

DIN EN 15991



ICS 81.060.10

Einsprüche bis 2024-08-21
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15991:2016-02

Entwurf

**Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe –
Direkte Bestimmung der Massenanteile von Spurenverunreinigungen in
pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid mittels optischer
Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma und
elektrothermischer Verdampfung (ETV-ICP-OES);
Deutsche und Englische Fassung prEN 15991:2024**

Testing of ceramic raw materials and ceramic materials –

Direct determination of mass fractions of impurities in powders and granules of silicon carbide by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with electrothermal vaporisation (ETV-ICP-OES);

German and English version prEN 15991:2024

Essai des matières premières céramiques et des matériaux céramiques –

Détermination directe des fractions massiques d'impuretés dans les poudres et les granulés de carbure de silicium par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence avec vaporisation électrothermique (ETV-ICP-OES);

Version allemande et anglaise prEN 15991:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-06-21 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 62 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN 15991:2024 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom 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 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

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 15991:2016-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Dokument umfassend redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2:2002-12, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*

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 –

Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe – Direkte Bestimmung der Massenanteile von Spurenverunreinigungen in pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma und elektrothermischer Verdampfung (ETV-ICP-OES)

Testing of ceramic raw materials and ceramic materials – Direct determination of mass fractions of impurities in powders and granules of silicon carbide by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with electrothermal vaporisation (ETV-ICP-OES)

Essai des matières premières céramiques et des matériaux céramiques – Détermination directe des fractions massiques d'impuretés dans les poudres et les granulés de carbure de silicium par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence avec vaporisation électrothermique (ETV-ICP-OES)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Spektrometrie	6
6 Prüfeinrichtung	7
7 Reagenzien und Hilfsmittel	8
8 Probenahme und Probenvorbereitung	9
9 Kalibrierung	9
10 Durchführung	10
11 Emissionslinien und Arbeitsbereich	11
12 Berechnung der Ergebnisse und Auswertung	11
13 Angabe der Ergebnisse	12
14 Präzision	12
14.1 Wiederholpräzision	12
14.2 Vergleichpräzision	12
15 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Ringversuches	13
Anhang B (informativ) Emissionslinien und Arbeitsbereich	18
Anhang C (informativ) Mögliche Störungen und ihre Beseitigung	20
C.1 Allgemeines	20
C.2 Spektrale Störungen	20
C.2.1 Linienkoinzidenzen	20
C.2.2 Bandenkoinzidenzen	20
C.2.3 Untergrundbeeinflussung	21
C.2.4 Linienumkehr, Selbstabsorption	21
C.2.5 Fehlstrahlung	21
C.3 Nicht-spektrale Störungen	21
C.3.1 Störungen durch die physikalischen Eigenschaften der Probe	21
C.3.2 Störungen durch Ablagerungen	21
C.3.3 Störungen durch Verschleppen	21
C.3.4 Ionisationsstörungen	22
C.3.5 Änderung der elektrischen Einkopplungseffizienz	22
C.4 Schlussfolgerung	22
Anhang D (informativ) Angaben zur Bewertung der Unsicherheit des Mittelwertes	23
Anhang E (informativ) Handelsübliche zertifizierte Referenzmaterialien	24
Anhang F (informativ) Kalibrierung unter Verwendung wässriger Kalibrierlösungen und pulverförmiger Kalibrierproben	25
Literaturhinweise	28

Bilder

Bild 1 — Schematische Darstellung der ETV-Gasflüsse	6
Bild 2 — Schematischer Aufbau der Kopplung ETV-Einheit/ICP-OES (Beispiel)	7
Bild 3 — Schematischer Aufbau des Übergangsbereiches zwischen Graphitrohr und Transportrohr (Beispiel)	7
Bild F.1 — Gemeinsame Kalibrierfunktionen, erhalten mit eingetrockneter wässriger Kalibrierlösung und pulverförmigen Kalibrierproben	27

Tabellen

Tabelle A.1 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „nmp1“	14
Tabelle A.2 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „628“	14
Tabelle A.3 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „8517“ und Vergleich mit ZRM BAM-S003a	15
Tabelle A.4 — Für die Siliciumcarbid-Proben „nmp1“, „628“ und „8517“ ermittelte Präzisionsdaten, zusammengefasst in Bereichen	16
Tabelle B.1 — Empfohlene Emissionslinien und Arbeitsbereiche	18

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15991:2024) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15991:2015 ersetzen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenanteile der Elemente Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Ti, V und Zr in pulver- und kornförmigem Siliciumcarbid fest.

Dieses Prüfverfahren gilt in Abhängigkeit von Element, Emissionslinien, Plasmabedingungen und Probenmasse für Massenanteile der o. g. 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 und elektrothermischer Verdampfung (ETV-ICP-OES) ein linearer Arbeitsbereich von bis zu vier Größenordnungen. Dieser Bereich kann für die einzelnen Elemente durch Änderung der Probenmasse oder durch die Auswahl verschieden empfindlicher Emissionslinien erweitert werden.

Nach entsprechender Prüfung ist dieses Dokument auch auf weitere metallische Elemente (mit Ausnahme von Rb und Cs) und einige nichtmetallische Verunreinigungen (wie z. B. 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, Borcarbid (B_4C), Siliciumnitrid (Si_3N_4), Bornitrid (BN) und verschiedenen Metalloxiden sowie zur Bestimmung von P und S in einigen dieser Werkstoffe vor.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

4 Kurzbeschreibung

Für die Bestimmung von Verunreinigungen in Siliciumcarbid ist die ICP-OES ein geeignetes Verfahren. Die klassische Anwendung von ICP-OES beruht auf der Vernebelung von Probenlösungen. Bei Siliciumcarbid ist zur Gewinnung dieser Probenlösungen ein Probenaufschluss durch nasschemische Verfahren erforderlich, z. B. durch Schmelzaufschluss oder Säure/Druck-Aufschluss. Diese Probenaufschlussverfahren sind zeitaufwendig, erfordern den Einsatz gefährlicher Chemikalien, verschlechtern die Nachweisgrenzen aufgrund der Verdünnung der Probe und die Möglichkeit des Einbringens von Verunreinigungen sowie Analytverluste stellen eine Quelle systematischer Fehler dar.

Bei der ETV-ICP-OES werden die Verunreinigungen direkt anhand der pulverförmigen Siliciumcarbid-Probe gemessen, wodurch ein Probenaufschluss und die damit verbundenen Nachteile vermieden werden. Im Vergleich zu nasschemischen ICP-OES-Verfahren erfordert die ETV-ICP-OES einen höheren Aufwand für die Verfahrensentwicklung und ist daher besonders geeignet, wenn viele Proben einer Matrix mit hohem Probendurchsatz und mit hoher Nachweisempfindlichkeit zu messen sind.

Bei der ETV-ICP-OES wird die Probeneinbringung durch Vernebelung von Flüssigkeiten durch die elektrothermische Verdampfung von festen Proben bei hohen Temperaturen im Graphit-Rohröfen der ETV-Einheit ersetzt.

Der gegebenenfalls zerkleinerte Probenwerkstoff wird in einem Graphitschiffchen im Graphit-Rohröfen der ETV-Einheit im Argon-Trägergasstrom verdampft. Eine geeignete Konstruktion des Ofens (siehe Bild 1 und Bild 2) und ein optimiertes Gasfluss im Übergangsbereich zwischen Graphitrohr und Transportrohr (siehe Bild 3) stellen sicher, dass der Probendampf in eine Form überführt wird, die nahezu verlustfrei zum ICP-OES transportiert wird (siehe [5] [6] [7] [8] [10]). Elemente, z. B. Titan oder Zirkonium, die feuerfeste Carbide bilden und nicht oder nur unvollständig verdampfen, müssen im Graphit-Rohröfen in eine chemische Form überführt werden, die leicht verdampft. Zu diesem Zweck wird dem Argon-Trägergasstrom ein geeignetes Reaktionsgas

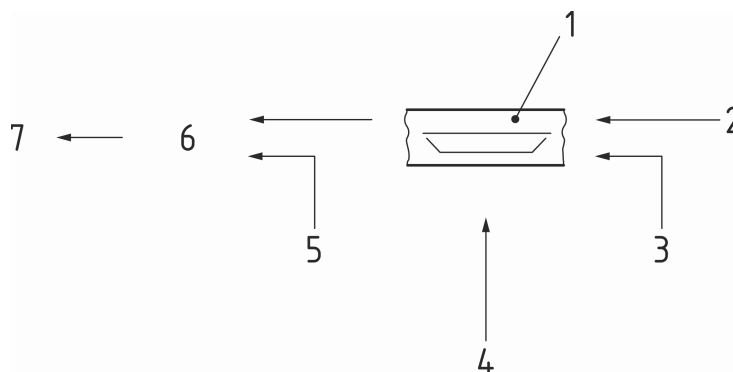
(Halogenierungsmittel) beigemischt (siehe Bild 1 und Bild 2), das die Carbide in flüchtige Halogenide umwandelt (siehe [1] [3] [5] und [10]).

Die Verdampfungsprodukte, die die Elementspuren enthalten, werden durch das Transportrohr als trockenes Aerosol zur ICP-Fackel transportiert, in das Plasma injiziert und dort zur Emission von optischer Strahlung angeregt (siehe Bild 2).

5 Spektrometrie

Die optische Emissionsspektrometrie beruht auf der Entstehung von Linienspektren angeregter Atome oder Ionen, wobei jeder Emissionslinie ein Element zugeordnet werden kann und die Linienintensitäten den Massenanteilen der Elemente in der analysierten Probe proportional sind.

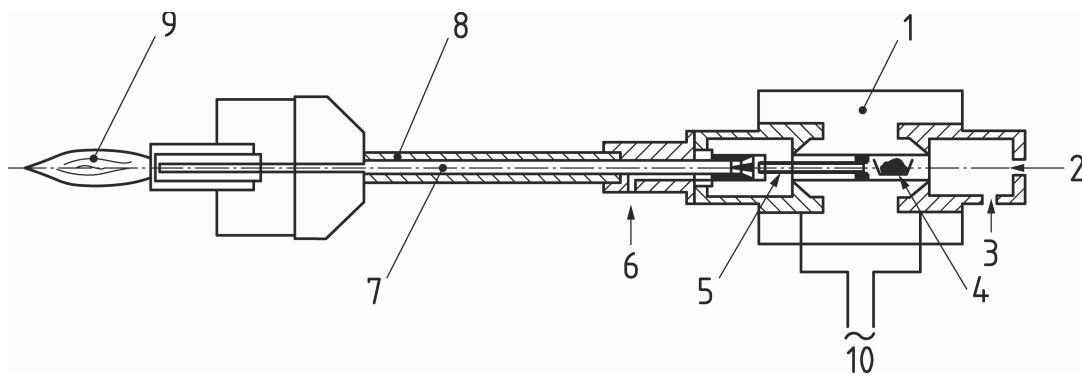
In einem simultanen Emissionsspektrometer, wie z. B. in Paschen-Runge- oder Echelle-Konfiguration, wird die optische Strahlung spektral zerlegt. Mit geeigneten Detektoren, wie z. B. Sekundärelektronenvervielfachern (PMT, en: photomultiplier), ladungsgekoppelten Bauelementen (CCD, en: charge coupled devices), komplementären Metalloxid-Halbleitern (CMOS, en: complementary metal-oxide semiconductor), Schaltungen mit lokaler Ladungsinjektion (CID, en: charge injection devices) und seriell gekoppelten Bauelementen (SCD, en: serial coupled devices), werden die Intensitäten geeigneter Emissionslinien oder Untergrundmesspunkte gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten der elementspezifischen Emissionslinien der Probe mit Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung werden die Massenanteile der Spurenelemente in der Probe ermittelt.



Legende

- | | |
|---|---------------------|
| 1 Graphitrohr mit Graphitschiffchen und Probe | 5 Bypass-Gas (Ar) |
| 2 Trärgas (Ar) | 6 trockenes Aerosol |
| 3 Reaktionsgas (CCl_2F_2) | 7 zur ICP-Fackel |
| 4 Schutzgas (Ar) | |

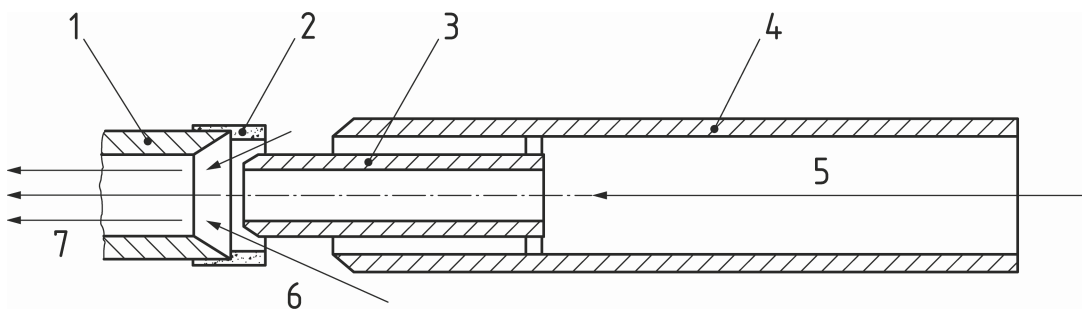
Bild 1 — Schematische Darstellung der ETV-Gasflüsse



Legende

- | | |
|--|--|
| 1 Graphit-Rohrfen | 6 Bypass-Gas (Ar) |
| 2 Pyrometer | 7 trockenes Aerosol zum ICP-OES |
| 3 Trägergas (Ar) + Reaktionsgas (CCl_2F_2) | 8 Transportrohr |
| 4 feste Probe im Graphitschiffchen | 9 induktiv gekoppeltes Plasma des OES |
| 5 Verdampfungsprodukte | 10 Stromversorgung für Graphit-Rohrfen |

Bild 2 — Schematischer Aufbau der Kopplung ETV-Einheit/ICP-OES (Beispiel)



Legende

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1 Transportrohr aus Aluminiumoxid | 5 Trägergas (Ar + CCl_2F_2) und Verdampfungsprodukte der Probe |
| 2 Übergangerring aus Aluminiumoxid | 6 Bypass-Gas (Ar) |
| 3 Düse des Graphitrohrs | 7 trockenes Aerosol in laminarer Strömung zum ICP-OES |
| 4 Graphitrohr | |

Bild 3 — Schematischer Aufbau des Übergangsbereiches zwischen Graphitrohr und Transportrohr (Beispiel)

ANMERKUNG Bild 1, Bild 2 und Bild 3 stellen eine handelsübliche ETV-Einheit dar.

6 Prüfeinrichtung

6.1 Übliche Laborgeräte und Laborgeräte nach 6.2 bis 6.7.

6.2 Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), simultan, mit der Möglichkeit, transiente Emissionssignale mit einer Abtastrate von mindestens 5 Hz zu erfassen, und geeignet für den synchronisierten Start des ETV-Verdampfungszyklus und der Erfassung der Emissionssignale.

ANMERKUNG Besonders bei sich ändernden Matrices ist die Messung des spektralen Untergrundes in der Nähe der Emissionslinien vorteilhaft, da hierdurch sowohl systematische als auch stochastische Beiträge zur Messunsicherheit verringert werden können, letztere jedoch nur bei gleichzeitiger Messung des Untergrundes. Die Verwendung von mit

Flächen- oder Zeilendetektoren ausgerüsteten Spektrometern ist in derartigen Fällen von Vorteil, da sie eine gleichzeitige Untergrundmessung ermöglichen.

6.3 Elektrothermische Verdampfungseinheit (ETV-Einheit) mit Graphit-Rohrofen mit für eine optimierte Aerosolbildung geeignetem Übergangsbereich zwischen Graphitrohr und Transportrohr und Anschluss zum Injektorrohr der ICP-Fackel über ein Transportrohr, z. B. aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluoralkoxy(-Copolymer) (PFA) oder Polyvinylchlorid (PVC), mit geregelten Gasströmen (vorzugsweise mit Massendurchflussregelung) und leistungsgeregeltem Ofen (vorzugsweise mit kontinuierlicher Temperaturkontrolle des Graphitschiffchens durch ein Pyrometer) zur reproduzierbaren Regelung der ETV-Einheit.

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

6.4 Pinzette, selbstschließend, bestehend aus einem Werkstoff, der Kontaminationen verhindert.

6.5 Mikrospatel, bestehend aus einem Werkstoff, der Kontaminationen verhindert.

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

ANMERKUNG Eine Analysenwaage mit einer Auflösung von 0,001 mg kann die Reproduzierbarkeit von Messwerten verbessern.

6.7 Mühle oder Brecher, aus einem Werkstoff, der die Probe mit keinem der zu bestimmenden Analyten kontaminiert, zum Beispiel ein Mörser.

7 Reagenzien und Hilfsmittel

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

7.1 Probenschiffchen, hochreiner Graphit (spektralrein) mit geringer Porosität, in ihrer Größe angepasst an das Graphitrohr der ETV-Einheit.

7.2 Kalibrierproben mit genau festgelegten Massenanteilen der Spurenverunreinigungen, bevorzugt zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM).

ANMERKUNG Zertifizierte Referenzmaterialien sind für Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile verfügbar. (siehe Anhang E.)

7.3 Kalibrierlösungen, wässrige Einzelement- oder Multielement-Kalibrierlösungen, die durch Verdünnung von handelsüblichen Standard-Stammlösungen mit Wasser auf die gewünschte Konzentration hergestellt werden.

7.4 Reaktionsgas, Dichlordifluormethan (CCl_2F_2) muss als Reaktionsgas zur gleichzeitigen Bestimmung der in Abschnitt 1 aufgeführten Elemente verwendet werden.

ANMERKUNG 1 Die Ergebnisse des Ringversuchs (siehe Anhang A) wurden unter Verwendung von CCl_2F_2 als Reaktionsgas erhalten.

ANMERKUNG 2 Innerhalb der EU ist die Verwendung von CCl_2F_2 entsprechend der „EG-Verordnung über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen“ (siehe [12]), für Labor- und Analysezwecke zulässig. CCl_2F_2 wird in dem heißen Graphitofen und dem nachfolgenden induktiv gekoppelten Plasma vollständig zersetzt. Die Verwendung von CCl_2F_2 für Labor- und Analysezwecke unterliegt jedoch einer Registrierung bei der Europäischen Kommission (Registrierung auf der Website der Europäischen Kommission, Suche nach „labODS registry“).

Alternative Reaktionsgase:

Im Allgemeinen kann die Verwendung alternativer Reaktionsgase (Halogenierungsmittel) zur Analyse von Siliciumcarbid im Vergleich zu CCl_2F_2 bei einigen Elementen zu einer Verschlechterung des Freisetzungsverhaltens und der Transporteffizienz führen. Die Eignung eines alternativen Reaktionsgases muss daher im Voraus geprüft werden.

Die folgenden alternativen Reaktionsgase wurden in der Praxis für ETV-ICP OES verwendet: Trifluormethan (CHF_3), Tetrafluormethan (CF_4), Trichlormethan (CHCl_3), Chlordifluormethan (CHClF_2), 1,1,1,2-Tetrafluorethan ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$), Schwefelhexafluorid (SF_6) und Stickstofftrifluorid (NF_3). In der Praxis konnte für CF_4 eine vergleichbare Leistung wie für CCl_2F_2 bestätigt werden.

7.5 Träger-, Bypass- und Schutzgas, Argon (Ar), Reinheit $\geq 99,996\%$ (Volumenanteil).

8 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probennahme muss so erfolgen, dass die zu analysierende Probe repräsentativ für die Gesamtmenge an Material ist, zum Beispiel nach ISO 5022 [13], ISO 8656-1 [14] und EN ISO 21068-1 [15].

Wird die Probe nicht im trockenen Zustand erhalten, muss sie bei $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ bis zum Erreichen der Massekonstanz (Abweichung $< 0,5\%$) getrocknet werden. Anschließend wird die Probe im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und darin aufbewahrt.

ANMERKUNG Eine Trocknungsdauer von 2 h ist üblicherweise ausreichend.

Der Probenwerkstoff muss eine Teilchengröße $\leq 50\ \mu\text{m}$ aufweisen. Bei Bedarf muss die Probe zerkleinert, gemahlen und homogenisiert werden. Hierfür sind für die analytische Aufgabenstellung geeignete Geräte 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.

9 Kalibrierung

Die Kalibrierung ist für jeden Messzyklus mit Kalibrierproben mit festgelegten Massenanteilen der zu bestimmenden Elemente durchzuführen. Die Verfahrensweise muss nach Abschnitt 10 durchgeführt werden. Die Kalibrierung muss über einen der analytischen Aufgabenstellung angepassten Bereich erfolgen.

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

Die Kalibrierproben und die zu analysierende Probe müssen unter identischen Bedingungen gemessen werden.

Aufgrund der verwendeten geringen Probenmasse und der sich daraus ergebenden Streuung der Messwerte muss die Anzahl der Kalibrierproben an die gewünschte Genauigkeit angepasst werden. In der Praxis haben sich etwa 10 bis 15 Kalibrierproben bewährt. Zum Beispiel sind für 10 Kalibrierproben fünf verschiedene Massen von zwei verschiedenen Kalibrierproben mit unterschiedlichen Massenanteilen der Analyten erforderlich.

Vorzugsweise sollten Kalibrierproben gleichen oder ähnlichen Materials, wenn möglich zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) oder matrixangereicherte synthetische Kalibrierproben, verwendet werden.

Die Massenanteile der Spurenverunreinigungen in den Kalibrierproben sollten in der Größenordnung des Probenwerkstoffs liegen.

Abhängig von der Korngrößenverteilung der Probe, den Werkstoffeigenschaften des zu analysierenden Werkstoffs und der analytischen Leistungsfähigkeit der verwendeten ETV-Einheit dürfen für bestimmte Analyten und Matrices auch eingetrocknete wässrige Kalibrierlösungen mit oder ohne Matrixangleichung für die Kali-

brierung verwendet werden (siehe [1] [6] bis [9] und Anhang F). Die Verwendung von eingetrockneten wässrigen Kalibrierlösungen muss durch Kalibrierproben oder zertifizierte Referenzmaterialien validiert werden. Falls derartige Materialien nicht zur Verfügung stehen, können die Ergebnisse alternativer Analysenverfahren zum Vergleich herangezogen werden.

ANMERKUNG 2 Für die wässrige Kalibrierung mit Matrixangleichung sind so genannte Leerwertproben geeignet, das sind Materialien mit der gleichen Matrix wie die Probe und mit Massenanteilen von Spurenverunreinigungen, die gegenüber den in der Probe zu erwartenden Massenanteilen vernachlässigbar sind. Die Leerwertprobe wird in ein Graphitschiffchen eingewogen, wobei ihre Masse gleich der Masse der zu analysierenden Probe ist, die wässrige Kalibrierlösung wird hinzugefügt und getrocknet.

Die Kalibrierfunktion für jede Emissionslinie muss unter Verwendung der Analytmassen der verwendeten Kalibrierproben und der für diese Analytmassen gemessenen Nettointensitäten der Emissionslinie berechnet werden. Ein monotoner Anstieg der Kalibrierfunktion mit ausreichend hoher Steigung ist unerlässlich.

ANMERKUNG 3 Die Berechnung der Kalibrierfunktionen erfolgt üblicherweise als lineare Regression, wobei für die graphische Darstellung der Kalibrierfunktionen die Analytmassen auf der x-Achse und die gemessenen Nettointensitäten der Emissionslinien auf der y-Achse aufgetragen werden. Eine quadratische Regression kann auch verwendet werden.

10 Durchführung

Das ICP-OES (6.2) muss nach der dazugehörigen Bedienungsanleitung eingerichtet werden. Nach einer angemessenen Wartezeit (empfohlen werden 20 min) kann mit den Messungen begonnen werden.

Das Temperaturprogramm der ETV-Einheit muss auf die zu bestimmenden Spurenelemente angepasst werden. Dafür müssen geeignete Kalibrierproben verwendet werden. Diese müssen auch zur Auswahl geeigneter Emissionslinien verwendet werden.

Das Zeitintervall für die Integration der Signalintensität der Emissionslinien muss unter Verwendung der aufgezeichneten transienten Emissionssignale an das Freisetzungsverhalten der Analyten angepasst werden.

Von der nach Abschnitt 8 vorbereiteten Probe werden zwischen 1 mg und 5 mg auf 0,01 mg in die Probenschiffchen eingewogen. Die Probenschiffchen müssen vor Gebrauch durch Thermohalogenierung im Graphit-Rohröfen der ETV-Einheit bei einer Temperatur gereinigt werden, die nicht unterhalb der für die Probenanalyse verwendeten Verdampfungstemperatur liegt.

In Abhängigkeit vom Werkstoff, den Analyten, den Massenanteilen der Analyten, den ausgewählten Emissionslinien und der ETV-Einheit dürfen auch höhere Probenmassen verwendet werden. Die Probenmassen müssen dokumentiert werden.

Vor Beginn des Analyselaufs muss der Leerwert mit einem leeren und gereinigten Probenschiffchen bestimmt werden. Ein Probenschiffchen, das einige Milligramm einer Kalibrierprobe oder einer eingetrockneten Kalibrierlösung enthält, muss verwendet werden, um zu verifizieren, ob sich die Messposition für die ausgewählten Emissionslinien und den Untergrund in optimaler Lage befindet.

Die Probenschiffchen müssen in der folgenden Reihenfolge gemessen werden: eingetrocknete wässrige Kalibrierlösungen (falls vorhanden) in aufsteigender Analytmasse – Kalibrierproben in aufsteigender Analytmasse – Siliciumcarbid-Proben.

Das erste Probenschiffchen wird mit der Pinzette (6.4) oder mittels eines automatischen Probenwechslers in den Ofen der ETV-Einheit eingebracht. Das Analysenprogramm wird gestartet, wobei der Verdampfungszyklus der ETV-Einheit und die Erfassung der Emissionssignale durch das Spektrometer gleichzeitig ausgelöst werden müssen.

Nach Ende des Analysenprogramms wird das Probenschiffchen mit der Pinzette oder mittels eines automatischen Probenwechslers aus dem Ofen der ETV-Einheit entnommen und das nächste Probenschiffchen wird in den Ofen eingebracht.

Das vorgegebene ETV-Programm zur Bestimmung für alle in Abschnitt 1 genannten Elemente in Siliciumcarbid muss wie folgt aussehen:

- a) Gasflüsse: Trägergas (7.5) 170 ml/min, Bypass-Gas (7.5) 370 ml/min, Reaktionsgas (7.4) 2,3 ml/min;
- b) Konditionierungsschritt: 3 s Aufheizen von Raumtemperatur auf 450 °C, 27 s Haltezeit bei 450 °C;
- c) Verdampfungsschritt: 3 s Aufheizen auf 2 300 °C, 27 s Haltezeit bei 2 300 °C;
- d) Abkühlen;
- e) Integrationsintervall: 30 s bis 60 s nach dem Start des Ofenprogramms;
- f) Integrationszeit: 30 s. Gleiche Integrationszeit für alle Emissionslinien oder bevorzugt individuell für jede Emissionslinie in Abhängigkeit vom Freisetzungsverhalten der Analyten.

Die Abkühlrate ist abhängig von der Leistungsfähigkeit des Kühlsystems. Das Probenschiffchen muss bei einer Temperatur < 200 °C gewechselt werden.

Jede Probe ist mehrfach, mindestens jedoch 3-fach, zu messen. Weichen die Einzelwerte der Mehrfachbestimmungen der Analytgehalte um mehr als einen vorgegebenen Wert in Abhängigkeit von der Wiederholpräzision des Verfahrens voneinander ab, ist die Analyse nach Abschnitt 10 zu wiederholen.

Bei weiterhin schlechter Reproduzierbarkeit des Messwertes für den Gehalt eines oder mehrerer Analyten muss die Probe homogenisiert werden, zum Beispiel mit einem Mörser.

ANMERKUNG Wenn die gemessenen Analytgehalte in der Nähe der Bestimmungsgrenze liegen, führt die Homogenisierung üblicherweise nicht zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit und dieser zusätzliche Schritt kann entfallen.

11 Emissionslinien und Arbeitsbereich

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 ausgehen. Es dürfen nur Emissionslinien ausgewählt werden, bei denen unter den gewählten Arbeitsbedingungen weder Selbstabsorption noch Selbstumkehr auftreten können. Ebenso muss auch auf Ordnungsstörungen geachtet werden, die insbesondere bei Echelle-Spektrometern auftreten können.

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

ANMERKUNG 2 Mögliche Störungen und ihre Beseitigung sind in Anhang C angeführt.

Der obere Arbeitsbereich ist durch eine Abnahme der Empfindlichkeit (Steigung der Kalibrierfunktion) auf etwa 80 % des Anfangswertes begrenzt. Bei Bedarf dürfen stattdessen weniger empfindliche Emissionslinien verwendet werden. Um korrekte Messergebnisse sicherzustellen, sollte vorzugsweise mehr als eine Emissionslinie für jedes Element gewählt werden.

12 Berechnung der Ergebnisse und Auswertung

Die vom Spektrometer gemessenen Intensitäten der Emissionslinien müssen anhand der an den Untergrundmesspunkten gemessenen Untergrundintensitäten zu Nettointensitäten berichtigt werden. Unter Verwendung der Kalibrierfunktionen müssen die Nettointensitäten 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 Zur Verbesserung der Genauigkeit kann das Verfahren des internen Standards angewendet werden. Dazu wird das Verhältnis der Intensitäten der Emissionslinien der Analytelemente zu der Intensität der Emissionslinie eines

Bezugselementes verwendet, um Matrixeffekte und veränderte Anregungsbedingungen zu kompensieren. Bei der Analyse von Siliciumcarbid kann zum Beispiel Silicium als interner Standard verwendet werden.

13 Angabe der Ergebnisse

Die Gehalte der analysierten Elemente in der Probe müssen im Bericht als Mittelwert der durchgeführten Einzelbestimmungen, ausgedrückt als Massenanteil in Prozent, angegeben werden. Die Ergebnisse müssen entsprechend der Messunsicherheit gerundet werden (siehe Anhang D).

14 Präzision

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

14.1 Wiederholpräzision

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

Die Wiederholpräzision des ETV-ICP-OES-Verfahrens wurde in einem Ringversuch an drei verschiedenen Siliciumcarbid-Proben ermittelt (siehe Anhang A).

14.2 Vergleichpräzision

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

Die Vergleichpräzision des ETV-ICP-OES-Verfahrens wurde in einem Ringversuch an drei verschiedenen Siliciumcarbid-Proben ermittelt (siehe Anhang A).

15 Prüfbericht

Prüfberichte müssen die folgenden Angaben enthalten:

- a) Bezeichnung der geprüften Proben;
- b) eine Verweisung auf dieses Dokument;
- c) Prüfergebnisse, angegeben als Mittelwert der Einzelwerte von Mehrfachbestimmungen nach Abschnitt 13;
- d) falls gefordert, Unsicherheit des Mittelwertes (siehe Anhang D) oder Standardabweichung;
- e) falls gefordert, Angaben zur Kalibrierung;
- f) jegliche Abweichung von diesem Dokument (beobachtet während der Prüfung);
- g) Bezeichnung und Anschrift des Laboratoriums, Datum der Analyse und, falls gefordert, Unterschrift des Verantwortlichen.

Anhang A (informativ)

Ergebnisse des Ringversuches

Der Ringversuch wurde mit sechs verschiedenen SiC-Proben durchgeführt. Der Analytgehalt (Massenanteil) jeder einzelnen Probe wurde auf der Grundlage der Kalibrierfunktionen berechnet, die mit den anderen fünf Proben erhalten wurden. Diese Verfahrensweise wurde an drei ausgewählten Siliciumcarbid-Proben durchgeführt, und die Ergebnisse wurden für die Auswertung der statistischen Daten verwendet [11]. Die maximale Korngröße aller Proben war kleiner 50 µm. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach ISO 5725-2 [16]. Die Siliciumcarbid-Probe „8517“ wurde auch als potentielles Material für die Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-S003a verwendet. Die berechneten Präzisionsdaten für die drei Siliciumcarbid-Proben sind in den Tabelle A.1, Tabelle A.2 und Tabelle A.3 aufgeführt. Tabelle A.3 enthält zusätzlich einen Vergleich mit den zertifizierten Elementgehalten von BAM-S003a und gibt damit Aufschluss über die Richtigkeit des ETV-ICP-OES-Verfahrens. In Tabelle A.4 ist der Bereich der Präzisionsdaten angeführt.

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

Element	p_j	m	s_r	r	v_r	S_R	R	V_R
Al	10	94,47	8,92	24,98	9,44	12,35	34,57	13,07
Ca	9	3,13	0,58	1,62	18,49	0,89	2,50	28,51
Cr	8	2,48	0,36	1,01	14,52	0,51	1,43	20,55
Cu	10	0,82	0,18	0,50	21,53	0,27	0,74	32,26
Fe	10	279,45	17,78	49,79	6,36	23,76	66,51	8,50
Mg	10	3,18	0,43	1,20	13,50	0,49	1,37	15,40
Ni	10	71,69	7,36	20,60	10,26	9,47	26,51	13,21
Ti	9	141,63	11,11	31,12	7,85	18,04	50,51	12,74
V	10	138,61	17,22	48,21	12,42	22,21	62,18	16,02
Zr	10	22,00	1,88	5,28	8,57	1,85	5,18	8,41

Legende

p_j Anzahl der teilnehmenden Laboratorien
 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	10	284,21	22,73	63,63	8,00	34,45	96,45	12,12
Ca	9	22,33	1,30	3,64	5,82	1,96	5,48	8,77
Cr	8	3,76	0,33	0,93	8,86	0,57	1,60	15,18
Cu	10	3,13	0,29	0,82	9,37	0,32	0,89	10,20

Tabelle A.2 (fortgesetzt)

Element	p_j	m	s_r	r	v_r	S_R	R	V_R
Fe	10	414,90	28,26	79,13	6,81	27,23	76,26	6,56
Mg	10	2,14	0,45	1,25	20,86	0,56	1,57	26,19
Ni	10	99,66	7,72	21,61	7,75	8,66	24,25	8,69
Ti	9	88,52	7,52	21,05	8,49	8,13	22,76	9,18
V	10	418,52	49,89	139,68	11,92	48,81	136,66	11,66
Zr	10	13,79	1,71	4,78	12,37	1,95	5,46	14,14

Legende

p_j Anzahl der teilnehmenden Laboratorien

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.3 — Präzisionsdaten für die Siliciumcarbid-Probe „8517“ und Vergleich mit ZRM BAM-S003a

Element	p_j	m	s_r	r	v_r	S_R	R	V_R	ZRM	U_{ZRM}
Al	10	352,51	21,82	61,09	6,19	26,33	73,71	7,47	372	20
Ca	9	27,30	2,22	6,21	8,13	2,56	7,17	9,38	29,4	2,7
Cr	8	3,46	0,42	1,17	12,07	0,47	1,31	13,49	3,5	0,4
Cu	10	1,22	0,10	0,27	7,88	0,15	0,41	11,94	1,5	0,4
Fe	10	161,20	10,19	28,54	6,32	14,49	40,58	8,99	149	15
Mg	10	5,62	0,46	1,30	8,24	0,61	1,70	10,83	6,3	0,9
Ni	10	36,17	2,17	6,07	5,99	3,02	8,47	8,36	32,9	2,7
Ti	9	91,56	5,51	15,42	6,02	10,32	28,90	11,27	79	4