

	DIN 51457	
ICS 81.060.10	Ersatz für DIN 51457:2017-05	
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 materials and ceramic 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 (modifier) Essai des matières premières céramiques et des matériaux 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 (modificateur)		
Gesamtumfang 26 Seiten		
DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)		
		

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Grundlagen	6
6 Geräte	8
7 Reagenzien und Hilfsmittel	9
8 Probenahme und Probenvorbereitung	10
9 Vorbereitende Schritte	10
10 Kalibrierung	10
11 Durchführung	10
12 Wellenlängen, Bestimmungsgrenzen und Arbeitsbereich	12
13 Berechnung der Ergebnisse und Auswertung	12
14 Angabe der Ergebnisse	12
15 Präzision des Verfahrens	12
16 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten	14
A.1 Allgemeines	14
A.2 Ermittelte Präzisionsdaten der Ringversuchsergebnisse für die Graphitprobe	14
Anhang B (informativ) Wellenlängen und Bestimmungsgrenzen	16
Anhang C (informativ) Mögliche Störungen	18
C.1 Allgemeines	18
C.2 Spektrale Störungen	18
C.2.1 Linienkoinzidenzen	18
C.2.2 Bandenkoinzidenzen	18
C.2.3 Untergrundbeeinflussung	19
C.2.4 Linienumkehr, Selbstabsorption	19
C.2.5 Fehlstrahlung	19
C.3 Nicht-spektrale Störungen	19
C.3.1 Störung durch die physikalischen Eigenschaften der Probe	19
C.3.2 Störung durch Ablagerungen	19
C.3.3 Störung durch Verschleppen	19
C.3.4 Ionisationsinterferenzen	20
C.3.5 Änderung der elektrischen Einkopplungseffizienz	20
C.4 Schlussfolgerung	20
Anhang D (informativ) Anwendung der Norm auf organische Proben	21
Anhang E (informativ) Hinweise zur Ermittlung der Unsicherheit des Mittelwertes	22
Anhang F (informativ) Handelsübliche Referenzmaterialien	23
Anhang G (informativ) Kalibrierung mit wässrigen Lösungen	24
Literaturhinweise	25

Bilder

Bild 1 — Schematische Darstellung der ETV-Gasführung mit den Gasströmen Trägergas, Bypass-Gas, Reaktionsgas und Schutzgas	6
Bild 2 — Schematische Darstellung der ETV-ICP-Kopplung (Beispiel)	7
Bild 3 — Schematische Darstellung des Graphitrohres und des Übergangsbereichs zwischen Graphit- und Transportrohr (Beispiel)	8

Tabellen

Tabelle A.1 — Präzisionsdaten für die Bestimmung von 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 der Graphitprobe . .	14
Tabelle B.1 — Empfohlene Spektrallinien und Bestimmungsgrenzen	16

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-02-66 AA „Chemische Analyse von Keramik- und Glaswerkstoffen“ 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.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN 51457:2017-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Neunummerierung der Abschnitte auf Grund des neu eingefügten Abschnittes 3 "Begriffe";
- b) Anpassung der Anforderungen an das ICP-Emissionsspektrometer in 6.1;
- c) Anpassung der Anforderungen an die Trocknungseinrichtung in 6.7;
- d) Aktualisierung von Anmerkung 1 in 7.4 nach den aktuellen Anforderungen der Europäischen Kommission;
- e) Verweisung auf alternative Reaktionsgase in Anmerkung 2 in 7.4;
- f) Anpassung der Reinheit von Argon in 7.5;
- g) Verweisung auf individuelle Integrationszeiten in Abschnitt 11, f);
- h) Aktualisierung der Anforderungen an den Prüfbericht in Abschnitt 16;
- i) Aktualisierung der Literaturhinweise zu Stoffen, die zum Abbau der Ozonschicht führen.

Frühere Ausgaben

DIN 51457: 2017-05

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument 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 Silicium anwendbar. Die Richtigkeit der Bor- und Siliciumbestimmungen 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 ist, in Abhängigkeit von den Haupteinflussgrößen Element, Wellenlänge, Plasmabedingungen und Einwaage, anwendbar 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 (ICP-OES, en: inductively coupled plasma optical emission spectrometry) 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.

Dieses Dokument 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 dieses Dokuments nach vorheriger Prüfung möglich.

Es liegen positive Erfahrungen zu veraschten organischen Materialien vor (siehe [1], [2] und Anhang D).

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).

DIN 1333, *Zahlenangaben*

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>
- DKE-IEV: verfügbar unter <https://www.dke.de/DKE-IEV>

4 Kurzbeschreibung

Das Probenmaterial wird in einem Probenschiffchen im Graphitrohrföfen der Elektrothermischen Verdampfungseinheit (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, en: inductively coupled plasma) 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.

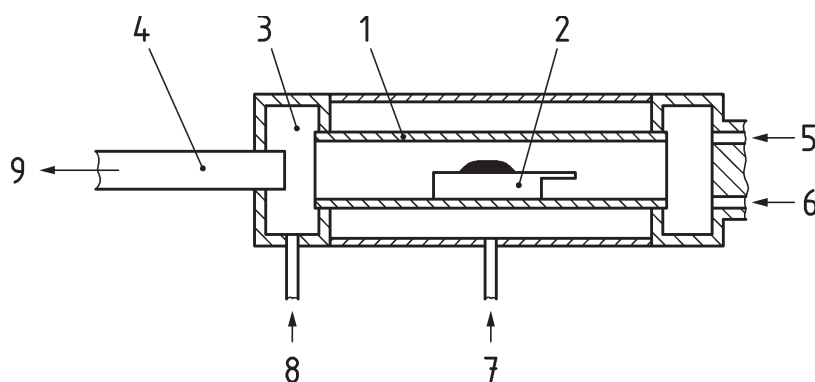
5 Grundlagen

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 Proben-aufschluss durch die elektrothermische Verdampfung bei hoher Temperatur in einem Graphitrohrfurnen ersetzt.

Durch geeignete Konstruktion des Ofens (siehe Bild 1 und Bild 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 [3]. Durch Einsatz eines gasförmigen halogenhaltigen Reaktionsgases werden die Verdampfungstemperaturen durch Halogenbildung gesenkt bzw. deren Verdampfung speziell bei carbidbildenden Elementen erst ermöglicht [4]. Die Verdampfung erfordert bei Graphit in der Regel eine Temperatur von mindestens 2 400 °C. Für die gleichzeitige Bestimmung der in Abschnitt 1 aufgeführten Elemente muss Dichlordifluormethan (CCl_2F_2) als Halogenierungsmittel verwendet werden. Die im Anhang A aufgeführten Präzisionsdaten wurden unter Verwendung von CCl_2F_2 ermittelt.

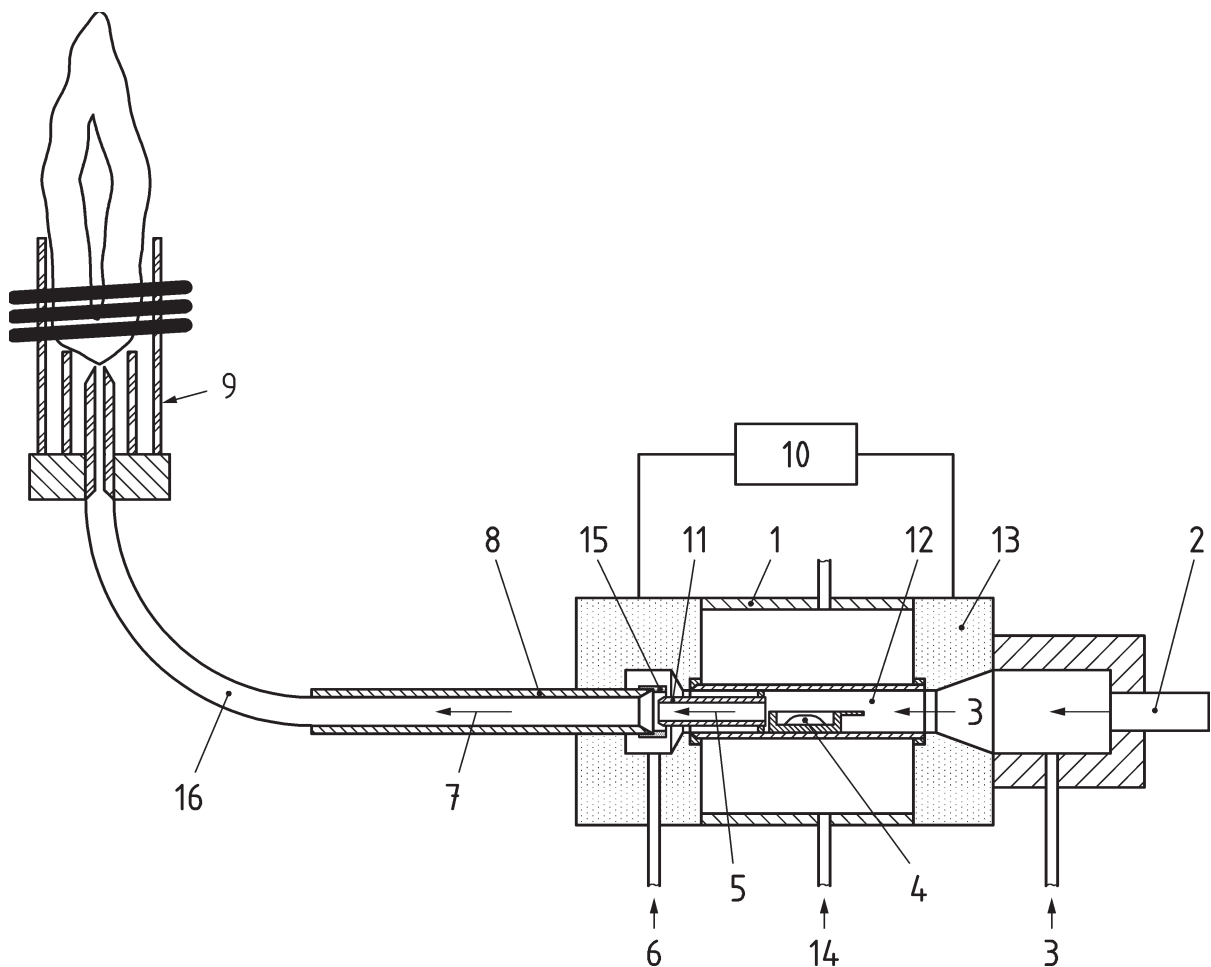
Das Feststoff-Aerosol wird durch eine geeignete Schlauch- oder Rohrverbindung über das Injektorrohr in das ICP eingebracht (siehe Bild 2) und dort zur Emission von Licht angeregt.



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) | |

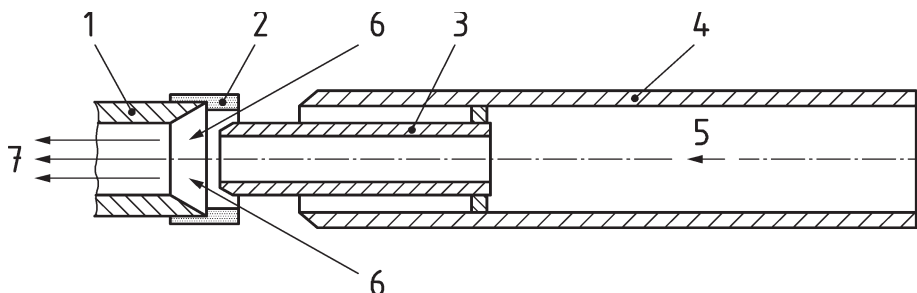
Bild 1 — Schematische Darstellung der ETV-Gasführung mit den Gasströmen Trägergas, Bypass-Gas, Reaktionsgas und Schutzgas



Legende

- | | |
|--|--|
| 1 Graphitrohr-Ofen | 9 ICP-Fackel |
| 2 Pyrometer | 10 Stromversorgung Graphitrohrföfen |
| 3 Trägergas (Ar) und Reaktionsgas (CCl_2F_2) | 11 Auslassdüse des Graphitrohres (en: nozzle) |
| 4 Probenschiffchen | 12 Graphitrohr |
| 5 Trägergas 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 Aluminium-oxid | 16 Schlauch- oder Rohrverbindung zum Injektorrohr der ICP-Fackel |

Bild 2 — Schematische Darstellung der ETV-ICP-Kopplung (Beispiel)



Legende

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

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

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

Abhängig von der Korngrößenverteilung der Probe, den Werkstoffeigenschaften der zu prüfenden Substanz und der analytischen Leistungsfähigkeit der verwendeten ETV-Einheit dürfen für bestimmte Analyten und Matrices zur Kalibrierung auch eingetrocknete wässrige Lösungen (7.3) mit oder ohne Matrixangleichung verwendet werden (siehe [5], [6], [7], [8], [9], [10] und Anhang G). Diese Art der Kalibrierung muss mit matrixanalogen zertifizierten Referenzmaterialien oder alternativen Analysenverfahren überprüft werden.

6 Geräte

Übliche Laborgeräte und die Geräte nach 6.1 bis 6.7.

6.1 ICP-Emissionsspektrometer, simultan, mit einem Injektorrohr aus Aluminiumoxid, mit der Möglichkeit zur Registrierung transienter Emissionssignale mit einer Abtastrate von mindestens 5 Hz 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.

6.2 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.