

DIN 51457



ICS 81.060.10

**Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe –
Direkte Bestimmung der Massenanteile von Spurenverunreinigungen in
pulver-, kornförmigem und stückigem Graphit mittels optischer
Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES) und
elektrothermischer Verdampfung (ETV) unter Einwirkung eines
halogenierenden Reaktionsgases (Modifiers)**

Testing of ceramic raw and basic materials –

Direct determination of mass fractions of trace impurities in powders, granules and lumps of graphite by optical emission spectroscopy by inductively coupled plasma (ICP OES) and by electrothermal vaporization (ETV) under the action of a halogenated reaction gas (modifiers)

Essai des matières premières et matériaux de base céramiques –

Détermination directe des fractions massiques de traces d'impuretés dans les poudres, granulés et morceaux de graphite par spectrométrie d'émission optique d'un plasma par couplage inductif (ICP OES) et par vaporisation électrothermique (ETV) sous l'action d'un gaz de réaction halogéné (modificateurs)

Gesamtumfang 25 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Grundlagen.....	5
5 Geräte.....	7
6 Reagenzien und Hilfsmittel.....	8
7 Probenahme und Probenvorbereitung	9
8 Vorbereitende Schritte	9
9 Kalibrierung	9
10 Durchführung.....	10
11 Wellenlängen, Bestimmungsgrenzen und Arbeitsbereich.....	11
12 Berechnung der Ergebnisse und Auswertung.....	11
13 Angabe der Ergebnisse	11
14 Präzision des Verfahrens.....	11
15 Prüfbericht.....	12
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten.....	13
A.1 Allgemeines	13
A.2 Ermittelte Präzisionsdaten der Ringversuchsergebnisse für die Graphit Probe	14
Anhang B (informativ) Wellenlängen und Bestimmungsgrenzen.....	15
Anhang C (informativ) Mögliche Störungen	17
C.1 Allgemeines	17
C.2 Spektrale Störungen	17
C.2.1 Linienkoinzidenzen	17
C.2.2 Bandenkoinzidenzen.....	17
C.2.3 Untergrundbeeinflussung	18
C.2.4 Linienumkehr, Selbstabsorption	18
C.2.5 Fehlstrahlung.....	18
C.3 Nicht-spektrale Störungen	18
C.3.1 Störung durch die physikalischen Eigenschaften der Probe.....	18
C.3.2 Störung durch Ablagerungen	18
C.3.3 Störung durch Verschleppen.....	18
C.3.4 Ionisationsinterferenzen.....	19
C.3.5 Änderung der elektrischen Einkopplungseffizienz	19
C.4 Schlussfolgerung.....	19
Anhang D (informativ) Anwendung der Norm auf organische Proben	20
Anhang E (informativ) Hinweise zur Ermittlung der Unsicherheit des Mittelwertes.....	21
Anhang F (informativ) Handelsübliche Referenzmaterialien.....	22
Anhang G (informativ) Kalibrierung mit wässrigen Lösungen.....	23
Literaturhinweise.....	24

Vorwort

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

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenanteile der Verunreinigungen Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr in pulver-, kornförmigem und stückigem Graphit fest.

Dieses Verfahren ist mit Einschränkungen in den Kalibriermöglichkeiten für Bor und Silizium anwendbar. Die Richtigkeit der Bor- und Siliziumbestimmungen im Graphit nach diesem Verfahren ist abhängig von dem jeweiligen Graphit-Material (Rohstoffe, Herstellung und Morphologie) und muss für jeden Graphit-Typ mit einem unabhängigen Verfahren validiert werden.

Das Verfahren gilt, in Abhängigkeit von den Haupteinflussgrößen Element, Wellenlänge, Plasmabedingungen und Einwaage, für Massenanteile der o. g. Verunreinigungen von etwa 0,001 mg/kg bis etwa 10 000 mg/kg, wobei abhängig von Element und Wellenlänge der Bereich eingeschränkt sein kann.

ANMERKUNG In der Regel gilt für die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (en: inductively coupled plasma optical emission spectrometry, 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.

Diese Norm ist auch für Ruß, Koks, Kohle bis zu einem Massenanteil an Asche von 1 % anwendbar. Für sonstige kohlenstoffhaltige Probengemische und Rückstände nach Veraschung der Probe ist die Anwendung der Norm nach vorheriger Prüfung möglich.

Es liegen positive Erfahrungen zu veraschten organischen Materialien vor ([1], [23] und Anhang D).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 Probenmaterial wird in einem Probenschiffchen im Graphitrohrföfen der ETV-Einheit im Argon-Trägergasstrom erhitzt, und die Analyten, unter Einwirkung eines halogenierenden Reaktionsgases verdampft. Die die Elementspuren enthaltenden Verdampfungsprodukte werden in Form eines Feststoff-Aerosols in das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) transportiert und dort zur Emission von optischer Strahlung angeregt. In einem simultanen Emissionsspektrometer wird die optische Strahlung spektral zerlegt. Mit geeigneten Detektoren werden die Intensitäten geeigneter Spektrallinien und Untergrundmessstellen gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten der elementspezifischen Spektrallinien der Probe mit Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung werden die Massenanteile der Elemente in der Probe ermittelt.

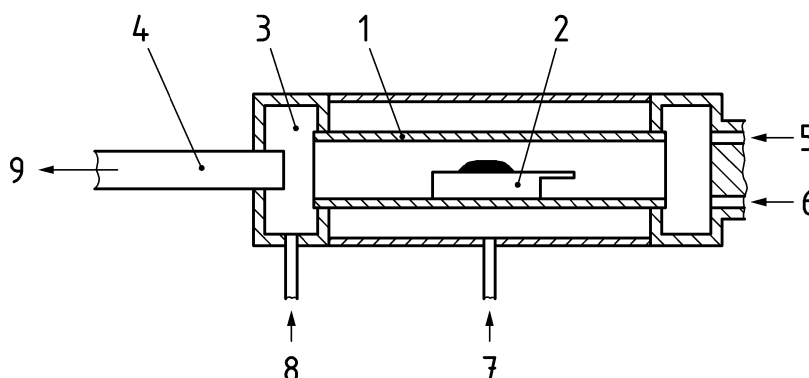
4 Grundlagen

Die optische 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.

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

Durch geeignete Konstruktion des Ofens (siehe Bilder 1 und 2) und geeignete Gaszuführung im Übergangsbereich Graphitrohr/Transportrohr (siehe Bild 3) wird sichergestellt, dass die entstandenen gasförmigen Produkte in eine effizient transportierbare Form überführt werden [4]. Durch Einsatz eines gasförmigen halogenhaltigen Reaktionsgases werden die Verdampfungstemperaturen durch Halogenbildung gesenkt bzw. deren Verdampfung speziell bei carbidbildenden Elementen erst ermöglicht [5]. Die Verdampfung erfordert bei Graphit in der Regel eine Temperatur von mindestens 2 400 °C. Zur Bestimmung aller in Abschnitt 1 genannten Elemente ist als Halogenierungsmittel Dichlordifluormethan (CCl_2F_2) zu verwenden, da die im Anwendungsbereich aufgeführten Elemente nur mit diesem Reaktionsgas vollständig verdampfen. Andere gasförmige halogenhaltige Verbindungen weisen hinsichtlich Freisetzung der Analyten und Transporteffizienz Einschränkungen auf (z. B. CF_4 bei Erdalkalielelementen). Die im Anhang aufgeführten Ergebnisse in dieser Norm wurden unter Verwendung von Dichlordifluormethan ermittelt.

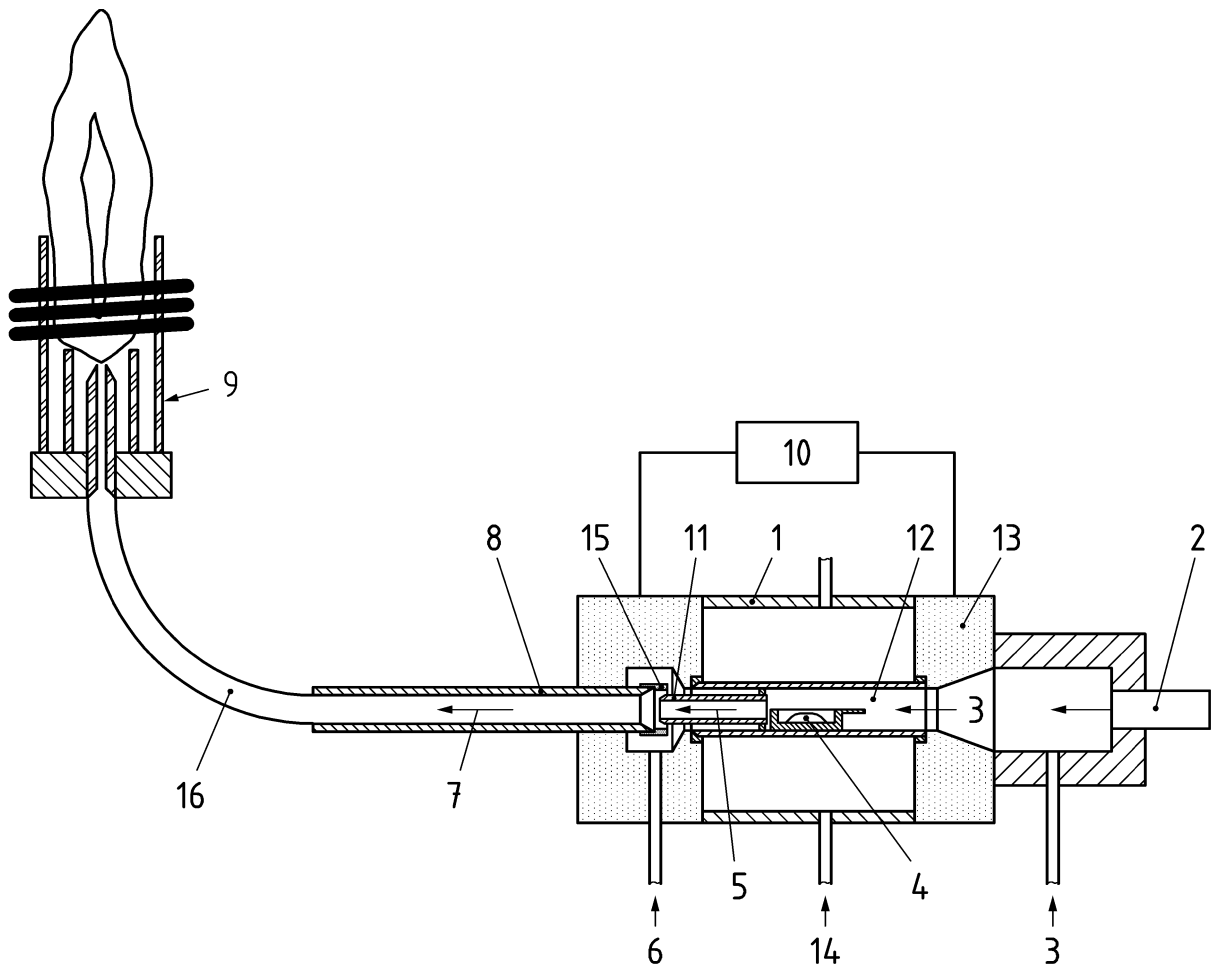
Das Feststoff-Aerosol wird durch eine geeignete Schlauch- oder Rohrverbindung über das Injektorrohr in das ICP eingebracht (siehe Bild 2) und dort zur Emission von Licht angeregt.



Legende

1	Graphitrohr	6	Reaktionsgas CCl_2F_2
2	Probenschiffchen	7	Schutzgas für Graphitrohr (Ar)
3	Übergangsbereich zwischen Graphit- und Transportrohr	8	Bypass-Gas (Ar)
4	Transportrohr	9	Feststoff-Aerosol zum ICP
5	Trägergas (Ar)		

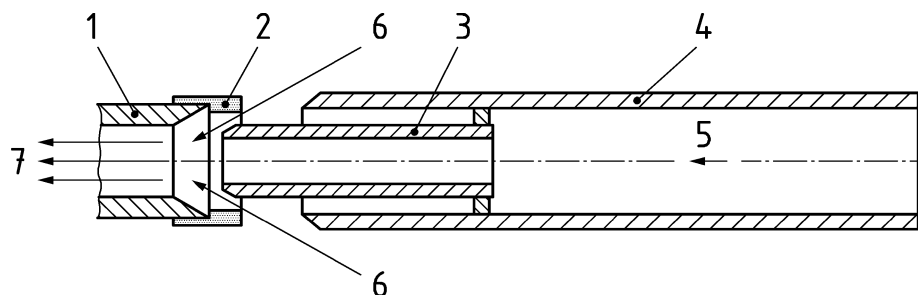
Bild 1 — Schematische Darstellung der ETV-Gasführung mit den Gasströmen Trägergas, Bypass-Gas, Reaktionsgas und Schutzgas



Legende

- | | |
|--|---|
| 1 Graphitrohr-Ofen | 9 ICP-Fackel |
| 2 Pyrometer | 10 Stromversorgung Graphitrohrföfen |
| 3 Trärgas (Ar) und Reaktionsgas CCl_2F_2 | 11 Auslassdüse des Graphitrohres (Nozzle) |
| 4 Probenschiffchen | 12 Graphitrohr |
| 5 Trärgas und Feststoff-Aerosol | 13 Graphit-Kontakt |
| 6 Bypass-Gas (Ar) | 14 Schutzgas für Graphitrohr (Ar) |
| 7 Argon mit Feststoff-Aerosol in laminarer Strömung | 15 Übergangsbereich |
| 8 Transportrohr mit Übergangsring aus Aluminiumoxid | 16 Schlauch- oder Rohrverbindung zum Injektorrohr |

Bild 2 — Schematische Darstellung der ETV-ICP-Kopplung



Legende

1	Aluminiumoxid Transportrohr	5	Trärgas (Ar) und Reaktionsgas (CCl_2F_2)
2	Aluminiumoxid Übergangsring	6	Bypass Gas (Ar)
3	Auslassdüse des Graphitrohres (Nozzle)	7	Gasgemisch und Feststoff-Aerosol zum ICP
4	Graphitrohr		

Bild 3 — Schematische Darstellung des Graphitrohres und des Übergangsbereichs zwischen Graphit- und Transportrohr

Für jedes Material sind unter Berücksichtigung der Analyten die Betriebsparameter für ETV-Einheit und ICP OES festzulegen. Dies sollte bevorzugt mittels vorhandener Kalibrierproben, unter deren Zuhilfenahme auch die Wahl der Spektrallinien getroffen wird, erfolgen. Vor Festlegung der Integrations- bzw. Messintervalle ist die Freisetzung der Analyten über die zeitliche Aufzeichnung der Emissionssignale zu verfolgen.

Abhängig von der Korngrößenverteilung der Probe, den Werkstoffeigenschaften der zu prüfenden Substanz und der analytischen Leistungsfähigkeit des verwendeten ETV-Systems dürfen für bestimmte Analyten und Matrices auch eingetrocknete wässrige Kalibrierlösungen (6.3) mit oder ohne Matrixangleichung verwendet werden (siehe [2], [6] bis [10] und Anhang G). Dies ist mit matrixanalogen zertifizierten Referenzmaterialien oder alternativen Analysenverfahren zu überprüfen.

5 Geräte

Übliche Laborgeräte und die Geräte nach 5.1 bis 5.7.

5.1 ICP-Emissionsspektrometer, simultan, mit einem Injektorrohr aus Aluminiumoxid, mit der Möglichkeit zur zeitaufgelösten Registrierung der Emissionssignale und des spektralen Untergrundes und geeignet zur Synchronisierung der Signalerfassung mit dem Start des ETV-Heizzyklus.

ANMERKUNG Besonders in Fällen hoher Verunreinigungen im Graphit ist eine Messung des spektralen Untergrundes in der Nähe der Analytlinien notwendig, 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 in den o. g. Fällen von Vorteil.

5.2 Elektrothermische Verdampfungseinheit mit elektrisch beheiztem Graphitrohrföfen mit für eine optimierte Aerosolbildung geeignetem Übergangsbereich Graphitrohr/Transportrohr und Anschluss zum Injektorrohr der ICP-Fackel über ein bis mindestens 150 °C temperaturbeständiges Transportrohr aus z. B. Korund, Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluoralkoxy (PFA) oder Polyvinylchlorid (PVC), mit geregelten Gasströmen, vorzugsweise mit Massenfluss-Regelung und leistungsgeregeltem Ofen, bevorzugt mit kontinuierlicher Temperaturmessung, zur reproduzierbaren Regelung des Temperaturverlaufs, mit einer Toleranz von ± 50 °C. Optional darf die elektrothermische Verdampfungseinheit mit einem automatischen Probenwechsler gekoppelt sein. Zur Bestimmung aller im Anwendungsbereich genannten Elemente muss der Graphitrohrföfen mindestens eine Temperatur von 2 600 °C erreichen können.

ANMERKUNG Der Einsatz eines automatischen Probenwechslers führt zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Messwerten.

5.3 Pinzette, bestehend aus einem Werkstoff, der Kontaminationen ausschließt.

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

5.5 Analysenwaage, ablesbar auf 0,01 mg, bei einer Einwaage kleiner 10 mg ablesbar auf 0,001 mg.

5.6 Zerkleinerungsgerät, geeignet zum kontaminationsfreien Zerkleinern, z. B. Scheibenschwingmühlen aus geeignetem Werkstoff.

5.7 Trocknungseinrichtung, geeignet zum kontaminationsfreien Trocknen von Kalibrierlösungen in den Probenschiffchen. Übliche Laborpraxis ist eine Trocknungstemperatur unter 100 °C und das Beheizen des Probenschiffchens von unten und oben gleichzeitig, um das Eindiffundieren der Kalibrierlösungen zu verhindern.

ANMERKUNG Bei pyrolytisch beschichteten Graphitschiffchen mit rissfreier Pyrokohlenstoff-Schicht wird das Eindiffundieren der Kalibrierlösung in das Grundmaterial verhindert.

6 Reagenzien und Hilfsmittel

Als Reagenzien sind ausschließlich Chemikalien von bekannter und für den Bestimmungszweck ausreichender analytischer Reinheit und destilliertes oder durch Ionenaustauschverfahren voll entsalztes Wasser zu verwenden.

6.1 Probenschiffchen, vorzugsweise aus Graphit, in ihrer Größe angepasst an das Graphitrohr der ETV-Einheit.

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

ANMERKUNG Für Graphit und verschiedene Flugaschen sind zertifizierte Referenzmaterialien erhältlich (siehe Anhang F).

6.3 Kalibrierlösungen auf wässriger Basis, der zu bestimmenden Elemente im interessierenden Konzentrationsbereich. Vorzugsweise hergestellt durch verdünnen käuflich erwerblichen Stammlösungen.

6.4 Reaktionsgas, Dichlordifluormethan (CCl_2F_2).

Die Verwendung von CCl_2F_2 zu Labor- und Analysenzwecken ist bei der Europäischen Kommission zu registrieren (siehe [22]).

ANMERKUNG Nach EU-Verordnungen (siehe [11] und [24]) über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen, ist CCl_2F_2 für Labor- und Analysezwecke zulässig. CCl_2F_2 wird im Graphitrohrföfen und im nachgeschalteten induktiv gekoppelten Plasma vollständig thermisch zerstört.

6.5 Träger-, Bypass- und Schutzgas, Argon mit einer Reinheit größer oder gleich 99,998 % (Volumenanteil).