

Laboratorní a výpočetní technika

STANOVENÍ NÍZKÝCH OBSAHŮ DUSÍKU V BRUSIVECH NA BÁZI KARBIDU KŘEMIČITÉHO

BOHUMIL HÁJEK, VLADIMÍR KOHOUT, *JOSEF NOVÁK, VLASTIMIL BROŽEK

Katedra anorganické chemie VŠCHT, 166 28 Praha 6, Suchbátarova 5

**Fyzikální ústav ČSAV Praha 8, 180 40 Cukrovarnická 5*

Došlo 24. 4. 1981

V práci je popsán způsob stanovení nitrídky vázaného dusíku obsaženého v karbidu křemičitém, používaném jako brusivo. Metoda spočívá v převedení nitridu na amonnou sůl kyselinou chlorovodíkovou $c(\text{HCl}) = 5\text{--}7 \text{ mol/l}$ nebo kyselinou sírovou $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5\text{--}7 \text{ mol/l}$ v zatavené skleněné ampuli při zahřevu na 180°C po dobu 24 hodin. Obsah amonné soli v roztoku se po destilaci amoniaku stanoví Nesslerovým činidlem, chyba stanovení činí $\pm 5\%$ při obsazích $0,005\text{--}0,5\%$ dusíku.

ÚVOD

Rozdíly ve fyzikálních vlastnostech brusiv na bázi karbidu křemičitého se připisují různému obsahu příměsí, (jednou z nich může být obsah nitridu křemičitého) rozpuštěných v karbidu. Obsah dusík ovlivňuje jednak zbarvení výrobku, jednak jeho další fyzikální vlastnosti, zvláště třídost a otěr materiálu. Analytické kvantitativní stanovení obsahu dusíku v těchto materiálech je však dosud značným problémem. V nitridu křemičitém je obsah dusíku stanovován po jeho rozkladu kjeldahlizací koncentrovanou kyselinou sírovou s přídavkem síranu měďnatého nebo síranu draselného [1], nebo tavením s peroxidem sodným [2]. Použití zředěných kyselin, jako kyseliny sírové 65%, kyseliny chlorovodíkové 20% a 65% kyseliny dusičné, za normálního tlaku je neúčinné [3]. Problematika chemického stanovení dusíku v těchto sloučeninách spočívá ve vysoké chemické odolnosti k celé řadě běžných i speciálních rozkladných činidel, která podle podmínek přípravy a tepelného zpracování je různá. Obecně je karbid i nitríd křemičitý stálý k působení kyselin za atmosférického tlaku nebo je jen částečně atakován. Vyjdeme-li dále ze zkušenosti v případě nitridu hlinitého, bylo při jeho rozkladu použito zředěné kyseliny sírové nebo chlorovodíkové a rozklad byl prováděn v zatavených skleněných ampulích zahřevem [4]. Pro některé případy stanovení dusíku v nitridu hlinitém se osvědčil rozklad zahřevem vzorku s přebytkem koncentrované kyseliny fosforečné za normálního tlaku [5]. Rozklad kyselinami za tlaku byl v literatuře rovněž použit pro stanovení dusíku v nitridu boritém [6], [7] a pro směsi krystalických fází nitríd hlinitý — oxid hlinitý [8].

V této práci jsme vypracovali metodu na stanovení nízkých obsahů dusíku nitrídky vázaného v karbidu křemičitém, za použití rozkladu při zvýšené teplotě a tlaku v ampuli.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Činidla: kyselina chlorovodíková $c(\text{HCl}) = 0,1\text{--}10 \text{ mol/l}$
 kyselina sírová $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05\text{--}10 \text{ mol/l}$
 hydroxid sodný $c(\text{NaOH}) = 14 \text{ mol/l}$
 Nesslerovo činidlo (připraveno dle Vanselowva [10])

Přístroje: destilační aparatura standardního provedení
zařízení pro rozklad vzorků popsané v práci [4]
fotometr Pulfrich Elpho zařízením firmy Zeiss Jena NDR, kyvety
šíře 5 cm.

Pracovní postup

Stanovení dusíku v karbidu křemičitém a v brusivech na jeho bázi s obsahem 0,5—0,005% dusíku.

Navážka 0,1 g vzorku karbidu křemičitého jemně rozetřené v achátové misce se převede pomocí malé násypky do reakční ampule a nálevkou se přidá 7 ml kyseliny sírové $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol/l}$, dbá se při tom, aby se neznečistily stěny ampule. Pak se ampule zataví. Umístí se do hliníkového bloku a zahřívá se na 180°C po dobu 24 hodin. Po vychladnutí se obsah ampule převede do destilační baňky o obsahu 150 ml vodou, přidá se 40 ml hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 14 \text{ mol/l}$. Uvolněný amoniak se převede desetiminutovým varem do předlohy, kde se jímá do 10 ml kyseliny chlorovodíkové $c(\text{HCl}) = 0,05 \text{ mol/l}$.

Obsah předlohy se převede do 50 ml odměrné baňky, doplní se destilovanou vodou po značku a buď se z ní pipetuje alikvotní podíl podle obsahu dusíku nebo se při nízkých obsahích dusíku zpracovává celý objem.

Stanovení amonné soli v destilátu se provede po přidávku 2 ml Nesslerova činidla spektrofotometricky v kyvetách o šíři 5 cm při vlnové délce světla 410 nm. Vyhodnocení vzorků se provede podle předem připravené kalibrační křivky, sestrojené ze známých hodnot obsahu dusíku.

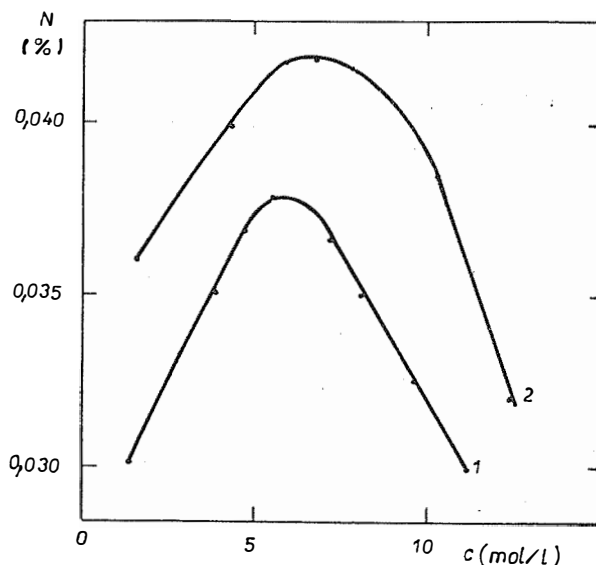
VÝSLEDKY A DISKUSE

Ke zjištění optimálních podmínek rozkladu karbidu křemičitého za zvýšeného tlaku byly provedeny ověřovací pokusy v zatavených skleněných ampulích s použitím kyseliny chlorovodíkové $c(\text{HCl}) = 0,1\text{—}10 \text{ mol/l}$ nebo kyseliny sírové $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5\text{—}10 \text{ mol/l}$. Vedle toho byly rovněž provedeny pokusy s rozkladem nitridu křemičitého za obdobných podmínek. Získané výsledky obsahu dusíku převedeného ze vzorku do roztoku v závislosti na koncentraci kyseliny chlorovodíkové a sírové jsou uvedeny na obr. 1. Křivky byly získány rozkladem 0,05 g homogenního pevného vzorku v 5 ml kyseliny sírové nebo chlorovodíkové dané koncentrace záhřevem na 180°C nebo na 200°C po dobu 24 hodin, při čemž karbid křemičitý je netečný ke kyselině sírové nebo chlorovodíkové. Takto zpracovaný vzorek byl převeden do destilační baňky a přidáno 30 ml hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 14 \text{ mol/l}$ a vzorek předestilován. Destilát byl jímán do 5 ml kyseliny chlorovodíkové $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ a v destilátu byl stanoven obsah amoniaku Nesslerovým činidlem. Jak je vidět z obr. 1, vyloužení dusíku ze vzorku je silně závislé na koncentraci použité kyseliny. Optimální podmínky poskytuje kyselina chlorovodíková při $c(\text{HCl}) = 5\text{—}7 \text{ mol/l}$ nebo kyselina sírová při $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5\text{—}7 \text{ mol/l}$.

Pokud se týká tlakových poměrů v ampuli, je třeba konstatovat na základě Gordonových měření [9] pro destilovanou vodu a azeotropickou směs kyseliny chlorovodíkové, že v ampuli vyhlřáté na 230°C se pohybuje tlak asi kolem $4,05 \cdot 10^6 \text{ Pa}$.

V našem případě při pokusech nedošlo nikdy k explozi ampule (180°C , 24 h, ampule ze skla SIAL, průměr 9 mm, tloušťka stěny 1,1—1,3 mm a délka 200 mm), pokud na ní nebyly předem patrné trhliny nebo rýhy, které podstatně zmenšují pevnost skla.

Pro ověření reprodukovatelnosti byla provedena 5krát opakovaná stanovení s různými průmyslově vyráběnými vzorky. Přehled dosažených výsledků je pro některé druhy uveden v tabulce I. Z dosažených výsledků je vidět dobrá reprodukovatelnost postupu.



Obr. 1. Závislost stupně rozložení nitridu křemičitého vázaného v karbidu křemičitém na koncentraci kyseliny chlorovodíkové (křivka 1) a kyseliny sírové (křivka 2) za tlaku. Teplota 180 °C, doba záhřevu 24 h, navážka 0,05 g.

Tabulka I

Stanovený obsah dusíku v jednotlivých vzorcích karbidu křemičitého

Vz. č.	Rozklad HCl $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$	Rozklad H ₂ SO ₄ $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol/l}$
1	0,030 ± 0,002	0,031 ± 0,003
2	0,0020 ± 0,0002	0,0022 ± 0,0002
3	0,038 ± 0,002	0,041 ± 0,001
4	0,011 ± 0,002	0,013 ± 0,002
5	0,012 ± 0,001	0,015 ± 0,002
6	—	0,069 ± 0,003

Označení analyzovaných vzorků

- Vzorek č. 1 Standard SiC pro měření odraznosti z kolekce fy Zeiss-Oberkochen
 2 Černý SiC n. p. SZKE Benátky n. Jiz.
 3 Drůza SiC SZKE Kunštát

- 4 Zelený SiC fy Kempten (NSR)
- 5 Zelený SiC fy Lonza (Švýcarsko)
- 6 Zelený SiC fy Showa Denko (Japonsko)

Výhody navrženého postupu spočívají v tom, že dosažené hodnoty jsou dobře reprodukovatelné, dále že rozklad je prováděn v uzavřeném systému, zaručujícím dokonalou čistotu provedení rozkladu, a že je prováděn v definovaném minimálním množství těkavé kyseliny daleko nad bodem varu použité kyseliny bez jejího úniku nebo změny její koncentrace. Při rozkladu nehrozí nebezpečí znečištění amonijnými solemi z okolí laboratoře, a tím činí vzorky nezávislé na době zpracování po ukončení rozkladu. Navíc vzorky jsou rozložitelné v prostředí zředěných kyselin, čímž snižují hodnotu slepého pokusu.

ZÁVĚR

Je popsána metoda kvantitativního rozkladu příměsi nitridu křemičitého v karbidu křemičitém (i samotného nitridu křemičitého), umožňující stanovení nitridicky vázaného dusíku v technickém karbidu křemičitém a v brusivech na jeho bázi. Tento postup je vhodný pro kontrolu jednotlivých šarží z minimálních navážek z hlediska obsahu dusíku a je časově nenáročný.

Literatura

- [1] Parnas J. K.: *Z. Anal. Chem.* 114, 251 (1938).
- [2] Glemser ● a spol.: *Z. Anorg. Chem.* 291, 51 (1957).
- [3] Samsonov G. V.: *Nitridy*, Naukova dumka, Kijev 1969.
- [4] Hejduk J., Novák J.: *Z. Anal. Chem.* 234, 327 (1968).
- [5] Novák J.: nepublikované výsledky.
- [6] Cosgrove J. D., Shears E. C.: *Analyst* 85, 448 (1960).
- [7] Nakamura S. J., Nobuyuki A., Zenzaburo A.: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 63, 903 (1960).
- [8] Long, G., Foster L. M.: *J. Amer. Cer. Soc.* 42, 53 (1959).
- [9] Gordon C. L., Schlecht G. W., Wichers E.: *J. Res. Nat. Bur. Std.* 33, 457 (1944).
- [10] Vanselow A. P.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 12, 516 (1940).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКОГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В АБРАЗИВЕ НА БАЗЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Богумил Гаек, Владимир Когоут, Йозеф Новак*, Властимил Брожек

Кафедра неорганической химии ХТИ, Прага
**Физический институт ЧСАН, Прага*

В предлагаемой статье разрабатывается метод определения нитрически связанного азота в получаемом промышленным путем абразиве на базе карбида кремния. Принцип метода заключается в распаде пробы в запаянной ампуле в хлористоводородной кислоте $c(\text{HCl}) = 5-7$ мол/л и серной кислоте $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5-7$ мол/л при температуре $180-200^\circ\text{C}$ во время 24 часов. Давления в ампулах достигают величины $4,05 \cdot 10^6$ Па. Аммиак, выделенный из реакционной смеси дистилляцией, собирают в известный объем хлористоводородной кислоты. Содержанье аммониевой соли в дистилляте после добавки реактива Несслера определяют спектрофотометрически в кюветах шириной 5 см и при длине волн света 410 нм; воспроизводимость предлагаемого анализа видна из таблицы 1. Зависимость степеней распада нитрида кремния от концентрации используемой кислоты описывается на рис. 1.

Рис. 1. Зависимость степени распада нитрида кремния, связанного в карбиде кремния, от концентрации хлористоводородной кислоты (кривая 1) и серной кислоты (кривая 2) под давлением. Температура 180 °С, время обжарки 24 часов, навеска 0,05 г.

DETERMINATION OF LOW NITROGEN CONTENTS IN
ABRASIVES BASED ON SILICON CARBIDE

Bohumil Hájek, Vladimír Kohout, *Josef Novák, Vlastimil Brožek

Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague

**Physical Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague*

The paper deals with a new method for the determination of nitrیدically bound nitrogen in industrially produced abrasives based on silicon carbide. The method is based on the decomposition of the sample in a sealed ampoule in hydrochloric acid $c(\text{HCl}) = 5-7$ mole/l and sulphuric acid $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5-7$ mole/l at 180–200 °C for 24 hours. The pressure in the ampoules reaches up to 4.05×10^6 Pa. The ammonia distilling from the reaction mixture is collected in a known volume of hydrochloric acid. The content of the ammonium salt in the distillate is determined spectrophotometrically in cells of 5 cm in width at a wavelength of 410 nm (after adding the Nessler reagent); the reproducibility of the suggested analytical method is shown in Table I. The degree of decomposition of silicon nitride in terms of the concentration of the acid employed is plotted in Fig. 1.

Fig. 1. The degree of decomposition of silicon nitride bound in silicon carbide in terms of hydrochloric acid concentration (curve 1) and sulphuric acid concentration (curve 2) under the respective pressure. Temperature 180 °C, time of heating 24 hours, sample weight 0.05 g.