

DIN EN 15979



ICS 81.060.10

Einsprüche bis 2024-09-12
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15979:2011-04

Entwurf

**Prüfung keramischer Rohstoffe und keramischer Materialien –
Direkte Bestimmung der Massenanteile an Verunreinigungen in pulver-
und kornförmigem Siliciumcarbid mittels optischer
Emissionsspektrometrie und Anregung im Gleichstrombogen
(DCArc-OES);
Deutsche und Englische Fassung prEN 15979:2024**

Testing of ceramic raw materials and ceramic materials –
Direct determination of mass fractions of impurities in powders and granules of silicon
carbide by optical emission spectrometry by direct current arc excitation (DCArc-OES);
German and English version prEN 15979:2024

Essai des matières premières et matériaux de base céramiques –
Détermination directe des fractions massiques d'impuretés dans les poudres et granulés de
carbure de silicium par OES à l'excitation d'arc DC;
Version allemande et anglaise prEN 15979:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-07-12 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument 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 nmp@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 Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 50 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN 15979:2024 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-02-66 AA „Chemische Analyse von Keramik- und Glaswerkstoffen“ im DIN-Normenausschuss DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

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 Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2:1994	siehe	DIN ISO 5725-2:2002-12
ISO 5725-4:1994	siehe	DIN ISO 5725-4:2003-01
ISO 21068-1	siehe	DIN EN ISO 21068-1

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 EN 15979:2011-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung des Titels;
- b) Aktualisierung von Abschnitt 4 „Kurzbeschreibung“;
- c) Ergänzung von Details zur Anwendung eines Simultan-Emissionsspektrometers in Abschnitt 5 „Spektrometrie“;
- d) Ergänzung des Systems zur Anregung im Gleichstrombogen in Abschnitt 6 „Prüfeinrichtung“;
- e) Ergänzung von Dichlormethan in Abschnitt 7 „Reagenzien“;
- f) Aktualisierung von Abschnitt 9 „Kalibrierung“;
- g) Änderung des zweiten Absatzes in 10.1 „Standardverfahren“ in c) in eine Anmerkung;
- h) Umbenennung von 10.3 in von „Wellenlängen und Arbeitsbereich“ in „Emissionslinien und Arbeitsbereich“;
- i) Änderung des zweiten Absatzes in Abschnitt 11 „Berechnung“ in eine Anmerkung;
- j) Aktualisierung aller Tabellen in den Anhängen, insbesondere der Werte in Tabelle A.3 und Tabelle B.1;
- k) Aktualisierung der Literaturhinweise;
- l) Norm redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 21068-1, *Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen — Teil 1: Allgemeine Angaben und Probenvorbereitung (ISO 21068-1)*

DIN ISO 5725-2:2002-12, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:2019); Text Deutsch und Englisch*

DIN ISO 5725-4:2003-01, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 4: Grundlegende Methoden für die Ermittlung der Richtigkeit eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-4:1994)*

– Leerseite –

Juli 2024

prEN 15979

Prüfung keramischer Rohstoffe und keramischer Materialien – Direkte Bestimmung der Massenanteile an Verunreinigungen in pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid mittels optischer Emissionsspektrometrie und Anregung im Gleichstrombogen (DCArc-OES)

Testing of ceramic raw materials and ceramic materials – Direct determination of mass fractions of impurities in powders and granules of silicon carbide by optical emission spectrometry by direct current arc excitation (DCArc-OES)

Essai des matières premières et matériaux de base céramiques – Détermination directe des fractions massiques d'impuretés dans les poudres et granulés de carbure de silicium par OES à l'excitation d'arc DC

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Spektrometrie	4
6 Prüfeinrichtung	5
7 Reagenzien	5
8 Probenahme und Probenvorbereitung	6
9 Kalibrierung	6
10 Durchführung	6
10.1 Standardverfahren	6
10.2 Verfahren unter Zusatz von Verdampfungshilfen (en: carrier)	8
10.3 Emissionslinien und Arbeitsbereiche	8
11 Berechnung	8
12 Angabe der Ergebnisse	9
13 Präzision	9
13.1 Wiederholpräzision	9
13.2 Vergleichpräzision	9
14 Prüfbericht	9
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Ringversuchs	10
Anhang B (informativ) Emissionslinien und Arbeitsbereiche	14
Anhang C (informativ) Mögliche Störungen und ihre Beseitigung	16
C.1 Allgemeines	16
C.2 Spektrale Störungen	16
C.2.1 Linienkoinzidenzen	16
C.2.2 Bandenkoinzidenzen	16
C.2.3 Untergrundbeeinflussung	17
C.2.4 Linienumkehr, Selbstabsorption	17
C.2.5 Fehlstrahlung	17
C.3 Nicht-spektrale Störungen	17
C.3.1 Störungen durch physikalische Eigenschaften der Probe	17
C.3.2 Störung durch Ablagerungen	17
C.3.3 Ionisationsinterferenzen	17
C.3.4 Änderung des elektrischen Bogenplasmas	18
C.4 Schlussfolgerung	18
Anhang D (informativ) Hinweise zur Ermittlung der Unsicherheit des Mittelwertes	19
Anhang E (informativ) Handelsübliche zertifizierte Referenzmaterialien	20
Literaturhinweise	21

Tabellen

Tabelle A.1 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „nmp1“	10
Tabelle A.2 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „628“	10
Tabelle A.3 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „8517“ und Vergleich mit CRM BAM-S003a	12
Tabelle A.4 — Für Siliciumcarbid-Proben „nmp1“, „628“ und „8517“ erhaltene und in Bereiche zusammengefasste Präzisionsdaten	12
Tabelle B.1 — Empfohlene Emissionslinien und Arbeitsbereiche	14

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15979:2024) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument ersetzt EN 15979:2011.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenanteile der Verunreinigungen Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Ti, V und Zr in pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid von keramischen Rohwerkstoffen und keramischen Werkstoffen fest. Die Anwendung ist übertragbar auf weitere metallische Elemente und andere artverwandte nichtmetallische pulver- und kornförmige Werkstoffe, wie Carbide, Nitride, Graphite, Ruße, Kokse, Kohle, sowie eine Reihe weiterer oxidischer Roh- und Werkstoffe nach entsprechender Prüfung.

ANMERKUNG Es liegen positive Erfahrungen zu Materialien wie beispielsweise Graphit, Borcarbid (B_4C), Bornitrid (BN), Wolframcarbid (WC) und verschiedenen refraktären Metalloxiden vor.

Das Verfahren ist für Massenanteile der o. g. Verunreinigungen von etwa 1 mg/kg bis etwa 3 000 mg/kg, nach Überprüfung, anwendbar. In manchen Fällen ist es möglich, den Bereich auf bis zu 5 000 mg/kg zu erweitern, je nach Element, Emissionslinien, DC-Arc-Parametern und Probenmasse.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

4 Kurzbeschreibung

Mit DC-Arc-OES werden die Verunreinigungen direkt aus der pulverförmigen Siliciumcarbidprobe gemessen, wodurch die Nachteile des üblicherweise angewendeten nasschemischen Aufschlusses von Siliciumcarbid wie hoher Zeitaufwand, Einsatz gefährlicher Chemikalien, Verdünnung der Probe und die Möglichkeit systematischer Fehler durch Einbringen von Verunreinigungen sowie Analytverluste vermieden werden. Verglichen mit nasschemischen ICP-OES-Verfahren erfordert die DC-Arc-OES einen höheren Aufwand für die Entwicklung von Verfahren und ist daher besonders geeignet, wenn viele Proben einer Matrix gemessen werden müssen. Mit DC-Arc-OES können Verunreinigungen in Siliciumcarbid kostengünstig, mit hohem Probendurchsatz und mit einer Nachweisempfindlichkeit bis in den unteren mg/kg-Bereich gemessen werden.

Bei der DC-Arc-OES wird die pulverförmige Siliciumcarbidprobe verdampft und im Gleichstrombogenplasma des Gleichstrombogen-Systems angeregt. Die Verbrennung bzw. Verdampfung des pulverförmigen Probenmaterials erfolgt im Bogenplasma in einer Atmosphäre aus Sauerstoff, einer Mischung von Argon und Sauerstoff oder in Luft. Die metallischen Spuren in der Siliciumcarbidprobe werden im Lichtbogenplasma zur Emission von optischer Strahlung angeregt. Die optische Strahlung vom Gleichstrombogen-System wird mittels Lichtleiteroptik oder durch Direktkopplung in ein simultanes Emissionsspektrometer geleitet. Wenn die Kopplung über Lichtwellenleiter erfolgt, kann das simultane Emissionsspektrometer ein handelsübliches ICP-OES-Gerät sein, vorausgesetzt die Messung kann bei ausgeschaltetem Plasma gestartet werden.

ANMERKUNG Da die zur Kopplung verwendeten Lichtwellenleiter in der Regel aus Quarz bestehen, können Emissionslinien mit Wellenlängen kleiner als etwa 220 nm aufgrund von Absorption nicht länger gemessen werden.

Literatur zum Gleichstrombogen siehe [1], [3], [4], [5], [6], [8], [9] und [10].

5 Spektrometrie

Die optische Emissionsspektrometrie beruht auf der Entstehung von Linienspektren angeregter Atome oder Ionen, wobei jeder Emissionslinie ein Element zugeordnet ist und die Linienintensitäten den Massenanteilen der Elemente in der analysierten Probe proportional sind (siehe [6], [7] und [12]).

In einem simultanen Emissionsspektrometer, beispielsweise in Paschen-Runge- oder Echelle-Aufstellung, wird die optische Strahlung gestreut. Die Intensitäten von geeigneten Emissionslinien oder Hintergrundpositionen

werden mit geeigneten Detektoren wie Photomultipliern (PMT), ladungsgekoppelten Bauelementen (CCD), komplementären Metall-Oxid-Halbleitern (CMOS), Ladungsinjektionsbauelementen (CID) und seriell gekoppelten Bauelementen (SCD) gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten der elementspezifischen Emissionslinien der Probe mit Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung werden die Massenanteile der Spurenelemente in der Probe bestimmt.

6 Prüfeinrichtung

6.1 Übliche Laborausrüstung sowie die folgenden Geräte:

6.2 Emissionsspektrometer, simultan, mit der Möglichkeit, transiente Emissionssignale mit einer Abtastrate von mindestens 5 Hz zu messen, geeignet für den synchronisierten Start des Gleichstrombogen-Programms und für die Erfassung der Emissionssignale und Möglichkeit zur Kopplung mit dem Gleichstrombogen-System.

ANMERKUNG 1 Wenn die Kopplung des Gleichstrombogen-Systems mit dem Emissionsspektrometer über Lichtwellenleiter erfolgt, kann das simultane Emissionsspektrometer ein handelsübliches ICP-OES-Gerät sein, vorausgesetzt die Messung kann bei ausgeschaltetem Plasma gestartet werden.

6.3 Gleichstrombogen-System, mit Stallwood-Düse, geregelten Gasströmen für Argon und Sauerstoff, vorzugsweise mit Massenstromregelung, und geregelter Einstellung des Lichtbogenstroms, vorzugsweise mit der Möglichkeit programmierbarer Strom-Zeit-Programme mit frei definierbaren Rampen- und Halteschritten.

ANMERKUNG 2 Beim Arbeiten in Luftatmosphäre können Stallwood-Düse und Gasflussregler entfallen.

6.4 Pinzette, selbstschließend.

6.5 Analysenwaage, mit einer Auflösung von mindestens 0,01 mg.

6.6 Presswerkzeug zum Pressen der Probe in die Elektrode.

6.7 Wärmeschrank auf $(60 \pm 5) ^\circ\text{C}$ regelbar.

ANMERKUNG 3 Ein Wärmeschrank ist nur dann erforderlich, wenn nass vermischte und anschließend getrocknete Proben verwendet werden.

6.8 Rührkugeln aus Polytetrafluorethylen (PTFE), und einem Durchmesser von beispielsweise 6 mm.

ANMERKUNG 4 Rührkugeln sind nur erforderlich, wenn nass vermischte und anschließend getrocknete Proben verwendet werden.

6.9 Kunststoffgefäß, mit Schraubverschluss, Volumen 25 ml, beispielsweise aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP).

ANMERKUNG 5 Kunststoffgefäße sind nur dann erforderlich, wenn vermischte und anschließend getrocknete Proben verwendet werden.

6.10 Hochwiderstands-Kohlenstoffelektroden oder Graphitelektroden, spektralrein, spitzenförmige oder elliptische Gegenelektrode (Kathode), napfförmige Trägerelektrode (Anode) mit Auskehlung oder Verjüngung.

7 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, müssen Reagenzien mit analytischer Reinheit verwendet werden.

7.1 Kalibrierproben mit definierten Massenanteilen an Spuren, vorzugsweise zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM).

E DIN EN 15979:2024-08
prEN 15979:2024 (D)

ANMERKUNG Für Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile ist zertifiziertes Referenzmaterial verfügbar (siehe Anhang E).

7.2 Sauerstoff mit einer Reinheit $\geq 99,99\%$ (Volumenanteile).

7.3 Argon mit einer Reinheit $\geq 99,99\%$ (Volumenanteile).

7.4 Dichlormethan, CH_2Cl_2 .

ANMERKUNG Dichlormethan wird nur benötigt, wenn nass vermischte und anschließend getrocknete Proben verwendet werden.

8 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme muss so erfolgen, dass die zu analysierende Probe repräsentativ für die Gesamt-Materialmenge ist, beispielsweise nach ISO 5022 [13], ISO 8656-1 [14], ISO 21068-1 [15].

Ist der Trockenzustand der Probe nicht sichergestellt, muss die Probe bei $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonzanz (Schwankung $< 0,5\%$) getrocknet werden. Die Probe muss anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und aufbewahrt werden.

ANMERKUNG Eine Trocknung über 2 h ist gewöhnlich ausreichend.

Die Teilchengröße des Probenmaterials muss $\leq 150\ \mu\text{m}$ (Maschenweite 100) sein. Wenn erforderlich, muss die Probe zerkleinert, gemahlen und homogenisiert werden. Bezüglich möglicher Verunreinigungen muss das Material der verwendeten Ausrüstung für die Analyseaufgabe geeignet sein.

9 Kalibrierung

Die Kalibrierung muss für jeden Messzyklus mit Kalibrierproben (7.1) definierter Massenanteile an Spuren nach Abschnitt 10 durchgeführt werden. Kalibrierproben müssen zu Beginn und Ende eines Messzyklus gemessen werden. Innerhalb des Kalibrierbereiches muss mindestens eine Drei-Punkt-Kalibrierung durchgeführt werden (siehe [4], [8]).

Als unbekannte Probe müssen Kalibrierproben (7.1) gleichen oder ähnlichen Materials, wenn möglich Referenzmaterialien oder matrixangepasste synthetische Kalibrierproben verwendet werden. Die Massenanteile an Spuren in den Kalibrierproben sollten innerhalb der Größenordnung derer des Probenmaterials liegen.

Die Kalibrierfunktion für jede Emissionslinie muss unter Anwendung der Analytmassen der verwendeten Kalibrierproben und der für diese Analytmassen gemessenen Netto-Intensitäten der Emissionslinie berechnet werden. Wichtig ist ein monotoner Anstieg der Kalibrierfunktionen mit ausreichend hoher Steigung.

ANMERKUNG Die Berechnung der Kalibrierfunktionen wird üblicherweise als lineare Regression durchgeführt, wobei für die graphische Darstellung der Kalibrierfunktionen die Analytmassen auf der x-Achse und die gemessenen Netto-Intensitäten der Emissionslinien auf der y-Achse aufgetragen werden. Falls erforderlich, kann auch eine quadratische Regression angewendet werden.

10 Durchführung

10.1 Standardverfahren

Die nach Abschnitt 8 vorbereitete Probe wird in die Trägerelektrode eingefüllt. Eins der drei folgenden Verfahren muss angewendet werden:

- Füllen der Trägerelektroden unter Verwendung kleiner, passgenauer Trichter und mechanische Verdichtung der eingefüllten Probensubstanz;

- b) Füllen der Trägerelektrode durch wiederholtes Pressen des Elektrodennapfes (von der Öffnung abwärts) auf das Probenmaterial, das auf einem sauberen Träger liegt (beispielsweise Filterpapier);
- c) Einwägen einer Teilprobe des Probenmaterials in einem bestimmten engen Massenbereich, beispielsweise 4,5 mg bis 5,5 mg auf mindestens 0,01 mg in die Trägerelektrode. Die Masse der eingewogenen Teilprobe muss dokumentiert werden. Nach dem Einwägen muss die Teilprobe anschließend durch vorsichtiges Stoßen der Anode (Trägerelektrode) auf einer festen Unterlage oder Klopfen mit dem Spatel gegen die die Trägerelektrode haltende Pinzette auf dem Napfboden verdichtet werden.

Die Masse der Teilprobe kann in Abhängigkeit von der Größe und Form der Trägerelektrode variieren. Im Falle von Spurenverunreinigungen mit Massenanteilen oberhalb des kalibrierten Bereichs kann die Probenmasse auf ein Minimum von etwa 1 mg verringert werden. In diesem Fall muss der Trägerelektrode ein Material des gleichen Typs, das die zu messenden Elemente nicht enthält, zugesetzt und mit der Teilprobe vermischt werden. Dabei muss die Gesamtmasse des in der Trägerelektrode enthaltenen Materials der Kalibrierprobe (7.1) entsprechen. Anstelle des Reinmaterials gleicher Matrix kann auch Graphitpulver in Spektralqualität verwendet werden.

Um Verunreinigungen zu vermeiden, darf die Pinzette (6.4) nur im Klemmbereich der Trägerelektrode des Elektrodenhalters des Gleichstrombogensystems verwendet werden.

Die Trägerelektrode muss mit dem Elektrodenhalter des Gleichstrombogen-Systems im Beobachtungsfenster befestigt werden. Der Abstand zur oberen Gegenelektrode (Kathode) muss auf 0,1 mm in einem Bereich von 3,5 mm bis 4,0 mm eingestellt werden.

ANMERKUNG 1 Der Abstands zwischen den Elektroden kann je nach Durchmesser der Elektroden variieren.

Die Position der Elektroden, und damit der Bogenentladung in Bezug auf die optische Achse des Abbildungssystems, muss stets die gleiche sein. Jede Dejustierung der optischen Einstellung führt zu abweichenden Ergebnissen. Keinesfalls dürfen Teile der Elektroden selbst in das Emissionsspektrometer abgebildet werden. Dies gilt insbesondere für die obere Elektrode (Kathode), wogegen die untere Elektrode (Anode) durch beschleunigten Abbrand nur wesentlich kürzere Zeit im Beobachtungsfenster verbleiben kann.

ANMERKUNG 2 Im Beobachtungsfenster sichtbare Elektroden führen in bestimmten Spektralbereichen zu starker Erhöhung des spektralen Untergrunds.

Die Bogenentladung muss zur gleichen Zeit der Datenerfassung am Emissionsspektrometer (6.2) gestartet werden.

Die Verdampfung bzw. Verbrennung der Probe im Gleichstrombogen muss vorzugsweise unter Schutzgas mit einem Ausschluss von Anteilen an Stickstoff durchgeführt werden. Das Mischungsverhältnis der Schutzgasatmosphäre beträgt etwa 70 Volumenteile Argon zu 30 Volumenteilen Sauerstoff bei einem konstanten Gesamtgasstrom von etwa (4 ± 1) l/min.

Die Verbrennung kann auch mit reinem Sauerstoff bzw. in Luft erfolgen. Bei Verbrennung in Luft muss jedoch mit besonderer Sorgfalt auf spektrale Interferenzen, beispielsweise CN-Banden, geachtet werden. Zusätzlich kann ein negativer Einfluss auf die Vergleichspräzision erwartet werden.

WARNUNG — Es darf nicht ohne Augenschutz in das Bogenplasma geblickt werden (UV- und IR-Strahlung). Auch Reflexionen an spiegelnden Flächen können gefährlich sein.

Jede Probe muss mindestens dreifach gemessen werden. Wenn die Einzelwerte der Mehrfachbestimmungen der Analytgehalte in Abhängigkeit von der Wiederholpräzision des Verfahrens um mehr als ein bestimmtes Maß abweicht, muss die Analyse nach Abschnitt 10 wiederholt werden.

Bei fortgesetzter schlechter Vergleichspräzision der Messwerte für die Gehalte eines oder mehrerer Analyten muss die Probe homogenisiert werden, z. B. mithilfe eines Mörsers.

ANMERKUNG 3 Wenn die gemessenen Analytgehalte nahe der Bestimmungsgrenze liegen, verbessert die Homogenisierung die Vergleichspräzision in der Regel nicht und dieser zusätzliche Schritt kann entfallen.

10.2 Verfahren unter Zusatz von Verdampfungshilfen (en: carrier)

Dieses Verfahren ist insbesondere für niedrige Analytgehalte anzuwenden.

Die Probe, der Träger und das Graphitpulver in Spektralqualität müssen auf 0,1 mg in ein Kunststoffgefäß (6.9) eingewogen werden. Das optimale Mischungsverhältnis sowie die Auswahl der geeigneten Verdampfungshilfe (siehe [2] und [11]) muss für jedes Probenmaterial experimentell ermittelt werden.

Einige Rührkugeln (6.8) und 6 ml Dichlormethan (7.4) werden hinzugefügt. Das Kunststoffgefäß muss verschlossen und mindestens 10 min geschüttelt werden. Das Kunststoffgefäß muss geöffnet, in einen Wärmeschrank gestellt und das Dichlormethan 1 h bei 60 °C verdampft werden. Die Kunststoffflasche muss verschlossen und das getrocknete Gemisch durch leichtes Schütteln gelockert werden. Dieses Gemisch muss für die Analyse verwendet werden.

WARNUNG — Dichlormethan sollte mit Vorsicht gehandhabt werden; die örtlichen Sicherheitsvorschriften müssen beachtet werden.

ANMERKUNG Niedrigere Bestimmungsgrenzen werden durch Zugabe eines Trägermaterials erreicht. Geeignete Trägermaterialien sind Halogenide wie Silberchlorid (AgCl) und Bariumchlorid (BaCl₂).

Für Materialien wie Siliciumcarbid (SiC) und Wolframcarbid (WC), aber auch Oxide wie Molybdänoxid (MoO₃), Wolframoxid (WO₃), Tantaloxid (Ta₂O₃) und Nioboxid (Nb₂O₃) wird BaCl₂ als Träger und ein Massen-Mischungsverhältnis Probe : Graphit : BaCl₂ von 10 : 4 : 1 empfohlen. Im Einzelfall sollte dieses jedoch überprüft und gegebenenfalls optimiert werden.

Die Kalibrierproben (7.1) müssen in der gleichen Weise behandelt werden.

Das Befüllen der Trägerelektrode und die Messung muss nach 10.1 durchgeführt werden.

10.3 Emissionslinien und Arbeitsbereiche

Bei der Auswahl der Emissionslinien, die zur Bestimmung des Gehalts eines Analyten verwendet werden, muss darauf geachtet werden, dass diese frei von Störungen sind, die von der Probenmatrix und anderen Verunreinigungen stammen. Es dürfen ausschließlich Emissionslinien ausgewählt werden, bei denen unter den gewählten Arbeitsbedingungen weder Selbstabsorption noch Selbstumkehr auftreten können. Es muss ebenfalls auf Ordnungsstörungen geachtet werden, die insbesondere bei Echelle-Spektrometern auftreten können.

ANMERKUNG 1 Empfohlene Emissionslinien und Informationen zu Arbeitsbereichen sind in Anhang B angegeben.

ANMERKUNG 2 Mögliche Störungen und deren Beseitigung sind in Anhang C angegeben.

Der obere Arbeitsbereich wird begrenzt durch Abnahme der Empfindlichkeit (Steigung der Kalibrierkurve) auf etwa 80 % des Anfangswertes. Falls erforderlich dürfen weniger empfindliche Emissionslinien verwendet werden, um den Arbeitsbereich zu erweitern. Um richtige Messergebnisse sicherzustellen, sollte vorzugsweise mehr als eine Emissionslinie für jedes Element ausgewählt werden.

11 Berechnung

Die am Emissionsspektrometer (6.2) erfassten Intensitäten der Emissionslinien müssen um die an den Untergrundmessstellen gemessenen Untergrundintensitäten zu Netto-Intensitäten berichtigt werden. Mithilfe der Kalibrierfunktionen müssen die Netto-Intensitäten den entsprechenden Massen der jeweiligen Analyten in der gemessenen Probe zugeordnet werden (siehe Abschnitt 10), die dann zusammen mit den Probenmassen zur Berechnung der Massenanteile der Analyten in der Probe verwendet werden müssen.

ANMERKUNG Um die Genauigkeit zu verbessern, kann das Verfahren des internen Standards angewendet werden. Für diesen Zweck wird das Verhältnis der Intensitäten der Emissionslinien der Analytelemente zur Intensität der Emissionslinie eines Referenzelements verwendet, um Matrixeffekte und veränderte Anregungsbedingungen auszugleichen. Für die Analyse von Siliciumcarbid kann beispielsweise Silicium als interner Standard verwendet werden.

12 Angabe der Ergebnisse

Die Gehalte der analysierten Elemente in der Probe müssen als Mittelwert der durchgeführten Mehrfachbestimmungen in Massenprozent angegeben werden. Die Ergebnisse müssen entsprechend der Messunsicherheit gerundet werden (siehe Anhang D).

13 Präzision

ANMERKUNG Definitionen, siehe ISO 5725-2 [16].

13.1 Wiederholpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei voneinander unabhängigen einzelnen Prüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an dem gleichen Probenmaterial in demselben Laboratorium von demselben Analytiker mit derselben Apparatur innerhalb eines kurzen Zeitabstandes gewonnen werden, wird die Wiederholgrenze r nicht in mehr als 5 % der Fälle überschreiten.

Die Wiederholpräzision des DCArc-OES-Verfahrens wurde in einem Ringversuch mit drei verschiedenen Siliciumcarbid-Proben bestimmt (siehe Anhang A).

13.2 Vergleichpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an dem gleichen Probenmaterial in verschiedenen Laboratorien von verschiedenen Analytikern mit unterschiedlichen Apparaturen gewonnen werden, wird die Vergleichsgrenze R nicht in mehr als 5 % der Fälle überschreiten.

Die Vergleichpräzision des DCArc-OES-Verfahrens wurde in einem Ringversuch mit drei verschiedenen Siliciumcarbid-Proben bestimmt (siehe Anhang A).

14 Prüfbericht

Die Prüfberichte müssen die folgenden Angaben enthalten:

- a) Probenbezeichnung;
- b) eine Verweisung auf dieses Dokument;
- c) Prüfergebnisse, angegeben als Mittelwert der Einzelwerte der Mehrfachbestimmungen nach Abschnitt 12;
- d) falls gefordert, Unsicherheit des Mittelwertes (siehe Anhang D) oder Standardabweichung;
- e) falls gefordert, Angaben zur Kalibrierung;
- f) alle Abweichungen von diesem Dokument;
- g) Name und Anschrift des Prüflaboratoriums, Datum der Prüfung und, falls gefordert, Unterschrift des Verantwortlichen.

Anhang A (informativ)

Ergebnisse des Ringversuchs

Es wurde ein Ringversuch mit sechs verschiedenen SiC-Proben durchgeführt. Die Analytgehalte (Massenanteile) jeder einzelnen Probe wurden auf der Basis der Kalibrierfunktionen der fünf anderen Proben berechnet. Diese Verfahrensweise wurde für drei ausgewählte Siliciumcarbid-Proben angewendet und die dabei gewonnenen Ergebnisse zur Berechnung der statistischen Daten verwendet [5]. Die maximale Korngröße aller Proben war kleiner 50 µm. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach ISO 5725-2 [16]. Die Siliciumcarbidprobe „8517“ wurde auch als das zu prüfende Material für die Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-S003a verwendet. Die berechneten Präzisionsdaten für die drei Siliciumcarbidproben sind in Tabelle A.1, Tabelle A.2 und Tabelle A.3 aufgeführt. Tabelle A.3 zeigt zusätzlich einen Vergleich mit den zertifizierten Elementgehalten von BAM-S003a und stellt damit Informationen über die Richtigkeit des DCArc-OES-Verfahrens zur Verfügung. In Tabelle A.4 ist der Bereich der Präzisionsdaten angegeben.

Tabelle A.1 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „nmp1“

Element	p_j	m	s_r	r	v_r	S_R	R	V_R
Al	13	83,54	10,95	30,66	13,11	30,37	85,03	36,35
B	11	6,03	0,89	2,49	14,76	2,47	6,92	40,99
Ca	12	3,35	0,87	2,43	25,88	1,45	4,05	43,10
Cr	7	3,42	0,24	0,68	7,12	1,41	3,93	41,05
Cu	12	1,22	0,29	0,82	24,00	0,64	1,79	52,15
Fe	13	274,56	22,61	63,32	8,24	77,55	217,13	28,24
Mg	13	3,50	0,30	0,83	8,47	1,05	2,94	30,01
Ni	13	64,71	4,54	12,72	7,02	17,99	50,38	27,80
Ti	13	155,58	16,14	45,20	10,38	45,16	126,45	29,03
V	12	141,74	17,46	48,87	12,31	42,86	120,00	30,24
Zr	10	21,96	2,13	5,97	9,72	6,99	19,56	31,82

Legende

p_j Anzahl der teilnehmenden Labore

m Mittelwert, in mg/kg

s_r Wiederholstandardabweichung, in mg/kg

r Wiederholgrenze: $r = 2,8 \times s_r$, in mg/kg

v_r Variationskoeffizient der Wiederholstandardabweichung, in Prozent, relativ

S_R Vergleichstandardabweichung, in mg/kg

R Vergleichgrenze: $R = 2,8 \times S_R$, in mg/kg

v_r Variationskoeffizient der Vergleichstandardabweichung, in Prozent, relativ

Tabelle A.2 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „628“

Element	p_j	m	s_r	r	v_r	S_R	R	V_R
Al	13	286,28	19,67	55,07	6,87	30,12	84,33	10,52
B	12	38,67	3,09	8,65	7,98	3,75	10,50	9,69
Ca	12	22,37	2,35	6,58	10,50	3,07	8,60	13,72

Tabelle A.2 (*fortgesetzt*)

Element	p_j	m	s_r	r	v_r	S_R	R	V_R
Cr	7	3,94	0,33	0,93	8,39	0,41	1,14	10,34
Cu	12	2,97	0,48	1,36	16,34	0,67	1,87	22,58
Fe	13	408,41	23,75	66,51	5,82	44,36	124,21	10,86
Mg	13	2,21	0,19	0,53	8,60	0,37	1,04	16,77
Ni	13	101,41	6,17	17,27	6,08	10,07	28,20	9,93
Ti	13	95,40	9,02	25,26	9,46	11,44	32,04	11,99
V	12	434,35	31,81	89,08	7,32	51,45	144,06	11,85
Zr	10	15,24	1,33	3,71	8,70	1,59	4,46	10,46

Legende

p_j Anzahl der teilnehmenden Labore

m Mittelwert, in mg/kg

s_r Wiederholstandardabweichung, in mg/kg

r Wiederholgrenze: $r = 2,8 \times s_r$, in mg/kg

v_r Variationskoeffizient der Wiederholstandardabweichung, in Prozent, relativ

S_R Vergleichstandardabweichung, in mg/kg

R Vergleichgrenze: $R = 2,8 \times S_R$, in mg/kg

v_r Variationskoeffizient der Vergleichstandardabweichung, in Prozent, relativ