

**DIN 51095-2**

ICS 81.060.10

**Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe –  
Bestimmung des Schwefelgehaltes in pulver- und kornförmigen  
nichtoxidischen keramischen Roh- und Werkstoffen –  
Teil 2: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem  
Plasma (ICP OES) oder mit Ionenchromatographie (IC) nach  
Verbrennung im Sauerstoffstrom**

Testing of ceramic raw and basic materials –

Determination of content of sulphur in powders and granules of non-oxidic ceramic raw and basic materials –

Part 2: Optical emission spectrometry by inductively coupled plasma (ICP OES) or ion chromatography (IC) after burning in an oxygen flow

Essai de matière première et de matériaux céramiques –

Dosage de la teneur en soufre dans la matière première et les matériaux céramiques sans oxydes granulés ou en poudre –

Partie 2: Spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP OES) ou par chromatographie ionique (IC) après cuisson dans un courant d'oxygène

Gesamtumfang 17 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

# Inhalt

|                                                                                                                                                | Seite     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Vorwort .....</b>                                                                                                                           | <b>3</b>  |
| <b>1 Anwendungsbereich .....</b>                                                                                                               | <b>3</b>  |
| <b>2 Normative Verweisungen .....</b>                                                                                                          | <b>3</b>  |
| <b>3 Begriffe .....</b>                                                                                                                        | <b>3</b>  |
| <b>4 Kurzbeschreibung .....</b>                                                                                                                | <b>3</b>  |
| <b>5 Störungen .....</b>                                                                                                                       | <b>4</b>  |
| <b>6 Geräte .....</b>                                                                                                                          | <b>4</b>  |
| <b>7 Reagenzien .....</b>                                                                                                                      | <b>5</b>  |
| <b>8 Probenahme und Probenvorbereitung .....</b>                                                                                               | <b>6</b>  |
| <b>9 Vorbereitung .....</b>                                                                                                                    | <b>6</b>  |
| <b>10 Kalibrierung .....</b>                                                                                                                   | <b>6</b>  |
| <b>11 Durchführung .....</b>                                                                                                                   | <b>7</b>  |
| <b>12 Berechnung und Angabe der Ergebnisse .....</b>                                                                                           | <b>8</b>  |
| <b>13 Präzision .....</b>                                                                                                                      | <b>8</b>  |
| <b>14 Prüfbericht .....</b>                                                                                                                    | <b>8</b>  |
| <b>Anhang A (informativ) Beispiel für ein Verbrennungsgerät .....</b>                                                                          | <b>9</b>  |
| <b>Anhang B (informativ) Beispiel für geeignete Betriebsparameter zur<br/>ionenchromatographischen Bestimmung des Schwefelgehaltes .....</b>   | <b>10</b> |
| <b>Anhang C (informativ) Beispiel für geeignete Betriebsparameter zur<br/>emissionsspektrometrischen Bestimmung des Schwefelgehaltes .....</b> | <b>11</b> |
| <b>Anhang D (informativ) Ergebnisse des Ringversuches .....</b>                                                                                | <b>12</b> |
| <b>Anhang E (informativ) Hinweise zur Ermittlung der Unsicherheit des Mittelwertes .....</b>                                                   | <b>16</b> |
| <b>Literaturhinweise .....</b>                                                                                                                 | <b>17</b> |
| <br><b>Bilder</b>                                                                                                                              |           |
| <b>Bild A.1 — Beispiel für ein Verbrennungsgerät .....</b>                                                                                     | <b>9</b>  |
| <br><b>Tabellen</b>                                                                                                                            |           |
| <b>Tabelle D.1 — Ermittelte Präzisionsdaten an der Elektrographit-Probe .....</b>                                                              | <b>12</b> |
| <b>Tabelle D.2 — Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse der Elektrographit-Probe .....</b>                                                     | <b>13</b> |
| <b>Tabelle D.3 — Ermittelte Präzisionsdaten an der Rußprobe .....</b>                                                                          | <b>14</b> |
| <b>Tabelle D.4 — Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse der Rußprobe .....</b>                                                                 | <b>14</b> |
| <b>Tabelle D.5 — Ermittelte Präzisionsdaten an der SiC-Probe .....</b>                                                                         | <b>15</b> |
| <b>Tabelle D.6 — Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse der SiC-Probe .....</b>                                                                | <b>15</b> |

## Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-02-64 AA „Chemische Analyse von nichtoxidischen keramischen Roh- und Werkstoffen“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in pulver- und kornförmigen nicht-oxidischen keramischen Roh- und Werkstoffen fest, die bei erhöhter Temperatur im Sauerstoffstrom vollständig oxidieren, z. B. Kohlenstoff- und Graphitwerkstoffen.

Bei Werkstoffen, die bei diesen Bedingungen nicht vollständig oxidieren, ist mit dem festgelegten Verfahren auch der unter diesen Bedingungen freisetzbare Schwefel, z. B. der an der Probe anhaftende Schwefel, bestimmbar.

Diese Norm gilt für Werkstoffe mit Massenanteilen an Schwefel  $\leq 10\%$  und an Glührückstand  $< 20\%$ , bestimmt nach DIN 51903 [1]. Das festgelegte Verfahren ist auf Werkstoffe mit einem Massenanteil an Barium  $< 10\text{ mg/kg}$  beschränkt, da in Bariumsulfat gebundener Schwefel mit diesem Verfahren nicht erfasst werden kann.

Als Richtwerte für den unteren Anwendungsbereich dieses Verfahrens gelten Massenanteile an Schwefel von  $0,5\text{ mg/kg}$  bei Bestimmung mittels ICP OES und  $5\text{ mg/kg}$  bei Bestimmung mittels IC.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 1333, *Zahlenangaben*

DIN 12596, *Laborgeräte aus Glas — Gas-Waschflaschen — Form nach Drechsel*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gilt der folgende Begriff.

### 3.1

#### Schwefelgehalt

der durch das beschriebene Analysenverfahren bestimmte Massenanteil von anorganisch und organisch gebundenem Schwefel

## 4 Kurzbeschreibung

Die getrocknete Probe wird in einem Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von  $1\,100\text{ °C}$  oxidiert. Die entstehenden Schwefeloxide werden in einer Natronlauge-Wasserstoffperoxid-Lösung absorbiert. Bei calciumsulfathaltigen Ausgangsmaterialien wird der zurückbleibende Glührückstand in Lösung gebracht und mit der Absorptionslösung vereint. Die Durchführung des Oxidationsverfahrens erfolgt in Anlehnung an DIN 51931 [2]. Die Schwefelkonzentration der Lösung wird entweder mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES) in Anlehnung an DIN EN ISO 11885 [3] oder mit Ionenchromatographie (IC) als Sulfat nach DIN EN ISO 10304-2 [4] bestimmt.

## 5 Störungen

### 5.1 ICP OES

#### 5.1.1 Spektrale Interferenzen

Die Kompensation spektraler Interferenzen ist nach dem Betriebshandbuch des Geräteherstellers vorzunehmen.

ANMERKUNG 1 Spektrale Interferenzen können verursacht werden von:

- a) Überlagerung mit einer Emissionslinie eines anderen Elements;
- b) Überlagerung mit Molekülbanden;
- c) unspezifischem Untergrund (z. B. Streulicht, Rekombinationsvorgängen).

Linienüberlagerungen können gegebenenfalls durch rechnerische Berichtigung der Rohdaten kompensiert werden.

Die Korrekturfaktoren sind durch Messung mindestens einer zusätzlichen ungestörten Spektrallinie des interferierenden Elements und in Kenntnis des Intensitätsverhältnisses der Spektrallinien des störenden Elements zu bestimmen.

Bei Überlagerung durch Molekülbanden muss auf eine alternative Emissionslinie ausgewichen werden.

ANMERKUNG 2 Unspezifischer Untergrund wird üblicherweise durch Messung des Untergrundsignals in der Nähe der Analyt-Emissionslinie kompensiert.

#### 5.1.2 Physikalische Interferenzen

Es sind geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um die physikalischen Interferenzen zu kompensieren.

ANMERKUNG Physikalische Interferenzen treten als Plasmainterferenzen oder als Transportinterferenzen auf. Beide beruhen auf einem unterschiedlichen Verhalten von Kalibrierlösungen und zu analysierenden Lösungen, basierend auf einer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung. Die Plasmainterferenzen entstehen infolge veränderter Plasmabedingungen, wie z. B. Temperaturverteilung, Elektronendruck, die zu einer veränderten Linienanregung führen können. Die Transportinterferenzen basieren auf Unterschieden physikalischer Kenngrößen in den Kalibrierlösungen und den zu analysierenden Lösungen, hauptsächlich der Dichte, der Viskosität und der Oberflächenspannung.

Durch Einsatz geeigneter (peristaltischer) Pumpen können einige der Transportinterferenzen beseitigt werden. Sowohl Plasma- als auch Transportinterferenzen können erheblich verringert werden durch Verwendung geeigneter Bezugslinien eines Bezugselements gleicher Konzentration in Kalibrier- und in zu analysierenden Lösungen („innerer Standard“) oder durch eine hochgradige Angleichung der chemischen Zusammensetzung beider Arten von Lösungen (Matrixanpassung) oder durch Einsatz des Standard-Additionsverfahrens oder des Standard-Additions-Kalibrierverfahrens anstelle des Standard-Kalibrierverfahrens.

### 5.2 IC

Es sind geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um mögliche Querempfindlichkeiten durch andere auftretende Anionen zu vermeiden.

ANMERKUNG Zu Querempfindlichkeiten können weitere in der Absorptionslösung möglicherweise auftretende Anionen wie Chlorid, Bromid, Fluorid, Nitrit, Nitrat, Formiat und Acetat führen. Unter den im Anhang B genannten Chromatographiebedingungen kann das Sulfat-Signal allerdings im Allgemeinen vollständig von den übrigen Anionensignalen separiert werden.

## 6 Geräte

Übliche Laborgeräte und Geräte nach 6.1 bis 6.6.

**6.1 Verbrennungsgerät**, regelbar auf  $(1\,100 \pm 20)^\circ\text{C}$ , in der Lage, im Sauerstoffstrom die Probe zu oxidieren und mit einer Einrichtung, die Reaktionsgase vollständig aufzufangen.

ANMERKUNG Beispiel für ein geeignetes Verbrennungsgerät, siehe Anhang A.

**6.2 Porzellanschiffchen**, unglasiert.

**6.3 Gas-Waschflaschen**, zwei Stück, Form nach DIN 12596, Nennvolumen 100 ml, gefüllt mit je 25 ml Absorptionslösung (7.6).

**6.4 Filtrationsvorsatz**, Porenweite 0,45 µm.

**6.5 Einwegspritzen**, Nennvolumen 5 ml.

**6.6 Ultraschallbad**, vorzugsweise mit einem Nennvolumen  $\geq 1$  l und einer Leistung  $\geq 150$  W.

**6.7 Optisches Emissionsspektrometer**, mit induktiv gekoppeltem Plasma, sequentielles oder simultanes Gerät, mit einer unteren Grenze des Spektralbereichs  $\leq 180$  nm oder **Ionenchromatograph** mit Anionentrennsäule und Leitfähigkeitsdetektion, gegebenenfalls mit Suppressortechnik.

## 7 Reagenzien

### 7.1 Allgemeines

Es sind nur Reagenzien bekannter und ausreichender analytischer Reinheit zu verwenden.

**7.2 Wasserstoffperoxid-Lösung**,  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30$  %.

**7.3 Natriumhydroxid-Lösung, NaOH**,  $c(\text{NaOH}) = 0,001$  mol/l.

**7.4 Salzsäure**, HCl,  $w(\text{HCl}) = 18$  %.

**7.5 Reinstwasser**, spezifischer Widerstand  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  (25 °C).

**7.6 Absorptionslösung:** Natriumhydroxid-Lösung (7.3) und Wasserstoffperoxid-Lösung (7.2) sind im Volumenverhältnis 9 : 1 zu mischen.

**7.7 Sulfat-Standard-Stammlösung:** Zertifizierte Einzel- oder Multielement-Standard-Stammlösung, vorzugsweise mit einer Konzentration von 1 000 µg/ml für Schwefel.

Die Rückführung (en: traceability) der Konzentrationsangabe auf die SI-Einheit muss nach DIN EN ISO/IEC 17025 sichergestellt sein.

**7.8 Kalibrierlösungen:** Entsprechend den zu erwartenden Schwefelkonzentrationen sind aus der Stammlösung mindestens zwei Kalibrierlösungen (Bezugslösungen) herzustellen, die den erwarteten Bestimmungsbereich möglichst gleichmäßig abdecken.

**7.9 Eluent**, ausschließlich für die IC-Bestimmung; bei der Verwendung sind die Hinweise des Herstellers zu beachten.

ANMERKUNG In Abhängigkeit von der Trennsäule werden verschiedene Eluenten verwendet. Ein für diese Analytik geeigneter Eluent ist im Anhang B beschrieben.

**7.10 Sauerstoff** aus Druckgasflasche, mit einer Reinheit  $\geq 99,998$  % Volumenanteil.

## 8 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme muss so erfolgen, dass die zu untersuchende Probe repräsentativ für die Gesamt-Materialmenge ist, z. B. nach DIN 51061-2 [5], DIN 51701-2 [6], DIN 51940 [7].

Es ist sicherzustellen, dass das Probenmaterial in einer Teilchengröße  $\leq 160 \mu\text{m}$  vorliegt; gegebenenfalls ist es zu zerkleinern und bei Bedarf zu homogenisieren. Bei Proben, die vollständig oxidieren, darf auf eine Zerkleinerung verzichtet werden, die Probe muss jedoch in dem Probenschiffchen ohne seitlichen Überstand Platz finden.

Ist der Trockenzustand der Probe nicht sichergestellt, muss die Probe bei  $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$  bis zur Massenkonzanz getrocknet, anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und darin aufbewahrt werden.

Es ist darauf zu achten, dass das zu untersuchende Material nicht durch unsachgemäße Handhabung (z. B. Anfassen mit bloßen Händen) kontaminiert wird.

## 9 Vorbereitung

**9.1 Verbrennungsgerät:** In der Verbrennungszone ist eine Temperatur von  $(1\ 100 \pm 20) ^\circ\text{C}$  einzustellen.

**9.2 Sauerstoff:** Der Sauerstoff ist über ein Druckminderventil der Druckgasflasche zu entnehmen. Mit Hilfe eines Durchflussmessgerätes ist der Sauerstoffstrom auf einen Durchfluss von  $(20 \pm 10) \text{ l/h}$  einzustellen.

**9.3 Optisches Emissionsspektrometer (6.7):** Siehe Betriebshandbuch des Herstellers.

ANMERKUNG 1 Geeignete Wellenlängen zur Bestimmung von Schwefel sind 180,731 nm oder 182,034 nm.

ANMERKUNG 2 Empfehlungen zum Betrieb des optischen Emissionsspektrometers (6.7), siehe Anhang C.

**9.4 Ionenchromatograph (6.7):** Siehe Betriebshandbuch des Herstellers.

ANMERKUNG Beispiel für geeignete Betriebsparameter des Ionenchromatographen (6.7), siehe Anhang B.

## 10 Kalibrierung

### 10.1 Optisches Emissionsspektrometer

Die Kalibrierung ist täglich bei Gebrauch durchzuführen. Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen (7.8) sind so zu wählen, dass diese die Konzentrationen der zu analysierenden Proben überdecken. Die Schwefelkonzentrationen der Probenlösungen müssen sich im (quasi-)linearen Bereich der Kalibrierkurve befinden, gegebenenfalls ist eine Verdünnung der Probenlösung erforderlich.

### 10.2 Ionenchromatograph

Die Kalibrierung ist täglich bei Gebrauch durchzuführen. Es ist eine Zweipunktkalibrierung mit den in 7.8 beschriebenen Kalibrierlösungen durchzuführen.