

OES GRUNDLAGEN

SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS
GmbH & Co. KG



Part.-Nr. 80941300

1	INHALT	3
1	Inhaltsverzeichnis	3
2	EINLEITUNG	3
3	HISTORIE	6
4	AUFBAU DER MATERIE	8
4.1	Aufbau der Atome	8
4.2	Periodensystem der Elemente	9
4.3	Ionen	9
4.4	Anregung und Rekombination	10
4.5	Das Kirchhoffsche Gesetz	11
4.6	Verknüpfung Energie und (Licht-) Strahlung	11
5	AUFBAU EINES EMISSIONSSPEKTROMETERS	12
5.1	Die Anregung (Source)	12
5.1.1.	Übersicht der Vor- und Nachteile der Bogen- und Funkenanregung	14
5.2.	Das optische System	14
5.2.1.	Das Gitter	15
5.2.2.	Die Paschen-Runge Aufstellung	16
5.2.3.	Die CCD-Optik	17
5.3.	Detektoren zur Lichtintensitätsmessung	17
5.3.1.	Fotomultiplirröhren (PMT)	17
5.3.1.	CCD-Detektoren	18
5.4.	Auswertung und Steuerung	19
5.5.	Computer und Software	19

5.6.	Kalibration	21
5.7.	Funkenstand und Abfunksonde	22
5.8.	Die typischen Einsatzgebiete der SPECTRO OES-Metallanalysesysteme	25
	5.8.1. Schrottsortierung	25
	5.8.2. Stahlwerke, Giessereien	25
	5.8.3. Maschinenbau, Stahlhandel	25
	5.8.4. Chemie, Anlagenbau	26

2 EINLEITUNG

Die Analyse und die Positive Material Identifikation (PMI) von Legierungen ist in nahezu allen metallherstellenden und -verarbeitenden Industrien notwendig. Neben der Überprüfung während der Metallherstellung sind auch in allen Teilen der Metallverarbeitung Kontrollen der korrekten Metallqualität sinnvoll und für die Sicherstellung einer hohen Qualität unabdingbar. Die Kontrolle des Materialeingangs und -ausgangs mit Hilfe von Spektralanalysegeräten ist einfach und kostengünstig durchzuführen und hilft mit, den reibungslosen Produktionsablauf zu gewährleisten. Sicherheitskritische Bauteile für z.B. Kraftwerke, Raffinerien, Flugzeuge, Automobile können einer PMI-Prüfung unterzogen werden, nicht nur bei der Herstellung, sondern auch nach Einbau und während des Betriebs. Im Recyclingbereich helfen Analysegeräte, den Wertschöpfungsprozess zu optimieren und Reklamationen zu vermeiden.

Seit der Mitte des letzten Jahrhunderts sind die OES-Spektrometer zur führenden Geräteklasse für die Routineanalyse von kompakten Metallproben geworden. Die Ursprünge lagen in den sogenannten Spektroskopen und Spektrographen, die eine Betrachtung von Spektrallinien mit dem Auge bzw. eine filmische Auswertung zuließen. In beiden Fällen brauchte es viel Erfahrung und Zeit, um zu einigermaßen verlässlichen Ergebnissen für einige wenige Hauptlegierungselemente zu kommen. Die rasante Entwicklung der Elektronik und der Datenverarbeitung ließen dann ab etwa 1970 Geräte auf dem Markt erscheinen, deren Bedienung so einfach und Analysen so genau waren, dass ein Routineeinsatz in der metallerzeugenden und -verarbeitenden Industrie nicht mehr zu bremsen war und die bis dahin dominierende nasschemische Analytik in den Hintergrund gedrängt wurde.

Die Einführung der Lichtleiterkopplung zwischen Abfunksonde und optischer Auswerteeinheit im Gerät gegen Ende der siebziger Jahre bedeutete den Durchbruch im Bereich der mobilen Spektrometer. Nun war es möglich, auch große Bauteile und Fertigprodukte ohne Zerstörung durch die Probennahme zu analysieren. Dieses bedeutete einen gewaltigen Schritt hin zur lückenlosen Materialüberwachung von der Schmelze bis zum eingebauten Fertigteil.

Die folgenden Kapitel möchten in leicht verständlicher Form eine Einführung in die Physik und die technische Realisierung eines optischen Emissionsspektrometers geben, sodaß Sie, lieber Leser, einiges mehr über diese „Wunderkiste“ wissen werden!

3. HISTORIE

Das Licht eine besondere Erscheinung war, die sich scheinbar widersprüchlich zu den damals geltenden Vorstellung verhielt, wurde schon im 17. Jahrhundert durch die Beobachtungen von Newton und Huygens deutlich. Newton entdeckte, dass sich Sonnenlicht durch ein Glasprisma in verschiedene ineinander übergehende Farben zerlegen lässt (kontinuierliches Spektrum). Ein zweites Prisma vereinigt die Farben wieder zu weißem Licht.

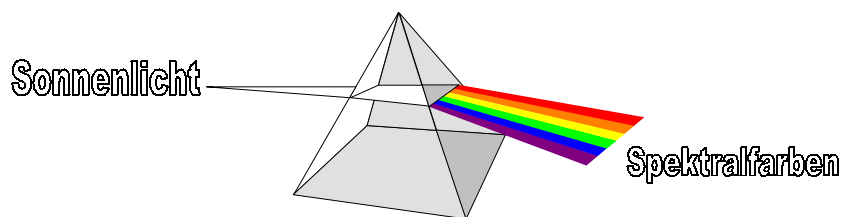


Bild 1: Spektrale Zerlegung durch ein Prisma

Newton postulierte auf Grund seiner Beobachtungen einen Teilchencharakter des Lichts. Huygens wiederum entdeckte Erscheinungen in der Ausbreitung des Lichts (Beugung, Verstärkungen und Auslöschungen) die sich eher mit Wellen vergleichen ließen.

1887 wies Heinrich Hertz nach, dass das sichtbare Licht ein Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums ist. Daraus folgt, das Licht eine Frequenz (ζ in 1/s) bzw. eine Wellenlänge (λ in m bzw. nm) besitzt, wobei sich mit Hilfe der Konstante c (Lichtgeschwindigkeit) beide Größen ineinander umrechnen lassen ($\nu = c/\lambda$). In der Spektroskopie wird praktisch immer mit der Wellenlänge λ in der Einheit nm ($= 10^{-9}$ m) gearbeitet.

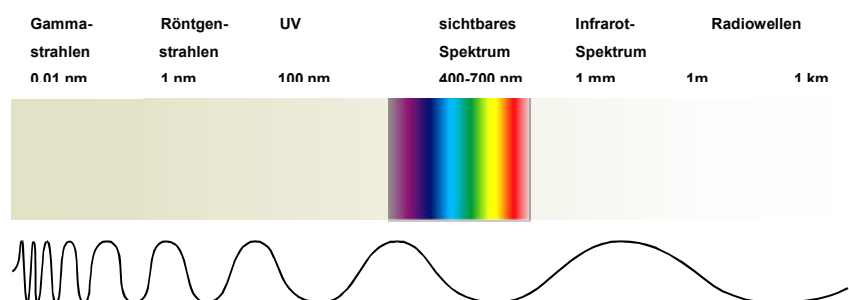


Bild 2: Das elektromagnetische Spektrum

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Anfang des 20. Jahrhunderts wurde durch Arbeiten von Heisenberg und Einstein die Quantentheorie begründet und damit ein Erklärungsansatz für das scheinbar widersprüchliche Verhalten des Lichtes gegeben. Der Begriff Welle-Teilchen-Dualismus bedeutet nichts anderes, als das Licht auf der einen Seite Teilchen- und auf der anderen Seite Wellen-

eigenschaften hat. Wie wir sehen werden nutzen gerade die Spektrometer in klassischer Weise diese beiden Eigenschaften, um Licht zu zerlegen (Beugung am Gitter) und die Intensität (Photoelektrischer Effekt) zu messen.

Um 1860 herum beobachteten Bunsen und Kirchhoff, dass sich chemische Flammen (Bunsenbrenner!) verfärben, wenn bestimmte Salze in die Flammen eingebracht werden. Paradebeispiel ist NaCl, Kochsalz, bei dem die intensiv orange-gelb gefärbte Spektrallinie ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) des Na-Atoms emittiert (ausgesendet) wird.

Fraunhofer entdeckte im Spektrum des Sonnenlichts Linien (daher der Begriff Spektrallinie), bei denen das Spektrum unterbrochen war. Er wies nach, dass diese „Fehlstellen“ zu bestimmten chemischen Elementen wie Wasserstoff oder Helium gehörten. Heute bezeichnet man diese Erscheinung als Absorptionsspektrum, d.h. Atome absorbieren Licht ganz bestimmter Wellenlänge im Lichtspektrum. Dies war die Begründung der Spektroskopie, d.h. der Nachweis von chemischen Elementen über die Auswertung von Lichtspektren, die heute aus Chemie und Astronomie nicht mehr wegzudenken ist.

4. AUFBAU DER MATERIE

Um den Vorgang der Emission bzw. Absorption von Licht zu verstehen ist die Kenntnis des Aufbaus von Materie notwendig. Dabei bedienen wir uns einer sehr modellhaften Vorstellung (Bohr'sches Atommodell), die das Prinzip veranschaulicht.

Alle Materie, also auch die Metalle, sind aus Atomen aufgebaut. Ein Atom ist die kleinste Einheit, die nur durch besondere Maßnahmen wie der Kernspaltung noch weiter zu unterteilen ist. Es gibt z.Zt. über 100 verschiedene Atomarten, die man als die chemische Elemente bezeichnet. Beispiele sind Kohlenstoff (C), Eisen (Fe), Chrom (Cr), Silizium (Si). Gruppen aus gleichen oder unterschiedlichen Atomen, die sich auf Grund von chemischen Reaktionen zusammenfügen nennt man dagegen Moleküle. Beispiele dafür ist CH₄ (Methan, eine Verbindung aus Kohlenstoff und Wasserstoff) oder H₂ (Wasserstoff, eine Verbindung aus zwei H-Atomen). In der hier besprochenen Optischen Emissionsspektralanalyse (OES) analysieren wir die chemischen Elemente, d.h. Molekülverbände werden aufgelöst bis auf die atomare Ebene.

4.1 Aufbau der Atome

Atome bestehen aus dem Atomkern und Elektronen, die in dem Modell den Kern ähnlich wie die Planeten die Sonne auf verschiedenen Umlaufbahnen umkreisen. Der Kern besteht aus elektrisch positiv geladenen Protonen und elektrisch neutralen Neutronen, die Elektronen sind elektrisch negativ geladen. Nach außen hin erscheint ein Atom elektrisch neutral, d.h. die Anzahl der Protonen und der Elektronen ist gleich. Die Neutronenzahl kann besonders bei größeren Atomen ungleich der Protonenzahl sein. Dann spricht man von den Isotopen der entsprechenden Elemente. Isotopen sind meist nicht stabil und zerfallen entsprechend dem radioaktiven Zerfallsgesetz mit einer bestimmten Halbwertszeit.

Nahezu die gesamte Masse eines Atoms ist im Kern konzentriert, die Elektronen spielen dabei kaum eine Rolle. Dies ist wichtig, um die hohe Beweglichkeit von Elektronen zu verstehen, die praktisch nur als Ladungsträger fungieren und deshalb bei vielen Prozessen wie Stromleitung, Wärmeleitung und chemische Bindung eine zentrale Rolle einnehmen.

Für die OES spielen nur die Elektronenvorgänge in den äußeren Schalen („Leuchtelektronen“) eine Rolle. Im Gegensatz dazu erreichen Röntgenstrahlen mit ihrer viel höheren Energie auch Elektronen der inneren Schalen.

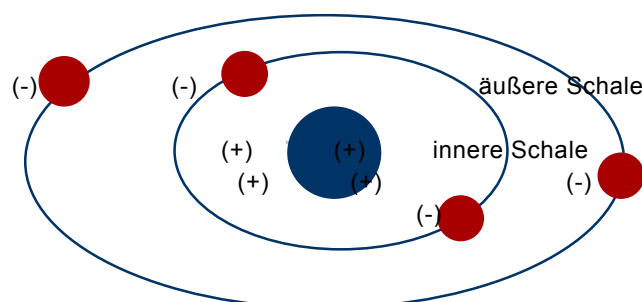


Bild 3: Atom (Be) mit 4 Elektronen, negativ geladen (-), 4 Protonen im Kern, positiv geladen (+)

4.2 Periodensystem der Elemente

Alle chemischen Elemente sind im sog. Periodensystem dargestellt. Diese Anordnung folgt einem bestimmten System, welches die Anordnung der Elektronen in den äußeren Schalen berücksichtigt. Denn diese Elektronen sorgen dafür, das sich unterschiedliche Atome mit gleichem Außenelektronenaufbau chemisch sehr ähnlich verhalten (Elemente, die in einer Spalte untereinander stehen). Weitere Einzelheiten würden hier den Rahmen sprengen, aber man erkennt, das besonders die klassischen Metalle mehr in der Mitte angeordnet sind, was auf eine große Vielseitigkeit in den chemischen Verbindungen und Reaktionen hindeutet.

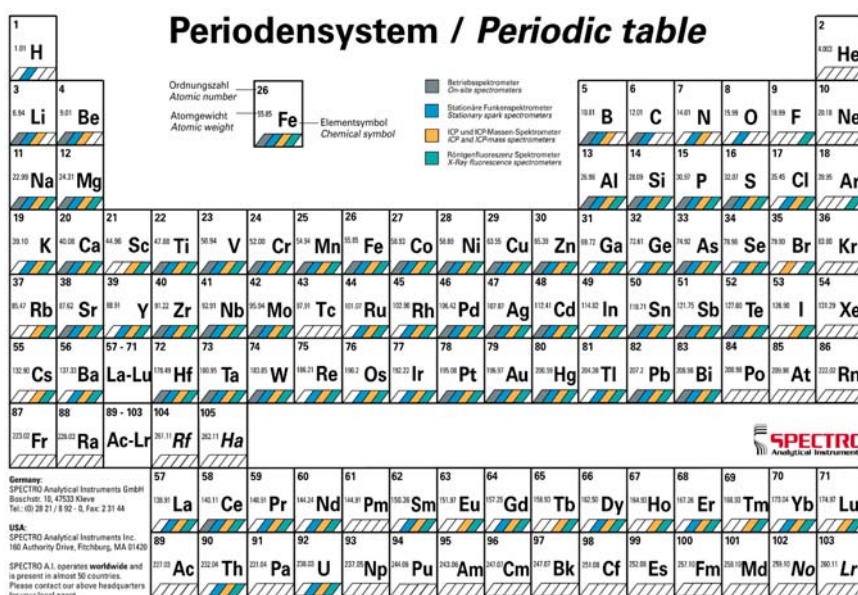


Bild 4: Periodensystem der Elemente

4.3 Ionen

Als Ionen bezeichnet man positiv oder negativ geladene Atome. Die Ladungsänderung geschieht über die Abgabe oder Aufnahme von Elektronen, den Vorgang bezeichnet man als Ionisierung. Da dieser Zustand energetisch höher liegt als der atomare Grundzustand ist er nicht stabil. Das Ion versucht innerhalb von wenigen Nanosekunden durch Elektroneneinfangprozesse oder chemische Reaktionen (Molekülbildung) wieder in den Grundzustand überzugehen. Die Energiedifferenz zwischen dem angeregtem und dem Grundzustand wird insbesondere bei Elektroneneinfangprozessen in Form von Licht abgestrahlt.

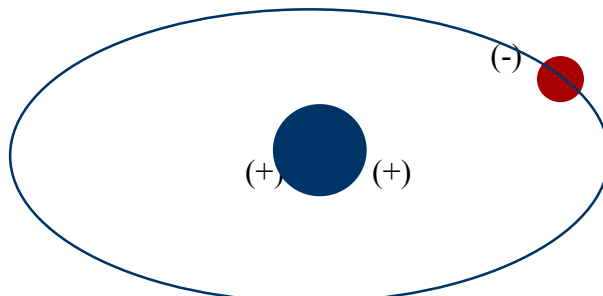


Bild 5: Ionisiertes He-Atom, ein Elektron entfernt, positiv geladen (He⁺)

4.4 Anregung und Rekombination

Die Anregung oder Ionisierung von Atomen benötigt Energie von außen. Dies kann in Form von Lichtstrahlung, Wärme oder auch elektrischer Energie geschehen. Bei der Anregung in den 1. angeregten Zustand wird das äußerste Elektron auf weiter vom Kern entfernte Schalen gehoben, es entsteht ein Ion. Wird ein weiteres Elektron entfernt, so spricht man vom 2. angeregten Zustand bzw. doppelt ionisiertem Atom. Wegen der stark zunehmenden Energiebeträge kommt man in der OES nicht über zweifach ionisiert hinaus, sodaß die auftretenden Spektrallinien meistens von Atomen bzw. einfach ionisierten Atomen herrühren. Die instabilen Ionen fangen sehr schnell Elektronen ein, diesen Vorgang bezeichnet man als Rekombination. Die Quantentheorie der Atome besagt nun, dass die Energieabstände der Elektronenschalen nicht beliebige Werte haben können, sondern um ganz bestimmte Energiequanten differieren. In der Konsequenz bedeutet dies, dass nur feste (diskrete) Energiemengen abgestrahlt werden können, die ein Vielfaches der Naturkonstante h („Plank'sches Wirkungsquantum“) sein können. Das gleiche gilt auch für die Anregung: Nur ganz bestimmte Energiemengen können aufgenommen werden. Hat man nicht genügend Energie, so kann man noch so lange bestrahlen, es wird keine Anregung stattfinden.

Da nun jede Atomart unterschiedlich aus den subatomaren Bausteinen zusammengesetzt ist, ergeben sich eine Fülle von Energieniveaus, auf denen Energie absorbiert oder emittiert werden kann, aber jedes Niveau gehört zu einer ganz bestimmten Atomart. D.h. kennt man die Energie der absorbierten bzw. emittierten Strahlung, so kennt man die Atomart und damit das chemische Element!

Weiterhin ergibt sich durch die hohe Zahl an Energieniveaus auch eine riesige Anzahl von Spektrallinien (z.B. kennt man nur für Fe über 4000 Linien!). Daraus die Geeigneten herauszusuchen bedarf schon viel Erfahrung.

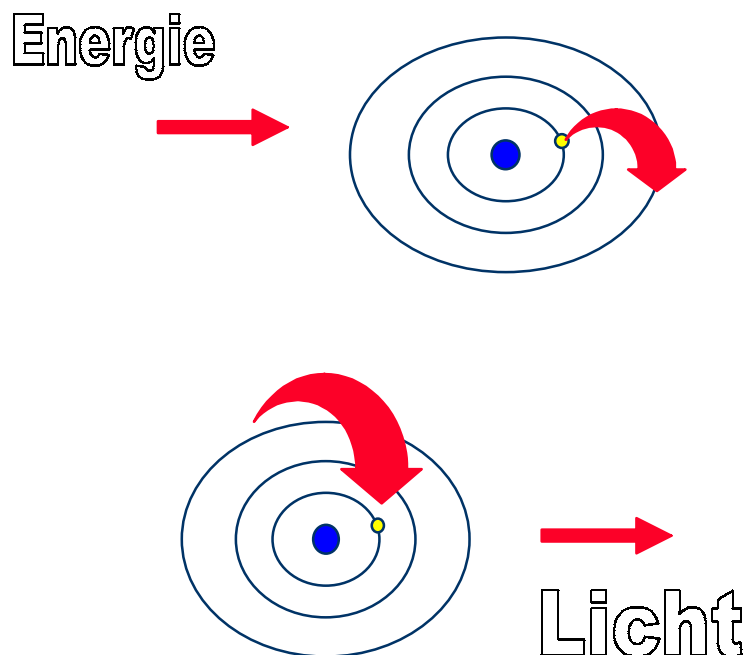


Bild 6: Anregung und Rekombination der äußeren Elektronen

4.5 Das Kirchhoffsche Gesetz

Dieses Gesetz bringt das vorher Gesagte noch mal auf den Punkt:

Atome (Ionen) können nur die gleiche Energien absorbieren die sie auch emittieren. Das bedeutet, das sie Licht der gleichen Wellenlänge absorbieren wie auch emittieren.

Atomabsorption und -emission sind gleiche aber entgegengesetzt gerichtete Vorgänge.

4.6 Verknüpfung Energie und (Licht-) Strahlung

Licht ist nichts anderes als eine Energieform und kann als elektromagnetische Wellenerscheinung sehr einfach durch ihre charakteristischen Größen Frequenz (ν) bzw. Wellenlänge (λ) beschrieben werden.

$$E = h \cdot \nu$$

oder

$$E = (h \cdot c) / \lambda$$

E = Energie

h = Planksches Wirkungsquantum (Naturkonstante)

c = Lichtgeschwindigkeit (Naturkonstante)

Man erkennt aus der Formel rein qualitativ den Zusammenhang von Energie und Frequenz bzw. Wellenlänge:

Je größer die Energie, desto höher die Frequenz und desto kleiner die Wellenlänge. Wenn man sich das elektromagnetische Spektrum anschaut, so erkennt man, das die Energie von Infrarotstrahlung niemals ausreicht um Atome anzuregen. Man regt gerade einmal die Verbindungsbrücken in Molekülen an, was dann zu der Erwärmung führt. Ionisieren kann ich damit die Atome nicht. Erst Energien im Bereich des sichtbaren Lichtes reichen für leicht ionisierbare Elemente aus (Na, K, Li), der wichtigste Bereich liegt aber im ultravioletten (UV-) Bereich.

5. AUFBAU EINES EMISSIONSSPEKTROMETERS

Welche Funktionsgruppen muß nach diesen Ausführungen unser Spektrometer haben, damit es schließlich als Analysegerät taugt?

Wir benötigen:

- Einen Anregungsgenerator (Source), der die benötigte Anregungsenergie in ausreichender Menge für die Ionisierung zur Verfügung stellt
- Ein optisches System, welches die gewünschten Wellenlängen herausfiltern
- Ein Detektorsystem, mit dem die Intensität von Lichtstrahlung gemessen werden kann
- Ein Auslese- und Steuerungssystem um die Messwerte der Detektoren zu erfassen und das Funktionen des Spektrometers zu steuern
- Einen Computer mit Software zur komfortablen Umrechnung und Darstellung der gewonnenen Messwerte in Gehalte für die einzelnen Elemente
- Eine Kalibration
- Einen Funkenstand bzw. Prüfsonde, um das Material für die Analyse zu positionieren

5.1 Die Anregung (Source)

Es gibt verschiedene Möglichkeiten um Atome zu ionisieren. Verbreitet sind chemische Flammen (AAS-Atomabsorptionsspektroskopie), elektrische Flammen (ICP-Induktiv gekoppeltes Plasma), elektrische Entladungen im Vakuum (GDA-Glow Discharge Analyzer), unter Luft (Bogenanregung), unter Argon (Funkenanregung). Mit den letzten beiden wollen wir uns hier beschäftigen, denn die Bogenanregung in Luft und die Funkenanregung in Argon sind die Hauptanregungsformen im Bereich der Metallanalyse und haben einen so hohen technischen Standard erreicht, das die Geräte auch außerhalb von Labors eingesetzt werden können.

Die elektrische Anregung hat große Vorteile, da elektrische Energie überall vorhanden und die Entladungscharakteristika gut kontrollierbar sind. Weiterhin erledigt sie die Probennahme gleich mit, denn die starke Entladung schmilzt im ersten Schritt kleine Metallmengen aus der Oberfläche heraus um den Dampf dann zu atomisieren und schließlich zu ionisieren (Plasma = ionisiertes Gas).

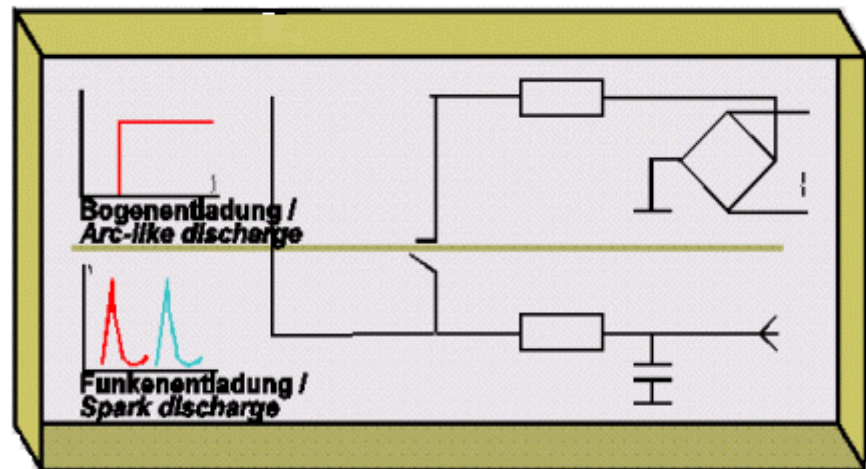


Bild 7: Prinzipschaltbild Bogen-/Funkenanregung

Auf dem Prinzipschaltbild erkennt man die unterschiedliche Entladungscharakteristik von Bogen- und Funkenanregung. Beim Bogen steht der Entladungsstrom für die Zeit der Messung in voller Höhe und wird am Ende abgeschaltet. D.h. der Probe wird kontinuierlich Energie zugeführt. Durch die Luft als Entladungsatmosphäre wird die Energie gleichermaßen an Elektrode und Probe umgesetzt, d.h. Elektrode und Proben werden beide abgebaut. Deshalb benutzt man auch bei der Bogenanregung Cu- oder Ag-Elektroden, da deren Linienspektrum meist nicht stört und muß die Elektrode nach einer gewissen Anzahl von Abfunkungen ersetzt werden.

Die Funkenentladung arbeitet mit sehr kurzen Stromimpulsen (z.B. Kondensator-entladungen), die nur für Millisekunden einwirken, aber das mit enormer Stromstärke. In den Pausen kann die Probe abkühlen, wobei sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen Schmelze und Metall Dampf einstellt. Der Dampf hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Schmelze. Das Argon als Entladungsatmosphäre hat zwei wichtige Funktionen, zum einen verhindert es Oxidationsprozesse der im Plasma hoch reaktiven Elemente. Zum anderen unterbinden seine relativ schweren und damit unbeweglichen Atome einen schnellen Ladungsausgleich zwischen Elektrode und Probe mit dem Effekt, dass praktisch die gesamte Entladungsenergie an der Probe umgesetzt wird. Die Elektrode bleibt kühl und wird nicht abgebaut. Aus diesem Grund kann man auch Wolfram als Elektroden-material einsetzen und trotzdem das Element W bis hin zu Spuren im Metall bestimmen.

Beide Anregungsarten haben ähnlich dem Schweißen niedrige Brennspannungen (< ca. 35 V), aber hohe Ströme (2 A bis einige 100 A bei Kondensatorentladungen). Um überhaupt den Luftspalt zwischen Probe und Elektrode (0,75 mm - 3 mm) zu überbrücken ist eine automatische Hochspannungszündung (ca. 6 KV) notwendig, die einen dünnen Kanal in der Atmosphäre ionisiert und somit den Stromfluß bei niedrigen Spannungen ermöglicht.

5.1.1 Übersicht der Vor- und Nachteile der Bogen- und Funkenanregung

Bogenanregung	Funkenanregung
<p>Vorteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kurze Messzeiten (typ. 2 s) • Keine oder nur geringe Probenvorbereitung • Einfache Handhabung • Kein Schutzgas notwendig • Robuste, einfache Elektronik • Kleiner Brennfleck ($d < 1 \text{ mm}$) <p>Nachteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • Eingeschränkte Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen • Analyse der NE-Metalle nur eingeschränkt möglich • C, P und S in Stahl nicht möglich • Tiefer Brennfleck (ca. 0,1 mm) 	<p>Vorteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sehr genaue Analysen, hervorragende Reproduzierbarkeit • Praktisch alle Legierungselemente lassen sich messen • Alle Metallarten sind analysierbar • Brennfleck dringt nicht tief ein ($t < 0,01 \text{ mm}$) <p>Nachteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • Höherer apparativer Aufwand • Argon als Schutzgas notwendig • Analysendauer 10 - 20 s • Großer Brennfleck ($d \text{ ca. } 8 \text{ mm}$) • Probenvorbereitung aufwändiger

Da sich die Vor- und Nachteile eigentlich gut ergänzen ist insbesondere bei den mobilen Spektrometern Geräte mit beiden Anregungsarten üblich. Je nach Aufgabenstellung lässt sich dann der optimale Betriebsmodus wählen (z.B. Sortieren großer Stahlmengen → Bogenanregung, genaue Analyse von C-Stählen → Funkenanregung).

5.2 Das optische System

Die Optik ist das Herzstück des Spektrometers und bestimmt maßgeblich die Leistungsfähigkeit. Bei den modernen Optiken hat sich die sog. Paschen-Runge Aufstellung als Bauform besonders bewährt, da hier lichtstarke und robuste Systeme gebaut werden können, die einen problemlosen Einsatz auch in mobilen Geräten erlauben.

5.2.1 Das Gitter

Bei modernen Spektrometern werden nahezu ausschließlich Beugungsgitter für die spektrale Zerlegung eingesetzt. Gegenüber Prismen tritt hier keine Absorption von Wellenlängen auf, da kein Medium (z.B. Glas) durchlaufen wird.

Die Wirkung beruht auf der Beugung am Spalt, wo die an den Kanten entstehenden Elementarwellen je nach Beugungswinkel bestimmte Gangunterschiede aufweisen. Dadurch kommt es zu Überlagerungen mit Auslöschungen (Minima) und Verstärkungen (Maxima). Beim Gitter sind nun viele Einzelspalte nebeneinander in eine Trägerschicht geritzt und verspiegelt, sodass das gebeugte Licht reflektiert wird.

Den Abstand zweier Spaltmitten bezeichnet man als Gitterkonstante. Heute übliche Gitter haben 1800 - 3600 Striche/mm. Je mehr Striche (je kleiner die Gitterkonstante), desto stärker wird das Licht gebeugt und umso heller erscheinen die Maxima.

Bei der Beugung am Gitter treten spiegelbildlich zur Gitternormalen mehrere Maxima auf, deren Intensität aber schnell abnimmt. Das zentrale Maximum ist der direkt reflektierte Lichtstrahl und wird als Licht der 0. Ordnung bezeichnet. Die sich links und rechts anschließenden Maxima ist Licht der 1., 2., 3. usw. Ordnung. In der Praxis nutzt man meist nur Licht der 1. Ordnung, da hier eine ausreichende Lichtintensität gegeben ist.

Die Gitter sind konkav gewölbt, sodass sie Objekte auf der sogenannten Fokalebene scharf abbilden. Der Abstand Gitter - Fokalebene ist an der Gitternormale gleich der Brennweite (z.B. 500 mm).

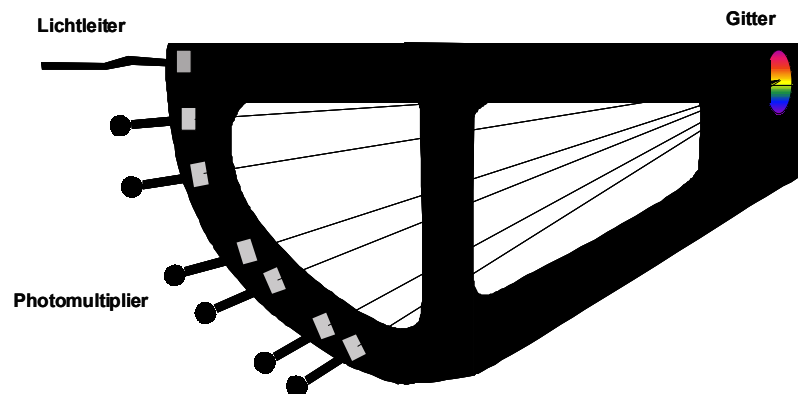


Bild 8: Konkavgitter

5.2.2 Die Paschen-Runge Aufstellung

Um die Optik möglichst kompakt zu bauen verwendet man nur den Spektralbereich zwischen Eintrittsspalt und Gitternormalen und gelangt so zur Paschen-Runge Aufstellung.

Bild 9: Optik in Paschen-Runge Aufstellung und PMT-Detektoren



Das Licht der Probe fällt unter einem Winkel ϵ durch den Eintrittsspalt auf das Gitter und wird dort mit dem wellenlängenabhängigen Winkel α reflektiert. Da Eintritts- und Austrittsspalt auf der Fokalebene (Rowlandkreis) montiert sind, wird eine im Eintrittsspalt auftauchende Spektrallinie scharf unter einem Beugungswinkel α auf den Austrittsspalt abgebildet. Die geometrischen Beziehungen sind eigentlich sehr einfach und lassen die Berechnung der Spaltpositionen zu.

$$\lambda \times n = G (\sin\alpha + \sin\epsilon)$$

Allerdings ist dann trotz höchster mechanischer Präzision eine Justierung der Spalte notwendig, um wirklich die gesuchte Wellenlänge herauszufiltern. Eine Aufgabe, die große Erfahrung und Sorgfalt erfordert, insbesondere wenn man sich vorstellt, das bis zu 50 Spalte pro Optik gesetzt werden. Änderungen in der Gitterposition führen zu großen Abweichungen in den Wellenlängen und der Fokussierung, deshalb ist die Befestigung des Gitters eine Wissenschaft für sich. Insofern sollte ein Spektrometer trotz aller Robustheit vor harten Stößen und raschen Temperaturwechseln geschützt werden.

Hinter den Austrittsspalten sind dann Detektoren angeordnet, die die Lichtintensität der betreffenden Wellenlänge messen.

5.2.3 Die CCD-Optik

Eigentlich ist bei einer CCD-Optik die Art des Detektors verschieden, seine besondere Bauform als Zeilendetektor vereinfacht aber auch den Optikaufbau. Auf der Fokalebene werden statt der einzelnen Austrittsspalte die Zeilen so aufgebaut, das die Wellenlängen möglichst lückenlos aufgenommen werden. Da die Zeilen nicht entsprechend der Fokalebene gekrümmt sind, muß das Gitter in seinen Abbildungs-eigenschaften korrigiert werden. Man erhält eine Optik, die den ganzen Wellenlängenbereich abdeckt und bei der die einzelnen Wellenlängen durch Auslesen von bestimmten Pixelpositionen (Pixel = lichtempfindliche Bereiche der CCD-Zeile) ausgewählt werden. Die aufwändige Justierung einzelner Austrittsspalte entfällt und vereinfacht den Aufbau der Optik ganz erheblich.

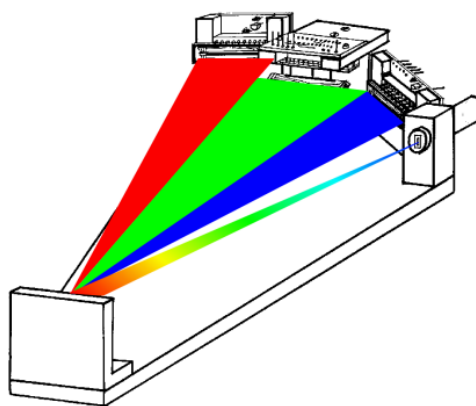


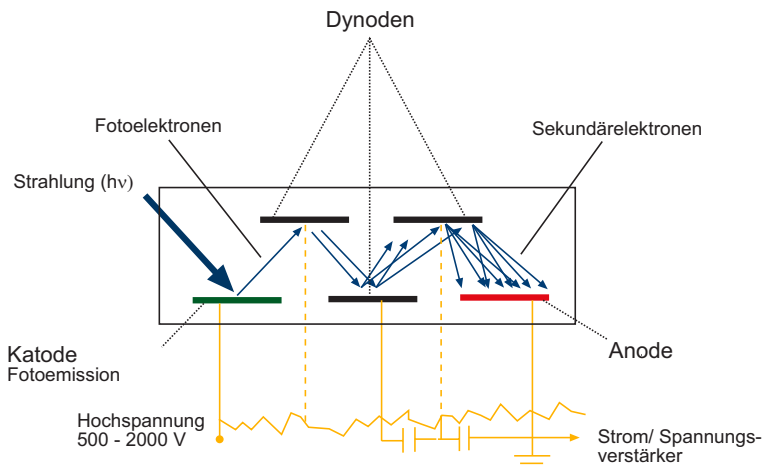
Bild 10: CCD-Optik mit drei Zeilendetektoren

5.3 Detektoren zur Lichtintensitätsmessung

5.3.1 Photomultiplerröhren (PMT)

Photomultiplerröhren sind Vakuumröhren, bei denen durch die Lichtteilchen (Photonen) an der Photokathode freigesetzte Elektronen in einem

Bild 11: Prinzip der Photomultiplerröhre (PMT)



Hochspannungsfeld beschleunigt und lawinenartig verstärkt werden. Der dabei entstehende Strom wird gemessen und ist über große Bereiche proportional zur Menge der auftreffenden Photonen (Lichtintensität).

Die besonderen Vorteile der PMT's sind:

- Exzellente Empfindlichkeit auch im UV-Bereich
- Große Verstärkung und Dynamik
- Temperaturstabil
- Hohe Empfindlichkeit ermöglicht den Bau von Optiken mit großer Brennweite (> 500 mm) und Messungen in 2.Ordnung

Nachteilig ist ihr hoher Preis, die relativ große Bauform und die aufwändige Hochspannungsversorgung.

5.3.2 CCD - Detektoren

In den letzten 5 Jahren sind sogenannte CCD-Detektoren auf den Markt gekommen, deren Eigenschaften an die der Photomultiplerröhren herantreten. CCD steht für Charge Coupled Device, der Detektor produziert also keine Ströme, sondern elektrische Ladungen. Er kommt ohne Hochspannungsversorgung aus und wird in großen Stückzahlen als Zeilendetektor (die lichtempfindlichen Pixel liegen nebeneinander) oder als Array (die Pixel sind als Fläche zweidimensional angeordnet) produziert. Bedingt durch ihre geringe Baugröße lassen sich extrem kleine Optiken bauen und damit insbesondere bei den mobilen Spektrometern die Baugröße und das Gewicht dramatisch reduzieren.

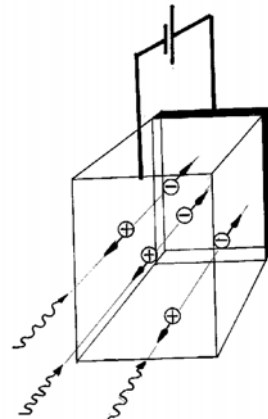


Bild 12: Lichtempfindlicher Pixel (typische Größe: 14 µm breit, 200 µm hoch, 2085 Pixel in einer Zeile)

Vorteile der CCD-Detektoren sind folgende Punkte:

- Relativ geringer Preis
- Geringe Baugröße
- Einfache Stromversorgung
- Einfaches Auslesesystem
- Robust
- Analytische Flexibilität, da der gesamte Wellenlängenbereich abgedeckt werden kann
- Vereinfachter Optikaufbau durch geringere Bauteilzahl und weniger Justieraufwand

5.4 Auswertung und Steuerung

Generell ist heutzutage durch die moderne Mikroelektronik die Messung und Verstärkung der Signale der Detektoren kein Problem mehr und wurde auch immer weiter perfektioniert. Der gesamte Messablauf wird von der Elektronik gesteuert und kontrolliert, sodaß Fehlbedienungen, die zu Beschädigungen führen könnten ausgeschlossen sind.

Bei den Geräten mit Photomultiplerröhren werden die winzigen elektrischen Ströme auf Kondensatoren geladen und dann die Ladung des entsprechenden Kondensators bestimmt. Hier benötigt jeder Detektor seine eigene Ausleseeinheit (Kanal). Über schnelle Analog-Digital-Wandler werden die Signale digitalisiert und stehen dann dem Auswerterechner zur Verfügung.

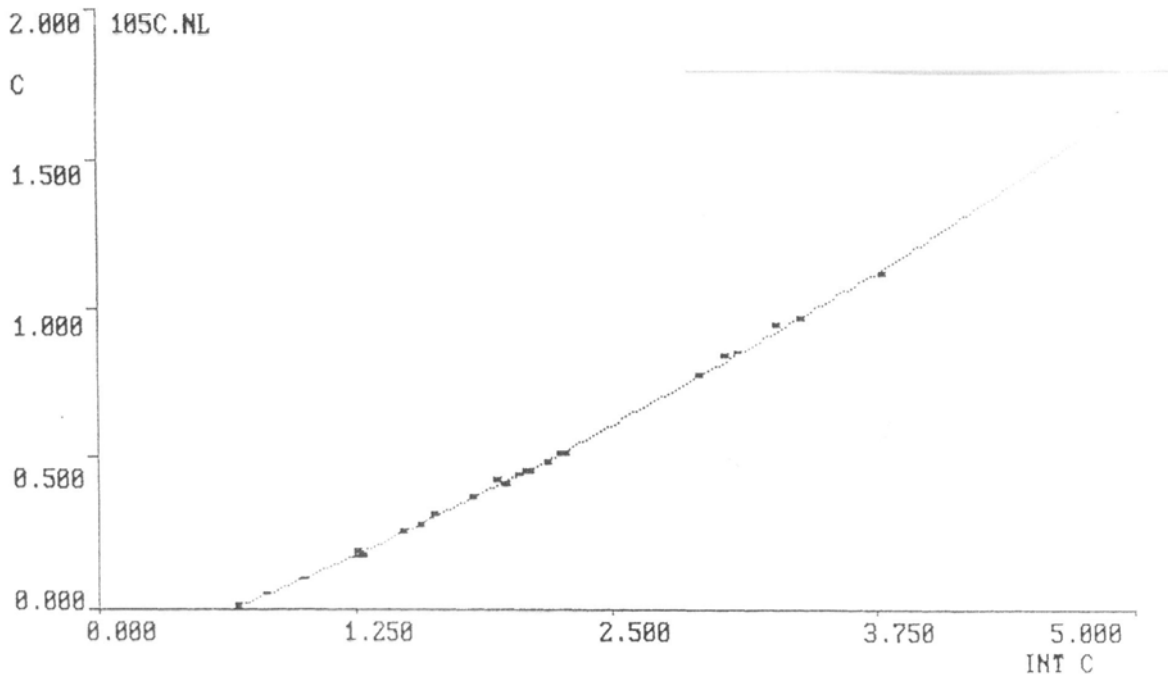
Die CCD-Detektoren haben oft eine Auswerteelektronik integriert und sind einfach auszuwerten. Somit ist der messtechnische Aufwand erheblich geringer und weniger störanfällig.

5.5 Computer und Software

Ohne eine sinnvolle Auswertung kann unser Spektrometer nur Lichtmengen definierter Wellenlängen messen. Wie wird nun ein Lichtmengenmessgerät zum Analysensystem?

Das Gerät muß kalibriert werden, d.h. die Lichtmengen bekannter Proben werden gespeichert. Dies erfolgt in Form von sogenannten Regressionskurven. Diese Kurven geben Aufschluss darüber welcher Lichtmenge welche Konzentration eines Elementes entspricht.

Durch den Einbau leistungsfähiger Computersysteme und entsprechender Softwarepakete werden heute nicht nur die Kalibrationsdaten gespeichert und die Analysen angezeigt, sondern viele weitere sinnvolle Funktionen wie die direkte Werkstofferkennung, schnelle Sortierung, Archivierung der Messungen, Statistische Auswertungen, Datenübertragung auf externe Rechner oder Netzwerke etc. standardmäßig angeboten.



sample	CONC.des.	CONC.curve	delta
RE 13	0.012 %	0.010 %	- 0.002
405	0.050 %	0.051 %	+ 0.001
409	0.104 %	0.106 %	+ 0.002
3182	0.175 %	0.187 %	+ 0.012
C	0.187 %	0.186 %	- 0.001
3175	0.180 %	0.193 %	+ 0.014
406	0.263 %	0.258 %	- 0.005
3186	0.279 %	0.288 %	+ 0.009
408	0.318 %	0.311 %	- 0.007
3136	0.373 %	0.375 %	+ 0.002
410	0.433 %	0.413 %	- 0.020
3121	0.418 %	0.429 %	+ 0.011
3176	0.451 %	0.451 %	0
3132	0.464 %	0.462 %	- 0.002
3124	0.467 %	0.468 %	+ 0.001
3133	0.492 %	0.500 %	+ 0.008
407	0.519 %	0.522 %	+ 0.003
3127	0.521 %	0.530 %	+ 0.009
404	0.783 %	0.779 %	- 0.004
3188	0.843 %	0.826 %	- 0.016
3162	0.859 %	0.852 %	- 0.008
403	0.945 %	0.929 %	- 0.016
D	0.968 %	0.976 %	+ 0.007
401	1.121 %	1.139 %	+ 0.018

Bild 13: Kalibrationskurve

5.6 Kalibration

Wie schon vorher gesagt macht erst die Kalibration aus dem Spektrometer ein Analysengerät. Die Erstellung einer guten Kalibration ist ein komplizierter Schritt, der viel Erfahrung und viele Proben bekannter Zusammensetzung verlangt. Es ist leider so, dass jedes Spektrometer ein Individuum ist, sodaß die Kalibrationen nicht ohne weiteres von einem Gerät auf das andere übertragen werden kann, schon gar nicht bei Geräten unterschiedlicher Bauart (PMT-Detektoren, CCD-Detektoren).

Das Grundprinzip einer Kalibration ist simpel: Ich messe eine bekannte Probe, merke mir die Lichtmengen der verschiedenen Elemente und messe dann weitere Proben, deren Gehalte möglichst sinnvoll abgestuft sind, sodaß der gesamte Messbereich gleichmäßig abgedeckt wird. Messe ich nun eine unbekannte Probe, so kann ich aus den Lichtintensitäten durch Vergleich mit den gespeicherten Daten auf die Gehalte in der unbekannt Probe schließen.

Auf der X-Achse sind die Lichtintensitäten (digits oder counts) dargestellt, auf der Y-Achse die Konzentration in Masse-%.

FOLGENDE DINGE SIND ALLERDINGS ZU BEACHTEN:

- Die gewonnenen Regressionskurven sind matrixabhängig, d.h. sie gelten nur für ein bestimmtes Basismetall. Ein Basismetall ist dasjenige Element, welches im deutlichem Überschuss vorliegt (z.B. Fe im Stahl). So ist es nicht möglich z.B. die Si-Kurve aus der Stahlbasis einfach für Al-Werkstoffe zu verwenden. Für die Aluminiumbasis ist eine eigene Kalibration mit eigenen Regressionskurven notwendig.
- Es gibt zwei wesentliche Störeinflüsse, die bei der Kalibration berücksichtigt werden müssen:
 - a) Additive Störer. Sie entstehen durch die Überlagerung von Spektrallinien, die von der Optik nicht sauber getrennt werden können. In der Praxis bedeutet dies, das ein Element (Störer) einen erhöhten Gehalt eines anderen Elements vorgaukelt. Diese Störer sind relativ gut kompensierbar, da ein einfacher additiver Zusammenhang zwischen Störer und gestörtem Element vorliegt. Eine additiver Störgröße ist i.d.R. negativ, d.h. es wird etwas von der angezeigten Konzentration des gestörten Elements abgezogen.
 - b) Multiplikative Störer. Ursache sind Legierungseffekte der Probe, wodurch die spektrale Ausbeute durch ein Störelement beeinflusst wird (z.B. wird ein Element bei Anwesenheit eines anderen leichter ionisiert oder verdampft). Diese Störung ist schwer in den Griff zu bekommen und die Korrekturgrößen lassen sich nur empirisch ermitteln. I.A. führt ein multiplikatives Glied (positiv oder negativ) zu einer Verbesserung der Regression, daher der Name „multiplikativer Störer“. Um diesen Störern effektiv zu begegnen sollte immer eine Kalibration mit Proben aus derselben Legierungsgruppe angestrebt werden, z.B. die Elemente C, Mn, Si, Cr etc. im CrNi-Stahl auch mit CrNi-Proben zu kalibrieren und nicht Daten aus dem NL-Programm zu übernehmen. Störerberechnungen sind nur sinnvoll bei einer ausreichenden Anzahl (> 10 -20) von Proben, damit eventuell gefundene Abhängigkeiten nicht nur zufällig sind.

- Güte der verwendeten Kalibrationsproben. Der Streit, welche Analyse richtiger ist wird wohl nie beendet werden (da müssten wir schon die Atome zählen können). Aus der Statistik kann man herleiten, dass man sich dem wahren Wert nur mit einer gewissen (hohen) Wahrscheinlichkeit in einem Fehlerintervall annähern kann. Die anerkannt besten Proben sind sog. CRM-Proben (CRM-Certified Reference Material), die von großen Metallwerken oder spezialisierten Firmen angeboten werden. Dieses Material ist in Ringversuchen aufwändig untersucht worden und bildet den anerkannten Standard. Leider sind solche Proben sehr teuer und auch nicht für alle Legierungen und Legierungselemente zu bekommen. Hier muß man sich dann mit Proben behelfen, die beim Hersteller oder in externen Labors untersucht worden sind. Sie sind nicht unbedingt schlechter als CRM-Material und haben meist die Zusammensetzung einer realen Legierung (wichtig für die Beobachtung von Legierungseinflüssen), allerdings ist die Anzahl der unabhängigen Analysen meist gering und man muß die Vertrauenswürdigkeit einer solchen Probe genau abschätzen. Letztendlich kann man dem Anwender eines Spektrometers nur raten, nicht (nur) auf die Richtigkeit der Analyse zu schauen, sondern vor allem auf die Reproduzierbarkeit der Messungen und deren Stabilität. Kleinere Abweichungen vom „richtigen“ Sollwert sind kalibrationsbedingt und sagen nichts über die Güte des Gerätes aus.

5.7 Funkenstand und Abfunksonde

Funkenstand und Abfunksonde kennzeichnen jeweils eine bestimmte Klasse von Spektrometersystemen. Geräte mit Funkenstand bezeichnet man als stationäre Metallanalytoren („Laborspektrometer“), die Geräte mit einer Abfunksonde als mobile / portable Metallanalytoren („Betriebsspektrometer“).

Worin liegen nun die entscheidenden Unterschiede?

Das **stationäre Spektrometer** mit Funkenstand kann Proben von bestimmter Geometrie und Größe messen. Entspricht das Material in dieser Hinsicht nicht den Vorgaben, so muß im Rahmen der Probenvorbereitung das Material auf die Geräteanforderungen hin bearbeitet, oft sogar in eine passende Form gegossen werden. Auf der anderen Seite ist durch die intensive Vorbereitung der Probe und der direkten Ankopplung des Funkenstandes an die Spektrometeroptik eine hochgenaue Analytik aller Legierungselemente von Spuren bis zu hohen Gehalten möglich. Dadurch ist das stationäre Metallanalysegerät für den Einsatz im Labor prädestiniert.

Beim **mobilen Spektrometer** wird die Abfunksonde (Pistole) mit einem bis zu 10 m langen Lichtleitkabel mit der Optik verbunden. Dieser Aktionsradius und die kleine Bauform der Sonde erlauben es, an nahezu alle Stellen eines Prüflings zu kommen. Die Notwendigkeit einer Probennahme entfällt also und die Messung erfolgt am Stück (Stückanalyse). Dadurch ist die 100%ige Prüfung von Produkten möglich. Zahlreiche Adapter erlauben zudem die Messung an unterschiedlichsten Geometrien (Rohre, Drähte, Schweißnähte etc.). Ein gewisser Nachteil

ergibt sich durch die Dämpfung bzw. Absorption bestimmter Wellenlängenbereiche im Lichtleiter. Deshalb liegen die Nachweisgrenzen höher und manche Elemente lassen sich gar nicht bestimmen. Für die Anforderungen im metallverarbeitenden Gewerbe im Rahmen der PMI sind diese Geräte allerdings hervorragend geeignet und heute auch Stand der Technik.

Mobile Spektrometer sind durch ihre robuste Konstruktion für den Betrieb in Werkshallen, an wechselnden Einsatzorten und im Freien geeignet, z.T. ist auch ein netzunabhängiger Betrieb möglich.

5.8 Die typischen Einsatzgebiete der SPECTRO-OES-Metallanalysesysteme

SPECTRO bietet Ihnen eine breite Produktpalette und eine intensive Beratung um dem Anwender das optimale Gerät für seine Prüfaufgabe zu Verfügung stellen zu können. Nachfolgend sind typische Anwendungsprofile und die dafür in Frage kommenden Geräte aufgeführt.

5.8.1 Schrottsortierung

Für die einfache Sortierung von Schrott in wichtige Legierungsgruppen bietet sich das akkubetriebene SPECTROSORT^{CCD} an, welches durch seine geringe Größe und Netzunabhängigkeit überall schnell eingesetzt werden kann. Speziell in den NE-Metallen sind genaue Analysen (z.B. Si in Al) leider nicht möglich, sodaß hier das SPECTROPORT^{CCD} mit der Funkenanregung unter Argon zum Einsatz kommt. Mit diesem Gerät lassen sich feine Abstufungen in praktisch allen gängigen Metallen und Legierungen messen. Auch dieses Gerät ist mobil und kann auf Wunsch netzunabhängig betrieben werden.

Wenn die metallerzeugende Industrie direkt beliefert wird, muß die Analytik ähnlichen Anforderungen wie in den Labors der Hüttenwerke genügen. Hierfür bietet Spectro die stationären Geräte SPECTROMAX und SPECTROLAB an, die Analysen auf höchstem Niveau liefern und eine entsprechende Vorchargierung des Schrott gestatten.

5.8.2 Stahlwerke, Gießereien

Dieser Wirtschaftszweig vertraut seit vielen Jahren auf die Analytik der SPECTROLAB-Baureihe, die angefangen vom SPECTROMAX für die kleine Gießerei bis zum SPECTROLAB S als High-End Gerät für die Forschung und Entwicklung im Stahlwerk die ganze Bandbreite der Möglichkeiten in der OES bietet. Die mobilen Spektrometer SPECTROTEST Jr. und SPECTROPORT stehen zur Verfügung, um die Prüfung des fertigen Materials sicherzustellen. Vermehrt wird das SPECTROSORT^{CCD} eingesetzt um schnell Stichproben von Rohmaterial (Schrott) bzw. Material in den verschiedenen Verarbeitungsstufen durchführen zu können.

5.8.3 Maschinenbau, Stahlhandel

In diesen Bereichen ist die Überprüfung von Halbzeugen auf ihre Werkstoffidentität von besonderer Bedeutung. Die Geräte SPECTROTEST Jr und SPECTROPORT bieten hier das Optimum an mobiler Analytik. Selbst die Elemente C, P und S können einfach und sehr präzise gemessen werden. So ist die Erkennung von 1.4401 und 1.4404 (C-Gehalt 0,06 % bzw. 0,02 %) möglich. Die gute Analytik erlaubt den Vergleich von Stück- und Schmelzanalyse um z.B. die Chargentreue zu überwachen.

Die Halbzeuge sind nach der Prüfung in der Regel ohne Einschränkungen weiter zu verarbeiten.

Ist eine 100%-Prüfung der Fertigteile vorgesehen, bietet Spectro mit seinen Robotik-Systemen die Möglichkeit, vollautomatisch große Stückzahlen prüfen zu lassen.

In Einzelfällen kann auch die Anwendung eines stationären OES-Spektrometers interessant sein (Stichproben, komplexere Analytik), hier bietet sich dann das SPECTROMAX an, welches ohne großen Aufwand an Personal oder Infrastruktur betrieben werden kann.

5.8.4 Chemie, Anlagenbau

Materialverwechslungen wirken sich hier schnell verheerend aus. Deshalb ist nicht nur beim Bau solcher Anlagen, sondern auch bei den ständig laufenden Revisionen und Modernisierungen die Überwachung des Materials von entscheidender Bedeutung. Hier können praktisch nur mobile Spektrometer eingesetzt werden, da an den Anlagen gemessen werden muss und nur in seltenen Fällen ein Aus- oder Abbau von Teilen möglich ist.

Somit ist das SPECTROSORT^{CCD} ein sehr empfehlenswertes Gerät, womit sich ein großer Teil der Prüfungen schnell und einfach erledigen lässt. Da die Möglichkeit zur C, P und S Analyse fehlt, bleiben unter Umständen Fragen offen. Dann ist das SpectroPort die richtige Wahl, es ist mobil, passt durch Mannlöcher und bietet eine exzellente Analytik vor Ort.

Dies ist nur ein kleiner Ausschnitt aus dem gewaltigen Spektrum der Nutzung unserer Geräte. Vielleicht haben Sie ja auch eine Anwendung, wo Ihnen SPECTRO's Geräte und Know-How hilfreich sein können. Dann zögern Sie nicht und lassen sich die Vorzüge eines OES-Spektrometers zeigen!