

DIN 51096

ICS 81.060.10

**Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe –
Direkte Bestimmung der Massenanteile von Spurenverunreinigungen in
pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid mittels optischer
Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES)
und elektrothermischer Verdampfung (ETV)**

Testing of ceramic raw and basic materials –

Direct determination of mass fractions of impurities in powders and granules of silicon carbide by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and electrothermal vaporisation (ETV)

Essai de matière première et de matériaux céramiques –

Dosage direct du pourcentage en masse des impuretés en traces dans le carbure de silicium granulé ou en poudre par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP OES) et par vaporisation électrothermique (ETV)

Gesamtumfang 26 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Grundlagen	4
5 Geräte	6
6 Reagenzien und Hilfsmittel	6
7 Probenahme und Probenvorbereitung	7
8 Kalibrierung	7
9 Durchführung	8
10 Wellenlängen und Arbeitsbereich	9
11 Berechnung der Ergebnisse und Auswertung	9
12 Angabe der Ergebnisse	9
13 Präzision	10
13.1 Wiederholpräzision	10
13.2 Vergleichpräzision	10
14 Prüfbericht	10
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Ringversuches	11
Anhang B (informativ) Wellenlängen und Arbeitsbereich	15
Anhang C (informativ) Mögliche Störungen und ihre Beseitigung	17
Anhang D (informativ) Hinweise zur Ermittlung der Unsicherheit des Mittelwertes	20
Anhang E (informativ) Handelsübliche zertifizierte Referenzmaterialien	21
Anhang F (informativ) Hinweise zur Validierung eines auf der Kalibrierung mit wässrigen Lösungen basierenden Analysenverfahrens am Beispiel von SiC und Graphit	22
Literaturhinweise	25
Bilder	
Bild 1 — Schematische Darstellung der ETV-Gasführung mit den Gasströmen Trägergas, Bypass-Gas und Schutzgas	5
Bild 2 — Schematische Darstellung der ETV-ICP-Kopplung am Beispiel eines axialen Plasmas	5
Bild 3 — Schematische Darstellung des Übergangsbereiches zwischen Graphit- und Transportrohr	6
Bild F.1 — Vergleich der Kalibrierfunktionen von wässrigen Kalibrierlösungen und pulverförmigen Kalibriermaterialien	24
Tabellen	
Tabelle A.1 — Ermittelte Präzisionsdaten an der SiC-Probe nmp1	11
Tabelle A.2 — Ermittelte Präzisionsdaten an der SiC-Probe 628	12
Tabelle A.3 — Ermittelte Präzisionsdaten an der SiC-Probe 8517, später als Referenzmaterial BAM-S003 zertifiziert	13
Tabelle A.4 — Als Bereiche zusammengefasste Ergebnisse der statistischen Auswertung	14
Tabelle B.1 — Empfohlene Spektrallinien und Arbeitsbereiche, gültig für SiC	15

Vorwort

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

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenanteile der Verunreinigungen Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Ti, V und Zr in pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid fest.

Das Verfahren gilt, in Abhängigkeit von den Haupteinflussgrößen Element, Wellenlänge, Plasmabedingungen und Einwaage, für Massenanteile der o. g. Verunreinigungen von etwa 0,1 mg/kg bis etwa 1 000 mg/kg, nach Prüfung auch von 0,001 mg/kg bis etwa 5 000 mg/kg.

ANMERKUNG 1 In der Regel gilt für die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES) und elektrothermischer Verdampfung (ETV) ein linearer Arbeitsbereich von bis zu vier Größenordnungen. Dieser Bereich kann für die einzelnen Elemente erweitert werden durch Variation der Einwaage oder durch die Wahl verschieden empfindlicher Linien.

Nach entsprechender Prüfung ist die Norm auch auf weitere metallische Elemente (mit Ausnahme von Rb und Cs) und einige nichtmetallische Verunreinigungen (wie P und S) und andere artverwandte nichtmetallische pulver- und kornförmige Werkstoffe, wie Carbide, Nitride, Graphite, Ruße, Kokse, Kohle, sowie eine Reihe weiterer oxidischer Roh- und Werkstoffe anwendbar (siehe [1], [4], [5], [6], [7], [8], [9] und [10]).

ANMERKUNG 2 Es liegen positive Erfahrungen zu Werkstoffen, wie z. B. Graphit, B₄C, Si₃N₄, BN, und verschiedenen Metalloxiden sowie zur Bestimmung von P und S in verschiedenen dieser Werkstoffe vor.

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*

3 Kurzbeschreibung

Das gegebenenfalls zerkleinerte Probenmaterial wird in einem Graphitschiffchen im Graphitrohrföfen der ETV-Einheit im Argon-Trägergasstrom verdampft. Die die Elementspuren enthaltenden Verdampfungsprodukte werden in Form eines trockenen Aerosols in das Plasma der ICP-Fackel transportiert und dort zur Emission von optischer Strahlung angeregt. In einem simultanen Emissionsspektrometer in z. B. Paschen-Runge- oder Echelle-Aufstellung wird die optische Strahlung spektral zerlegt, und mit geeigneten Detektoren, wie Photomultiplier (PMT), Charge Coupled Device (CCD), Charge Injection Device (CID), Serial Coupled Device (SCD), werden die Intensitäten geeigneter Spektrallinien oder Untergrundmessstellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten der elementspezifischen Spektrallinien der Probe mit Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung werden die Massenanteile der Elemente in der Probe ermittelt.

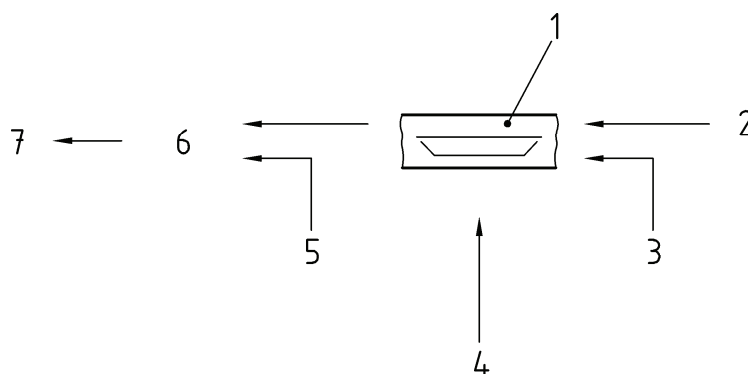
4 Grundlagen

Die optische Emissionsspektroskopie 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.

Im Gegensatz zu den nasschemischen lösungsanalytischen Verfahren der ICP OES wird der klassische Probenaufschluss durch die elektrothermische Verdampfung bei hoher Temperatur in einem Graphitrohrföfen ersetzt.

Durch geeignete Konstruktion des Ofens (siehe Bilder A.1 und A.2) und geeignete Gaszuführung im Übergangsbereich Graphitrohr/Transportrohr (siehe Bild A.3) wird sichergestellt, dass der entstandene Proben-
dampf in eine effizient transportierbare Form übergeführt wird (siehe [5], [6], [7], [8], [10]). Carbidbildende
Elemente, z. B. Titan, Zirkonium, die nicht oder nur unvollständig verdampfen, benötigen einen geeigneten
Modifizier, wie z. B. Halogenierungsmittel, vorzugsweise Dichlordifluormethan, um in eine transportierbare Form
übergeführt werden zu können. (Siehe [1], [3], [5] und [10].)

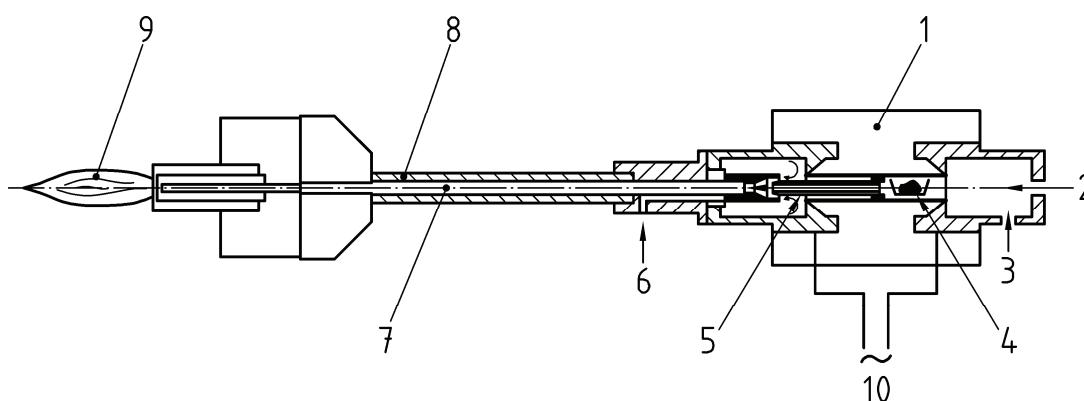
Das trockene Aerosol wird über das Injektorrohr in das ICP-Plasma eingebracht und dort zur Emission von
Licht angeregt. (Siehe Bilder 1 bis 3.)



Legende

- | | |
|--|-------------------|
| 1 Graphitrohr mit Schiffchen und Probe | 5 Bypass-Gas (Ar) |
| 2 Trägergas (Ar) | 6 Aerosol |
| 3 Reaktionsgas (Freon) | 7 zum ICP |
| 4 Schutzgas (Ar) | |

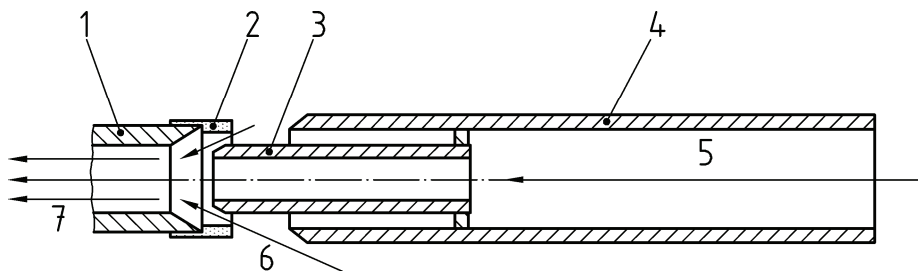
Bild 1 — Schematische Darstellung der ETV-Gasführung mit den Gasströmen Trägergas, Bypass-Gas und Schutzgas



Legende

- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 Graphitrohr-Ofen | 6 Bypass-Gas (Ar) |
| 2 Pyrometer | 7 Aerosol |
| 3 Trägergas (Ar) + Reaktionsgas | 8 Transportrohr |
| 4 feste Probe | 9 ICP-Fackel |
| 5 Dampf | 10 Stromversorgung 0 A bis 400 A |

Bild 2 — Schematische Darstellung der ETV-ICP-Kopplung am Beispiel eines axialen Plasmas



Legende

- | | | | |
|---|---|---|----------------------------------|
| 1 | Al ₂ O ₃ -Transportrohr | 5 | Trägergas mit verdampfter Probe |
| 2 | Al ₂ O ₃ -Übergangsring | 6 | Bypass-Gas |
| 3 | Nozzle mit Außenphase | 7 | Gasgemisch in laminarer Strömung |
| 4 | Graphitrohr | | |

Bild 3 — Schematische Darstellung des Übergangsbereiches zwischen Graphit- und Transportrohr

ANMERKUNG Die Bilder 1 bis 3 stellen ein kommerziell hergestelltes und in der Praxis bewährtes Gerät dar.

5 Geräte

5.1 Übliche Laborgeräte und die Geräte nach 5.2 bis 5.7.

5.2 ICP-Emissionsspektrometer, simultan, vorzugsweise mit der Möglichkeit zur zeitlichen Registrierung der Emissionssignale und geeignet zum synchronisierten Start von ETV-Heizzyklus und Signalerfassung.

ANMERKUNG Besonders in Fällen wechselnder Matrixzusammensetzungen ist eine Messung des spektralen Untergrundes in der Nähe der Analytlinien vorteilhaft, da hierdurch sowohl systematische als auch stochastische Beiträge zur Messunsicherheit verringert werden können, letztere jedoch nur bei simultaner Messung des Untergrundes. Die Verwendung von mit Flächen- oder Zeilendetektoren ausgerüsteten Spektrometern, die problemlos eine simultane Untergrundmessung ermöglichen, ist deshalb, ebenso wie aus Gründen der Zeiteinsparung im Messzyklus, in den o. g. Fällen von Vorteil.

5.3 Elektrothermische Verdampfungseinheit mit Graphitrohröfen mit für eine optimierte Aerosolbildung geeignetem Übergangsbereich Graphitrohr/Transportrohr und Anschluss zum Injektorrohr der ICP-Fackel über Transportrohr aus z. B. Korund, PTFE, PFA, PVC (quervernetzt), mit geregelten Gasströmen, vorzugsweise mit Massenfluss-Regelung und Ofenregelung, bevorzugt mit kontinuierlicher Temperaturmessung, zur reproduzierbaren Steuerung des Temperaturverlaufs.

5.4 Pinzette, selbstschließend, bestehend aus einem Werkstoff, der Kontaminationen ausschließt.

5.5 Mikrospatel, bestehend aus einem Werkstoff, der Kontaminationen ausschließt.

5.6 Analysenwaage, ablesbar auf 0,01 mg.

ANMERKUNG Eine Mikrowaage mit einer Ablesbarkeit von 0,001 mg ist von Vorteil.

5.7 Zerkleinerungsgerät, kontaminationsfrei, z. B. Reibschale aus geeignetem Werkstoff.

6 Reagenzien und Hilfsmittel

6.1 Zur Analyse sind, sofern nicht anders festgelegt, nur Reagenzien bekannter analytischer Reinheit, die zuvor daraufhin überprüft worden sind, dass sie nicht die analytischen Ergebnisse verfälschen, zu verwenden.

6.2 Probenschiffchen aus Graphit (spektralrein), in ihrer Größe angepasst an das Graphitrohr der ETV-Einheit, ausgeheizt zur Sicherstellung der Reinheit.

6.3 Kalibrierproben mit definierten Spuren-Gehalten, bevorzugt zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM).

ANMERKUNG Für Siliciumnitrid, Siliciumcarbid und Borcarbid ist zertifiziertes Referenzmaterial verfügbar für Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile. (Zu ZRMs, siehe Anhang E.)

6.4 Kalibrierlösungen, hergestellt aus geprüften Stammlösungen der zu prüfenden Elemente.

6.5 Modifier, Halogenierungsmittel, z. B. in Form von halogenierten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Dichlordifluormethan.

ANMERKUNG Dichlordifluormethan ist der am effektivsten wirkende Modifier, alternative Modifier haben zum Teil gravierende Nachteile. Nach EU-Verbot (siehe [12]) über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen, ist diese Chemikalie als Ausgangsstoff zur Halogenierung und für Forschungs- und Laborzwecke zulässig.

6.6 Argon mit einer Reinheit größer oder gleich 99,98 % (Volumenanteil).

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 2 h bei $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonzanz zu trocknen und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen und darin aufzuwahren.

Es ist sicherzustellen, dass das Probenmaterial in einer Teilchengröße $\leq 50\ \mu\text{m}$ vorliegt; gegebenenfalls ist es zu zerkleinern und bei Bedarf zu homogenisieren. Dabei ist ein dem Analysenziel entsprechendes Zerkleinerungsgerät zu wählen.

Bei porösen Werkstoffen ist zu prüfen, ob eine Zerkleinerung erforderlich ist. Eine Zerkleinerung ist notwendig, wenn die zeitaufgelösten Analytsignale ein ungewöhnlich langes Abklingverhalten aufweisen.

ANMERKUNG Im englischen Sprachgebrauch wird das beschriebene ungewöhnliche Abklingverhalten auch „tailing“ genannt.

8 Kalibrierung

Die Kalibrierung ist für jeden Messzyklus mit Kalibrierproben definierter Analytgehalte durchzuführen. Zur Durchführung ist sinngemäß nach Abschnitt 10 zu verfahren. Die Kalibrierung muss über einen dem Analysenproblem angepassten Kalibrierbereich erfolgen.

ANMERKUNG 1 Dies wird erreicht durch unterschiedliche Massen derselben Kalibrierprobe oder gleiche Massen verschiedener Kalibrierproben mit unterschiedlichen Analytgehalten oder durch Kombination beider Möglichkeiten.

ANMERKUNG 2 Die Anzahl der (Kalibrier-)Messungen sollte wegen der geringen Einwaagen und der damit gegebenen Streuung der gewünschten Genauigkeit Rechnung tragen. In der Praxis und bei entsprechender Probenanzahl haben sich etwa 10 bis 15 Einwaagen bewährt, z. B. bei 10 Einwaagen jeweils fünf ungleiche Einwaagen von zwei verschiedenen Kalibrierproben mit unterschiedlichen Analytgehalten.

Es sind bevorzugt Kalibrierproben gleichen oder ähnlichen Materials, wenn möglich zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) oder matrixangereicherte synthetische Kalibrierproben, zu verwenden.

ANMERKUNG 3 Die Spurengehalte der Kalibrierproben sollten in der Größenordnung des Probenmaterials liegen.

Abhängig von der Proben-Korngrößenverteilung, den Werkstoffeigenschaften der zu prüfenden Substanz und der analytischen Leistungsfähigkeit der verwendeten ETV-Einheit dürfen für bestimmte Analyten und Matrices auch eingetrocknete wässrige Kalibrierlösungen mit oder ohne Matrixangleich zur Kalibrierung herangezogen werden (siehe [1], [6] bis [9] und Anhang F). Dies muss im konkreten Fall durch Kalibriersubstanzen oder geeignete zertifizierte Referenzmaterialien belegt werden. Falls diese nicht vorhanden sind, dürfen auch Ergebnisse alternativer Analysenverfahren zum Vergleich herangezogen werden.

ANMERKUNG 4 Für die wässrige Kalibrierung mit Matrixangleich sind so genannte Nullproben geeignet, d. h. Materialien, die in der Matrix mit der Probe übereinstimmen und Gehalte aufweisen, die gegenüber den in der Probe zu erwartenden Analytgehalten vernachlässigbar sind. Die Nullprobe wird eingewogen, wobei ihre Masse so gewählt wird, dass sie vergleichbar mit der Masse der zu analysierenden Probe ist, und die wässrige Kalibrierlösung daraufgegeben.

ANMERKUNG 5 Die Berechnung der Kalibrierfunktion erfolgt üblicherweise als lineare Regression. Die errechneten Daten werden als Kalibrierfunktion graphisch dargestellt. Unter Umständen ist auch eine quadratische Regression anwendbar. Wichtig ist der monotone Anstieg der Kalibrierfunktion mit ausreichend hoher Steigung.

9 Durchführung

Von der nach Abschnitt 7 vorbereiteten Probe sind vorzugsweise zwischen 1 mg und 5 mg auf 0,01 mg in die zuvor ausgeheizten Probenschiffchen einzuwägen. Die Ausheiztemperatur zur Reinigung der Probenschiffchen muss etwa 100 °C über der höchsten Temperatur des Analysenzyklus liegen.

In Abhängigkeit vom Werkstoff, dem Analyten, dem Analytgehalt, der Linienwahl und der ETV-Einheit dürfen auch höhere Massen eingewogen werden.

Die eingewogene Teilprobenmasse ist zu dokumentieren.

Das ICP-Emissionsspektrometer (5.2) ist nach Bedienungsanleitung in Betrieb zu nehmen. Nach einer angemessenen Wartezeit (üblich sind 20 min) ist das erste Probenschiffchen mit der Pinzette oder mittels eines automatischen Probenwechslers in den Ofen der ETV-Einheit einzubringen.

Das Analysenprogramm ist zu starten, wobei die Steuerung des Temperaturverlaufs im Ofen der ETV-Einheit und die Erfassung der Emissionssignale am Spektrometer in der Regel automatisch abläuft.

Nach Ende des Analysenprogramms ist das Probenschiffchen mit der Pinzette oder mittels eines automatischen Probenwechslers aus dem Ofen der ETV-Einheit zu entnehmen und das nächste einzubringen.

Vor dem eigentlichen Analysenzyklus ist mit einem leeren, ausgeheizten Probenschiffchen der Leerwert des Systems zu bestimmen. Mit einem weiteren Probenschiffchen sind mit einer bestimmten Menge Kalibrierprobe oder eingetrockneter Kalibrierlösung die Integrationsbereiche der gewählten Emissionslinien und Untergrundmesspunkte auf ihre optimale Lage zu überprüfen und gegebenenfalls zu berichtigen.

Für jedes Material ist unter Berücksichtigung der Analyten ein eigenes Ofenprogramm zu erstellen.

ANMERKUNG 1 Die Programmerstellung sollte bevorzugt mittels vorhandener Kalibrierproben, unter deren Zuhilfenahme auch die Linienwahl getroffen wird, erfolgen.

Vor Festlegung des Integrations- bzw. Messintervalls ist die Freisetzung der Analyten über die zeitliche Aufzeichnung der Emissionssignale zu verfolgen.

BEISPIEL Ofenprogramm für die Matrix SiC:

Konditionierungsstufe:	3 s Aufheizen von Raumtemperatur auf 450 °C, Haltezeit 27 s bei 450 °C;
Verdampfungsstufe:	3 s Aufheizen auf 2 300 °C, Haltezeit 27 s bei 2 300 °C;
Abkühlzeit:	50 s Abkühlen auf Raumtemperatur