

DIN EN 15991

ICS 81.060.10

Ersatz für
DIN 51096:2008-07

**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);
Deutsche Fassung EN 15991:2011**

Testing of ceramic 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) with
electrothermal vaporisation (ETV);
German version EN 15991:2011

Essais sur matériaux céramiques et basiques –
Détermination directe des fractions massiques d'impuretés dans les poudres et les
granulés de carbure de silicium par spectroscopie d'émission optique à plasma induit par
haute fréquence (ICP OES) avec vaporisation électrothermique (ETV);
Version allemande EN 15991:2011

Gesamtumfang 28 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15991:2011) wurde vom CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“, dessen Sekretariat vom BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird, erarbeitet.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-02-64 AA „Chemische Analyse von nichtoxidischen keramischen Roh- und Werkstoffen“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 5725-4	siehe DIN ISO 5725-4
ISO 8656-1	siehe DIN 51061-2 und DIN EN 1402-2

Änderungen

Gegenüber DIN 51096:2008-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Dokument redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 51096: 2008-07

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 51061-2, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe — Teil 2: Probenahme keramischer Rohstoffe*

DIN EN 1402-2, *Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse — Teil 2: Probenahme*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-4, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 4: Grundlegende Methoden für die Ermittlung der Richtigkeit eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Deutsche Fassung

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 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)
with electrothermal vaporisation (ETV)

Essais sur matériaux céramiques et basiques —
Détermination directe des fractions massiques d'impuretés
dans les poudres et les granulés de carbure de silicium par
spectroscopie d'émission optique à plasma induit par haute
fréquence (ICP OES) avec vaporisation électrothermique
(ETV)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 10. Dezember 2010 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Kurzbeschreibung	4
3 Spektrometrie	4
4 Geräte	6
5 Reagenzien und Hilfsmittel	7
6 Probenahme und Probenvorbereitung	7
7 Kalibrierung	7
8 Durchführung	8
9 Wellenlängen und Arbeitsbereich	9
10 Berechnung der Ergebnisse und Auswertung	9
11 Angabe der Ergebnisse	10
12 Präzision	10
13 Prüfbericht	10
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Ringversuches	11
Anhang B (informativ) Wellenlängen und Arbeitsbereich	16
Anhang C (informativ) Mögliche Störungen und ihre Beseitigung	17
Anhang D (informativ) Angaben zur Bewertung der Unsicherheit des Mittelwertes	20
Anhang E (informativ) Handelsübliche zertifizierte Referenzmaterialien	21
Anhang F (informativ) Angaben zur Validierung eines auf der Kalibrierung mit flüssigen Standards basierenden Analysenverfahrens am Beispiel von SiC und Graphit	22
Literaturhinweise	25

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15991:2011) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juli 2011, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juli 2011 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

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

Das festgelegte Prüfverfahren gilt in Abhängigkeit von Element, Wellenlänge, Plasmabedingungen und Einwaage für Massenanteile der o. g. angeführten Spurenverunreinigungen 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 durch Änderung der Einwaage oder durch die Auswahl verschieden empfindlicher Linien erweitert werden.

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 z. B. Carbide, Nitride, Graphit, Ruß, Koks, Kohle, sowie eine Reihe weiterer oxidischer 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 einigen dieser Werkstoffe vor.

2 Kurzbeschreibung

Das gegebenenfalls zerkleinerte Probenmaterial wird in einem Graphitschiffchen im Graphit-Rohröfen des ETV-Systems 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 wie z. B. in Paschen-Runge- oder Echelle-Aufstellung wird die optische Strahlung spektral zerlegt. Mit geeigneten Detektoren, wie Sekundärelektronenvervielfachern (en: Photomultiplier, PMT), ladungsgekoppelten Bauelementen (en: Charge Coupled Devices, CCD), Schaltungen mit lokaler Ladungsinjektion (en: Charge Injection Devices, CID) und seriell gekoppelten Bauelementen (en: Serial Coupled Devices, SCD), werden die Intensitäten geeigneter Spektrallinien oder Untergrundmesspunkte gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten der elementspezifischen Spektrallinien der Probe mit Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung werden die Massenanteile der Elemente in der Probe ermittelt.

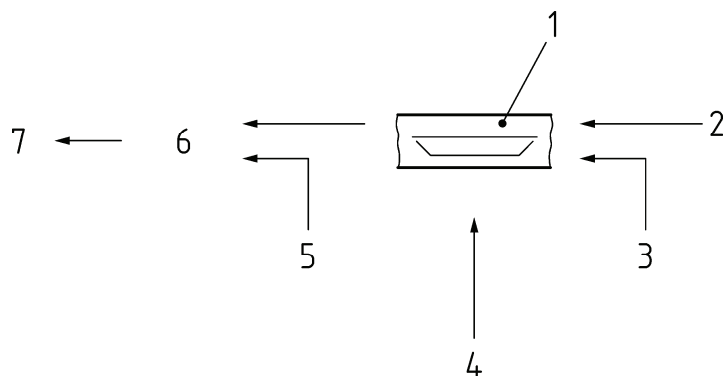
3 Spektrometrie

Die optische Emissionsspektrometrie beruht auf der Entstehung von Linienspektren angeregter Atome oder Ionen, wobei jeder Spektrallinie 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 hohen Temperaturen in einem Graphit-Rohröfen ersetzt.

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

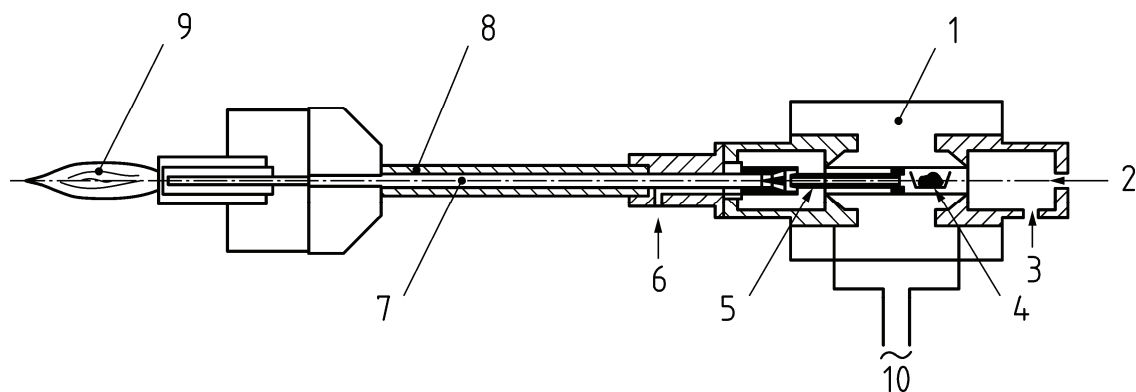
Das trockene Aerosol wird über das Injektorrohr in das ICP-Plasma eingebracht und dort zur Emission von Licht angeregt (siehe Bilder 1 bis 3).



Legende

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

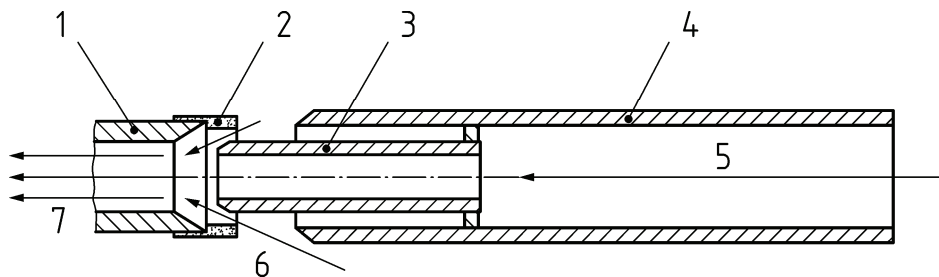
Bild 1 — Schematische Darstellung der ETV-Gasführung mit dem Durchfluss von Trägergas, Bypass-Gas und Schutzgas



Legende

- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 Graphit-Rohr | 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 mit einem axialen Plasma (Beispiel)



Legende

- | | | | |
|---|---|---|----------------------------------|
| 1 | Al ₂ O ₃ -Transportrohr | 5 | Trägergas mit verdampfter Probe |
| 2 | Al ₂ O ₃ -Übergangsring | 6 | Bypass-Gas |
| 3 | Übergangsrohr (en: nozzle) | 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 bewährtes handelsübliches Gerät dar.

4 Geräte

4.1 Übliche Laborgeräte und die Geräte nach 4.2 bis 4.7.

4.2 ICP-Emissionsspektrometer, simultan, vorzugsweise mit der Möglichkeit zur Registrierung transienter Emissionssignale und geeignet zum synchronisierten Start von ETV-Verdampfungszyklus 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 Echelle- oder gleichartigen CID-Systemen ausgerüsteten Spektrometern, die eine simultane Untergrundmessung ermöglichen, ist deshalb, ebenso wie aus Gründen der Zeiteinsparung im Messzyklus, in den o. g. Fällen vorteilhaft.

4.3 Elektrothermische Verdampfungseinheit mit Graphit-Rohröfen mit für eine optimierte Aerosolbildung geeignetem Übergangsbereich Graphitrohr/Transportrohr und Anschluss zum Injektorrohr der ICP-Fackel über ein Transportrohr, aus z. B. Korund, PTFE, PFA, PVC (quervernetzt), mit geregelten Gasströmen (vorzugsweise mit Durchflussregelung) und Ofenregelung (vorzugsweise mit kontinuierlicher direktgekoppelter Temperaturmessung des Graphitschiffchens, verbunden mit einer vorwärtsgesteuerten Stromversorgung) zur reproduzierbaren Regelung des Temperaturverlaufs.

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

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

4.6 Mikrowaage, ablesbar auf 0,01 mg.

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

4.7 Mühle oder Brecher, kontaminationsfrei, z. B. Reibschale aus einem Werkstoff, der die Probe mit keinem der zu bestimmenden Analyten kontaminiert.

5 Reagenzien und Hilfsmittel

Sofern nicht anders festgelegt, sind nur analysenreine Reagenzien zu verwenden.

5.1 Probenschiffchen aus Graphit (spektralrein), in seiner Größe angepasst an das Graphitrohr des ETV- Systems, ausgeheizt zur Sicherstellung der Reinheit.

5.2 Kalibrierproben mit exakt definierten Massenanteilen der Spurenverunreinigungen, bevorzugt zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM).

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

5.3 Kalibrierlösungen, hergestellt aus geprüften Stammlösungen der zu analysierenden Elemente.

5.4 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 der EU-Verordnung (siehe [12]) über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen, ist diese Chemikalie als Ausgangsstoff zur Halogenierung und für Laborzwecke zulässig.

5.5 Argon mit einer Reinheit $\geq 99,99$ % (Volumenanteil).

6 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme muss so erfolgen, dass die zu prüfende Probe repräsentativ für die Gesamt-Materialmenge ist, z. B. nach ISO 5022 [13], ISO 8656-1 [14], EN ISO 21068-1 [15]; diese Auflistung ist jedoch nicht erschöpfend.

Wird die Probe nicht im Trockenzustand angeliefert, ist sie bei (110 ± 10) °C bis zur Massenkonzanz (Abweichung $< 0,5$ %) zu trocknen. Anschließend ist die Probe im Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen und darin aufzuwahren.

ANMERKUNG Eine Trocknungsdauer von 2 h ist üblicherweise hinreichend.

Es ist von entscheidender Bedeutung, dass das Probenmaterial mit einer Teilchengröße ≤ 50 µm vorliegt; gegebenenfalls ist es zu zerkleinern und bei Bedarf zu homogenisieren. Dabei ist ein dem Analysenziel entsprechendes Zerkleinerungsgerät zu verwenden.

Bei porösen Werkstoffen ist zu überprüfen, ob eine Zerkleinerung erforderlich ist. Eine Zerkleinerung ist notwendig, wenn die transienten Analysensignale ein ungewöhnlich langes Abklingverhalten (en: tailing) aufweisen.

7 Kalibrierung

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

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

ANMERKUNG 2 Die Anzahl der (Kalibrier-)Messungen sollte wegen der verwendeten geringen Einwaagen und der sich daraus ergebenden Streuung der gewünschten Genauigkeit Rechnung tragen. In der Praxis haben sich etwa 10 bis 15 Standards bewährt, z. B. sind für 10 Standards jeweils 5 Einwaagen von 2 verschiedenen Kalibrierproben mit unterschiedlichen Analytgehalten erforderlich.