

DIN 54387-4



ICS 81.060.10

**Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe –
Chemische Analyse von Borcarbid, Bornitrid, Metallboriden und
elementarem Bor –
Teil 4: Bestimmung metallischer Hauptbestandteile und
Spurenverunreinigungen**

Testing of ceramic raw and basic materials –

Chemical analysis of boron carbide, boron nitride, metal borides and elemental boron –

Part 4: Determination of metallic main components and trace impurities

Essai de matériaux et matières premières céramiques –

Analyse chimique de boron carbide, boron nitride, borures de métaux et de bore
élémentaire –

Partie 4: Détermination des constituants majeurs et des traces d'impuretés métallique

Gesamtumfang 28 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Nasschemische Aufschlussverfahren für die Bestimmung metallischer Hauptbestandteile und Spurenverunreinigungen	6
3.1 Nasschemische Aufschlussverfahren aus Teil 2 der Normenreihe DIN 54387	6
3.2 Säure-Druck-Aufschluss von Borcarbid, Bornitrid, Calciumborid, Titanborid und Zirconiumborid	7
3.2.1 Anwendungsbereich des Verfahrens	7
3.2.2 Kurzbeschreibung	7
3.2.3 Geräte	7
3.2.4 Reagenzien und Hilfsmittel	7
3.2.5 Probenvorbereitung	8
3.2.6 Durchführung	8
3.3 Säureaufschluss von Zirconiumborid	9
3.3.1 Anwendungsbereich des Verfahrens	9
3.3.2 Kurzbeschreibung	9
3.3.3 Geräte	9
3.3.4 Reagenzien	10
3.3.5 Probenvorbereitung	10
3.3.6 Durchführung	10
3.4 Säureaufschluss von Titanborid	11
3.4.1 Anwendungsbereich des Verfahrens	11
3.4.2 Kurzbeschreibung	11
3.4.3 Geräte	11
3.4.4 Reagenzien	11
3.4.5 Probenvorbereitung	11
3.4.6 Durchführung	11
3.5 Säureaufschluss von kristallinem Bor	12
3.5.1 Anwendungsbereich des Verfahrens	12
3.5.2 Kurzbeschreibung	12
3.5.3 Geräte	12
3.5.4 Reagenzien	13
3.5.5 Probenvorbereitung	13
3.5.6 Durchführung	13
3.6 Säureaufschluss von Lanthanborid	14
3.6.1 Anwendungsbereich des Verfahrens	14
3.6.2 Kurzbeschreibung	14
3.6.3 Geräte	14
3.6.4 Reagenzien	14
3.6.5 Probenvorbereitung	14
3.6.6 Durchführung	14
4 Extraktion salzsäurelöslicher Eisenverbindungen in Borcarbid	15
4.1 Allgemeines	15
4.2 Anwendungsbereich des Verfahrens	15
4.3 Kurzbeschreibung	15
4.4 Geräte	15
4.5 Reagenzien	15
4.6 Probenvorbereitung	15
4.7 Durchführung	16

5	Feststoffverfahren.....	16
5.1	Allgemeines	16
5.2	Direkte Bestimmung der Spurenverunreinigungen mittels optischer Emissionsspektrometrie und Anregung im Gleichstrombogen (DCArc-OES).....	16
5.2.1	Anwendungsbereich des Verfahrens	16
5.2.2	Kurzbeschreibung.....	17
5.2.3	Probenvorbereitung.....	17
5.3	Direkte Bestimmung der Spurenverunreinigungen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES) und elektrothermischer Verdampfung (ETV)	17
5.3.1	Anwendungsbereich des Verfahrens	17
5.3.2	Kurzbeschreibung.....	17
5.3.3	Probenvorbereitung.....	18
5.4	Herstellung einer Boratglastablette zur Bestimmung von Lanthan in Lanthanborid mittels RFA.....	18
5.4.1	Anwendungsbereich des Verfahrens	18
5.4.2	Kurzbeschreibung.....	18
5.4.3	Geräte.....	18
5.4.4	Reagenzien.....	18
5.4.5	Probenvorbereitung.....	18
5.4.6	Durchführung	19
5.4.7	Berechnung.....	19
5.4.8	Angabe der Ergebnisse.....	19
5.4.9	Prüfbericht.....	19
6	Bestimmung von Ti in Titanborid nach alkalischem Schmelzaufschluss mit einem photometrischen Verfahren.....	20
6.1	Anwendungsbereich des Verfahrens	20
6.2	Kurzbeschreibung.....	20
6.3	Geräte.....	20
6.4	Reagenzien.....	20
6.5	Probenvorbereitung.....	21
6.6	Durchführung	21
6.7	Kalibrierung.....	21
6.8	Berechnung.....	22
6.9	Angabe der Ergebnisse	22
6.10	Präzision.....	22
6.11	Prüfbericht.....	22
Anhang A (informativ) Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Borcarbid mittels DCArc-OES		23
Anhang B (informativ) Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Bornitrid mittels ETV-ICP OES		25
Anhang C (informativ) Präzisionsdaten.....		26
C.1	Allgemeines	26
C.1.1	Wiederholpräzision.....	26
C.1.2	Vergleichpräzision	26
C.2	Ermittelte Präzisionsdaten und Einzelwerte der Ringversuchsergebnisse für die Bestimmung des Titangehaltes in der Titanborid-Probe mit dem photometrischen Verfahren	26
C.2.1	Präzisionsdaten	26
C.2.2	Einzelwerte.....	27
Literaturhinweise.....		28

Tabellen

Tabelle 1 — Parameter Säure-Druck-Auflschluss	9
Tabelle 2 — Kalibrierlösungen.....	22
Tabelle A.1 — Gleichstrombogen-Parameter	23
Tabelle A.2 — Vorschläge für Emissionslinien und Arbeitsbereiche, gültig für Borcarbid	24
Tabelle B.1 — ETV-Temperaturprogramm.....	25
Tabelle C.1 — Präzisionsdaten für die Bestimmung des Titangehaltes in der Titanborid-Probe mit dem photometrischen Verfahren.....	26
Tabelle C.2 — Einzelwerte für die Bestimmung des Titangehaltes in der Titanborid-Probe mit dem photometrischen Verfahren.....	27

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-02-64 AA „Chemische Analyse von nichttoxischen keramischen Roh- und Werkstoffen“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

DIN 54387, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Chemische Analyse von Borcarbid, Bornitrid, Metallboriden und elementarem Bor*, besteht aus folgenden Teilen:

- *Teil 1: Allgemeine Angaben und Probenvorbereitung*
- *Teil 2: Bestimmung von Gesamtbor, löslichen Borverbindungen, von HNO_3 -löslichem Bor in B_4C , H_2O_2 -löslichen und unlöslichen Anteilen in amorphem Bor und von HF/HNO_3 -unlöslichen Anteilen in Titanborid*
- *Teil 3: Bestimmung der nichtmetallischen Haupt- und Nebenbestandteile Gesamtkohlenstoff, Gesamtsauerstoff und Gesamtstickstoff sowie des freien Kohlenstoffs in B_4C und des Trocknungsverlustes in amorphem Bor*
- *Teil 4: Bestimmung metallischer Hauptbestandteile und Spurenverunreinigungen*

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil 4 der Normenreihe legt nasschemische Aufschlussverfahren für die Bestimmung metallischer Hauptbestandteile und Spurenverunreinigungen, ein Extraktionsverfahren zur Bestimmung salzsäurelöslicher Eisenverbindungen in Borcarbid, Feststoff-Verfahren zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen, ein Verfahren zur Bestimmung von Lanthan in Lanthanborid mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sowie ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Titan in Titanborid fest. Für die Bestimmung der Analyten in den Probenlösungen, sind übliche Bestimmungsverfahren der Analytik anzuwenden, die in dieser Norm aber nicht detailliert beschrieben werden. Die Feststoffverfahren werden jeweils an einem Beispiel näher beschrieben.

Er gilt für Borcarbid, vorliegend als grobstückiges Rohmaterial, kornförmiges Material oder Pulver sowie gesintertes und geformtes Borcarbid, amorphes und kristallines Bor und Bornitrid in verschiedenen Reinheitsstufen als Pulver oder geformte oder heißgepresste Körper zum Zweck der Bestimmung der verschiedenen chemischen Bestandteile.

Dieses Dokument gilt auch für die Metallboride Aluminiumborid, Calciumborid, Chromborid, Lanthanborid, Magnesiumborid, Molybdänborid, Titanborid und Zirkoniumborid sowie weitere Metallboride nach stoffspezifischer Prüfung.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 54387-1, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Chemische Analyse von Borcarbid, Bornitrid, Metallboriden und elementarem Bor — Teil 1: Allgemeine Angaben und Probenvorbereitung*

DIN 54387-2, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Chemische Analyse von Borcarbid, Bornitrid, Metallboriden und elementarem Bor — Teil 2: Bestimmung von Gesamtbor, löslichen Borverbindungen, von HNO₃-löslichem Bor in B₄C, H₂O₂-löslichen und unlöslichen Anteilen in amorphem Bor und von HF/HNO₃-unlöslichen Anteilen in Titanborid*

3 Nasschemische Aufschlussverfahren für die Bestimmung metallischer Hauptbestandteile und Spurenverunreinigungen

3.1 Nasschemische Aufschlussverfahren aus Teil 2 der Normenreihe DIN 54387

In DIN 54387-2 der Normenreihe werden verschiedene Aufschlussverfahren festgelegt, die auch zur Bestimmung metallischer Hauptbestandteile sowie von Spurenverunreinigungen verwendet werden. Zu diesen zählen die alkalischen Schmelzaufschlüsse für amorphes Bor, Borcarbid, Bornitrid, Aluminiumborid, Calciumborid, Chromborid, Lanthanborid, Magnesiumborid, Molybdänborid, Titanborid und Zirkoniumborid sowie ein kombinierter Säure-Schmelzaufschluss für Lanthanborid. Die erhaltenen Probenlösungen können dann mit den üblichen instrumentellen Bestimmungsverfahren der Analytik von Lösungen, wie Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (en: inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)), Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (en: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)), analysiert werden, wobei Einwaagen und Verdünnungen der analytischen Fragestellung anzupassen sind.

ANMERKUNG 1 Diese Bestimmungsverfahren sind z. B. in der Norm DIN EN ISO 21587-3 [1] beschrieben.

Da die bei Schmelzaufschlüssen erhaltenen Probenlösungen hohe Salzanteile enthalten, hat für die Kalibrierlösungen eine entsprechende Matrixanpassung zu erfolgen. Ebenfalls ist ein für hohe Salzanteile geeignetes Probeneintragssystem zu verwenden.

ANMERKUNG 2 Erfolgt der Probeneintrag über einen Zerstäuber, so hat sich eine Befeuchtung des Zerstäubergases in der Praxis als vorteilhaft erwiesen.

Es ist zu prüfen, ob die Reinheit des verwendeten Aufschlussmittels für die analytische Fragestellung ausreichend ist. Für die Bestimmung von Hauptbestandteilen gelten hierbei geringere Anforderungen an die Reinheit als für die Bestimmung von Spurenverunreinigungen.

ANMERKUNG 3 Bei Schmelzaufschlüssen besteht die Gefahr, dass die Analyten mit dem Tiegelmaterial legieren und es so zu Minder- oder Mehrbefunden kommt. Durch die Einwirkung reduzierender Probenmaterialien wie z. B. Borcarbid kann die Legierungsbildung noch verstärkt werden (aus der Praxis ist dies z. B. bei Platintiegeln für Eisen bekannt). Bei leichtflüchtigen Elementen können ebenfalls Minderbefunde auftreten. Weiterführende Literatur siehe [2].

3.2 Säure-Druck-Aufschluss von Borcarbid, Bornitrid, Calciumborid, Titanborid und Zirkoniumborid

3.2.1 Anwendungsbereich des Verfahrens

Das Verfahren ist anwendbar zum vollständigen Aufschluss von pulverförmigem Borcarbid, Bornitrid, Calciumborid, Titanborid und Zirkoniumborid.

3.2.2 Kurzbeschreibung

Die Probenmaterialien werden mit Säure oder einem Säuregemisch in geeigneten Gefäßen bei erhöhter Temperatur und Druck vollständig aufgeschlossen. Die so erhaltene Probenlösung wird zur Bestimmung der Hauptbestandteile und Spurenverunreinigungen verwendet.

3.2.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

3.2.3.1 Analysenwaage, ablesbar auf min. 0,01 mg.

3.2.3.2 Aufschlusssystem, bestehend aus Heizung, regelbar auf ± 5 °C im Bereich von 150 °C bis 250 °C, Druckbehältern und dazu passenden, gegenüber den verwendeten Säuren resistenten Aufschlussgefäßen mit Deckel und einem Volumen bis 250 ml und einer Temperaturbeständigkeit bis 250 °C.

ANMERKUNG Zum Erwärmen der Druckbehälter ist z. B. ein Trockenschrank mit Absaugung geeignet. Die Erwärmung der Druckbehälter kann auch mittels Mikrowellenstrahlung erfolgen, wodurch sich die für den vollständigen Aufschluss der Probe benötigte Zeit signifikant verringert. Hierfür gibt es kommerziell erhältliche Mikrowellen-Aufschlussgeräte mit speziellen Druckbehältern und Aufschlussgefäßen.

3.2.3.3 Messkolben, 100 ml, resistent gegenüber den verwendeten Säuren, z. B. aus Glas, Polypropylen (PP), Polymethylpenten (PMP), Polytetrafluorethylen (PTFE), oder Perfluoralkoxyalkan (PFA).

3.2.4 Reagenzien und Hilfsmittel

Als Reagenzien sind ausschließlich Chemikalien von bekannter und für den Bestimmungszweck ausreichender analytischer Reinheit und destilliertes oder durch Ionenaustauschverfahren voll entsalztes Wasser zu verwenden.

3.2.4.1 Salpetersäure, HNO_3 , $c(\text{HNO}_3) = 65$ % Massenanteil $\cong 14$ mol/l.

3.2.4.2 Flusssäure, HF, $c(\text{HF}) = 40$ % Massenanteil $\cong 23$ mol/l.

3.2.4.3 Schwefelsäure, H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \text{ \%}$ Massenanteil $\cong 18 \text{ mol/l}$.

3.2.5 Probenvorbereitung

Nach DIN 54387-1.

3.2.6 Durchführung

WARNUNG — Beim Lösevorgang werden nitrose Gase und Säuredämpfe freigesetzt. Die Bedienung des Aufschlussystems hat nach den Angaben des Herstellers zu erfolgen.

Eine für den Analysenzweck ausreichende Menge Probenmaterial ist in das Aufschlussgefäß (3.2.3.2) auf $\pm 0,01 \text{ mg}$ einzuwiegen, die erforderliche Menge Säure zuzugeben (siehe Tabelle 1) und das Aufschlussgefäß mit dem Deckel zu verschließen. Bei Titanborid ist zunächst die Flusssäure (3.2.4.2) zuzugeben. Die Zugabe der Salpetersäure (3.2.4.1) hat danach in kleinen Volumenschritten zu erfolgen.

ANMERKUNG 1 Zum Dosieren der Salpetersäure eignet sich z. B. eine Kunststoffmesspipette.

WARNUNG — Beim Aufschluss von Titanborid findet bei Zugabe der Salpetersäure eine heftige, meist verzögert einsetzende exotherme Reaktion unter Freisetzung von nitrosen Gasen und Flusssäuredämpfen statt.

Das Aufschlussgefäß wird in den Druckbehälter (3.2.3.2) eingesetzt, dieser verschlossen und in das Heizsystem (3.2.3.2) gestellt. Die erforderliche Aufschluss-temperatur ist Tabelle 1 zu entnehmen. Bei Verwendung eines Trockenschrankes zum Erwärmen der Druckbehälter ist eine Aufschlusszeit von min. 14 h erforderlich.

ANMERKUNG 2 Erfolgt die Erwärmung der Druckbehälter mittels Mikrowellenstrahlung, verringert sich die für den vollständigen Aufschluss der Probe erforderliche Zeit signifikant.

Nach Ablauf der Aufschlusszeit werden die Druckbehälter aus dem Heizsystem entnommen und nach Abkühlen nach der vom Hersteller vorgeschriebenen Prozedur geöffnet.

WARNUNG — Druckbehälter nur im Abzug öffnen (Überdruck! Entweichen von Säuredämpfen und nitrosen Gasen).

Die Aufschlusslösung wird in einen 100-ml-Messkolben (3.2.3.3) überführt, Aufschlussgefäß und Deckel mehrmals mit wenig Wasser gespült und die Waschlösung ebenfalls in den Messkolben gegeben. Anschließend wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die so erhaltene Probenlösung wird zur Bestimmung der Hauptbestandteile und Spurenverunreinigungen verwendet. Von jeder Probe werden mindestens zwei Aufschlüsse durchgeführt. Für die Korrektur des Leerwertes sind nach beschriebener Prozedur mindestens zwei Leeraufschlüsse ohne Einsatz von Probenmaterial durchzuführen. Vor einer erneuten Verwendung der Aufschlussgefäße müssen diese gereinigt werden. Hierzu ist ein Leeraufschluss ohne Einsatz von Probenmaterial durchzuführen.

ANMERKUNG 3 Hinsichtlich der Reduzierung von Blindwerten hat es sich bewährt, die gereinigten Aufschlussgefäße mit Wasser zu füllen und so bis zur nächsten Verwendung aufzubewahren.

Tabelle 1 — Parameter für Säure-Druck-Aufschluss

Probenmaterial	Einwaage mg	Aufschlusssäure/Volumen	Aufschluss- temperatur °C
B ₄ C	200 bis 1 200	HNO ₃ (3.2.4.1), 10 ml	230
BN	200 bis 1 200	HF (3.2.4.2), 10 ml + HNO ₃ (3.2.4.1), 5 ml	220
CaB ₆	200 bis 1 200	HNO ₃ (3.2.4.1), 10 ml	220
TiB ₂	200 bis 1 200	HF (3.2.4.2), 10 ml + HNO ₃ (3.2.4.1), 5 ml	170
ZrB ₂	200 bis 1 200	HNO ₃ (3.2.4.1), 5 ml + H ₂ SO ₄ (3.2.4.3), 5 ml	240

3.3 Säureaufschluss von Zirkoniumborid

3.3.1 Anwendungsbereich des Verfahrens

Das Verfahren ist anwendbar zum Aufschluss von pulverförmigem Zirkoniumborid.

3.3.2 Kurzbeschreibung

Zirkoniumborid wird in einer Mischung aus Flusssäure und Salpetersäure bei erhöhter Temperatur gelöst. Dabei wird die Probe nicht vollständig aufgeschlossen. Der säureunlösliche Rückstand besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff. Ebenfalls werden bei den anzuwendenden Aufschlussbedingungen einige Spurenverunreinigungen, die z. B. als refraktäre Carbide oder Nitride vorliegen, nicht oder unvollständig in Lösung gehen. Die erhaltene Probenlösung wird zur Bestimmung der Hauptbestandteile Bor und Zirkonium und der Spurenverunreinigungen Calcium, Hafnium, Eisen und Titan verwendet.

ANMERKUNG Im Vergleich zu dem unter 3.2 beschriebenen Verfahren ist dieses Aufschlussverfahren deutlich einfacher und schneller.

3.3.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

3.3.3.1 Analysenwaage, ablesbar auf min. 0,01 mg.

3.3.3.2 Aufschlussgefäß, 125 ml, mit Schraubdeckel, Perfluoralkoxyalkan (PFA).

3.3.3.3 Becher, 400 ml, Glas, hohe Form.

3.3.3.4 Messkolben, 500 ml, resistent gegenüber den verwendeten Säuren, z. B. aus Polypropylen (PP), Polymethylpenten (PMP), Polytetrafluorethylen (PTFE), oder Perfluoralkoxyalkan (PFA).

3.3.3.5 Trockenschrank, mit Absaugung, einstellbar auf eine Temperatur von (105 ± 5) °C.