

DIN EN ISO 21068-3

ICS 81.080

Mit DIN EN ISO 21068-1:2008-12
Ersatz für
DIN 51079-1:2004-08 und
DIN 51079-2:2004-08

**Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und
feuerfesten Erzeugnissen –
Teil 3: Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, Sauerstoff sowie
metallischen und oxidischen Bestandteilen (ISO 21068-3:2008);
Deutsche Fassung EN ISO 21068-3:2008**

Chemical analysis of silicon-carbide-containing raw materials and refractory products –
Part 3: Determination of nitrogen, oxygen and metallic and oxidic constituents
(ISO 21068-3:2008);
German version EN ISO 21068-3:2008

Analyse chimique des matières premières et des produits réfractaires contenant du carbure
de silicium –
Partie 3: Dosage de l'azote, de l'oxygène et des constituants métalliques et oxydés
(ISO 21068-3:2008);
Version allemande EN ISO 21068-3:2008

Gesamtumfang 45 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 21068-3:2008) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 33 „Refractories“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“, dessen Sekretariat vom BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird, erarbeitet.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-02-64 AA „Chemische Analyse von nichtoxidischen keramischen Roh- und Werkstoffen“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 10058-1	siehe DIN EN ISO 10058-1
ISO 10058-2	siehe DIN EN ISO 10058-2
ISO 10058-3	siehe DIN EN ISO 10058-3
ISO 10081-1	siehe DIN EN ISO 10081-1
ISO 10081-2	siehe DIN EN ISO 10081-2
ISO 10081-3	siehe DIN EN ISO 10081-3
ISO 12677	siehe DIN EN ISO 12677
ISO 20565-1	siehe DIN 51074-1, DIN 51074-2, DIN 51074-3, DIN 51074-4 bzw. E DIN EN ISO 20565-1
ISO 20565-2	siehe DIN 51074-1, DIN 51074-2, DIN 51074-3, DIN 51074-4 bzw. E DIN EN ISO 20565-2
ISO 20565-3	siehe DIN 51074-1, DIN 51074-2, DIN 51074-3, DIN 51074-4 bzw. E DIN EN ISO 20565-3
ISO 21068-1	siehe DIN EN ISO 21068-1
ISO 21068-2	siehe DIN EN ISO 21068-2
ISO 21079-1	siehe DIN EN ISO 21079-1
ISO 21079-2	siehe DIN EN ISO 21079-2
ISO 21079-3	siehe DIN EN ISO 21079-3
ISO 21587-1	siehe DIN EN ISO 21587-1
ISO 21587-2	siehe DIN EN ISO 21587-2
ISO 21587-3	siehe DIN EN ISO 21587-3
ISO 26845	siehe DIN EN ISO 26845

Folgende Richtigstellungen wurden in der deutschen Sprachfassung gegenüber der englischen Referenzfassung vorgenommen:

- a) im Titel von 4.2 „CR“ durch „TC“ ersetzt;
- b) in 5.4.3.2.3 „... with electric furnace, copper(II) oxide“ korrekterweise übersetzt mit „mit elektrischem Ofen (Kupfer(II)-oxid)“.

Änderungen

Gegenüber DIN 51079-1:2004-08 und DIN 51079-2:2004-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Festlegungen zur Probenahme und Probenvorbereitung gestrichen, da in DIN EN ISO 21068-1 enthalten;
- b) Anwendungsbereich erweitert auf Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff;
- c) Säure-Druck-Aufschluss gestrichen;
- d) Festlegungen zum Soda-Borsäure-Aufschluss geändert und weitere Aufschlussverfahren zugelassen;
- e) Bestimmungsverfahren ergänzt für Stickstoff und Sauerstoff sowie freies Eisen, freies Aluminium, freies Magnesium und einer Reihe von Oxiden;
- f) statistische Daten in einem informativen Anhang ergänzt;
- g) Inhalt redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 51079-1: 1991-04, 2004-08

DIN 51079-2: 1998-03, 2004-08

Nationaler Anhang NA
(informativ)**Literaturhinweise**

DIN 51074-1, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Chemische Analyse von chromoxidhaltigen keramischen Roh- und Werkstoffen — Allgemeine Angaben und Prüfbericht*

DIN 51074-2, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Chemische Analyse von chromoxidhaltigen keramischen Roh- und Werkstoffen — Aufschlussverfahren und Bestimmung von Silicium(IV)-oxid*

DIN 51074-3, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Chemische Analyse von chromoxidhaltigen keramischen Roh- und Werkstoffen — Bestimmung von Chrom(III)-oxid*

DIN 51074-4, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Chemische Analyse von chromoxidhaltigen keramischen Roh- und Werkstoffen — Bestimmung von Calciumoxid*

DIN EN ISO 10058-1, *Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen aus Magnesit und Dolomit (Alternative zur Röntgenfluoreszenzanalyse) — Teil 1: Geräte, Reagenzien, Aufschluss und gravimetrische Bestimmung von Silicium(IV)-oxid*

DIN EN ISO 10058-2, *Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen aus Magnesit und Dolomit (Alternative zur Röntgenfluoreszenzanalyse) — Teil 2: Nasschemische Analyse*

DIN EN ISO 10058-3, *Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen aus Magnesit und Dolomit (Alternative zur Röntgenfluoreszenzanalyse) — Teil 3: Flammenatomabsorptionsspektroskopie (FAAS) und Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)*

DIN EN ISO 10081-1, *Klassifizierung dichter geformter feuerfester Erzeugnisse — Teil 1: Alumina-Silika*

DIN EN ISO 10081-2, *Klassifizierung dichter geformter feuerfester Erzeugnisse — Teil 2: Basische Erzeugnisse mit einem Massenanteil an Restkohlenstoff kleiner 7 %*

DIN EN ISO 10081-3, *Klassifizierung dichter geformter feuerfester Erzeugnisse — Teil 3: Basische Erzeugnisse mit einem Massenanteil an Restkohlenstoff von 7 % bis 50 %*

DIN EN ISO 12677, *Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz — Schmelzaufschluss-Verfahren*

E DIN EN ISO 20565-1, *Chemische Analyse von chromhaltigen feuerfesten Erzeugnissen und chromhaltigen Rohstoffen (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 1: Geräte, Reagenzien, Aufschluss und gravimetrische Bestimmung von Silicium(IV)-oxid*

E DIN EN ISO 20565-2, *Chemische Analyse von chromhaltigen feuerfesten Erzeugnissen und chromhaltigen Rohstoffen (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 2: Nasschemische Verfahren*

E DIN EN ISO 20565-3, *Chemische Analyse von chromhaltigen feuerfesten Erzeugnissen und chromhaltigen Rohstoffen (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 3: Flammenatomabsorptionsspektrometrie (FAAS) und Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)*

DIN EN ISO 21068-1, *Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen — Teil 1: Allgemeine Angaben und Probenvorbereitung*

DIN EN ISO 21068-2, *Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen — Teil 2: Bestimmung des Glühverlustes und Gehaltes an Gesamtkohlenstoff, freiem Kohlenstoff und Siliciumcarbid, des Gehaltes an gesamtem und freiem Silicium(IV)-oxid sowie an gesamtem und freiem Silicium*

DIN EN ISO 21079-1, *Chemische Analyse von aluminiumoxid-, zirkoniumoxid- und silicium(IV)-oxidhaltigen feuerfesten Erzeugnissen — Feuerfeste Erzeugnisse mit einem Massenanteil an ZrO_2 von 5 % bis 45 % (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 1: Geräte, Reagenzien und Aufschluss*

DIN EN ISO 21079-2, *Chemische Analyse von aluminiumoxid-, zirkoniumoxid- und silicium(IV)-oxidhaltigen feuerfesten Erzeugnissen — Feuerfeste Erzeugnisse mit einem Massenanteil an ZrO_2 von 5 % bis 45 % (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 2: Nasschemische Analyse*

DIN EN ISO 21079-3, *Chemische Analyse von aluminiumoxid-, zirkoniumoxid- und silicium(IV)-oxidhaltigen feuerfesten Erzeugnissen — Feuerfeste Erzeugnisse mit einem Massenanteil an ZrO_2 von 5 % bis 45 % (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 3: Flammenatomabsorptionsspektrophotometrie (FAAS) und Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)*

DIN EN ISO 21587-1, *Chemische Analyse feuerfester Erzeugnisse aus Alumosilicat (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 1: Geräte, Reagenzien, Aufschluss und gravimetrische Bestimmung von Silicium(IV)-oxid*

DIN EN ISO 21587-2, *Chemische Analyse feuerfester Erzeugnisse aus Alumosilicat (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 2: Nasschemische Analyse*

DIN EN ISO 21587-3, *Chemische Analyse feuerfester Erzeugnisse aus Alumosilicat (Alternative zum Röntgenfluoreszenzverfahren) — Teil 3: Verfahren mit induktiv gekoppeltem Plasma und Atomabsorptionsspektrometrie*

DIN EN ISO 26845, *Chemische Analyse feuerfester Erzeugnisse — Allgemeine Anforderungen an die nasschemische Analyse, Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)-Verfahren, Atomemissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-AES)*

Deutsche Fassung

**Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen
und feuerfesten Erzeugnissen —
Teil 3: Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, Sauerstoff sowie
metallischen und oxidischen Bestandteilen
(ISO 21068-3:2008)**

Chemical analysis of silicon-carbide-containing raw
materials and refractory products —
Part 3: Determination of nitrogen, oxygen and metallic and
oxidic constituents
(ISO 21068-3:2008)

Analyse chimique des matières premières et des produits
réfractaires contenant du carbure de silicium —
Partie 3: Dosage de l'azote, de l'oxygène et des
constituants métalliques et oxydés
(ISO 21068-3:2008)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 11. Juli 2008 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	6
4 Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff.....	6
4.1 Allgemeines.....	6
4.2 Kombinierte Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff mittels Analysator mit Wärme leitfähigkeits-(TC-) und Infrarotabsorptions-(IR-)Nachweis	6
5 Bestimmung des Stickstoffs, berechnet als Si_3N_4	8
5.1 Allgemeines.....	8
5.2 Säureaufschluss — Titrierverfahren.....	9
5.3 Säureaufschluss — photometrisches Verfahren	14
5.4 Inertgas-Heißextraktion — Wärmeleitfähigkeits-Verfahren.....	16
5.5 Bestimmung des Gesamtstickstoffs.....	21
6 Bestimmung von freiem Eisen mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)	21
6.1 Allgemeines.....	21
6.2 Kupfersulfat-Verfahren.....	22
6.3 Brom-Methanol-Verfahren	23
7 Bestimmung des freien Aluminiums und freien Magnesiums.....	26
7.1 Allgemeines.....	26
7.2 Kurzbeschreibung Säureaufschluss — Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)	26
7.3 Säureaufschluss — Flammenatomabsorptionsspektrometrie (FAAS)	28
7.4 Verfahren mit Wasserstofferzeugung.....	29
8 Analyse der Oxide.....	30
8.1 Allgemeines.....	30
8.2 Nasschemische Verfahren	30
8.3 Flammenatomabsorptions- und/oder Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma	30
8.4 RFA-Aufschlussverfahren nach Glühen der Probe	31
8.5 Bestimmung von Silicium(IV)-oxid, Aluminiumoxid, Eisen(III)-oxid, Titan(IV)-oxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Natriumoxid, Kaliumoxid, Chrom(III)-oxid, Zirkoniumoxid und Boroxid	33
9 Angabe der Ergebnisse.....	35
10 Prüfbericht.....	35
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse der Analyse von Kohlenstoff und/oder Siliciumcarbid enthaltenden feuerfesten Erzeugnissen.....	36
Literaturhinweise	41

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 21068-3:2008) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 33 „Refractories“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2009, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2009 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

EN ISO 21068 „Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen“ besteht aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: *Allgemeine Angaben und Probenvorbereitung*
- Teil 2: *Bestimmung des Glühverlustes und Gehaltes an Gesamtkohlenstoff, freiem Kohlenstoff und Siliciumcarbid, des Gehaltes an gesamtem und freiem Silicium(IV)-oxid sowie an gesamtem und freiem Silicium*
- Teil 3: *Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, Sauerstoff sowie metallischen und oxidischen Bestandteilen*

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 21068-3:2008 wurde vom CEN als EN ISO 21068-3:2008 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

ISO 21068-1 bis ISO 21068-3 sind durch Kombination der Japanischen Norm JIS 2011 [8] und Normungsvorhaben, die ursprünglich vom CEN bearbeitet wurden, entwickelt worden. Da eine breite Vielfalt an Laborausüstung gebräuchlich ist, werden die am häufigsten angewendeten Verfahren beschrieben.

Dieser Teil von ISO 21068 gilt für die Analyse aller nach ISO 10081 (alle Teile) [3], [4], [5], [6] (geformte Erzeugnisse) und ISO 1927 [1] (ungeformte Erzeugnisse) klassifizierten feuerfesten Erzeugnisse sowie von Rohstoffen, die Kohlenstoff und/oder Siliciumcarbid enthalten. Daher umfasst dieser Teil von ISO 21068 den gesamten Analysenbereich von reinem Siliciumcarbid bis hin zu sauerstoffhaltigen feuerfesten Verbindungen mit geringem Gehalt an Siliciumcarbid und/oder Nitriden. Dieser Teil von ISO 21068 bietet hauptsächlich Verfahren zur Unterscheidung zwischen verschiedenen kohlenstoffgebundenen Arten, wie Gesamtkohlenstoff (C_{gesamt}) und freiem Kohlenstoff (C_{frei}), an und leitet aus diesen beiden Werten den Gehalt an Siliciumcarbid ab.

Im Fall des Vorhandenseins von freiem Kohlenstoff bietet dieser Teil von ISO 21068 verschiedene Arten von Wärmebehandlung zur gravimetrischen Bestimmung von Massenänderungen an. Der verbleibende Rückstand wird häufig für andere Bestimmungsverfahren verwendet.

Die in diesem Teil von ISO 21068 beschriebene Bestimmung anderer Gruppen von Analysengrößen umfasst freie Metalle, freies Silicium (Si_{frei}), freies Aluminium (Al_{frei}), freies Magnesium (Mg_{frei}), freies Eisen (Fe_{frei}) sowie die Gruppe von Oxiden von Hauptbestandteilen bis hin zu Spuren.

Dieser Teil von ISO 21068 beschreibt ebenfalls die Bestimmung von SiO_2 , des Gehaltes an Gesamtsilicium, Sauerstoff und Stickstoff sowie anderen sauerstoffgebundenen Metallen, die gewöhnlich in den Werkstoffen vorhanden sind.

Dieser Teil von ISO 21068 enthält eine nach Werkstoffzusammensetzung grob geordnete Auflistung von Analyseverfahren. Die Nachweisführung der Anwendbarkeit eines Verfahrens in Abhängigkeit vom Werkstoff und von den Analysenanforderungen obliegt jedoch weiterhin dem Anwender.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 21068 legt Verfahren für die Bestimmung von Gesamtstickstoff und als Siliciumnitrid berechnetem Stickstoff, Gesamtsauerstoff sowie freien metallischen und sauerstoffhaltigen Bestandteilen in Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen fest.

Er gilt nur für Werkstoffe aus nicht nitridgebundenem Siliciumcarbid. Für nitridgebundenen Siliciumcarbid gilt EN 12698-1.

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).

ISO 10058-1, *Chemical analysis of magnesite and dolomite refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 1: Apparatus, reagents, dissolution and gravimetric silica*

ISO 10058-2, *Chemical analysis of magnesite and dolomite refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 2: Wet chemical analysis*

ISO 10058-3, *Chemical analysis of magnesite and dolomite refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 3: Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) and Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-AES)*

ISO 12677, *Chemical analysis of refractory products by XRF — Fused cast bead method*

ISO 20565-1, *Chemical analysis of chrome-bearing refractory products and chrome-bearing raw materials (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 1: Apparatus, reagents, dissolution and gravimetric silica*

ISO 20565-2, *Chemical analysis of chrome-bearing refractory products and chrome-bearing raw materials (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 2: Wet chemical analysis*

ISO 20565-3, *Chemical analysis of chrome-bearing refractory products and chrome-bearing raw materials (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 3: Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) and inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-AES)*

ISO 21068-1:2008, *Chemical analysis of silicon-carbide-containing raw materials and refractory products — Part 1: General information and sample preparation*

ISO 21068-2:2008, *Chemical analysis of silicon-carbide-containing raw materials and refractory products — Part 2: Determination of loss on Ignition, total carbon, free carbon and silicon carbide, total and free silica and total and free silicon*

ISO 21079-1, *Chemical analysis of refractories containing alumina, zirconia and silica — Refractories containing 5 % to 45 % of ZrO₂ (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 1: Apparatus, reagents and dissolution*

ISO 21079-2, *Chemical analysis of refractories containing alumina, zirconia and silica — Refractories containing 5 % to 45 % of ZrO₂ (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 2: Wet chemical analysis*

ISO 21079-3, *Chemical analysis of refractories containing alumina, zirconia and silica — Refractories containing 5 % to 45 % of ZrO₂ (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 3: Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) and inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-AES)*

ISO 21587-1, *Chemical analysis of aluminosilicate refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 1: Apparatus, reagents, dissolution and gravimetric silica*

ISO 21587-2, *Chemical analysis of aluminosilicate refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 2: Wet chemical analysis*

ISO 21587-3, *Chemical analysis of aluminosilicate refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 3: Inductively coupled plasma and atomic absorption spectrometry methods*

ISO 26845, *Chemical analysis of refractories — General requirements for wet chemical analysis, atomic absorption spectrometry (AAS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) methods*

EN 12698-1:2007, *Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen aus nitridgebundenem Siliciumcarbid — Teil 1: Chemische Verfahren*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 21068-1.

4 Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff

4.1 Allgemeines

Für Sauerstoff ist nur das IR-Nachweisverfahren angegeben; für Stickstoff sind mehrere unterschiedliche Verfahren beschrieben, die Berechnung des Stickstoffgehaltes erfolgt nominell als Si_3N_4 .

ANMERKUNG Die Berechnung des Stickstoffs als Si_3N_4 gilt nur für den Fall, wenn andere Nitridarten nicht oder nur in so geringem Maße vorhanden sind, dass sie mittels XRD-Verfahren nicht nachweisbar sind, siehe ISO 21068-1. Anderenfalls wird Stickstoff als Gesamtstickstoff angegeben.

4.2 Kombinierte Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff mittels Analysator mit Wärmeleitfähigkeits-(TC-) und Infrarotabsorptions-(IR-)Nachweis

4.2.1 Kurzbeschreibung

Bei der Analyse wird das Inertgas-Heißextraktionsverfahren angewendet. Eine vorher gewogene Probe wird in einen Graphittiegel gegeben, der zwischen den Elektroden eines Impulsofens gehalten wird. Es werden (üblicherweise) 5 kW an den Tiegel angelegt, wodurch eine Temperatur von etwa 2 800 °C erzeugt wird.

ANMERKUNG 1 Die Ofentemperaturen können durch Erhöhen und Absenken von Strom/Spannung variiert werden.

Die Probe wird unter Freigabe des gesamten Sauerstoffs und Stickstoffs zersetzt. Der freigesetzte Stickstoff bleibt als elementarer Stickstoff erhalten, während sich der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Graphittiegels zu Kohlenstoffmonooxid verbindet. Die Probengase werden mit einem Helium-Trägergas entweder über einen Katalysator aus Kupfer auf der Basis seltener Erden, der das Kohlenstoffmonooxid in Kohlenstoffdioxid umwandelt, und anschließend zu einer Infrarot-Messzelle geleitet, in der das vorliegende Kohlenstoffdioxid gemessen wird, oder direkt ohne Katalysator als Kohlenstoffmonooxid gemessen. Der Gasstrom wird danach durch Natriumhydroxid geleitet, um das Kohlenstoffdioxid zu entfernen, sowie durch Magnesiumperchlorat, um sämtliche enthaltene Feuchte zu entfernen, und schließlich durch eine Wärmeleitfähigkeits-Messzelle oder ein anderes geeignetes Analysengerät, um den Stickstoffgehalt zu quantifizieren.

ANMERKUNG 2 Für die Bestimmung der Massenanteile an Sauerstoff von weniger als 3 %, siehe auch EN 725-3 [7].

Weil die Probe ausnahmslos als Pulver vorliegt, sollte sie vor dem Einsetzen in den Graphittiegel in einer kleinen Nickelkapsel eingeschlossen werden, um einen Verlust von Probenmaterial während der Analyse zu vermeiden.

Wenn Werkstoffe mit einer Aufschlusstemperatur von über $(2\,400 \pm 25)^\circ\text{C}$ analysiert werden, wird empfohlen, ein Flussmittel mit der Probe zu verwenden. Ein Nickeldraht-Körbchen ist ein geeignetes Flussmittel.

4.2.2 Reagenzien

4.2.2.1 Nickel- oder Zinnkapsel geeigneter Größe und frei von Sauerstoff und Stickstoff.

4.2.2.2 Nickelkorb geeigneter Größe und frei von Sauerstoff und Stickstoff.

4.2.2.3 Kohlenstoffdioxid mit einer Reinheit von 99,998 %.

4.2.2.4 Stickstoff mit einer Reinheit von 99,998 %.

4.2.2.5 Helium mit einer Reinheit von 99,998 %.

4.2.3 Prüfgerät

Herkömmliches Laborgerät und Folgendes:

4.2.3.1 Kombiniertes Stickstoff/Sauerstoff-Analysator, handelsübliche Qualität.

ANMERKUNG Ist kein kombinierter Analysator für Stickstoff und Sauerstoff verfügbar, kann ein separater Stickstoff- und/oder Sauerstoff-Analysator verwendet werden.

4.2.4 Kalibrierung

Bezug nehmend auf die Betriebsanleitung des Gerätes kann die Kalibrierung nach zwei Verfahren vorgenommen werden:

- a) Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien (vorzugsweise Primärnormale);
- b) Zudosierung bekannter Volumina von reinem Kohlenstoffdioxid und Stickstoff in das Nachweissystem.

Bei Variante b) wird empfohlen, ein Standard-Referenzmaterial zu analysieren, um die Leistungsfähigkeit des Elektrodenofens, der zugehörigen Chemikalien und des Messsystems zu prüfen.

Für beide Verfahren müssen mindestens drei Kalibrierpunkte und der Nullpunkt für die Durchführung der Kalibrierung verwendet werden.

4.2.5 Durchführung

4.2.5.1 Allgemeines

Das Analysengerät ist nach der Betriebsanleitung des Gerätes zu betreiben.

4.2.5.2 Bestimmung

Die Probe ist zu trocknen und zu mahlen (siehe ISO 21068-1:2008, Abschnitt 4). Sie ist auf 0,1 mg in die Nickelkapsel einzuwägen, die danach zu verschließen ist, wobei darauf zu achten ist, dass sämtliche enthaltene Luft entfernt wurde.

ANMERKUNG Eine übliche Probenmasse sollte etwa (50 ± 1) mg betragen. In der Praxis wird die Probenmasse jedoch durch Verknüpfung des dynamischen Bereiches des Analysengerätes und der höchsten Konzentration des vorliegenden Sauerstoffs und Stickstoffs bestimmt.

Die Nickelkapsel ist in die Probenaufnahme-Einrichtung des Analysengeräts einzuführen.

Die Analyse muss in zwei Stufen erfolgen:

- a) der Graphittiegel ist für eine Zeitspanne, bei der sämtlicher enthaltener Sauerstoff und Stickstoff entweichen kann, auf eine Temperatur zu erwärmen, die mindestens so hoch ist wie die Analysentemperatur;
- b) die Probe ist in den Graphittiegel zu füllen, und die Analyse durchzuführen.

Wegen der einbezogenen Probenmassen müssen die im Prüfbericht angegebenen Ergebnisse der Mittelwert aus mindestens drei Bestimmungen sein.

4.2.5.3 Blindwertbestimmungen

Obwohl der gesamte im Graphittiegel enthaltene Sauerstoff und Stickstoff vor Durchführung der Analyse entfernt wird (siehe 4.2.5.2 a)), können in Zinnkapsel und Nickelkorb noch Sauerstoff und Stickstoff enthalten sein. Es müssen Blindwertbestimmungen durchgeführt und die Blindwerte von den nachfolgenden Analysenwerten subtrahiert werden. Der Blindwert muss der Mittelwert aus mindestens drei Bestimmungen sein.

Eine Lösung aus etwa 75 ml Essigsäure, 25 ml Salpetersäure und 1,5 ml Salzsäure ist vorzubereiten. Die Lösung ist in einem gut belüfteten Abzug auf eine Temperatur von $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ zu erwärmen, der Nickelkorb für die Dauer von 30 s bis 60 s in die erwärmte Lösung einzutauchen, und nach dem Entfernen des Nickelkorbs aus der Lösung ist dieser sofort unter fließendem Wasser zu spülen. Der Nickelkorb ist in chemisch reines Aceton einzutauchen, anschließend gründlich zu trocknen, und der gereinigte Nickelkorb ist in einen Exsikkator zu setzen.

4.2.5.4 Berechnung

Der Massenanteil an Stickstoff und Sauerstoff, w_a , angegeben in Prozent, ist nach Gleichung (1) zu berechnen:

$$w_a = w_m - b \quad (1)$$

Dabei ist

w_m der in der Probe gemessene Massenanteil an Sauerstoff bzw. Stickstoff, in Prozent;

b der Mittelwert der Blindwertbestimmung von Stickstoff bzw. Sauerstoff, in Prozent Massenanteil.

Die Ergebnisse sind als Mittelwerte aus drei Bestimmungen im Prüfbericht anzugeben.

5 Bestimmung des Stickstoffs, berechnet als Si_3N_4

5.1 Allgemeines

Der bestimmte Stickstoffgehalt wird als Siliciumnitrid berechnet. Die Bestimmung des Siliciumnitrids wird in einem der folgenden Verfahren durchgeführt:

- a) Säureaufschluss mit Druckbeaufschlagung/Trennung durch Dampfdestillation/Neutralisations-Titrierverfahren;
- b) Säureaufschluss mit Druckbeaufschlagung/Trennung durch Dampfdestillation/Indophenolblau-Absorptionsspektroskopie; dieses Verfahren sollte für Proben angewendet werden, die einen Massenanteil an Siliciumnitrid von kleiner 2 % aufweisen;
- c) Wärmeleitfähigkeitsverfahren mit Inertgas-Heißeextraktion.

Die Berechnung von Si_3N_4 unter Verwendung des gemessenen Stickstoffgehaltes ist nur dann gerechtfertigt und vorteilhaft, wenn der Stickstoff quantitativ als Siliciumnitrid gebunden ist. Die in Abschnitt 4 beschriebenen Verfahren sind grundsätzlich für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs anwendbar. Wird das Verfahren nach 5.2 oder 5.3 für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs angewendet, sollte das erzielte Ergebnis in einem Verfahren nach Abschnitt 4 oder 5.4 verifiziert werden. Der Grund dafür ist die hohe chemische Beständigkeit von Nitriden, insbesondere hinsichtlich unbekannter Nitride, die neben Si_3N_4 in der Probe vorhanden sind.

5.2 Säureaufschluss — Titrierverfahren

5.2.1 Kurzbeschreibung

Eine Probe wird mittels Schwefelsäure und Flusssäure in einem Druckbehälter aufgeschlossen, sodass Siliciumnitrid in Ammoniumsalz umgewandelt wird; danach ist Borsäure zuzusetzen. Die so erzeugte Lösung wird in einen Destillationskolben umgefüllt. In den Kolben wird Natriumhydroxid zugegeben, und die Dampfdestillation wird durchgeführt und das Ammoniumdestillat mittels einer geeigneten Amidoschwefelsäure absorbiert. Die verbleibende Amidoschwefelsäure wird mit Natriumhydroxid titriert.

5.2.2 Reagenzien

Die Lösungen nach 5.2.2.1, 5.2.2.2 und 5.2.2.7 sind in Kunststoffflaschen zu lagern.

5.2.2.1 Flusssäure

5.2.2.2 Schwefelsäure, (1 + 1).

5.2.2.3 Borsäure

5.2.2.4 Natriumhydroxid, 500 g/l.

5.2.2.5 Ammoniumsulfat mit einer Reinheit größer 99,9 % Massenanteil: 3 h bei $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ erhitzen und in einem Exsikkator abkühlen lassen.

5.2.2.6 Amidosulfonsäure-Lösung, 0,1 mol/l: 10,0 g Amidossulfonsäure sind auf 0,1 mg zu wägen (Referenzmaterial für die Maßanalyse oder hochreines Reagens mit über 99,99 % Massenanteil). In Wasser lösen, in einen 1 000-ml-Kolben füllen und bis zur Markierung mit Wasser auffüllen.

Der Faktor F für die Amidosulfonsäure-Lösung von 0,1 mol/l ist nach Gleichung (2) zu berechnen:

$$F = \frac{m_a \times P}{9,7095 \times 100} \quad (2)$$

Dabei ist

m_a die Masse der Amidosulfonsäure, in Gramm;

P die Reinheit der Amidosulfonsäure, in Prozent Massenanteil.

5.2.2.7 Natriumhydroxid-Lösung, 1 mol/l: 165 g Natriumhydroxid sind in einen luftdichten 500-ml-Behälter einzuwägen, mit 150 ml kohlenstoffdioxidfreiem Wasser zu lösen und der Behälter gegen Kohlenstoffdioxid geschützt vier bis fünf Tage stehen zu lassen. Ein luftdichter Polyethylen-Behälter mit einem Nennvolumen von 1 l ist mit 54 ml der auf der Oberfläche schwimmenden Flüssigkeit zu füllen, bis auf 1 l mit kohlenstoffdioxidfreiem Wasser aufzufüllen, diese sind gut zu durchmischen und unter Zugabe eines Natronkalkrohrs zu lagern.

5.2.2.8 Natriumhydroxid-Lösung, 0,1 mol/l: 100 ml der 1-mol/l-Natriumhydroxidlösung sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, mit kohlenstoffdioxidfreiem Wasser auf 1 000 ml aufzufüllen, gut zu durchmischen, in einen luftdichten Polyethylen-Behälter zu füllen und unter Zugabe eines Natronkalkrohrs zu lagern.

Exakt 50 ml der 0,1-mol/l-Amidosulfonsäure (5.2.2.6) sind in einen 200-ml-Becher zu füllen, bis zu etwa 100 ml mit Wasser zu verdünnen und mit Natriumhydroxid-Lösung von 0,1 mol/l unter Verwendung eines pH-Messgerätes mit einer glasartigen Elektrode zu titrieren. Das Titrationsvolumen der 0,1-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung ist am Endpunkt zu bestimmen, dessen pH-Wert 5,5 beträgt.

Der Faktor F' für die 0,1-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung ist nach Gleichung (3) zu berechnen:

$$F' = \frac{F \times 50,00}{V} \quad (3)$$

Dabei ist

F der Faktor von 0,1-mol/l-Amidosulfonsäure-Lösung;

V das Titrationsvolumen von 0,1-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung, in Milliliter.

5.2.3 Geräte

5.2.3.1 Druckbehälter für den Aufschluss, wobei Innendeckel und Gefäß aus Ethylen(4)-fluorid-Harz sowie Außendeckel und druckbeständiger Behälter aus nichtrostendem Stahl sind.

Um Kreuzkontaminationen durch Stickstoff infolge anderer Verwendungen des Gefäßes zu vermeiden, sind ausschließlich Druckgefäße zur Bestimmung von Siliciumnitrid einzusetzen.

5.2.3.2 Dampfdestillationsgerät, bestehend aus den in 5.2.3.2.1 bis 5.2.3.2.6 aufgeführten Geräteteilen.

ANMERKUNG In Bild 1 ist ein Beispiel eines Dampfdestillationsgerätes dargestellt. Jedes Geräteteil besteht aus Borosilicatglas, ist mit gewöhnlichen Schliffverbindungen verbunden und mit Feder- oder Klemmbefestigungen angebracht.