

DIN EN 14726

ICS 77.040.30; 77.120.10

Einsprüche bis 2018-02-08
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 14726:2005-12

Entwurf

**Aluminium und Aluminiumlegierungen –
Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aluminium und
Aluminiumlegierungen durch optische Funkenemissionsspektralanalyse;
Deutsche und Englische Fassung prEN 14726:2018**

Aluminium and aluminium alloys –

Determination of the chemical composition of aluminium and aluminium alloys by spark optical emission spectrometry;

German and English version prEN 14726:2018

Aluminium et alliages d'aluminium –

Détermination de la composition chimique de l'aluminium et des alliages d'aluminium par spectrométrie d'émission optique à étincelles;

Version allemande et anglaise prEN 14726:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-12-08 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an fnne@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Nichteisenmetalle (FNNE), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 60 Seiten

DIN-Normenausschuss Nichteisenmetalle (FNNE)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14726:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 132 „Aluminium und Aluminiumlegierungen“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 066-02-06 AA „Analysenverfahren für NE-Metalle“ im DIN-Normenausschuss Nichteisenmetalle (FNNE).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 3534-1	siehe DIN ISO 3534-1
ISO 3534-2	siehe DIN ISO 3534-2
ISO 5725 (all parts)	siehe DIN ISO 5725 (alle Teile)
ISO 11095	siehe DIN ISO 11095

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14726:2005-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geändert;
- b) Anwendungsbereich überarbeitet;
- c) normative Verweisungen aktualisiert;
- d) Umstrukturierung des Dokumentes, um die für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung verwendete Vorlage zu berücksichtigen;
- e) neue Anhänge B, C, D und E hinzugefügt;
- f) Literaturverzeichnis aktualisiert;
- g) Dokument redaktionell an die aktuell gültigen Gestaltungsregeln angepasst.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3534-1, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 1: Wahrscheinlichkeit und allgemeine statistische Begriffe*

DIN ISO 3534-2, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 2: Angewandte Statistik*

DIN ISO 5725 (alle Teile), *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*

DIN ISO 11095, *Lineare Kalibrierung unter Verwendung von Referenzmaterialien*

— Leerseite —

Aluminium und Aluminiumlegierungen — Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aluminium und Aluminiumlegierungen durch optische Funkenemissionsspektralanalyse

Aluminium et alliages d'aluminium — Détermination de la composition chimique de l'aluminium et des alliages d'aluminium par spectrométrie d'émission optique à étincelles

Aluminium and aluminium alloys — Determination of the chemical composition of aluminium and aluminium alloys by spark optical emission spectrometry

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9a

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Symbole und Abkürzungen	6
5 Kurzbeschreibung	7
6 Prüfvorrichtung	7
6.1 Optisches Emissionsspektrometer mit Funkenanregung	7
6.2 Probenvorbereitungsmaschinen	8
7 Arbeits- und Referenzmaterialien	8
7.1 Arbeitsmaterialien	8
7.2 Referenzmaterialien und Rekalibrierproben	8
8 Proben	9
8.1 Allgemeiner Fall	9
8.2 Probenahme aus Fertigteilen und Halbzeugen	9
8.3 Probenvorbereitung	9
9 Arbeitsbedingungen des Spektrometers und Messungen	10
10 Kalibrierungsverfahren	12
10.1 Allgemeines	12
10.1.1 Kalibrierungsprozess	12
10.1.2 Kalibrierungsbereich	12
10.1.3 Anzahl der Funken an Kalibrierproben	12
10.2 Kalibrierung	12
10.3 Rekalibrierung	13
10.4 Typenrekalibrierung	13
10.5 Legierungsgruppenrekalibrierung mit Simultankalibrierung	13
11 Genauigkeit (Präzision und Richtigkeit)	13
12 Kontrollen	13
13 Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Repräsentativer Funkenbereich	15
Anhang B (informativ) Detaillierte Informationen zur Kalibrierung	16
B.1 Grundlagen	16
B.2 Referenzmaterialien	17
B.3 Grundkalibrierung	17
B.3.1 Legierungsgruppen- und Universalkalibrierung	17
B.3.2 Kalibrierung über Leitfunktionen	19
Anhang C (informativ) Detaillierte Informationen zur Rekalibrierung	20
C.1 Intensität Driftkorrektur	20
C.2 Kalibrierung über Leitfunktionen	21

Anhang D (informativ) Detaillierte Informationen zur Genauigkeit	22
D.1 Einleitung	22
D.2 Fehlermöglichkeiten	22
D.3 Mess- und Kalibrierunsicherheit.....	22
D.4 Umfassende Untersuchung zur Genauigkeit	23
Anhang E (informativ) Richtlinie für Kontrollen.....	25
E.1 Allgemeines	25
E.2 Kontinuierliche Kontrolle	25
E.3 Überprüfung der Analysenprobe.....	25
E.4 Analysenfähigkeit.....	25
Literaturhinweise.....	27

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 14726:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 132 „Aluminium und Aluminiumlegierungen“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 14726:2005 ersetzen.

Die folgenden Änderungen wurden in dieser neuen Version von EN 14726 vorgenommen:

- neuer Anwendungsbereich aufgenommen;
- normative Verweisungen aktualisiert;
- Umstrukturierung des Dokumentes, um die für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung verwendete Vorlage zu berücksichtigen;
- neue Unterabschnitte im Abschnitt „Prüfbericht“ hinzugefügt (Abschnitt 10);
- neue Anhänge B, C, D und E hinzugefügt.

Einleitung

Bei der optischen Emissionsspektrometrie mit Funkenanregung (F-OES) wird ein geringer Teil der Probe durch Erosion eines elektrischen Funkens atomisiert. In der Funkenentladung wird das Aerosol atomisiert, teilweise ionisiert und zur Emission von optischer Strahlung angeregt. Die für jedes Element charakteristische Strahlung wird in der optischen Emissionsspektrometrie zum Elementnachweis und zur quantitativen Bestimmung eines jeden Elements verwendet.

Optische Emissionsspektrometrie (OES): Eine Technik zur Messung der Emissionseigenschaften von Material in ultravioletten, sichtbaren oder Infrarot-Wellenbereichen des elektromagnetischen Spektrums. Die atomisierten Proben werden erregt und jedes Element gibt eine charakteristische Strahlungsenergie ab. Diese charakteristische Strahlung wird entweder über ein Photovervielfacherrohr oder einen Festkörperdetektor bestimmt und eine Analyse-Software für die optische Emissionsspektrometrie von Funken kann für die Bestimmung vorhandener Elemente und die quantitative Bestimmung des Elementgehalts eingesetzt werden.

Optische Emissionsspektrometrie mit Funkenanregung (F-OES): Eine Technik, die eine Hochspannungs-Kondensatorentladung für die Abtragung und Atomisierung eines Abschnitts des geprüften Materials unter inerter Atmosphäre nutzt. Die erregten atomisierten Elemente und Ionen geben elektromagnetische Strahlung ab, die von einem optischen Emissionsspektrometer bestimmt und analysiert wird.

Die optische Emissionsspektrometrie mit Funkenanregung eignet sich für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Legierungen während Herstellungs- und Gießverfahren: In diesen Fällen können in den verschiedenen Phasen während des Gießens Proben aus dem flüssigen Metall entnommen werden. Die optische Emissionsspektrometrie mit Funkenanregung wird außerdem zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Endprodukte eingesetzt.

Das von dieser Europäischen Norm behandelte Prüfverfahren dient vorrangig der Analyse von Kokillenguss-Festproben aus Aluminium oder Aluminiumlegierung, wie in EN 14361 beschrieben, jedoch sind auch andere Probenformen zulässig.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument beschreibt die Kriterien und Betriebsverfahren für die Durchführung der optischen Emissionsspektrometrie mit Funkenanregung (F-OES) an Metallproben. Der Anwendungsbereich dieser Norm deckt Folgendes ab:

- Probenvorbereitung;
- operative Leitfäden für ein optisches Emissionsspektrometer (einschließlich Selbstwartung);
- die Rückführbarkeit der Prüfergebnisse auf die internationalen Grundeinheiten — Masse (kg);
- Beurteilung der Unsicherheit in Verbindung mit jedem Analyseergebnis.

Dieses Dokument bezieht sich auf ähnliche Emissionsspektrometer mit Funkenanregung für die Analyse von Festproben.

Es gilt für die Bestimmung von Silikon, Eisen, Kupfer, Mangan, Magnesium, Chrom, Nickel, Zink, Titan, Bor, Gallium, Vanadium, Beryllium, Wismut, Calcium, Cadmium, Kobalt, Lithium, Natrium, Phosphor, Blei, Antimon, Zinn, Strontium und Zirkonium in Aluminium und Aluminiumlegierungen.

Das aus einem optischen Emissionsspektrometer mit Funkenanregung erhaltene Prüfergebnis nutzt in der Regel eine Prüfmasse von weniger als ein Milligramm je Brennfleck. Das Ergebnis kann für den Verweis auf die Laborprüfprobe, die Aluminium- oder Aluminiumlegierung-Schmelzcharge oder das Gussprodukt herangezogen werden.

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).

EN 12258-2, *Aluminium und Aluminiumlegierungen — Begriffe — Teil 2: Chemische Analyse*

EN 14361, *Aluminium und Aluminiumlegierungen — Chemische Analyse — Probenahme von Metallschmelzen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 12258-2.

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

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

4 Symbole und Abkürzungen

Symbole und Formelzeichen werden unmittelbar bei den zugehörigen Formeln definiert. Abkürzungen werden in Klammern hinter den Begriff gesetzt, wenn dieser erstmalig im Text erscheint (z. B. F-OES).

5 Kurzbeschreibung

Messung der Strahlungsintensität, deren Wellenlänge für jedes Element charakteristisch ist, erzeugt durch einen Funken aus der Anwendung einer elektrischen Entladung zwischen der Probe als eine Elektrode und einer inerten Gegenelektrode, nach mechanischer Vorbereitung der Metallprobe, die gegebenenfalls aus der Metallschmelze entnommen wird.

Die gemessenen Dichten der Analysenproben werden zur Bestimmung des Gehalts eines jeden Elements mit den Kalibrierungskurven ins Verhältnis gesetzt.

Signale werden folgendermaßen ausgewertet:

- Legierungskalibrierung und Universalkalibrierung: Referenzmaterialien mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung werden für die Erstellung von Auswertefunktionen genutzt;
- Leitfunktionen-Kalibrierung: Referenzmaterialien mit bekannter chemischer Zusammensetzung werden gemessen und die Auswertefunktionen werden erneut berechnet.

Auswertung der Messergebnisse wie durch Vorversuche ermittelt oder nach Angaben des Spektrometerherstellers.

Andere Elemente, neben den im Anwendungsbereich aufgeführten, können analysiert werden, vorausgesetzt, dass:

- a) geeignete Referenzmaterialien zur Verfügung stehen; und
- b) das Gerät entsprechend kalibriert und ausgestattet ist.

Für die Bestimmung von Quecksilber wird zum Zwecke der Erfüllung der Konformitätsanforderungen ein alternatives Verfahren mit einer Bestimmungsgrenze von $< 0,0001\%$ empfohlen, da dessen Bestimmung durch starke Eiseninterferenz bei 253,65 nm beeinträchtigt wird.

6 Prüfvorrichtung

6.1 Optisches Emissionsspektrometer mit Funkenanregung

Das von dieser Europäischen Norm behandelte optische Emissionsspektrometer muss die Anregung über Funkenentladung, die für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aluminium und Aluminiumlegierungen geeignet ist, verwenden.

Optische Emissionsspektrometer mit Funkenanregung setzen sich aus den folgenden wichtigsten Funktionsgeräten zusammen:

- a) System zur Atomisierung und Anregung:
 - 1) Funkenerzeuger (Funkenquelle);
 - 2) Funkenstand (Funkenstativ) mit Gegenelektrode.
- b) optische System (System zur spektralen Strahlungszerlegung);
- c) System zur Strahlungsintensitätsmessung (Strahlungsempfänger);
- d) System zur Messwerterfassung, Datenverarbeitung und -auswertung.

Die Dokumentation des optischen Emissionsspektrometers mit Funkenanregung sollte die Anforderungen von EN ISO/IEC 17025 einhalten.

6.2 Probenvorbereitungsmaschinen

Zur Probenvorbereitung können Drehbänke, Fräsen, Kreissägen und Bandsägen, Schleifmaschinen oder andere geeignete Geräte verwendet werden. Geräte, die für die endgültige Vorbereitungsphase der Analysenoberfläche verwendet werden, müssen es ermöglichen, sowohl Referenzproben als auch Laborproben maschinell unter denselben Bedingungen zu bearbeiten.

ANMERKUNG Einstellbare Schnittgeschwindigkeiten sind vorteilhaft für unterschiedlich harte Legierungen.

7 Arbeits- und Referenzmaterialien

7.1 Arbeitsmaterialien

Arbeitsmaterialien werden allgemein

- in den Laboranalysevorschriften,
- in den Herstelleranweisungen der Geräte oder
- als Ergebnis von Vorversuchen festgelegt.

Arbeitsmaterialien beinhalten, ohne darauf beschränkt zu sein:

- Betriebsgas spezifizierter Reinheit (Argon für Spektrometrie, hochrein, siehe Empfehlung des Geräteherstellers);
- Gasreinigungspatrone für das Betriebsgas (falls erforderlich zur Einhaltung der Spezifikation des Geräteherstellers);
- Reinigungsbürsten für die Gegenelektrode, falls erforderlich (das Borstenmaterial sollte die Elektrode nicht kontaminieren);
- Partikelfilter zum Ausfiltern des Metallkondensats aus dem Abgasstrom;
- Ersatz und Verschleißteile für das optische Emissionsspektrometer mit Funkenanregung nach Herstellerangaben (z. B. Gegenelektrode, Einsatz für den Funkentisch usw.).

7.2 Referenzmaterialien und Rekalibrierproben

Die zertifizierten Referenzmaterialien, die Referenzmaterialien (siehe ISO Guide 30) und die Rekalibrierproben sollten in einer Laboranalysevorschrift aufgeführt und dokumentiert werden.

- Zertifizierte Referenzmaterialien für die Kalibrierung (siehe Abschnitt 10);
- Leerwertprobe: hochreines Aluminium oder Aluminiumlegierung, aus hochreinen Bestandteilen (z. B. Al Sn30) (siehe Abschnitt 10).
- Binärproben, falls erforderlich, z. B. zur Linienüberlagerungskorrektur (siehe Abschnitt 10).
- Analysenkontrollproben für die Prüfung der Genauigkeit der Kalibrierung; diese dürfen nicht in den Kalibrierungsfunktionen enthalten sein (siehe Abschnitte 10 und 11);
- Proben für die Kontrolle der Spektrometerdrift (siehe Abschnitt 12);
- Rekalibrierproben für die Driftkorrektur (siehe Abschnitt 10).

8 Proben

8.1 Allgemeiner Fall

Die Probenahme hat entscheidenden Anteil an der Genauigkeit der Analyseergebnisse. Die Probenahme ermöglicht den Erhalt fester Laborproben, deren Abmessungen sich für die Vorbereitung von Analysenproben für F-OES eignen und deren chemische Zusammensetzung die des zu prüfenden Materials darstellen müssen.

Die Probenahme aus der Metallschmelze muss nach EN 14361 durchgeführt werden.

Analysenproben müssen einen definierten Bereich aufweisen, der deren durchschnittliche chemische Zusammensetzung darstellen muss¹⁾. Dieser Bereich muss über den Prüfabschnitt ausreichend homogen sein. Die Lage und Größe des repräsentativen Probenbereichs variiert mit Einflussgrößen bei der Probenahme, mit Legierungstyp und mit dem Analyten.

Für die simultane Multi-Elementanalyse von verschiedenen Legierungstypen sollte eine mittlere Analysenzone festgelegt werden.

Eine zusätzliche Anforderung besteht für F-OES: das Gussgefüge in der Analysenprobe und in den Proben des Referenzmaterials sollte möglichst ähnlich sein.

ANMERKUNG Gebräuchlich sind Zylinderproben mit $\varnothing 40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ ($\varnothing 55 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$) und Scheibenproben mit zentralem Anguss, z. B. $\varnothing 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ oder $\varnothing 55 \text{ mm} \times 4,5 \text{ mm}$ (auch Teller oder Pilzprobe genannt).

8.2 Probenahme aus Fertigteilen und Halbzeugen

Von dem zu analysierenden, homogenen (siehe Anmerkung 1) Metallteil wird durch geeignete mechanische Bearbeitung (z. B. Sägen) ein für den Funkenstand passendes Stück abgetrennt. Die Mindestabmessungen dieses Stücks sind etwa 1 mm Dicke mit einer ebenen Fläche, die so geschnitten ist, dass sie maschinell oder anderweitig vorbereitet werden kann. Ergänzend sollte sie so groß sein, dass ein ausreichender Dichtrand über der Öffnung des Funkentisches gebildet wird (Ausnahme: Luftstativ). Bei kleinen Proben sollte darauf geachtet werden, dass durch den Funken keine Überhitzungen auftreten.

ANMERKUNG Ein kleines Stück aus einem Fertigteil oder aus einem Halbzeug kann niemals die wahre durchschnittliche chemische Zusammensetzung der gesamten Einheit repräsentieren. Eine solche Probe kann für die Zertifizierung der chemischen Zusammensetzung eines Gießproduktes nicht verwendet werden.

Zur funkenspektrometrischen Überprüfung der Homogenität kann das Metallteil bzw. der Block an mehreren Stellen (z. B. entlang der Raumdiagonalen durch das Teil) analysiert werden, insbesondere sollten daher seigerungsanfällige Bereiche beachtet werden.

Mögliche systematische Abweichungen durch Strukturunterschiede zum Referenzmaterial sollten bei der Auswertung bzw. als Unsicherheit des Prüfergebnisses beachtet werden. Proben mit ausreichender Größe können unter Umständen in einem kleinen Ofen unter Inertgas umgeschmolzen werden, um eine ähnliche Laborprobe wie sie üblicherweise für die F-OES verwendet wird, herzustellen. Mit dieser Technik können jedoch flüchtige Elemente wie Natrium und Magnesium teilweise verloren gehen.

8.3 Probenvorbereitung

Für die Funkenspektralanalyse wird an der Probe durch mechanische Bearbeitung eine ebene, glatte Fläche im repräsentativen Bereich erzeugt. Dazu werden Drehbänke und Fräsen eingesetzt.

1) Das Prüfergebnis bezieht sich lediglich auf die effektive Prüffläche, die den verdampften Teil der Probe darstellt.

Bei der letzten Bearbeitung sollten Schnittgeschwindigkeit, Schnittwinkel und Schneidwerkzeug so gewählt werden, dass weder Probenmaterial über die Bearbeitungsfläche verschmiert wird, noch einzelne harte Körner aus einem weichen Gefüge herausgerissen werden. Eine gewisse Reustraigigkeit fördert die Ausbildung von elektrischen Funken (siehe Angaben des Geräteherstellers). Die bearbeitete Oberfläche darf nicht direkt mit den Fingern berührt oder anderweitig kontaminiert werden, dies gilt insbesondere für die Bestimmung von Natrium, Calcium und Phosphor.

Für die Probenvorbereitung von Referenzmaterialien, Kontrollproben und Analysenproben muss dieselbe Technik mit denselben Bearbeitungsparametern eingesetzt werden, sodass ein gleicher Oberflächenzustand erzielt wird.

Die Betriebsbedingungen des Spektrometers müssen optimiert sein.

9 Arbeitsbedingungen des Spektrometers und Messungen

ANMERKUNG 1 Bei Simultanspektrometern mit Photovervielfacherrohren sind die Messkanäle für die Elemente durch den Linienplan vorgegeben, der im Allgemeinen vom Gerätehersteller entsprechend der jeweiligen Aufgabenstellung (Systemanforderungen/Lastenheft) festgelegt wird. Änderungen und Erweiterungen sind nur durch Spektrometerumbau möglich. Der Platzbedarf für einen Messkanal erlaubt nicht die Kombination beliebiger Linien in einem Spektrometer gegebener Konstruktion. Daher werden manchmal mehrere Spektralapparate in einem Gerät verwendet.

ANMERKUNG 2 Aus dem Linienplan lassen sich Hinweise auf Störungen durch Linienüberlagerungen erkennen, wobei auch Störungen durch Linien verschiedener Ordnung beachtet werden können. Im Allgemeinen wird das Messsignal der Analyselinie auf eine Linie des Matrixmetalls als Referenzlinie bezogen. Für Spurenanalysen wird manchmal auch die Intensität eines Untergrundes als Referenz herangezogen.

ANMERKUNG 3 Andere Messbedingungen wie Funkenparameter für Vorfunkung und Messfunkung, Spülzeit, Vorfunkzeit, Wartezeit, Messzeit, evtl. zeitaufgelöste Intensitätsmessung, Ausblendung der Strahlung aus dem Plasma, Hochspannungseinstellung der Photovervielfacher werden in der Regel vom Gerätehersteller entsprechend der Messaufgabe eingestellt oder nach Herstellerangaben optimiert.

Da die Gestaltung von Geräten und Computer-Software unterschiedlich ist, müssen Informationen zu Messungen, Spektrometerkontrollen, Hilfsgeräten und Wartungstätigkeiten in Übereinstimmung mit den Herstelleranweisungen und anderen relevanten Dokumenten beigebracht und erbracht werden.

Diese Betriebsanweisungen sollten in den Laborvorschriften umgesetzt werden, die individuelle Analyseprogramme und operative Verfahren beschreiben. Dabei sollten folgende Punkte berücksichtigt werden:

a) Inbetriebnahme (Wiedereinschaltung):

- 1) Prüfung vor Inbetriebnahme (z. B. Argonzufuhr, Abgasleitung, Kühlwasser, Vakuumpumpenöl);
- 2) Einschaltung des Spektrometers und aller Einheiten im Allgemeinen in der folgenden Reihenfolge: Kühlwasserpumpe, Vakuumpumpe (falls vorhanden), Geräteelektronik und Hochspannungsstromversorgung;
- 3) Starten von Rechner und Analyseprogramm;
- 4) Stabilität des Gerätezustandes prüfen (z. B. Vakuum, Temperatur, Geräteprofil);
- 5) Stabilität des Messzustands prüfen (z. B. durch Messung geeigneter Spektrometer-Kontrollproben).

b) Abschaltung:

- 1) Software-Sicherung;
- 2) Vakuumventil schließen oder Spektrometer mit Inertgas spülen, falls notwendig;
- 3) Abschaltung der Geräte in der folgenden Reihenfolge: Hochspannungsstromversorgung, Geräteelektronik, Vakuumpumpe (falls vorhanden), Kühlwasserpumpe);

- 4) Gerätestromversorgung abschalten;
- 5) Gaszufuhr schließen.
- c) Abfunktung (unabhängig von der Probenart):
 - 1) bei Handbetrieb: Probe auflegen, Messzyklus starten, schlechte Abfunktung ausschließen (z. B. Intensität der Referenzlinie < 90 %, Memory-Effekt), Gegenelektrode und evtl. Funkentisch reinigen, Anzahl Abfunktungen (evtl. nach Probenart verschieden), Art der Mittelwertbildung;
 - 2) bei Geräten mit Probenhandhabungssystemen (Roboter): Probe positionieren, starten.
- d) Driftkorrektur oder Rekalibrieren:
 - 1) Liste der Rekalibrierproben (Einstellproben);
 - 2) Vorgehen, Entscheidungskriterien für Ausreißer, maximal zulässige Abweichungen;
 - 3) Verantwortlichkeiten.
- e) Durchführung einer Analyse bzw. Kontrollanalyse:
 - 1) Wahl des Analyseprogramms (entsprechend der Legierung oder Legierungsgruppe);
 - 2) Probenkennzeichnung;
 - 3) Validierung der Ergebnisse (Kriterien, Verantwortlichkeiten);
 - 4) Prüfbericht.
- f) Fehlererkennung und rückwirkende korrigierende Maßnahmen bei Gerätestörungen
 - 1) Spektrometerprobleme;
 - 2) Rechner- und Software-Probleme;
 - 3) Analytische Probleme (zertifizierte Kontrollproben);
 - 4) Verwerfen freigegebener Analysenergebnisse (rückwirkend vor Feststellung der Unstimmigkeiten).
- g) Prüfungen des Spektrometersystems:
 - 1) Status Messwerte (Spannungskonstanz, Temperatur, Vakuum, Gasdurchfluss);
 - 2) Funkenparameter (Elektrodenabstand);
 - 3) Intensitäten bei der Driftkorrektur;
 - 4) Linienprofile;
 - 5) Lichtdurchlässigkeit des Fensters;
 - 6) Nachweisgrenzen und Untergrundäquivalenzgehalte;
 - 7) Kurz- und Langzeitpräzision.
- h) Wartung und Reinigung:
 - 1) täglich, wöchentlich, monatlich, jährlich;
 - 2) durch externen Servicetechniker;
 - 3) Software-Sicherung.

10 Kalibrierungsverfahren

10.1 Allgemeines

10.1.1 Kalibrierungsprozess

Der Kalibrierungsprozess ist in die Kalibrierung und die Driftkompensation durch Rekalibrierung unterteilt.

10.1.2 Kalibrierungsbereich

Der Kalibrierungsbereich für ein Element muss deutlich über den Mindestgehalt hinausreichen, der in den entsprechenden Produktnormen angegeben ist und über den maximalen Gehalt, der in denselben Produktnormen angegeben ist, unter Berücksichtigung dessen, dass der unterste Grenzwert mindestens das Dreifache der Erfassungsgrenze sein sollte.

10.1.3 Anzahl der Funken an Kalibrierproben

Die Anzahl der an jedem Referenzmaterial für die Kalibrierung erzeugten Funken darf nicht weniger als vier betragen. Die Funkenbereiche müssen über die vorbereitete Oberfläche verteilt sein. Mittelpunkt und Rand der Probe sind zu vermeiden. Alle Messungen müssen untersucht werden; wenn eine Messung offensichtlich fehlerhaft ist, müssen weitere Abfunktungen durchgeführt werden, um vier akzeptable Messungen zu erhalten. Der Intensitätsmittelwert der vier akzeptablen Messungen wird für die Kalibrierung verwendet, vorausgesetzt, die zugehörige relative Standardabweichung ist $< 5\%$. Für weitere Informationen über den repräsentativen Funkenbereich siehe Anhang A.

10.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Spektrometers erfolgt durch den Einsatz einer Reihe von zertifizierten Referenzmaterialien, die dieselbe oder zumindest eine ähnliche Matrix und metallurgische Struktur wie die zu analysierenden Proben aufweisen müssen, um die Kalibrierungsfunktionen zu berechnen, aus denen die Analyse der Analysenproben erhalten werden kann. Der Gehaltsbereich des verwendeten zertifizierten Referenzmaterials muss dem der zu analysierenden Proben innerhalb eines jeden spezifischen Analyseprogramms entsprechen. Für jedes Element in jedem Referenzmaterial werden die mittlere Intensität im Verhältnis zum entsprechenden zertifizierten Gehalt sowie eine Regression berechnet.

Die Kalibrierungsfunktionen werden in der Regel auf einem Rechner gespeichert, der mit dem Spektrometer verbunden ist. Diese Kalibrierungsfunktionen sind üblicherweise mathematische Gleichungen ersten oder zweiten Grades.

Die Kalibrierung erfolgt in der Regel, wenn die Vorrichtung installiert ist. Die Kalibrierung muss in Übereinstimmung mit dem Betriebshandbuch des Spektrometerherstellers unter Verwendung der geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien erfolgen, wenn diese verfügbar sind. Wenn keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung stehen, müssen Referenzmaterialien mit einer genauen Analyse verwendet werden.

Die Richtigkeit der Analysevorschrift wird durch Messung einer Reihe von zertifizierten Referenzmaterialien — oder, wenn diese nicht zur Verfügung stehen — einer Reihe von Referenzmaterialien geprüft, die nicht in der Kalibrierung verwendet werden. Diese Referenzmaterialien müssen mindestens die unteren, mittleren und oberen Punkte des Kalibrierungsbereichs für jedes Element abdecken.

ANMERKUNG Für weitere Informationen zur Kalibrierung, siehe Anhang B.

10.3 Rekalisierung

Drifts der Spektromettermesswerte müssen mittels eines Rekalisierungsverfahrens korrigiert werden (dieses ist häufig im Betriebshandbuch des Herstellers erläutert). Rekalisierungen können entweder für alle Analysenkanäle (globale Rekalisierung) oder aber nur für einzelne Analysenkanäle (selektive Rekalisierung) durchgeführt werden.

Die Rekalisierung kann entweder regelmäßig oder aufgrund einer Abweichung von den Grenzwerten der statistischen Prozesslenkung (SPC) (siehe Anhang C) vorgenommen werden. Wenn ein regelmäßiges Rekalisierungsverfahren angewandt wird, hängt die Regelmäßigkeit von der Stabilität des Spektrometers ab und muss anhand einer Stabilitätsprüfung des Spektrometers festgelegt werden. Die Stabilitätsprüfung muss in geeigneten Intervallen durchgeführt werden.

ANMERKUNG 1 Sowohl für die Driftkontrolle als auch für die statistische Prozesskontrolle des Spektrometers kann derselbe Satz an Prüfproben verwendet werden.

Nach der Rekalisierung muss ein Satz an Referenzmaterialien gemessen werden, der im Rekalisierungsverfahren nicht verwendet wurde.

ANMERKUNG 2 Für weitere Informationen zur Rekalisierung, siehe Anhang C.

10.4 Typenrekalisierung

Die Typenrekalisierung bietet eine weitere Korrekturmöglichkeit der Gerätedrift und zusätzlich von Matrixeffekten. Hierbei werden zusammen mit der Analysenprobe eine oder zwei zertifizierte Referenzmaterialien des gleichen Materialtyps und vergleichbarer Zusammensetzung analysiert. Anschließend werden durch lineare Korrektur die Gehalte der Analysenprobe auf die zertifizierten Werte der zertifizierten Referenzmaterialien zurückgeführt.

ANMERKUNG Diese Vorgehensweise kann nicht verwendet werden, wenn die Kalibrierungsfunktion eine Funktion zweiten Grades ist, es sei denn, das zu kalibrierende Element verfügt über einen Gehalt, der sehr nahe an dem der Art des kalibrierungszertifizierten Referenzmaterials liegt.

10.5 Legierungsgruppenrekalisierung mit Simultankalibrierung

Für die simultane Rekalisierung (dynamische Driftkorrektur) werden mehrere zertifizierte Referenzmaterialien (meist zwischen 5 und 16 Proben) in regelmäßigem Abstand in der Routineanalyse mitgeführt und die aktuellen Auswertefunktionen durch lineare Regression berechnet. Die Grundkalibrierung dient dabei nur noch der Linearisierung des Messsignals und der Kompensation von Störeinflüssen.

11 Genauigkeit (Präzision und Richtigkeit)

Ziel ist die Festlegung eines zuverlässigen Unsicherheitsintervalls (siehe auch ISO/IEC Guide 98-3:2008), das die Genauigkeit mit einem gegebenen Vertrauensniveau kennzeichnet.

Die Präzision wird durch die zufälligen Fehler bestimmt, während die Richtigkeit mögliche systematische Abweichungen vom wahren Wert erfasst. Bei der Präzision wird unterschieden zwischen der Streuung unter Wiederholbedingungen (ISO 5725-1) (Kurzzeitschwankungen in einem Laboratorium mit einem Messgerät, einem Bediener) und der Streuung unter Vergleichsbedingungen (ISO 5725-1) (zwischen verschiedenen Laboratorien, verschiedenen Messgeräten, verschiedenen Bedienern; Langzeitschwankungen).

ANMERKUNG Für weitere Informationen zur Genauigkeit, siehe Anhang D.

12 Kontrollen

Anhang E beschreibt die Vorgehensweise für die Kontrollen.

13 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss die folgenden Informationen enthalten:

- a) Identifikation der Analysenproben;
- b) Hinweis auf diese Europäische Norm (prEN 14726);
- c) verwendetes Prüfverfahren;
- d) Ergebnisse;
- e) während der Bestimmung festgestellte ungewöhnliche Charakteristiken;
- f) Vorgang nicht in diese Europäische Norm oder in das Dokument, auf das verwiesen wird, aufgenommen oder als optional geltend;
- g) Datum der Prüfung und/oder Datum der Erstellung und Unterzeichnung des Prüfberichts;
- h) Unterschrift der verantwortlichen Person.