitý SnO_2 , oxid železnatý FeO , oxid chromitý Cr_2O_3 , oxid manganatý MnO a jiné, bylo metodami plynové chromatografie a kvadrupólové hmotnostní spektrometrie prokázáno, že vedle oxidu uhelnatého je významným reakčním produktem rovněž oxid uhlíčitý. Hmotnostní poměr obou vznikajících oxidů je při tom závislý na typu redukováného oxidu, matici vzorku, teplotním programu analýzy, respektive na dalších faktorech. V mnoha případech při tom představuje právě oxid uhlíčitý dominantní složku produktů reakce. Z uvedeného zjištění vyplývá, že dosavadním způsobem analýzy oxidických fází pomocí stávajících typů zařízení nelze spolehlivě analyzovat různé kovové i další anorganické materiály, neboť výsledky analýz jsou zatíženy velkou principiální chybou metody, dosahující často i mnoho desítek relativních procent, a některé typy oxidických fází nelze dosavadním způsobem vůbec identifikovat.

Uvedený nedostatek odstraňuje způsob identifikace typů a stanovení obsahu oxidických fází v anorganických materiálech metodou teplotně řízené vysokoteplotní redukce oxidických fází ve vzorku elementárním uhlíkem, při které vzniká současně oxid uhelnatý a oxid uhlíčitý, které se detekují podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že identifikace a stanovení se provádějí v průběhu postupného ohřevu vzorku v rozmezí teplot 600 až 1 400°C.

Způsob identifikace typu a stanovení obsahu oxidických fází v anorganických materiálech podle vynálezu umožňuje spolehlivě identifikovat většinu reálných typů oxidických fází v kovových, respektive dalších anorganických materiálech a zejména správně stanovit jejich obsah. Navržené řešení lze s výhodou uplatnit především při identifikaci oxidických fází v neželezných kovech a slitinách, v čistých oxidech kovů a jejich směsích, v produktech oxidace a degradace kovů a podobně.

Příklady provedení

Příklad 1

Studiem vysokoteplotní redukce oxidu mědného, teoretický obsah kyslíku 11,2%, uhlíkem postupným ohřevem vzorku v rozmezí teplot 600 až 1 400°C bylo zjištěno, že redukce probíhá v teplotním inter-

valu cca 1 050 až 1 200°C za současného vzniku oxidu uhelnatého CO a oxidu uhličitýho CO₂ v objemovém poměru asi 2 : 1. Analýzou čistého oxidu mědného Cu₂O dosavadním způsobem byla stanovena hodnota obsahu kyslíku 8,5 %, tj. 75 % z celkového obsahu. Způsobem podle vynálezu, realizovaným ve formě kolony s oxidem jodičným J₂O₅, předřazené před detektor oxidu uhličitýho CO₂, ^{za účelem} oxidace oxidu uhelnatého CO na oxid uhličitý CO₂, byla stanovena hodnota obsahu kyslíku 11,4 %.

Příklad 2

Studiem vysokoteplotní redukce oxidu chromového, teoretický obsah kyslíku 48 %, uhlíkem postupným ohřevem vzorku v rozmezí teplot 600 až 1 400°C bylo zjištěno, že redukce probíhá v teplotním intervalu cca 920 až 1 020°C za současného vzniku oxidu uhelnatého CO a oxidu uhličitýho CO₂ v objemovém poměru cca 1 : 1. Analýzou čistého oxidu chromového CrO₃ dosavadním způsobem byla stanovena hodnota obsahu kyslíku cca 22 %, tj. 46 % z celkového obsahu. Způsobem podle vynálezu, realizovaným jako v příkladu 1, byla stanovena hodnota obsahu kyslíku 46 %.

Příklad 3

Fázovým rozbořem čistoty hutní mědi o celkovém obsahu 0,030 % kyslíku bylo zjištěno, že dominantní oxidickou nečistotou je oxid mědný Cu₂O. Při jeho identifikaci a stanovení dosavadním způsobem bylo nalezeno, že ve formě oxidu mědného Cu₂O je vázáno 0,005 % kyslíku. Způsobem podle vynálezu, realizovaným jako v příkladu 1, bylo zjištěno, že ve formě oxidu mědného Cu₂O je vázáno 0,027 % kyslíku, tj. prakticky veškerý kyslík v materiálu. Zbývající kyslík byl způsobem podle vynálezu identifikován ve formě oxidu cíničitýho SnO₂.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Ž U

Způsob identifikace typu a stanovení obsahu oxidických fází v anorganických materiálech metodou teplotně řízené vysokoteplotní redukce oxidických fází ve vzorku elementárním uhlíkem, při které vzniká současně oxid uhelnatý a oxid uhličitý, které se detekují, vyznačený tím, že se identifikace a stanovení provádějí v průběhu postupného ohřevu vzorku v rozmezí teplot 600 až 1 400°C.