



SPECTRUMA Analytik GmbH

Fabrikzeile 21

95028 Hof, Bayern

Phone: + 49 (0) 9281 83308 - 0

Fax : + 49 (0) 9281 83308 - 28

Email: info@spectruma.de

www.spectruma.de

Optimierung der Nachweisgrenzen für Stickstoff und Sauerstoff in niedriglegiertem Stahl

Rüdiger Mehsner, Spectruma Analytik GmbH

www.spectruma.de

Einleitung

- Mit der Glimmentladung lassen sich nahezu alle Elemente des Periodensystems detektieren
- Die Nachweisgrenzen (NWG) können von 0,1 ppm bis zu 10 ppm variieren (bei einer PMT Optik)
- Gase stellen dabei noch eine zusätzliche Herausforderung dar. Vor allem N, C, H und O sind sowohl Bestandteil in Luft (Stickstoff ist zu 78 % in Luft, Wasserstoff kann sich durch die Luftfeuchtigkeit ändern in nicht klimatisierten Räumen) als auch Verunreinigung des verwendeten Plasmagases Argon

In der folgenden Präsentation sollen ein paar Maßnahmen aufgezeigt werden, um die Analyse von Gasen zu verbessern oder sogar erst zu ermöglichen.

Bereits 1998 wurde in der Veröffentlichung von Martin Lundholm auf diese Problematik von Analysen von Sauerstoff in niedrig legierten Stahl hingewiesen (1).

Damals wurde noch mit einer 3 m Optik gearbeitet und einer Quelle für 8 mm Brennflecken. Aber bereits da wurde festgestellt, dass Niedrigspannung und Hochstrom für die Anregung der kurzwelligen Elemente hilfreicher sind (damals: 600 V und 120 mA). Die Tiefenauflösung würde in einem solchen Fall nicht sehr gut sein („Wannenförmig“ ausgebildete Kraterform), dies spielt aber bei der Durchschnittsanalyse keine so große Rolle

Am Ende dieser Präsentation werden ein paar Einstellungen genannt, die für die optimale Analyse voreingestellt werden können.

(1) „A second investigation of the possibilities to determine oxygen in steel using GDOES“, Jernkontorets Forskning, 1998

Probenvorbereitung

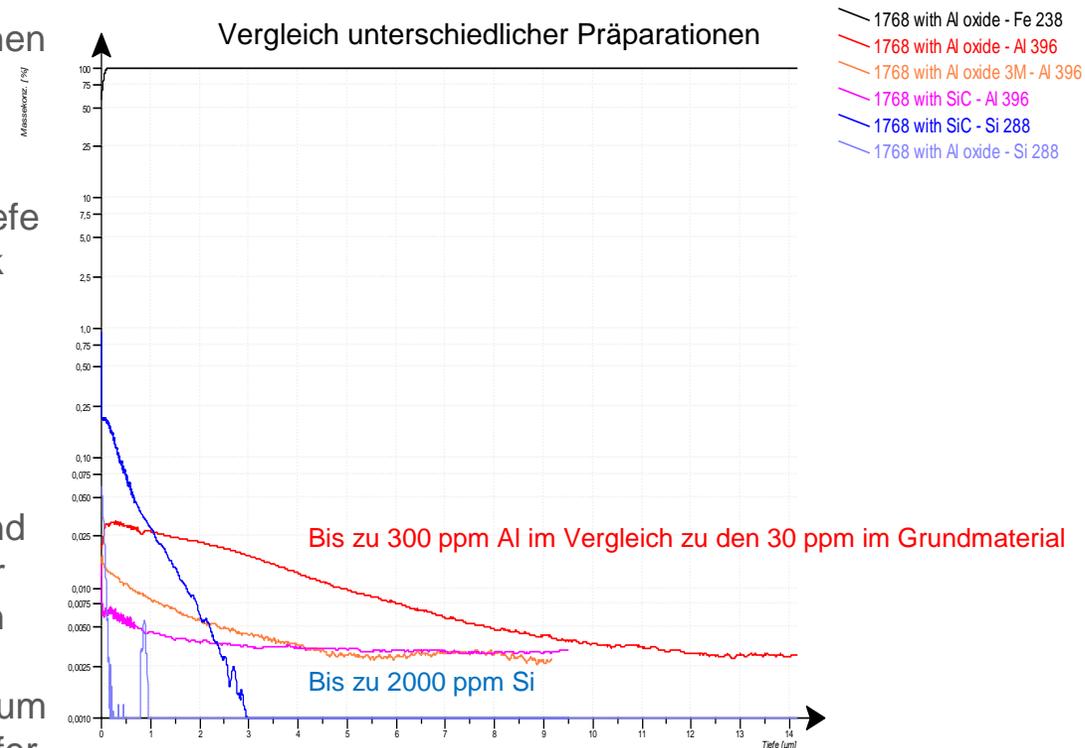
Wie in der Kurvenüberlagerung zu sehen ist, hat die Probenvorbereitung einen Einfluss auf die Analysen.

Üblicherweise wertet man bei der Durchschnittsanalyse erst bei einer Tiefe von etwa 6 μm aus (ein Fingerabdruck kann die Ergebnisse bis in 2 μm Tiefe beeinflussen).

Abhängig von dem verwendeten Schleifmaterialien kann sich auch Aluminium (rötliche Kurven in der Abbildung) bei Verwendung von Korund sowie Silizium (bläuliche Kurven in der Abbildung) bei Verwendung von SiC in die Proben einreiben. Bei weichen Matrices wie Aluminium oder Magnesium können die Verunreinigungen noch tiefer gehen.

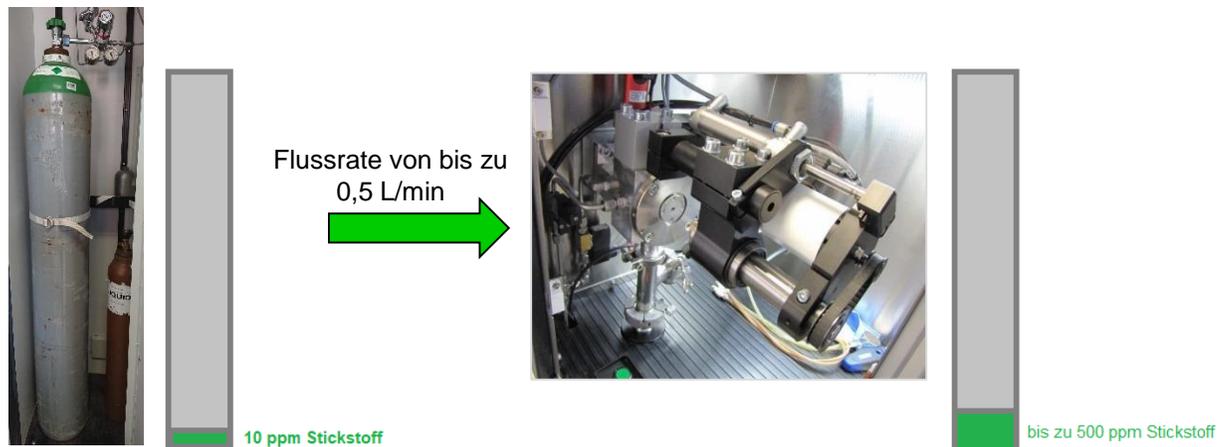
Man kann entgegenwirken, indem die Vorglimmzeit dementsprechend angepasst wird.

Feineres Schleifpapier kann auch helfen.



Hintergrund – warum ist es so schwer Stickstoff zu messen?

- Stickstoff ist zu 78 % in der Umgebungsluft enthalten. Da wir nicht mit einem Ultravakuum arbeiten, kann alleine beim Auflegen der Probe Luft in die Quelle diffundieren
- Durch Anschleifen entsteht eine Rauigkeit, die Einfluss auf die Gase hat; das „Einreiben“ von Aluminium des Korunds (Al_2O_3) führt zu einem Anstieg von Aluminium in den ersten Hundert Nanometern
- Da das Abschließen der Anode (mit die Probe) über einen O-Ring erfolgt, sind Messungen mit einer 2.5 mm Anode von diesen Tests eher auszuschließen. Wie später im Bericht gezeigt wird, kann die Abdichtung des O-Rings aber auch verbessert werden
- Das verwendete Argongas hat üblicherweise eine Reinheit von 99,999 % (Ar 5.0), dies bedeutet etwa 10 ppm Stickstoff. Für uns potenziert sich dies aber: Bei den üblichen Spülraten während der Messung erhalten wir einen Untergrund von 500 ppm. In diesem Fall ist Argon 6.0 nötig. Oder, was in diesem Bericht verwendet wird, man arbeitet mit einem Gasreinigungssystem (hier: Sircal MP2000).



Gasreiniger Sircal MP2000

- Diese Geräte werden mit bis zu 3 Säulen betrieben. Argon fließt nacheinander über die einzelnen Säulen, um N, O, C und Feuchtigkeit zu entziehen. Die Titansäule (1, vorgeheizt) reduziert den Stickstoff vorwiegend
- Die Verwendung eines solchen Systems hat den Vorteil, dass man für den normalen Gebrauch den Reiniger im Standby belassen kann und nur für Messungen im Spurenbereich einschaltet

- Diese Systeme müssen gewartet werden; normalerweise werden die Säulen durch den Kunden ausgetauscht



Image of MP-2000 Interior

1. Titanium Tube (part no. P4003)
2. Copper Oxide Tube (part no. P4004)
3. Molecular Sieve Tube (part no. P4005)

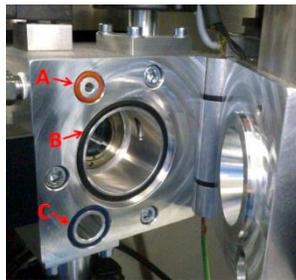
All purifier tubes are available on an ex-stock basis from Sircal!

Optimierung für die Analyse von Stickstoff

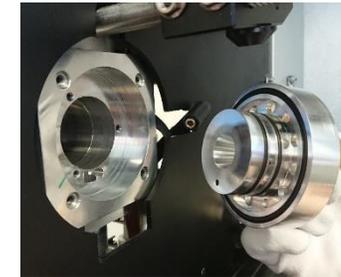
- Durch geeignete Anregungsparameter lässt sich die Analyse der Gase verbessern
- 1998 war die Technik noch nicht so weit und man musste mit einer 8 mm Kathodenplatte arbeiten. Die hier dargestellten Ergebnisse stammen von der 4 mm Kathodenplatte im DC Modus. Andere Veröffentlichungen befassen sich auch mit der HF Anregung
- Wie schon 1998 mit Hochstrom gearbeitet worden ist, wurden die Messungen hier mit 40 mA und 500 V aufgenommen. Dabei werden nur wenige Mikrometer abgetragen, weshalb eine geeignete Probenpräparation nötig ist
- Um Schleifeffekte auszuschließen wurde mit einem Korundpapier mit einer 320er Körnung geschliffen, trocken

Optimierung für die Analyse von Stickstoff

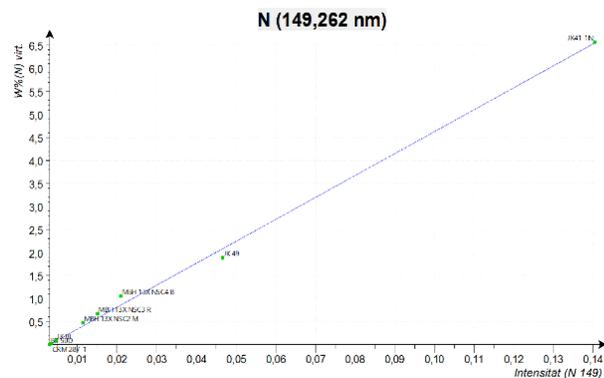
- Wichtig ist die Probenvorbereitung, der gesunde Menschenverstand (Luftstickstoff hat Einfluss auf die Messungen) und die Reinheit der Quelle (O-Ring und Anode nicht zu alt/gebraucht)
- Bei älteren Geräten wurde früher ein Lampenkörper aus mehreren Segmenten verwendet



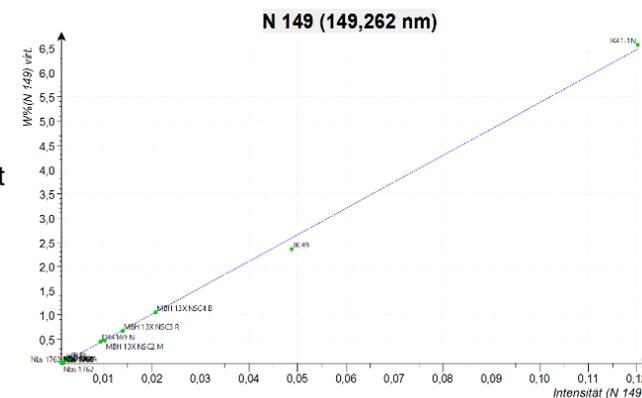
In den früheren Versionen (links) haben mehrere O-Ringe die Quelle abgedichtet.
Seit 2009 wird der Lampenkörper „aus einem Stück“ gebaut (rechts), womit Lecks minimiert werden konnten.



Dies ist auch bei den Kalibrationsgeraden nachweisbar. Der Untergrund Stickstoff ist niedriger, dies führt zu besseren NWGs



Der Umbau auf den neuen Lampenkörper ist nachrüstbar bei bestehenden Geräten

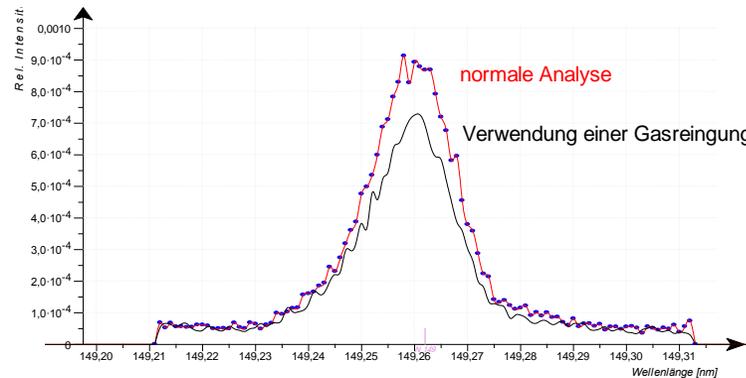


$$y = 47,6 \cdot x - 0,14 \quad r = 0,9991 \quad \text{NWG: } 115 \mu\text{g/g}$$

$$y = 54,6 \cdot x - 0,076 \quad r = 0,9994 \quad \text{NWG: } 7,7 \mu\text{g/g}$$

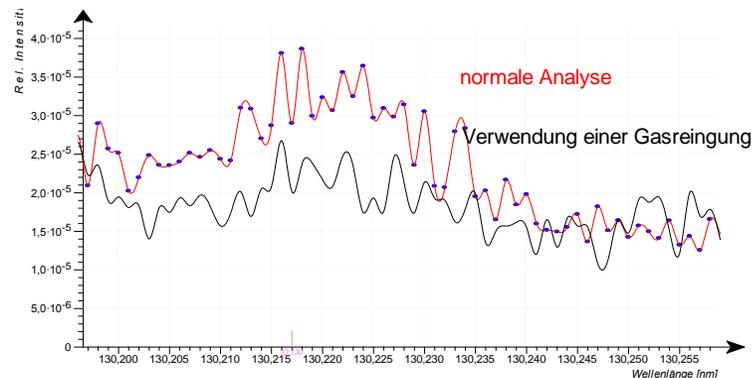
Analyse von Stickstoff, Hintergrund

Um die Schwierigkeit weiter zu verstehen, ist die Scanfunktion des Polychromators (Scannen der PMTs) hilfreich. Hier kann die Umgebung des eigentlichen Peaks analysiert werden.



Durch die Gasreinigung wird der Untergrund bei Stickstoff weiter gesenkt

Scanprofile der Probe TRP 1043 mit 2,3 ppm Stickstoff, kein Sauerstoff zertifiziert

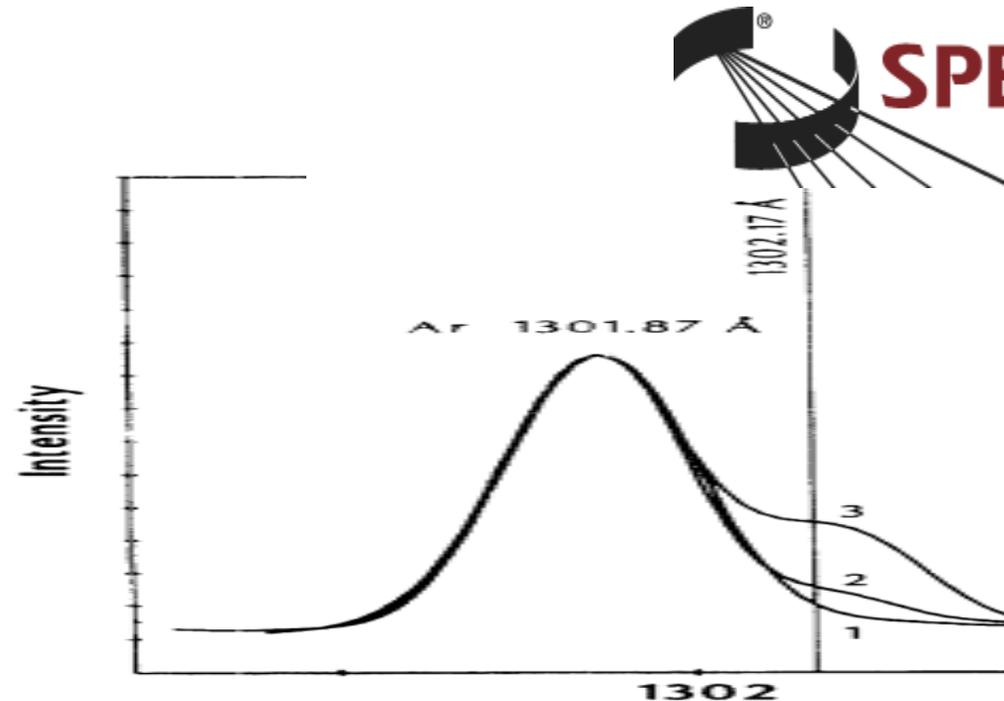


Durch die Gasreinigung wird der Untergrund bei Sauerstoff weiter gesenkt

Historischer Einschub

Wie eingangs erwähnt, baut diese Präsentation auf den Ergebnissen von 1998 auf.

Dort wurde m.H. einer 3 m Optik der Sauerstoff analysiert. Die Argonlinie bei 130,187 nm konnte damals noch nicht von der Sauerstofflinie bei 130,217 nm eindeutig getrennt werden und war als tatsächliche Interferenz vertreten.

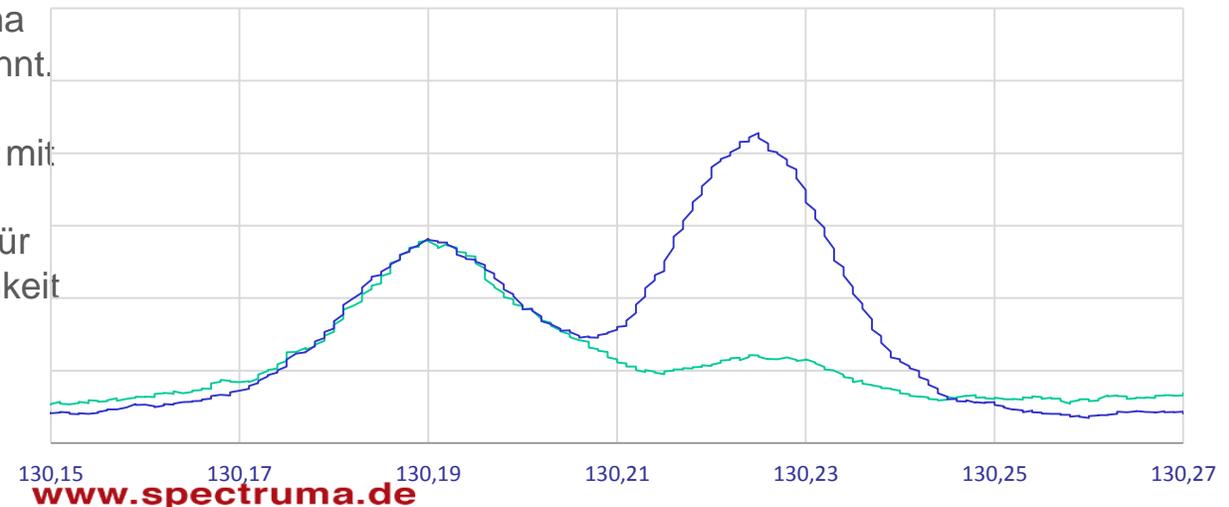


Exzerpt aus „A second investigation of the possibilities to determine oxygen in steel using GDOES“ Jernkontorets Forskning, 1998

Vergleich Sauerstoff in Stahl

Mit der heutigen Optik von Spectruma sind Argon und Sauerstoff klar getrennt.

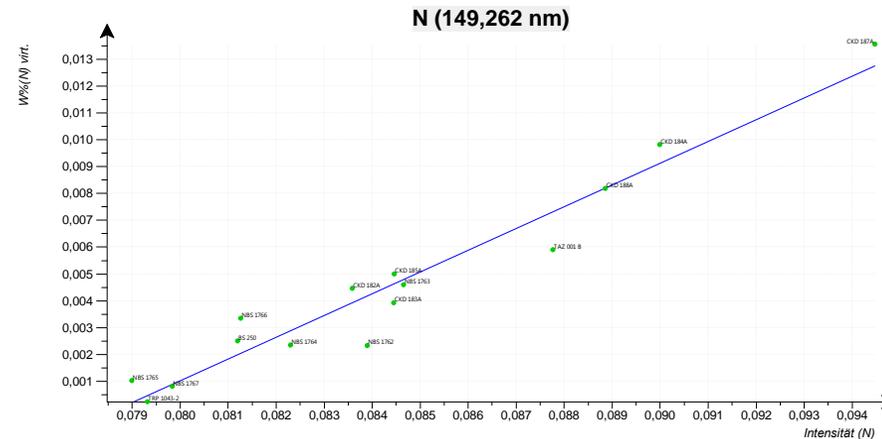
Die blaue Linie stellt einen Standard mit 500 ppm Sauerstoff in Stahl dar, während bei Lundholm der Punkt 3 für 120 ppm steht. Auch die Empfindlichkeit wurde verbessert (im Vergleich zur Argonlinie).



Messergebnisse

Bereits mit diesen Maßnahmen (neuer Lampenblock, Verwendung von Sircal, 4 mm Kathodenplatte, geeignete Anregungsparameter) kann man die NWGs für Stickstoff verbessern.

$$y = 0,85 \cdot x - 0,049 \quad r = 0,96 \quad \text{NWG: } 8,1 \mu\text{g/g}$$



Neben dem verringerten Untergrund hat die Gasreinigung auch positive Auswirkungen auf die Reproduzierbarkeit. Eine aktive Gasreinigung liefert eine konstante „Verschmutzung“, also einen **besseren RSD**. Bei Argonflaschen kann sich im Nichtgebrauch die Verschmutzung an der Entnahmestelle anreichern.

Probe:	CKD184 mit Sircal		Probe:	CKD184 ohne Sircal		CKD 184	Konzentration	Std.-Abw.	
Elemente:	Fe 2 [%]	N [$\mu\text{g/g}$]	Elemente:	Fe 2 [%]	N [$\mu\text{g/g}$]	Fe	93,6001		
	1	93,61	103	1	93,61	102	C	1,013	0,012
	2	93,62	103	2	93,55	111	Mn	2,23	0,03
	3	93,61	99	3	93,55	112	Cr	2,33	0,02
	4	93,55	102	4	93,54	106	N	0,0104	0,0005
	5	93,55	104	5	93,55	101			
	6	93,54	111	6	93,54	100			
	7	93,54	105	7	93,61	94			
	8	93,54	102	8	93,61	107			
Mittelwert		93,58	104	Mittelwert		93,58	104		
Std.-Abw.			3,23	Std.-Abw.		5,48			
Rel. Std.-Abw. [%]			3,12	Rel. Std.-Abw. [%]		5,27			

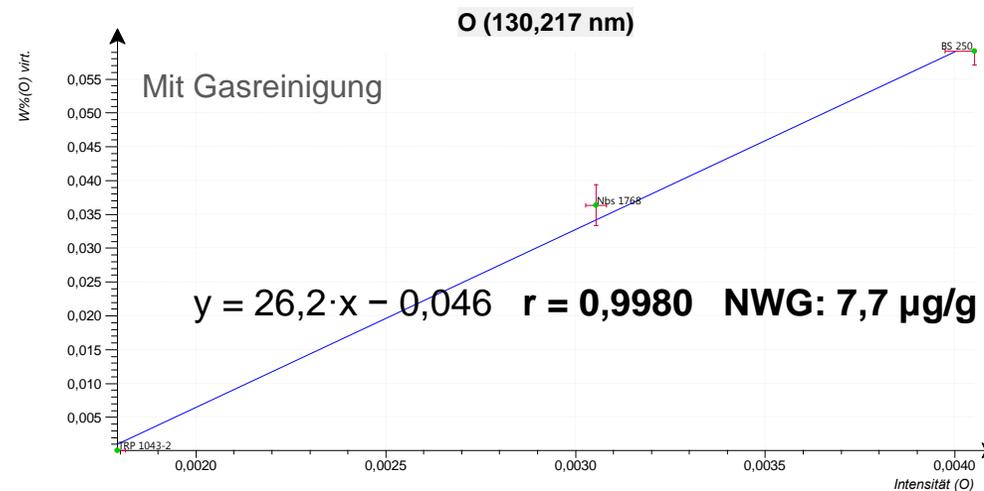
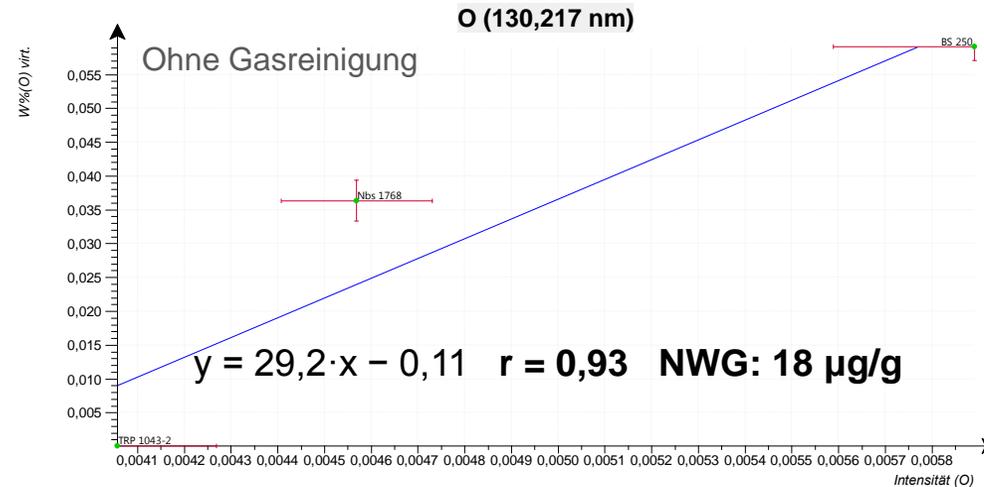
Messergebnisse

Die Messung von Sauerstoff wird mit den hier getesteten Einstellungen erst wirklich möglich.

Die verwendeten Proben enthalten nur ppm an Sauerstoff (570 ppm und 360 ppm).

In den neben stehenden Graphen ist der Fehlerbalken mit eingezeichnet. Ohne Gasreiniger kann man eher von Hausnummern sprechen. Auch der Regressionskoeffizient („r“) ist deutlich besser mit Gasreinigung.

Hier ist nicht die bekannte Abhängigkeit mit dem Untergrund berücksichtigt, da wir nur in der Stahlmatrix bleiben.

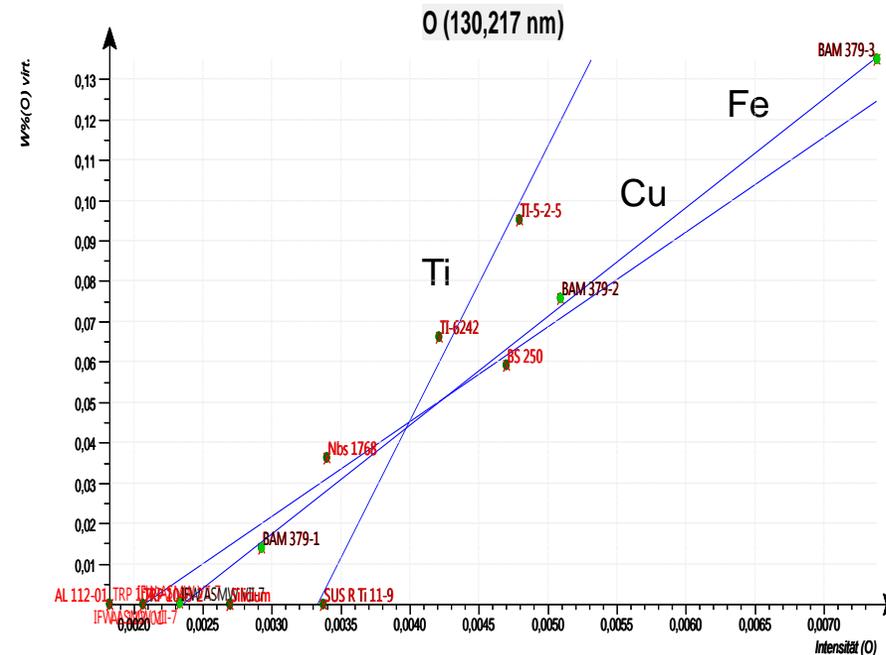


Einschub

Bei Analysen so nahe an der Nachweisgrenze ist der matrixabhängige Untergrund zu berücksichtigen.

So ist es bekannt, dass eine Kalibrationsgerade, erstellt aus Stahlproben einen anderen Untergrund hat, als das der Fall in Kupfer oder Titan ist.

Hier ist zu erkennen, dass eine Kupferprobe bezogen auf Sauerstoff in Stahl > 50 ppm O nachweisen würde, Titan bereits > 300 ppm.



Fe: $y = 23,4 \cdot x - 0,048$ $r = 0,9966$ NWG: 8,1 $\mu\text{g/g}$

Cu: $y = 27,0 \cdot x - 0,063$ $r = 0,99968$ NWG: 11 $\mu\text{g/g}$

Ti: $y = 68,0 \cdot x - 0,23$ $r = 0,993$ NWG: 38 $\mu\text{g/g}$

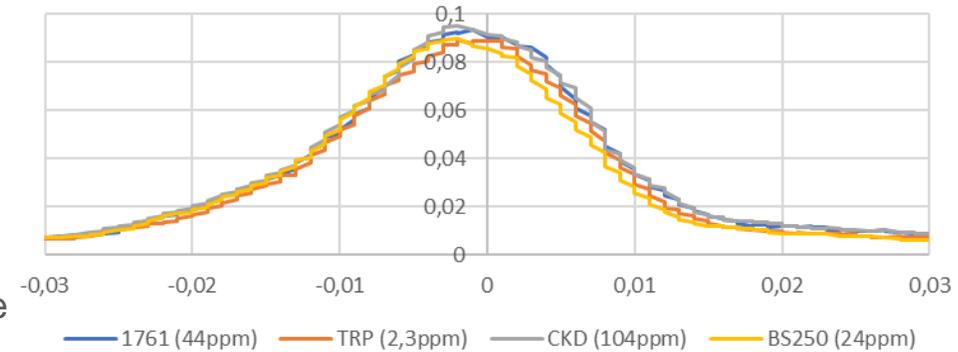
Interferenz

Ein Grund für den unterschiedlichen Untergrund ist die unterschiedliche Abtragsrate, der unterschiedliche Untergrund z.B. ausgelöst durch Argon-Linien. Leider stellt sich dabei ein weiteres Problem dar:

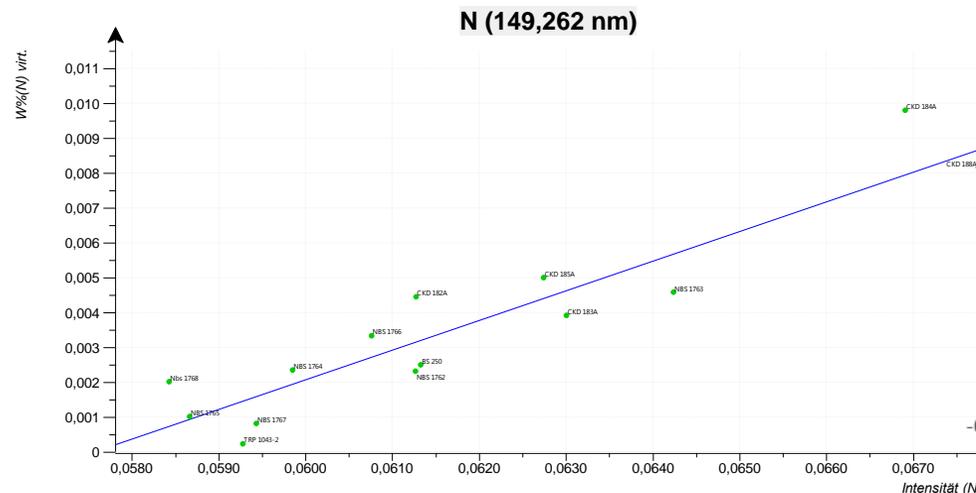
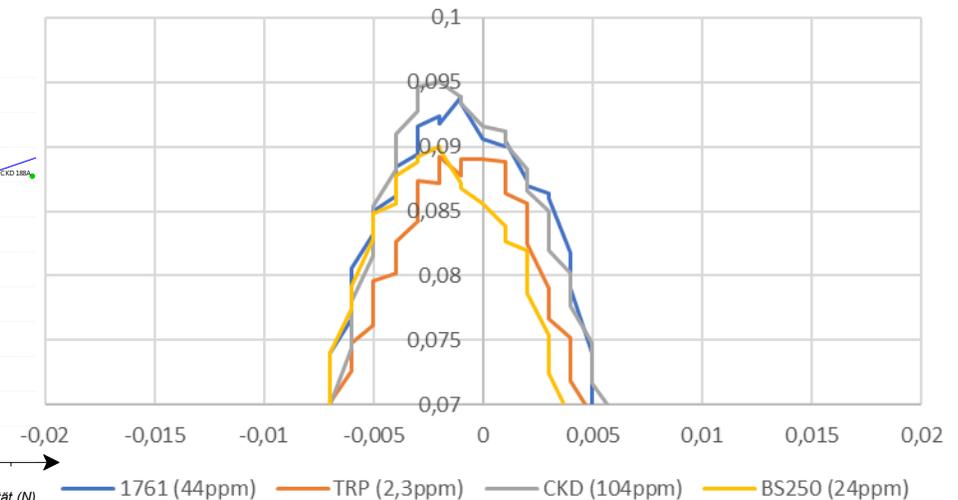
Während man noch sehr gut die Peaks von 100 ppm trennen kann, fallen alle weiteren nahezu zusammen.

Es sei erwähnt, dass wir von 60 ppm reden. Die graue Kurve der CKD 184 liegt hier höher, deutlicher wird es bei der Kalibrationsgeraden

Stickstoffpeaks

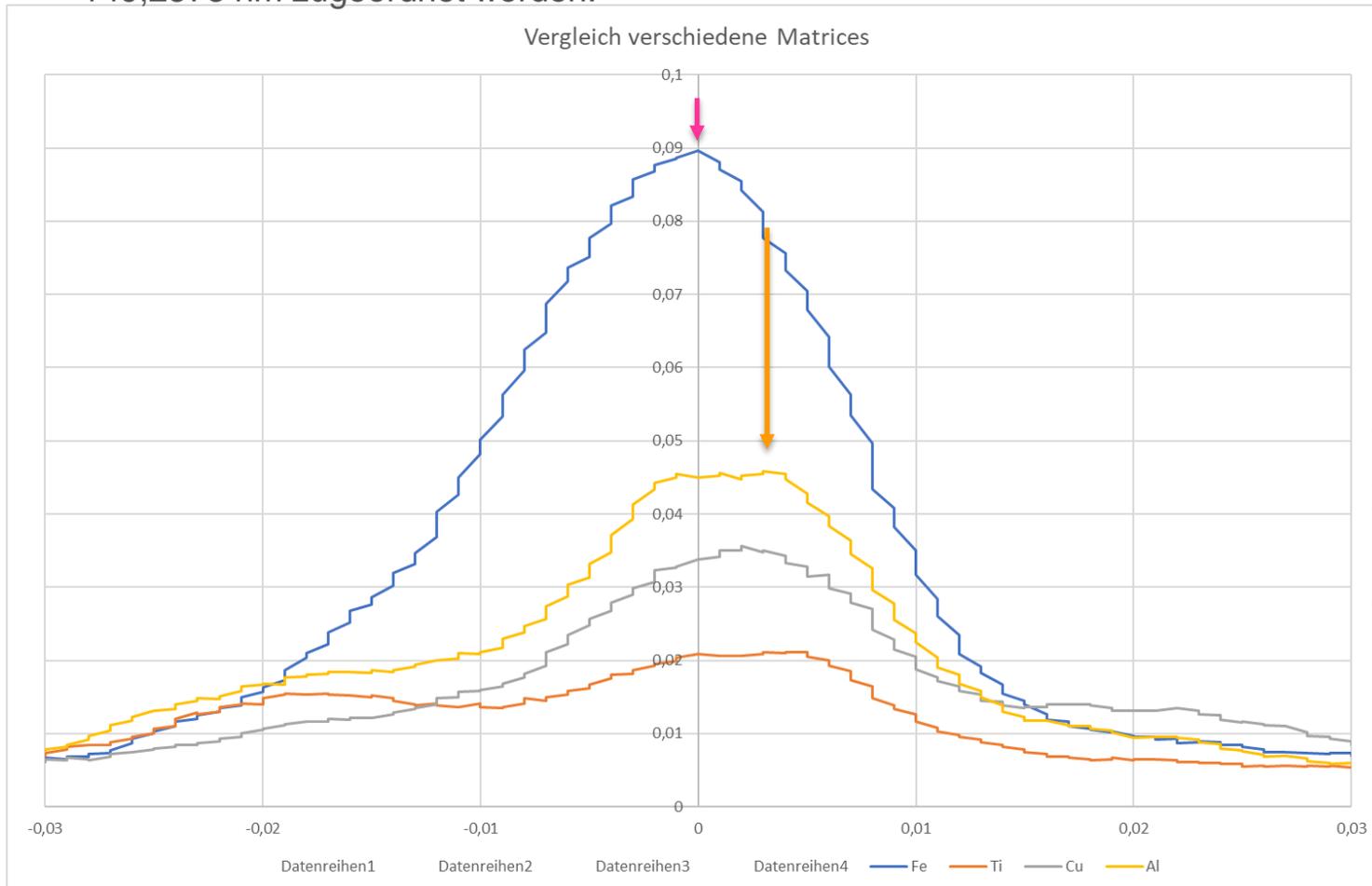


Zoom des Peaks Stickstoff



Interferenz

Eine erste Vermutung wäre eine Undichtigkeit (Niederdruckplasma bei 2 - 4 hPa).
Aber anhand von anderen Matrizes kann der Peak ganz klar einer Eisenlinie bei 149,2573 nm zugeordnet werden:



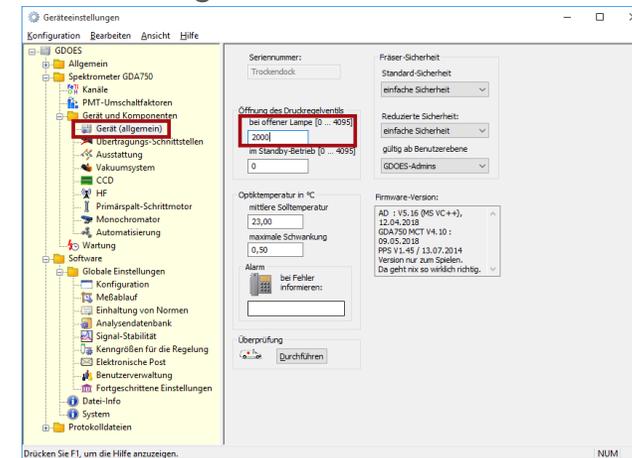
Die hier dargestellte Shift würde bei einer normalen Analyse nicht auffallen. Wichtig wird sie vor allem bei Analysen in der Nähe der Nachweisgrenze.

Tipps zur Verbesserung der Analyse bei Spectruma Geräten

Die hier dargestellten Ergebnisse lassen sich für alle Anwender der GDOES übertragen

Für Spectruma Kunden seien hier ein paar zusätzliche Funktionen genannt:

- Einstellen einer Flussrate bei offener Anode



- Quelle immer Abdecken



Offene Anode;
Nicht empfohlen!



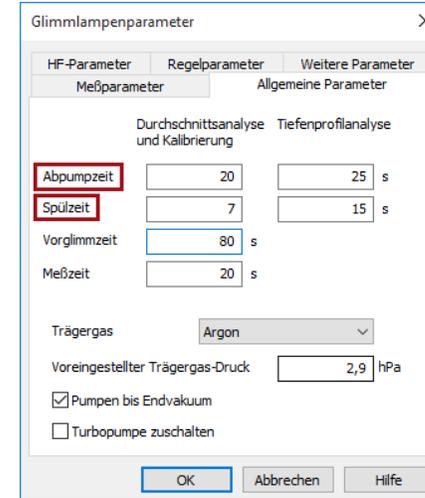
Anode bedeckt mit
Kühlkörper



Anode bedeckt mit
Probe und Kühlkörper

In diesem Fall leuchtet die rote Taste → Standby Betrieb

- Verlängern der Abpumpzeit und/oder Spülzeit



The screenshot shows the 'Glimmlampenparameter' dialog box with the following settings:

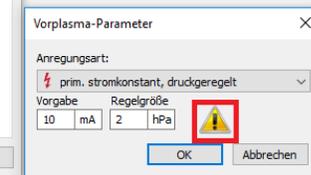
HF-Parameter	Regelparameter	Weitere Parameter
Meßparameter		Allgemeine Parameter
Durchschnittsanalyse und Kalibrierung		
Abpumpzeit	20	25 s
Spülzeit	7	15 s
Vorglimmzeit	80	s
Meßzeit	20	s
Trärgas	Argon	
Voreingestellter Trärgas-Druck	2,9 hPa	
<input checked="" type="checkbox"/> Pumpen bis Endvakuum		
<input type="checkbox"/> Turbopumpe zuschalten		

- Verwendung eines Vorplasmas
 - hier wird vor der eigentlichen Messung mit sehr geringen Bedingungen ein Plasma erzeugt. Die Bedingungen müssen so niedrig gewählt werden, dass kein Plasma auf der Probe zündet. Die Software zeigt vermeintlich zu hohe Bedingungen mit einer Warnung an




The screenshot shows the 'Glimmlampenparameter' dialog box with the following settings:

Meßparameter	Regelparameter	Weitere Parameter
HF-Parameter	Allgemeine Parameter	
Ar-Stoßzeit	1,2 s	Anzahl Ar-Stöße: 1
Fräser-Anlauf	0,5 s	
Fräsen	1,5 s	<input checked="" type="checkbox"/> Reinigung verwenden
Fräser-Nachlauf	0,8 s	
GDS-Betriebsart	Standard	
Vorplasma		
<input checked="" type="checkbox"/> Vorplasma verwenden		
Vorplasma-Bedingungen: 10mA, 2hPa		
<input type="checkbox"/> Transferkammer verwenden		



The screenshot shows the 'Vorplasma-Parameter' dialog box with the following settings:

Vorgabe	Regelgröße
10 mA	2 hPa

Warning icon is present next to the 'Regelgröße' field.

(alternativ dazu gibt es einen Applikationsbericht „Kontamination“, der sich mit der Thematik beschäftigt)

Messergebnisse Tiefenprofil

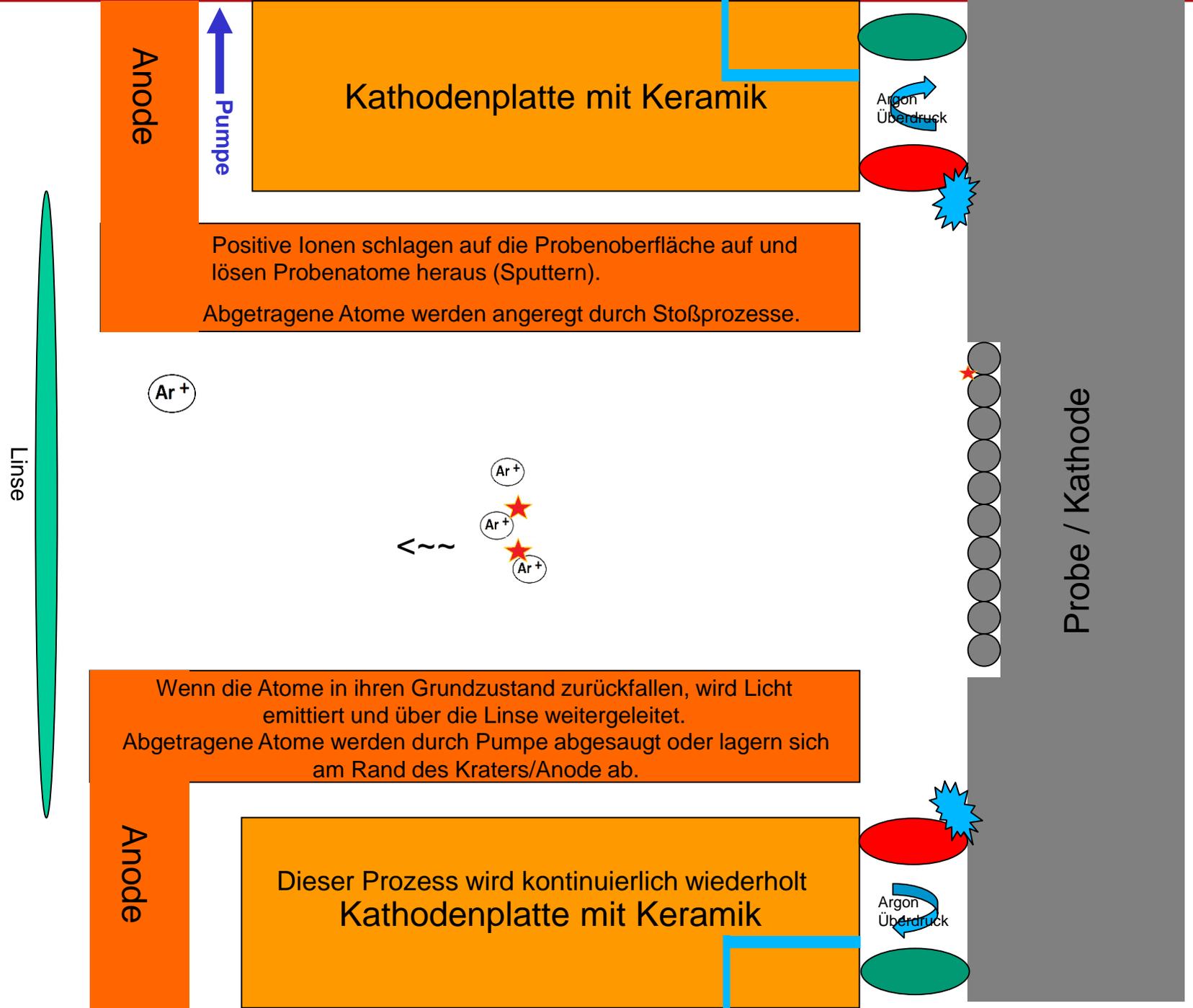
Die bisher dargestellten Ergebnisse sind gut und für viele Kunden direkt anwendbar. Sie befassen sich aber vorwiegend mit der Durchschnittsanalyse und gehen von schleifbaren Oberflächen aus. Was macht man aber bei beschichteten Proben?

Nachdem nun der Lampenkörper optimiert wurde, die Applikation verbessert worden ist und auch das Plasmagas optimiert wurde, bleibt nur noch die Auflegestelle der Probe.

Es wurde bei der 2.5 mm Anode schon häufig vermutet, dass der O-Ring das größte Leck verursacht.

Mit einer weiteren Neuerung soll nun diese Fehlerquelle minimiert werden.





vereinfacht

Aktuelle Produktlinie

GDA 750 HR
GDA 550 HR



PMT-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-Anoden
Hochfrequenzentladung für die Analyse
von Nichtleitern (GDA 750 HR)
Schnelle Auswertung dünner
Schichten (< 50 nm)
LoD 0,1 - 10 ppm

GDA 650 HR
GDA 150 HR



CCD-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-Anoden
Hochfrequenzentladung für die
Analyse von Nichtleitern (GDA 650 HR)
Präzise Durchschnittsanalysen
Tiefenprofilanalysen
LoD 0,1 - 10 ppm

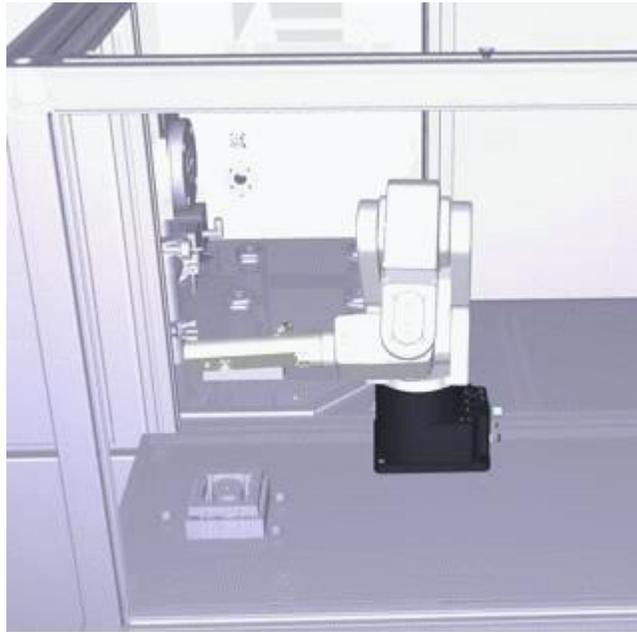
GDA-Alpha



CCD-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-Anoden
Präzise Durchschnitts- und
Tiefenprofilanalysen
LoD 0,1 – 10 ppm

Probenpositionierer für Routineanalysen Version 3

Von der Idee, zum Entwurf, zur Umsetzung



Erster geschichtlich bekannter Rowland-Kreis. Für die Bedienung wurden noch sechs Druiden gebraucht.



SPECTRUMA Analytik GmbH
Fabrikzeile 21
95028 Hof, Bayern
Tel. + 49 9281 83308-0
Fax. + 49 9281 83308-28
www.spectruma.de
info@spectruma.de

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!