



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257512

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 21/27

(22) Přihlášeno 29 05 85

(21) PV 3832-85

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob kalibrace analyzátorů pro stanovení kyslíku a dusíku

Řešení se týká kalibrace analyzátorů pro stanovení kyslíku a dusíku v kovech, resp. dalších anorganických materiálech, pracujících na principu vysokoteplotní redukce kyslíkatých a dusíkatých fází ve vzorku elementárním uhlíkem ve vakuu nebo v inertní atmosféře a následné detekce plyných zplodin redukce. Jednou ze základních podmínek funkce zmíněných typů analyzátorů je jejich správná kalibrace. Dosavadní způsoby kalibrace jsou zatíženy řadou různých faktorů negativně ovlivňujících správnost výsledků analýz, nevýhodná je rovněž ekonomická stránka kalibrace pomocí metalurgicky připravených referenčních materiálů. Podstata řešení spočívá v tom, že ke kalibraci se použije definované množství alkalického dusičnanu, naneseného ve formě mikroobjemu jeho standardního roztoku na definovaný kovový nosič, přičemž takto připravený kalibrační vzorek se po vysušení a uzavření chová za podmínek analýzy jako kovový referenční materiál.

Vynález se týká způsobu kalibrace analyzátorů pro stanovení kyslíku a dusíku v kovech a nekovových anorganických materiálech.

Stanovení obsahu kyslíku a dusíku v kovových materiálech i v některých nekovových anorganických materiálech se provádí pomocí přístrojů, pracujících na principu tzv. karbotermické redukce, kdy se analyzovaný vzorek umístěný v grafitovém kelímku zahřívá ve vakuu nebo v inertní atmosféře na teplotu vyšší než 2 000 °C a plynné produkty redukce kyslíkatých a dusíkatých sloučenin ve vzorku, tj. oxid uhelnatý, resp. uhličitý a molekulární dusík, se detekují metodou měření infračervené absorpce nebo tepelné vodivosti.

Zmíněná analytická technika umožňuje rychle a přesně stanovovat obsahy kyslíku a dusíku od jednotek ppm po desítky hmotnostních procent. Plné využití možností metody je však v praxi omezeno některými objektivně existujícími faktory, z nichž nejvýznamnější je otázka kalibrace analyzátorů.

Doposud běžně používaný způsob kalibrace pomocí kovových referenčních materiálů se zaručenými obsahy kyslíku a dusíku je zatížen často vysokou chybou jejich atestace, a to zejména v případě kyslíku. Použití kovových referenčních materiálů je mimo to mimořádně ekonomicky náročné, protože jejich příprava metalurgickou cestou je technologicky velmi složitá a nákladná.

Nevýhodou je rovněž skutečnost, že v důsledku celosvětově omezené nabídky kovových referenčních materiálů lze jejich pomocí provádět kalibraci analyzátorů pouze v omezeném koncentračním intervalu stanovovaných prvků. Druhým a v posledních letech poměrně často používaným způsobem kalibrace analyzátorů je kalibrace detektoru přístroje pomocí čistého oxidu uhličitého a dusíku. Správnost tohoto způsobu je však výrazně ovlivněna přesností dávkování malých objemů kalibračních plynů a především tím, že experimentální podmínky při tomto způsobu kalibrace a při vlastní analýze jsou zcela odlišné.

Nedostatky obou dosud známých způsobů kalibrace analyzátorů pro stanovení kyslíku a dusíku v kovech a dalších materiálech řeší vynález, jehož podstatou je způsob tzv. syntetické kalibrace analyzátorů, založený na použití vhodné definované sloučeniny, obsahující kyslík a dusík ve známém stechiometrickém poměru, nanesené v odstupňovaném množství na vhodný kovový nosič a chovájící se spolu s kovovým nosičem za podmínek analýzy jako kovový referenční materiál.

Jako výhodná sloučenina k uvedenému účelu byl nalezen dusičnan draselný, resp. dusičnan sodný, vhodnými kovovými nosiči jsou čistý cín, nikl a měď nebo jejich slitiny s ověřeným nízkým obsahem kyslíku a dusíku, nejlépe menším než 10 ppm.

Výzkumem chování systému alkalický dusičnan-kovový nosič-grafit za vysokých teplot v inertní atmosféře, tj. za reakčních podmínek obvyklých v používaných analyzátozech, bylo metodou kvadrupólové hmotnostní spektrometrie zjištěno, že redukce dusičnanu probíhá kvantitativně, přičemž jedinými plynnými reakčními produkty obsahujícími kyslík a dusík jsou oxid uhelnatý, resp. uhličitý a molekulární dusík.

Vlastní praktické provedení kalibrace analyzátoru je velmi jednoduché. Dávkování odstupňovaného množství alkalického dusičnanu se provede ve formě mikroobjemů cca 2 až 200 μl jeho standardního roztoku s výhodou o koncentraci 20 až 200 g.l^{-1} ; k dávkování mikroobjemů lze s výhodou použít mikrobyrety nebo mikropipety. Odstupňovaná množství alkalického dusičnanu ve formě standardního roztoku se dávkuje do kovových nosičů ve tvaru mikrokelímek z definovaného kovu o hmotnosti cca 0,1 g a objemu cca 0,2 až 0,5 ml; kelímky si lze snadno připravit z kovové fólie jejím vytvarováním.

Po nadávkování odstupňovaného množství roztoku dusičnanu do nosičů se vzniklé kalibrační vzorky vysuší cca 1 h při teplotě 105 až 120 °C, analyzují se běžným způsobem pomocí analyzá-

toru a podle výsledků analýz se provede kontrola nebo úprava kalibrace přístroje.

Výhodou uvedeného způsobu kalibrace je velmi snadná a cenově nenáročná příprava kalibračních vzorků přímo v laboratorních podmínkách, možnost pokrytí prakticky libovolného koncentračního intervalu analyzátoru dostatečným počtem kalibračních bodů a postižení v podstatě stejných reakčních podmínek, jaké jsou při analýze reálných vzorků. Popsaný způsob kalibrace mimo to umožňuje provedení prakticky absolutní kalibrace přístroje, což doposud užívanými postupy není možné.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

Při kalibraci analyzátoru pro stanovení obsahu kyslíku a dusíku v ocelích, feroslitinách a neželezných kovech, tj. materiálech s nízkým obsahem plynů, se postupuje následovně: Rozpuštěním 20,0 g KNO_3 v destilované vodě se připraví roztok, jehož 1 ml obsahuje 0,200 g KNO_3 , tj. 27,696 mg dusíku a 94,936 mg kyslíku (roztok A). Naředěním roztoku A se připraví roztok B, jehož 1 ml obsahuje 0,020 g KNO_3 , tj. 2,7696 mg dusíku a 9,4936 mg kyslíku. Do kovových nosičů-mikrokelímků se nadávkuje odstupňované přídavky roztoků A a B v objemech od 5 do 200 μl , což v přepočtu na obvykle používanou navážku analyzovaného vzorku 0,500 g odpovídá kalibraci koncentračního intervalu cca 0,001 až 0,8 % hmot. pro kyslík a cca 0,001 až 0,3 % hmot. pro dusík. Připravené kalibrační vzorky se vysuší a jejich pomocí se provede kalibrace analyzátoru. V následující tabulce jsou uvedeny výsledky analýz několika uvedeným způsobem připravených kalibračních vzorků:

Dáno		Nalezeno	
% hmot. kyslíku	% hmot. dusíku	% hmot. O_2	% hmot. N_2
0,024	0,007	0,0238	0,0072
0,096	0,028	0,097	0,029
0,192	0,056	0,193	0,056
0,240	0,070	0,234	0,071

P ř í k l a d 2

Při kalibraci analyzátoru pro stanovení kyslíku a dusíku v oxidech, nitridech kovů, struskách a korozních produktech, tj. materiálech s vysokým obsahem kyslíku a dusíku, se postupuje následovně:

Připraví se roztok A jako v příkladě 1. Do kovových nosičů-mikrokelímků se nadávkuje odstupňovaná množství roztoku v objemech od 5 do 200 μl , což v přepočtu na obvykle používanou navážku analyzovaného vzorku 0,010 g odpovídá kalibraci koncentračního intervalu cca 0,5 až 30 % hmot. pro kyslík a cca 0,2 až 10 % hmot. pro dusík. Dále se postupuje jako v příkladu 1. V následující tabulce jsou uvedeny výsledky analýz několika uvedeným způsobem připravených kalibračních vzorků:

Dáno		Nalezeno	
% hmot. O_2	% hmot. N_2	% hmot. O_2	% hmot. N_2
19,2	5,6	18,9	5,5
38,4	11,2	38,2	11,4

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kalibrace analyzátorů pro stanovení kyslíku a dusíku v kovech a nekovových anorganických materiálech, pracujících na principu vysokoteplotní redukce kyslíkatých a dusíkatých fází ve vzorku grafitem v proudu inertního plynu nebo ve vakuu a detekce vzniklých plynných reakčních zplodin prováděný na nosiči z kovu, vyznačený tím, že na nosič z kovu o obsahu kyslíku a dusíku do 0,0010 % hmot. se nanese zvolené kalibrační množství alkalického dusičnanu v roztoku o koncentraci od 20 do 200 g.l⁻¹ a po vysušení se vzorek analyzuje.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že po vysušení se alkalický dusičnan uzavře do nosiče.