

DIN EN 10179



ICS 77.040.30

Einsprüche bis 2023-07-26
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 10179:1990-04

Entwurf

**Stähle –
Bestimmung von Stickstoff (Spurengehalte) –
Photometrisches Verfahren;
Deutsche und Englische Fassung prEN 10179:2023**

Steels –
Determination of nitrogen (trace amounts) –
Spectrophotometric method;
German and English version prEN 10179:2023

Aciers –
Détermination de l'azote (à l'état de traces) –
Méthode spectrophotométrique;
Version allemande et anglaise prEN 10179:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-05-26 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an fes@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Eisen und Stahl (FES), 40042 Düsseldorf, Postfach 10 51 45 oder Sohnstr. 65, 40237 Düsseldorf.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 34 Seiten

DIN-Normenausschuss Eisen und Stahl (FES)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 10179:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 459/SC 2 „Methoden der chemischen Analyse von Eisen und Stahl“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SIS gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 021-00-30 AA „Analysenverfahren“ im DIN-Normenausschuss Eisen und Stahl (FES).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 10179:1990-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) normative Verweisungen aktualisiert;
- b) Abschnitt 3 Begriffe und Definitionen hinzugefügt;
- c) Verweisungen 5.10, 5.11, 5.14, 5.17 und 5.18 hinzugefügt;
- d) Abschnitt 10 aktualisiert.

- Entwurf -

Juni 2023

prEN 10179

Titel de: Stähle - Bestimmung von Stickstoff (Spurengehalte) - Photometrisches Verfahren

Titel en: Steels - Determination of nitrogen (trace amounts) - Spectrophotometric method

Titel fr: Aciers - Détermination de l'azote (à l'état de traces) - Méthode
spectrophotométrique

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Grundzüge des Verfahrens	4
5 Reagenzien	4
6 Geräte	7
7 Probenahme	8
8 Durchführung der Analyse	8
8.1 Allgemeines	8
8.2 Einwaage	8
8.3 Ermittlung des Blindwertes	8
8.4 Vorbereitung des Wasserdampfdestillationsgerätes	8
8.5 Bestimmung	9
8.6 Aufstellung der Auswertekurve	10
9 Berechnung der Ergebnisse	11
10 Untersuchungsbericht	11
Anhang A (informativ) Angaben zur Präzision	12
Literaturhinweise	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 10179:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 459/SC 2 „Verfahren zur chemischen Analyse von Eisen und Stahl“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SIS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 10179:1989 ersetzen.

Im Vergleich zur vorherigen Ausgabe wurden folgende technische Änderungen vorgenommen:

- normative Verweisungen: aktualisiert;
- Abschnitt 3; Begriffe und Definitionen: hinzugefügt;
- Verweisungen 5.10, 5.11, 5.14, 5.17 und 5.18: hinzugefügt;
- Abschnitt 10: aktualisiert;

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Stickstoff in Stählen fest.

Das Verfahren ist in erster Linie für die Bestimmung von Gesamtstickstoff in sehr geringen Gehalten in nicht legierten Stählen bestimmt. Es kann jedoch für jede Eisenlegierung mit niedrigem Stickstoffgehalt angewendet werden, die in Salzsäure löslich ist, vorausgesetzt, dass die säurebeständige Form des Siliziumnitrids nicht vorhanden ist.

Dieses hochresistente Nitrid wurde nur in Proben von Siliziumstählen gefunden, die ohne Aluminiumzusatz hergestellt wurden, und dann auch nur in Blechmaterial.

Das Verfahren ist für Stickstoffgehalte von 0,000 5 % (Masse) bis 0,005 % (Masse) anwendbar.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

EN ISO 648, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten (ISO 648)*

EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042)*

EN ISO 14284, *Stahl und Eisen — Entnahme und Vorbereitung von Proben für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (ISO 14284)*

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben. ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

4 Grundzüge des Verfahrens

Nach Auflösung der Probe in Salzsäure werden der „säurelösliche“ und der „unlösliche“ Stickstoffanteil durch Zentrifugieren getrennt; der unlösliche Rückstand wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure aufgeschlossen.

Anschließend werden beide Anteile vereinigt und der Stickstoff durch Wasserdampfdestillation aus natriumhydroxidhaltiger Lösung in Form von Ammoniak abgetrennt.

Die Bestimmung erfolgt photometrisch durch Messung der farbigen Verbindung der Indophenolblau-Reaktion.

5 Reagenzien

Für die Analyse sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenqualität zu verwenden, die bei der Ermittlung des Blindwertes einen sehr niedrigen Stickstoffgehalt ergeben. Für jede Bestimmung und jeden Blindwert in einer Analysenserie sind die einzelnen "Reagenzien aus derselben Abfüllung zu verwenden.

Unter „Wasser“ ist immer ammoniakfreies Wasser zu verstehen. Ammoniakfreies Wasser wird zubereitet, indem destilliertes Wasser eine Kationenaustauschersäule (5.1) durchläuft. Das Austauscherharz muss vor Verwendung unbedingt mit Säure gewaschen werden, um das Vorliegen des Harzes in der Wasserstoff-Form (H^+) sicherzustellen. Dies geschieht am besten unter Durchlaufen von zwei Liter Salzsäure (5.2), 1 + 9 verdünnt und anschließendem Waschen mit Wasser, bis die Säule säurefrei ist.

5.1 Eisen von hohem Reinheitsgrad oder Stahl mit sehr niedrigem Stickstoffgehalt

Zu diesem Zweck kann hochreines Eisenpulver oder unlegierter Stahl mit sehr niedrigem Stickstoffgehalt ($< 0,001\%$ Massenprozent Stickstoff) verwendet werden. Beide sind wie die Probe zu waschen.

5.2 Salzsäure, ρ_{20} mit etwa 1,19 g/ml

5.3 Schwefelsäure, ρ_{20} mit etwa 1,84 g/ml

Die zu verwendende Schwefelsäure ist jeweils gesondert zu prüfen und darf nur geringen Gehalt an gebundenem Stickstoff irgendeiner Form enthalten (weniger als $0,5 \mu\text{g/g}$). Stickstoff in Form von Ammoniak ist meist die Hauptverunreinigung und kann nach den üblichen Verfahren geprüft werden; es können aber auch Nitrate vorhanden sein, die sich nach der folgenden Methode feststellen lassen:

6 ml der zu prüfenden Schwefelsäure (5.3) werden zu 2 ml Wasser gegeben und auf 60°C abgekühlt. Ein Tropfen Salzsäure (5.2) und ein Tropfen Diphenylaminlösung (5.8) werden hinzugemischt. Es darf keine Blaufärbung erscheinen.

ANMERKUNG Die die Auflösungsgrenze mit dieser Prüfung liegt bei weniger als $0,1 \mu\text{g/g}$.

5.4 Schwefelsäure, Lösung 1 + 4

Vorsichtig 40 ml der Schwefelsäure (5.3) zu 160 ml Wasser zuführen. Abkühlen lassen und verrühren.

5.5 Natriumhydroxidlösung, 400 g/l

400 g Natriumhydroxid sind in Wasser aufzulösen, auf 1 000 ml zu verdünnen und zu mischen.

Diese Lösung ist in einem Polyethylenbecher (gegebenenfalls unter Kühlung) zuzubereiten und in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.

5.6 Bariumchloridlösung, 100 g/l

100 g Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) werden in Wasser aufgelöst, bis zu 1 000 ml verdünnt und gemischt.

5.7 Chromschwefelsäure

2 g Chromtrioxid (CrO_3) werden in 50 ml Wasser aufgelöst und unter gleichmäßigem Rühren langsam mit 100 ml Schwefelsäure (5.3) versetzt

5.8 Diphenylaminlösung, 1 g/l

Unter Rühren werden zu 25 ml Wasser vorsichtig 75 ml Schwefelsäure (5.3) hinzugefügt. Man versetzt mit $0,1 \text{ g}$ Diphenylamin, rührt bis zur Auflösung weiter und lässt abkühlen.

5.9 Phenollösung, 50 g/l

50 g Phenol werden in Wasser gelöst, in einen 1 000-ml-Messkolben gegeben, bis zur Marke mit Wasser verdünnt gemischt.

Die Lösung ist lichtgeschützt in einer braunen Flasche aufzubewahren.

5.10 Kaliumjodid (KI)

5.11 Eisessig, ρ_{20} mit etwa 1,05 g/ml

5.12 Natriumhydroxid-Natriumhypochlorit-Lösung

5.12.1 Bestimmung des aktiven Chlors in einer handelsüblichen Natriumhypochloritlösung

10 ml der zu prüfenden Natriumhypochloritlösung in einen 250-ml-Messkolben gegeben, bis zur Marke mit Wasser verdünnen und mischen.

Mit einer Sicherheitspipette überführt man 10 ml dieser Lösung in einen 100-ml-Erlemeyerkolben und fügt 2 g Kaliumiodid (5.10) sowie 10 ml Essigsäure (5.11) hinzu. Das freigesetzte Iod wird mit Natriumthiosulfat (5.15) titriert, bis die Farbe fast verschwindet. Nach Zugabe von 2 ml Stärkelösung (5.16) wird weiter titriert, bis die Blaufärbung nicht mehr sichtbar ist.

Der Chlorgehalt (w_{Cl}) ergibt sich aus Gleichung (1).

$$w_{\text{Cl}} = 0,886 \times V_1 \quad (1)$$

wobei

V_1 das Volumen in ml der bei der Titration verwendeten Natriumthiosulfat-Lösung (5.15) ist.

5.12.2 Berechnung

Das von 1 l Natriumhydroxid-Natriumhypochlorit-Lösung (5.12) für die Zubereitung erforderliche Volumen V_2 an Natriumhypochloritlösung wird durch Gleichung (2) angegeben.

$$V_2 = \frac{2,1 \times 100 \times 70,91}{0,886 \times V_1 \times 74,44} = \frac{225,7}{V_1} \quad (2)$$

Dieses Volumen ist äquivalent zu 2,1 g aktivem Chlor.

5.12.3 Herstellung der Lösung 5.12

25 g Natriumhydroxid werden in etwa 400 ml Wasser gelöst und mit dem unten angegebenen Volumen Natriumhypochloritlösung versetzt. Die berechnete Menge an Natriumhypochloritlösung (5.12.2), wird auf 100 ml verdünnt und gemischt.

Die Lösung ist vor Licht geschützt in einer braunen Flasche aufzubewahren.

5.13 Nitroprussid-Natrium-Lösung $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0,1 g Natriumpentacyanonitrosylferrat werden in Wasser gelöst, auf 100 ml verdünnt und gemischt.

Die Lösung ist täglich frisch herzustellen, in einer braunen Flasche aufzubewahren und kann frühestens 60 Minuten nach der Zubereitung verwendet werden.

5.14 Natriumcarbonat (Na_2CO_3)

5.15 Natriumthiosulfat, 0,05 mol/l

24,821 g Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) werden in Wasser aufgelöst, das 0,1 g Natriumcarbonat (5.14) enthält. Man überführt in einen 1 000-ml-Messkolben, verdünnt bis zur Marke mit Wasser und mischt.

5.16 Stärkelösung, 5 g/l

0,5 l Stärke werden in 10 ml Wasser aufgeschlämmt und mit etwa 90 ml siedendem Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gemischt.

5.17 Ammoniumchloridlösung entsprechend 100 µg Stickstoff pro Milliliter

0,382 g Ammoniumchlorid (vorher bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) werden in Wasser gelöst, in einen 1 000-ml-Messkolben gegeben, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und gemischt.

1 ml dieser Lösung enthält 100 µg Stickstoff.

5.18 Ammoniumchloridlösung entsprechend 1 µg Stickstoff pro Milliliter

10 ml der Ammoniumchloridlösung (5.17) werden in Wasser gelöst, in einen 1 000-ml-Messkolben gegeben, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und gemischt.

1 ml dieser Lösung enthält 1 µg Stickstoff.

6 Geräte

6.1 Normale Laborausrüstung

Alle Volumenmessgeräte aus Glas müssen der Güteklasse A gemäß ISO 648 bzw. ISO 1042 entsprechen.

6.2 Kationenaustauschersäule

Säule mit sulfoniertem Polystyrol-Kationenaustauscherharz gefüllt (Abbildung 1).

6.3 Aluminium-Heizblock

Ein Block aus einer Aluminiumlegierung mit einer Anzahl von Bohrungen für 50-ml-Zentrifugengläser (Abbildung 2), der von einer Heizplatte erwärmt werden kann.

Die Heizplatte muss die Prüflösungen auf mindestens 320 °C erwärmen können. Dies ist durch Einführung eines Thermometers in die Schwefelsäure unter Prüfbedingungen zu kontrollieren.

6.4 Wasserdampf-Destillationsapparatur

Die in Abbildung 3 dargestellte Destilliereinrichtung ist als geeignet befunden worden.

6.5 Zentrifuge

Zentrifuge mit elektrischem Antrieb, geeignet für 50-ml-Gläser und einer gleichmäßigen Geschwindigkeit von 3 500 U/min.

6.6 Ein Spektralphotometer

Ausgestattet zur Messung der Extinktion der Lösung in 1-cm-Küvetten bei einer Wellenlänge von 635 nm

7 Probenahme

Die Probenahme muss in Übereinstimmung mit EN ISO 14284 oder den entsprechenden nationalen Normen für Stähle durchgeführt werden.

8 Durchführung der Analyse

8.1 Allgemeines

Die Stickstoffbestimmung ist in einem nur hierfür eingerichteten Laboratorium vorzunehmen, wobei besonders wichtig ist, dass keine Ammoniumsalze und Ammoniakdämpfe vorhanden sind.

Ferner sollten die Glaser nur für diese Arbeiten verwendet und vorher mit Chromschwefelsäure (5.7) gereinigt und mit ammoniakfreiem Wasser gründlich gewaschen werden.

8.2 Einwaage

Proben in Form von Bohr- oder Frässpänen sind in Ether zu waschen, um jegliche Verunreinigung durch Öl zu entfernen. Sind die Bohr- oder Frässpäne im chemischen Laboratorium gelagert worden, so sollten sie unmittelbar vor der Bestimmung des Stickstoffgehalts in warmem Wasser gewaschen und getrocknet werden.

Etwa 1,0 g der Probe werden auf 1 mg genau eingewogen.

8.3 Ermittlung des Blindwertes

Mit jeder gleichzeitig bearbeiteten Probenserie wird parallel eine Analyse an einer Probe (5.1) von 0,25 g Eisen (auf 1 mg Genauigkeit abgewogen) unter denselben Bedingungen und mit den gleichen Reagenzien durchgeführt.

8.4 Vorbereitung des Wasserdampfdestillationsgerätes

Im Dampferzeugerkolben A (Abbildung 3) ist ausschließlich ammoniakfreies Wasser zu verwenden. Wasserreste vom Vortage sind zu entfernen und der Kolben ist vor dem Auffüllen zu spülen.

Das Gerät wird wie folgt für den Gebrauch vorbereitet:

- a) Dampferzeugerkolben A mit Wasser füllen, mit Stopfen G wieder schließen, Schlauchklemme K öffnen und Trichterstopfen D anheben.
- b) Dampferzeuger erwärmen und Wasser kräftig sieden lassen, so dass der Dampf 30 Minuten lang über den Trichter C und das Ableitungsrohr des Abscheiders B entweicht.
- c) Schlauchklemme K schließen, 5 ml Natriumhydroxidlösung (5.5) über den Trichter C in das Destillationsgefäß E geben und Trichterstopfen D schließen.
- d) Etwa 50 ml Destillat werden aufgefangen, anschließend verworfen und die Kühlerspitze mit Wasser gespült.
- e) In einem 100-ml-Messkolben unter dem Kühler werden nunmehr etwa 35 ml Destillat aufgefangen.
- f) Danach wird die Wärmezufuhr zum Kolben A abgestellt und der Inhalt des Destilliergefäßes E kann in den Abscheider B zurücksteigen. Anschließend wird die Lösung durch Öffnen der Schlauchklemme K verworfen.

In einen 100 ml-Messkolben werden nacheinander 8 ml Phenollösung (5.9), 8 ml Natriumhydroxid-Hypochlorit-Lösung (5.12) und 2 ml Nitroprussid-Natrium-Lösung (5.13) gegeben; die Lösungen werden nach jeder Zugabe gemischt, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und gemischt.

Etwa 35 ml Wasser werden in einen zweiten 100-ml-Messkolben gegeben, mit den gleichen Reagenzien wie das Destillat versetzt, zur Marke mit Wasser verdünnt und gemischt.

Die Zugabe von Phenol (5.9), Natriumhydroxid-Hypochlorit-Lösung (5.12) und Nitroprussid-Natrium-Lösung (5.13) ist mit Büretten vorzunehmen. Da diese Reagenzien lichtempfindlich sind, sollen die Büretten unmittelbar vor Gebrauch gefüllt werden. Sie sind unmittelbar nach Gebrauch zu entleeren und zu spülen.

Beide Lösungen sind etwa 40 Minuten lang stehen zu lassen. Dabei sollen sie vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt werden, wenn möglich in einem dunklen Schrank.

Die Extinktion jeder Lösung ist bei 20 ± 1 °C unter den im Abschnitt 8.5.4 beschriebenen Bedingungen zu messen.

Die Differenz zwischen den beiden Extinktionswerten ist mit Hilfe der Auswertekurve (8.6) in µg Stickstoff umzurechnen. Werden mehr als 3 µg (entsprechend 0,0003 %) Stickstoff festgestellt, so ist die Herkunft der Verunreinigung zu ermitteln und es sind Vorkehrungen zu treffen, um sie auf einen niedrigeren Wert zu reduzieren.

8.5 Bestimmung

8.5.1 Herstellung der Probelösung

Das Probegut (Probe und reines Eisen) (8.2) wird in ein Zentrifugenglas gegeben.

Nach Zugabe von 5 ml Salzsäure (5.2) wird abgedeckt und das Glas in den Aluminiumblock gestellt (65.2). Man erwärmt vorsichtig unter Vermeiden von Verdampfungsverlusten, bis der Lösungsvorgang beendet ist.

Das Glas wird von der Heizvorrichtung genommen. Mit einer Sicherheitspipette oder einer Mikrobürette werden 0,25 ml Schwefelsäure (5.4) und 0,5 ml Bariumchloridlösung (5.6) hinzugefügt. Der Inhalt des Glases wird durch Umschütteln gemischt und zum Abkühlen stehengelassen.

Nach Einsetzen in die Zentrifuge wird bei 3 500 U/min 5 Minuten lang zentrifugiert.

Die überstehende Flüssigkeit ist in ein niedriges 50-ml-Becherglas zu geben. Die Winde des Zentrifugenglases sind sorgfältig mit etwa 5 ml Wasser zu spülen, und das Waschwasser ist in das 50-ml-Becherglas überzuführen. Das Becherglas wird abgedeckt und aufbewahrt.

Der Rückstand im Zentrifugenglas wird mit 5 ml Schwefelsäure (5.3) versetzt, abgedeckt und das Glas in die Aluminiumblock-Heizvorrichtung (6.2) gestellt. Die Lösung wird bis zum Rauchen der Schwefelsäure eingedampft, anschließend 50 Minuten lang auf einer Temperatur von mindestens 320 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Zentrifugenglases vorsichtig zu der verwahrten Lösung im 50-ml-Becherglas gegeben. Eventuelle Ablagerungen am Deckel und den Wänden des Glases werden mit Wasser in das Becherglas gespült. Zur Auflösung ausgeschiedener Salze erwärmt man und kühlt nachher ab.

8.5.2 Destillation

Ein 100-ml-Messkolben wird unter den Kühler F (Abbildung 3) gestellt und die Schlauchklemme K geschlossen. Die Probelösung wird in das Destilliergefäß E gegeben. Becherglas und Trichter C werden mehrmals mit wenigen ml Wasser gespült. Danach werden 35 ml Natriumhydroxidlösung (5.5) hinzugefügt und der Trichterstopfen D geschlossen. Der Dampferzeugerkolben A wird erwärmt und die Destillation wird so geführt, dass die Lösung nicht schäumt. 35 ml Destillat werden aufgefangen.