

DIN 51088

ICS 81.060.10

**Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe –
Bestimmung der Massenanteile metallischer Spurenverunreinigungen in
pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid mittels optischer
Emissionsspektrometrie und Anregung im Gleichstrombogen**

Testing of ceramic raw and basic materials –

Determination of mass fractions of metallic trace impurities in silicon carbide powders and granular silicon carbides by optical emission spectrometry and excitation in the DC arc

Essai de matière première et de matériaux céramiques –

Détermination du pourcentage en masse des impuretés traces métalliques dans le carbure de silicium granulé ou en poudre par spectrométrie d'émission optique et l'excitation à l'arc de courant continu

Gesamtumfang 22 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Kurzbeschreibung	3
4 Grundlagen	4
5 Geräte	4
6 Reagenzien und Verbrauchsmaterialien	5
7 Probenahme und Probenvorbereitung	5
8 Kalibrierung	5
9 Durchführung	6
10 Berechnung der Ergebnisse und Auswertung	8
11 Angabe der Ergebnisse	8
12 Präzision	8
13 Prüfbericht	9
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Ringversuchs	10
Anhang B (informativ) Wellenlängen und Arbeitsbereich	14
Anhang C (informativ) Mögliche Störungen und ihre Beseitigung	16
Anhang D (informativ) Hinweise zur Ermittlung der Unsicherheit des Mittelwertes	19
Anhang E (informativ) Handelsübliche zertifizierte Referenzmaterialien	20
Literaturhinweise	21

Tabellen

Tabelle A.1 — Ermittelte Präzisionsdaten an der SiC-Probe nmp1	10
Tabelle A.2 — Ermittelte Präzisionsdaten an der SiC-Probe 628	11
Tabelle A.3 — Ermittelte Präzisionsdaten an der SiC-Probe 8517	12
Tabelle A.4 — Als Bereiche zusammengefasste Ergebnisse der statistischen Auswertung	13
Tabelle B.1 — Vorschläge für Emissionslinien und Arbeitsbereiche, gültig für SiC	14

Vorwort

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

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenanteile der Verunreinigungen Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Ti, V und Zr in pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid von keramischen Roh- und Werkstoffen fest ([1], [2], [3], [4], [5]). Die Anwendung ist übertragbar auf weitere metallische Elemente und andere artverwandte nichtmetallische pulver- und kornförmige Werkstoffe, wie Carbide, Nitride, Graphite, Ruße, Kokse, Kohle, sowie eine Reihe weiterer oxidischer Roh- und Werkstoffe nach entsprechender Prüfung ([6], [7], [8], [9], [10], [11]).

ANMERKUNG Es liegen positive Erfahrungen zu Materialien wie z. B. Graphit, B₄C, BN, WC und verschiedenen refraktären Metalloxiden vor.

Das Verfahren gilt für Massenanteile der o. g. Verunreinigungen, abhängig von den Haupteinflussgrößen Element, Wellenlänge, Bogenparameter und Einwaage, von etwa 1 mg/kg bis etwa 3 000 mg/kg, nach Prüfung auch bis etwa 5 000 mg/kg.

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 32645, *Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze — Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung*

3 Kurzbeschreibung

Die Verbrennung bzw. Verdampfung des gegebenenfalls zerkleinerten Probenmaterials erfolgt im Lichtbogen in einer Atmosphäre aus einer Mischung von Argon und Sauerstoff oder in Luft. Die Metallspuren werden im Bogenplasma zur Emission von Licht angeregt. Das Licht wird in ein simultanes Emissionsspektrometer geleitet (z. B. mittels Lichtleiteroptik oder durch Direktkopplung), dort in seine Spektrallinien zerlegt und mit geeigneten Detektoren, wie Photomultiplier, Charge Coupled Device (CCD), Charge Injection Device (CID), gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten der elementspezifischen Spektrallinien der Probe mit denen einer Kalibrierprobe bekannter Zusammensetzung des gleichen Materials werden die Massenanteile der Elemente in der Probe ermittelt.

4 Grundlagen

Die optische Emissionsspektrometrie beruht auf der Entstehung von Linienspektren angeregter Atome oder Ionen, wobei jeder Spektrallinie eindeutig ein Element zugeordnet werden kann und die Linienintensitäten den Massenanteilen der Elemente in der geprüften Probe proportional sind. (Siehe [6], [7], [12].)

Im Gegensatz zu den nasschemischen lösungsanalytischen Verfahren wird der klassische Probenaufschluss durch die Verdampfung und Anregung in einem Gleichstrombogen ersetzt.

5 Geräte

Übliche Laborgeräte sowie die Geräte nach 5.1 bis 5.8.

5.1 Emissionsspektrometer, simultan, vorzugsweise mit zeitlicher Auflösung der Registrierung und mit angeschlossenem Gleichstrombogen-Anregungsgerät.

5.2 Gasspüleinrichtung, für Schutzgas und/oder Reaktionsgase für den Gleichstrombogen, z. B. Gas-mischer mit Massenflussregler und Stallwood-Düse.

ANMERKUNG Beim Arbeiten in Luftatmosphäre entfällt die Schutzgaseinrichtung.

5.3 Pinzette, selbstschließend.

5.4 Analysenwaage, ablesbar auf 0,01 mg.

5.5 Presswerkzeug

ANMERKUNG Ein Presswerkzeug wird nur benötigt, wenn nass vermischte und anschließend getrocknete Proben verwendet werden.

5.6 Wärmeschrank

ANMERKUNG Ein Wärmeschrank wird nur benötigt, wenn nass vermischte und anschließend getrocknete Proben verwendet werden.

5.7 Rührkugeln aus Polytetrafluorethylen (PTFE), Durchmesser 6 mm.

ANMERKUNG Rührkugeln werden nur benötigt, wenn nass vermischte und anschließend getrocknete Proben verwendet werden.

5.8 Kunststoffflaschen, verschließbar, Nennvolumen 25 ml.

ANMERKUNG Kunststoffflaschen werden nur benötigt, wenn nass vermischte und anschließend getrocknete Proben verwendet werden.

6 Reagenzien und Verbrauchsmaterialien

6.1 Allgemeines

Während der Analyse sind nur Reagenzien bekannter und für den Bestimmungszweck ausreichender analytischer Reinheit zu verwenden.

6.2 Hochwiderstands-Kohlenstoffelektroden oder **Graphitelektroden**, spektralrein, spitzenförmige oder elliptische Gegenelektrode (Kathode), töpfchenförmige Trägerelektrode (Anode) mit Auskehlung oder Verjüngung.

6.3 Kalibrierproben mit definierten Massenanteilen an Spuren, vorzugsweise zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM).

ANMERKUNG Für z. B. Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Borcarbid ist zertifiziertes Referenzmaterial verfügbar für Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile. Eine Zusammenstellung von zertifizierten Referenzmaterialien ist im Anhang E gegeben.

6.4 Sauerstoff mit einer Reinheit $\geq 99,99$ % (Volumenanteile).

6.5 Argon mit einer Reinheit $\geq 99,99$ % (Volumenanteile).

7 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme muss so erfolgen, dass die zu prüfende Probe repräsentativ für die Gesamt-Materialmenge ist, z. B. nach DIN 51061-2 [13], DIN 51701-2 [14], DIN 51940 [15].

Ist der Trockenzustand der Probe nicht sichergestellt, ist die Probe bei (110 ± 5) °C bis zur Massenkonzanz zu trocknen und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen und darin aufzubewahren.

Es ist sicherzustellen, dass das Probenmaterial in einer Teilchengröße ≤ 160 µm vorliegt; gegebenenfalls ist es zu zerkleinern und bei Bedarf zu homogenisieren. Es ist ein dem Analysenziel entsprechendes Zerkleinerungsgerät auszuwählen.

8 Kalibrierung

Die Kalibrierung ist für jeden längeren Messzyklus (mindestens einmal täglich) mit Kalibrierproben (6.3) definierter Massenanteile an Spuren durchzuführen. Dabei ist sinngemäß nach Abschnitt 9 zu verfahren. Die Kalibrierung muss am Anfang und Ende eines Messzyklus an mindestens drei verschiedenen Stellen des Kalibrierbereiches erfolgen (siehe [4], [8]).

Es sind bevorzugt Kalibrierproben (6.3) gleichen oder ähnlichen Materials, wenn möglich Referenzmaterialien oder matrixangeglichene synthetische Kalibrierproben zu verwenden, deren Massenanteile an Spuren in der Größenordnung des Probenmaterials liegen (siehe Anhang E).

Aus den bekannten Massenanteilen der Kalibrierproben (6.3) und den gemessenen Nettointensitäten der Spektrallinien der Analyten (siehe Abschnitt 10) ist die Analysenfunktion nach DIN 32645 zu ermitteln.

Die Berechnung der Analysenfunktion muss durch lineare Regression erfolgen. Es sind alle wichtigen Korrelationsdaten zu ermitteln und als Analysenfunktion graphisch darzustellen. Es darf auch eine quadratische Regression benutzt werden. Wichtig ist der monotone Anstieg der Analysenfunktion bei höchstmöglicher Empfindlichkeit.

9 Durchführung

9.1 Standardverfahren

Die nach Abschnitt 7 vorbereitete Probe ist in die Trägerelektrode einzufüllen. Die folgenden drei Verfahren nach a) bis c) dürfen angewendet werden:

- a) Füllen der Trägerelektroden unter Verwendung kleiner, passgenauer Trichter und mechanische Verdichtung der eingefüllten Probensubstanz;
- b) Füllen der Trägerelektroden durch Stopfen mit dem Probenmaterial, das auf einem sauberen Träger liegt (z. B. Papierrundfilter) und in das die Trägerelektrode mit der Öffnung nach unten wiederholte Male definiert oft eingedrückt wird;
- c) Einwägen einer in einem bestimmten engen Massenbereich befindlichen Masse (z. B. zwischen 4,5 mg und 5,5 mg) in die Trägerelektroden, Einwaage der Teilprobe auf mindestens $\pm 0,1$ mg, Dokumentation der eingewogenen Teilprobenmasse.

Die Einwaagen dürfen in Abhängigkeit von der Größe und Form der Trägerelektrode variieren. Bei Elementen z. B. mit Massenanteilen in den zu analysierenden Proben oberhalb des kalibrierten Massenanteil-Bereiches, darf die Einwaage verringert werden (Minimum etwa 1 mg). Die eingewogene Teilprobe ist in diesem Fall in der Elektrode mit einem den Analyten nicht enthaltenden Reinmaterial gleicher Art zu vermischen. Dabei muss die Gesamtmasse des in der Elektrode enthaltenen Materials der der Kalibrierprobe (6.3) entsprechen. Anstelle des Reinmaterials gleicher Art darf auch Spektralkohle verwendet werden.

Nach dem Einwägen ist die Teilprobe anschließend durch vorsichtiges Stoßen der Anode (Trägerelektrode) auf einer festen Unterlage oder Klopfen mit dem Spatel gegen die die Trägerelektrode haltende Pinzette auf dem Töpfchenboden zu verdichten.

Es ist darauf zu achten, dass die Elektroden ausschließlich mit der Pinzette (5.3) und im Klemmbereich berührt werden dürfen.

Die Trägerelektrode ist in der Anodenhaltung der Bogenkammer des Gleichstrombogen-Anregungsgerätes in der vorgesehenen Position im Strahlengang zu fixieren. Der Abstand zur oberen, kathodischen Gegenelektrode ist auf $\pm 0,1$ mm bei einem Wert von etwa 3,5 mm bis 4,0 mm einzustellen.

ANMERKUNG 1 Abweichungen des Abstands können in Abhängigkeit vom Durchmesser der Elektroden entstehen.

Es ist darauf zu achten, dass die Position der Elektroden und damit der Bogenentladung in Bezug auf die optische Achse des Abbildungssystems stets die gleiche ist, da jede Dejustierung der optischen Einstellung zu abweichenden Ergebnissen führt. Keinesfalls dürfen Teile der Elektroden selbst in das Emissionsspektrometer (5.1) abgebildet werden. Dies gilt insbesondere für die obere Elektrode (Kathode), wogegen die untere Elektrode durch beschleunigten Abbrand nur wesentlich kürzere Zeit im Beobachtungsfenster verbleiben kann.

ANMERKUNG 2 Im Beobachtungsfenster sichtbare Elektroden führen in bestimmten Spektralbereichen zu starker Erhöhung des spektralen Untergrunds.

Die Bogenentladung ist synchron zur Messung am Emissionsspektrometer (5.1) zu starten, wobei das gewählte Messprogramm für die Zeit und die Stromstärken einzuhalten ist.

Die Verdampfung bzw. Verbrennung der Probe im Gleichstrombogen ist vorzugsweise unter Schutzgas mit einem Ausschluss von Anteilen an Stickstoff durchzuführen. Das Mischungsverhältnis der Schutzgasatmosphäre beträgt etwa 70 Volumenteile Argon zu 30 Volumenteilen Sauerstoff bei einem konstanten Gesamtgasstrom von etwa (4 ± 1) l/min. Die Verdampfung bzw. Verbrennung an Luft ist grundsätzlich möglich, es

muss dann jedoch mit besonderer Sorgfalt auf spektrale Interferenzen, z. B. CN-Banden, geachtet werden; zudem ist mit schlechteren Reproduzierbarkeiten zu rechnen.

WARNUNG — Es darf nicht ohne Augenschutz in das Bogenplasma geblickt werden (UV- und IR-Strahlung). Auch Reflexionen an spiegelnden Flächen können gefährlich sein.

Jede Probe ist mehrfach, mindestens jedoch dreifach, zu messen.

9.2 Verfahren unter Zusatz von Verdampfungshilfen (en: carrier)

Dieses Verfahren ist insbesondere für niedrige Analytgehalte anzuwenden.

Die Probe ist zusammen mit der Verdampfungshilfe und Spektralkohle oder Graphit zu wägen; die Mischung ist mit Hilfe eines leicht verdampfenden Lösemittels zu homogenisieren. Das optimale Mengenverhältnis sowie die Auswahl der geeigneten Verdampfungshilfe (siehe [2] und [11]) muss für jedes Probenmaterial experimentell ermittelt werden.

ANMERKUNG 1 Durch Zusatz von Verdampfungshilfen wird die Nachweisstärke des Verfahrens verbessert. Als Verdampfungshilfen sind Halogenide, wie z. B. AgCl, BaCl₂, geeignet.

ANMERKUNG 2 Für Materialien wie SiC und WC, aber auch Oxide wie MoO₃, WO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅ wird BaCl₂ und ein Mischungsverhältnis Probe : Graphit : BaCl₂ von 10 : 4 : 1 empfohlen; im Einzelfall sollte dieses jedoch überprüft und gegebenenfalls optimiert werden.

ANMERKUNG 3 Eine Möglichkeit der Homogenisierung der Probenmischung besteht darin, diese in einer Kunststoffflasche (5.8) mit 6 ml Dichlormethan und etwa 20 Rührkugeln (5.7) zu versetzen und mindestens 10 min zu schütteln. Anschließend wird bei geöffnetem Deckel in einem Wärmeschrank (5.6) bei 60 °C das Dichlormethan vollständig entfernt (Trocknungszeit etwa 1 h). Die getrocknete Mischung wird in der wieder verschlossenen Kunststoffflasche (5.8) durch leichtes Klopfen aufgelockert, die Rührkugeln (5.7) werden entfernt.

WARNUNG — Beim Umgang mit Dichlormethan sind die einschlägigen Sicherheitsvorschriften einzuhalten.

Zum Befüllen der Trägerelektroden ist nach 9.1 zu verfahren.

Wird nach dem in diesem Abschnitt festgelegten Verfahren gearbeitet, müssen auch bei der Kalibrierung in gleicher Weise behandelte Kalibrierproben (6.3) verwendet werden.

Jede Probe ist mehrfach, mindestens jedoch dreifach, zu messen. Ist die Abweichung der Einzelwerte der Analytgehalte der Mehrfachbestimmung größer als ein vorgegebener Wert der Wiederholpräzision, ist die Prüfung nach Abschnitt 9 zu wiederholen.

Bei weiterhin schlechter Reproduzierbarkeit der Spektrallinienintensitäten eines oder mehrerer Analyten ist die Probe zusätzlich zu homogenisieren (z. B. Reibschale). Bei niedrigen Konzentrationen in der Nähe der Bestimmungsgrenze (Begriff, siehe DIN 32645) darf davon abgesehen werden.

9.3 Wellenlängen und Arbeitsbereich

Bei der Wahl der Wellenlängen des zu prüfenden Analyten ist darauf zu achten, dass diese in Abhängigkeit zur Probenmatrix und zu weiteren Verunreinigungen interferenzfrei sind.

ANMERKUNG 1 Vorschläge zur Auswahl von Wellenlängen und Angaben zu Arbeitsbereichen, siehe Anhang B.

Es sind nur Spektrallinien auszuwählen, bei denen unter den gewählten Arbeitsbedingungen weder Selbstabsorption noch Selbstumkehr auftreten können. Ebenso ist auf mögliche Ordnungsstörungen des Spektrometers zu achten, die speziell bei Echelle-Spektrometern mit CID- oder CCD-Kamera auftreten können.