

RSV-COLLOQUIUM 1979

vom 18. 4. – 20. 4. 1979 in Herrsching/Ammersee

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN

ÜBER DIE RSV-GLIMMENTLADUNGSLAMPE

Mit ausführlichen Kurzfassungen in Englisch

Inhaltsverzeichnis

	Seite
VORWORT	I
1. VORTRAG: Die Verwendung des Zilog-Mikroprozessors zur Datenverarbeitung Dr.Ritzl,RSV.....	1
Diskussion	17
Summary No.1 Use of the Zilog-Microprocessor for Data- processing	24
discussion	27
2. VORTRAG: Quantitative Bestimmung des Randkohlenstoff- gehaltes in Werkzeugstählen mit Hilfe der Glimmentladungslampe Herr Hertkorn,Gebrüder Bühler	29
Diskussion	34
Summary No.2 Quantitative determination of marginal carbon concentrations in tool steels with the glow discharge lamp	43
3.VORTRAG: Bericht über das Seminar "Glimmentladungs- lampe" im Institut für Spektrochemie in Dortmund Herr Groß	45
Diskussion	52
Summary No.3 Report on the seminar "glow discharge lamp" at the institute of spectrochemistry , Dortmund	60

4.VORTRAG: Eichverfahren bei hochlegierten Stählen und anderen Materialien für die Glimmlampe, Herr Muschik, VW	64
Diskussion	69
Summary No.4 Calibration systems for high alloyed steels and other materials with the glow discharge lamp	72
discussion	73
5.VORTRAG: Zusammenfassende Berichte über die Arbei- ten mit der Glimmladungslampe im Insti- tut für Spektrochemie, Dortmund über die Berstimmung von nichtleitenden Materialien mit Hilfe von Presslingen Herr KO, ISAS..	75
Probenvorbereitung	76
Meßverfahren	78
Korngröße	78
Diskussion	78
Summary No.5 Summarizing reports concerning the use of the glow discharge lamp at the institute of spectro-chemistry in Dortmund to deter- mine non-conducting materials using pres- sings.....	87
preparation of the sampe	88
Measuring system	89
Size of grain	89
discussion	90
LITERATUR	92

V O R W O R T

Dem vielfachen Wunsch von Freunden und Kunden unseres Hauses nachkommend, veröffentlicht RSV zum ersten Mal komplett alle Vorträge und Diskussionen eines RSV-Kolloquiums.

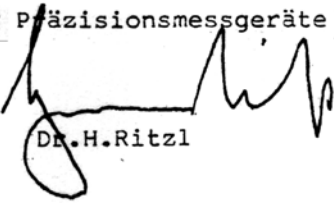
Diejenigen Damen und Herren, die aus Termingründen nicht teilnehmen konnten, können sich hier über die neuesten Ergebnisse in der Emissions-Spektralanalyse informieren.

Hauptthema war, wie schon in den letzten Jahren: die Anwendung der RSV-Glimmentladungslampe. Zu den völlig neuen Anwendungen zählt die Oberflächenanalyse: Vortrag Nr.2 von Herrn Hertkorn Gebrüder Bühler; auf besonders gute Reproduzierbarkeit und vor allem ausgezeichnete Eichgenauigkeit bei hochlegierten Stählen Vortrag Nr.4 Herr Muschik, VW Hanover sei hingewiesen.

Die Messung von Nichtleitern mit der Glimmentladungslampe mit Hilfe der Preßlingmethode wird in Vortrag Nr.3 Herr Groß und Vortrag Nr.5 Herr Ko behandelt. Der Vortrag Nr.1 von Dr.Ritzl RSV, behandelt den derzeitigen technischen Stand der Glimmentladungslampe allgemein und geht beim neuen Mikroprozessorsystem ins Detail; neu in diesem Zusammenhang ist das Normierungsrechenverfahren zur Eichung mit der Glimmentladungslampe und das Mikroprozessorsystem.

Wir bedanken uns herzlichst bei den einzelnen Herren, für Ihre Beiträge. Für die Zurverfügungstellung der eindrucksvollen Bilder Abb.1.1 - 1.3 möchten wir uns beim Institut für Spektrochemie bedanken.

RSV Präzisionsmessgeräte GmbH


Dr.H.Ritzl

Die Verwendung des Zilog - Mikroprozessors
zur Datenverarbeitung

Dr.H.Ritzl

Hier komme ich nun zu meinem im Programm ausgewiesenen Vortrag. Vor der Behandlung des eigentlichen Themas, die Verwendung des Zilog Computers, sollten wir noch einige Voraussetzungen besprechen, die zwar im Prinzip schon seit Jahren bekannt sind, aber sich immer mehr als richtig herauskristallisiert haben: nämlich DIE EIGENSCHAFTEN UNSERER GLIMMENTLADUNGSLAMPE. Wie Sie wissen, ist die erste Voraussetzung zu einer einwandfreien Analyse: der gleichmäßige Abbau aller Elemente. Das wurde oft und lange angezweifelt. Es gibt heute noch Leute, die das anzweifeln. Es hat sich aber in jedem Fall herausgestellt, daß dieser gleichmäßige Abbau der Elemente immer gegeben ist. Anders ausgedrückt: jedes Element hat die selbe Abbaurrate in einer beliebigen Legierung. Um das ganz verständlich zu machen und auch die letzten Untersuchungen und Ergebnisse aufzuzeigen, möchte ich daran erinnern, wir haben bei unserer Glimmenladungslampe auf der Probe einen Brennfleck. Der Boden der zylinderförmigen Ausbrennung ist nicht vollständig eben und plan, sondern eine statistische Anhäufung von Spitzen und Tälern, die durch die Zerstäubung zustande kommen. Diese Oberfläche, ich nenne das jetzt "Normalgebirge", entsteht in der Vorbrennzeit. Während dieser Vorbrennzeit hat sich von der ursprünglichen Oberfläche und Beschaffenheit der Oberfläche eine andere herausgebildet und man kann ganz generell sagen, die Vorbrennzeit muß so lange dauern, bis statistisch gesehen, sich an dieser Oberfläche nichts mehr ändert. Dann haben wir eine Normaloberfläche (Normalgebirge). Wenn wir nun von diesen Normalgebirge zum nächsten Normalgebirge abbrennen, also während der Integrationszeit, dann müssen, und die Praxis zeigt es auch, alle Elemente mit der selben Abbaurrate abgebaut werden. Natürlich ist von Probe zu Probe die Abbaurrate verschieden, aber es ist die Abbaurrate bei einer bestimmten Legierung oder Probe, für jedes Element die gleiche. Man kann sich das auch so vorstellen: das sind also, wenn man das genau anschaut, Spitzen, große und kleine und Täler. Hier bei diesen Tälern,

Dr.H.Ritzl

an diesen Stellen, sind ohne Zweifel Korngrenzen, auf jeden Fall Stellen, an denen die Abbaurrate hoch ist. Hier auf der Spitze jedoch nieder. Der Grund ist vielleicht ein Kriställchen oben, oder sonst irgend ein Bestandteil, der eine niedere Abbaurrate hat.

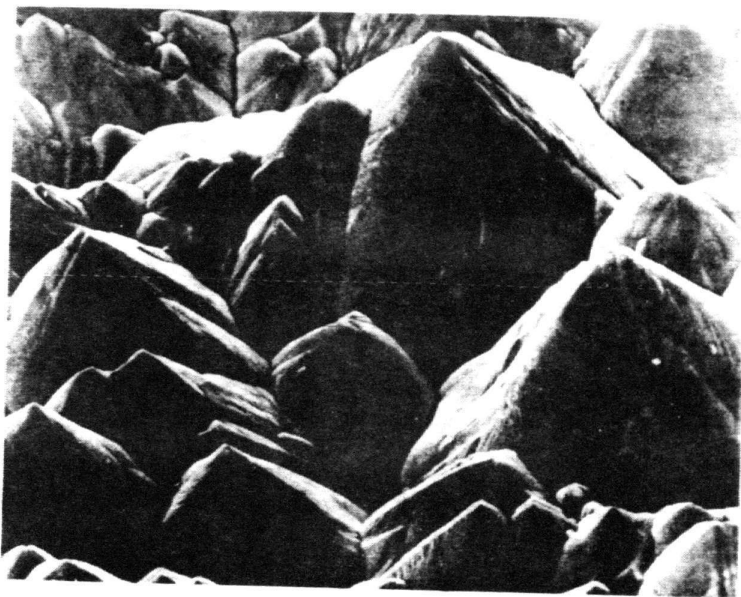


Abb. 1.1 Cu-Probe 2000:1 Mit freundlicher Genehmigung des Institutes für Spektrochemie, Dortmund

Natürlich geht das solange und die Oberfläche wird solange abgebaut, bis die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom herausfliegt, an allen Stellen die gleiche ist. In einer Schlucht ist die Abbaurrate von Hause aus viel geringer weil sie ja einen viel kleineren Öffnungswinkel hat (nur einige Grad), jedoch an der Spitze haben die Atome einen Öffnungswinkel, der unter Umständen fast 360° hat. Im Tal haben wir nur einen Öffnungswinkel von vielleicht 20° . Und solange muß eben die Vorbrennzeit

Dr.H.Ritzl

dauern, bis so ein Zustand erreicht ist, daß alles gleichmäßig abgebaut wird. Wir haben da einige Bilder, die können Sie vielleicht herumgehen lassen, das ist z.B. eine typische Metalloberfläche. (Siehe Abb.1.1) Das ist eine Kupferprobe 2000 X vergrößert, aber Sie können sehen, da treten natürlich keine sehr große Probleme auf, mit diesen Tälern; aber Sie sehen ganz deutlich hier diese Spitzen und daneben die Täler, hier ist also die Korngrenze, das leicht abbaubare Material, hier oben, das kristalline Material ebenfalls, das alles eine viel höhere Bindungs-Energie hat. Das ist Messing. (Siehe Abb.1.2) Messing ist eine sehr gute Legierung, läßt sich also mit Kupfer sehr gut in einem gewissen Bereich legieren, infolgedessen gibt es einen gleichförmigen Abbau und hier bei diesen Spitzchen ist irgend eine Verunreinigung, ein kleines Kriställchen oder so was drin, daß vom anderen Gefüge abweicht. Das würde ich also genauso, wie Abb 1.1 als Normalgebirge bezeichnen.

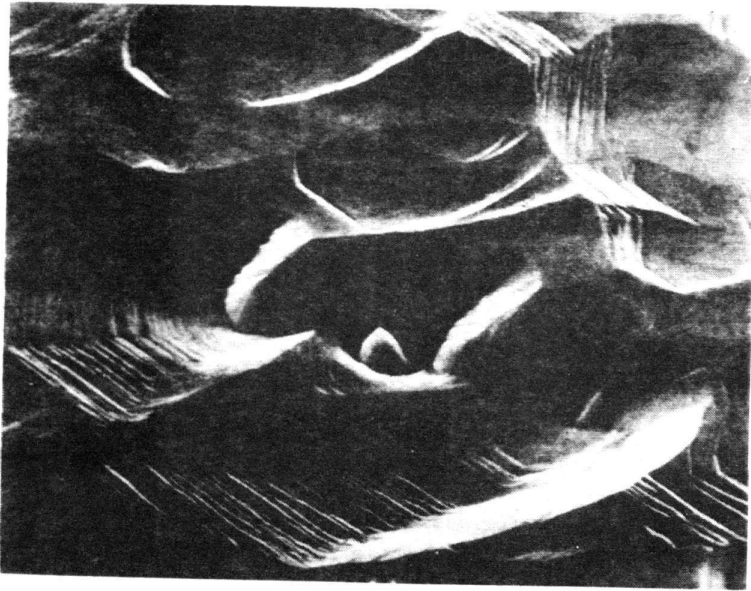


Abb. 1.2 Messing-Probe 3000:1, Mit freundlicher Genehmigung des Institutes für Spektrochemie, Dortmund

Dr.H.Ritzl

Zwischenruf: für diesen Typ ? Antwort: ja, für diesen Typ. Ganz anders schaut es natürlich aus, wenn Sie einen Preßling betrachten; bei einem Preßling schaut es viel wüster aus, da bleiben zwar auch die Spitzen, jedoch brechen diese manchmal ab, wie man hier sieht (siehe Abb.1.3) zum Teil bleiben sie noch, nachdem das ja keine einheitliche Legierung, kein einheitliches Kristall ist. Da kommen natürlich diese Brüche zustande, aber auch bei Preßlingen ist für alle Elemente nach einer gewissen Vorbrennzeit die Abbaurrate die selbe.

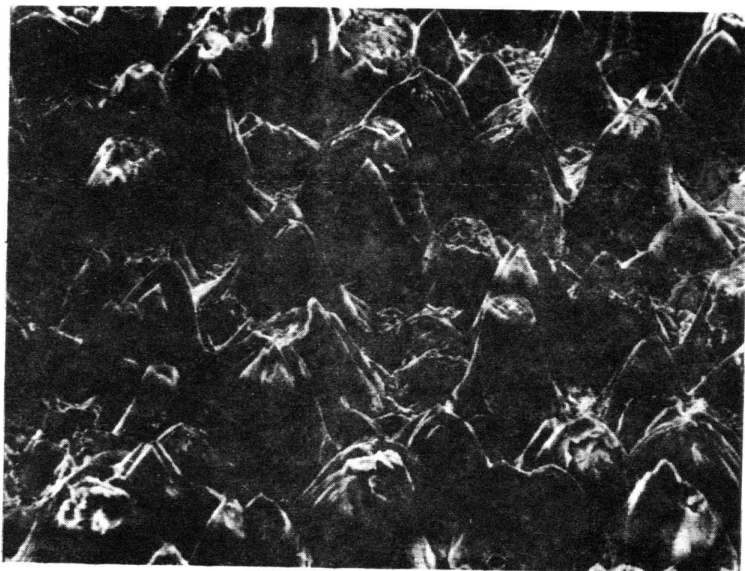


Abb.1.3 Cu-Preßling 750:1, Mit freundlicher Genehmigung des Institutes für Spektrochemie, Dortmund

Das ist die erste Voraussetzung für das einwandfreie Funktionieren der Glimmladungslampe, bei den verschiedensten Legierungen. Ich muß noch etwas dazu sagen, man muß natürlich auch immer solange vorbrennen, auch bei günstigen Legierungen, wie Messing, daß von der ursprünglichen Oberfläche, die ja nicht diesem Zustand entspricht, daß da nichts mehr vorhanden ist.

Dr.H.Ritzl

D.h. aber mit anderen Worten: wenn ich diese Probenvorbereitung sehr gut mache, dann benötige ich eine kürzere Vorbrennzeit. In Frankreich ist festgestellt worden, daß jede heiße Probenvorbereitung, also Oberflächenerhitzung oder Überhitzung, sehr schädlich ist und die Vorbrennzeit erheblich erhöht. Die Graugießer haben das schon vor Jahren experimentell gefunden, die haben festgestellt, daß bei Naßschleifen die Vorbrennzeit wesentlich verkürzt werden kann. Natürlich bei Naßschleifen wird die Oberfläche nicht überhitzt. Es hat sich herausgestellt, daß, wenn möglich, eine Spannabhebende Probenvorbereitung am günstigsten ist und bei den Materialien, die zu hart dafür sind, muß man Naßschleifen.

Ich möchte nun gleich auch noch auf die andere Lampe eingehen, die von Herrn Dr.Grimm erst kürzlich vorgestellt wurde. Sie hat den Vorteil, daß die Intensität etwa 3 bis 9 Mal so hoch ist, im Vergleich zu unserem Typ, aber sie hat auch natürlich den entscheidenden Nachteil, daß dieser Brennfleck wie eine Kugelkalotte aussieht. Das kommt daher: Die Begrenzung wird bei unserer Glimmladungslampe rein mechanisch, geometrisch festgelegt und ist damit ein Krater mit sehr steilen Wänden, Sie können das hier sehen, beispielsweise das ist jetzt ein Preßling, aber das schaut bei Metall ganz genauso aus, Sie sehen diesen sehr abrucht begrenzten geraden Rand. Das ist bei der Lampe, die magnetisch durch ein Magnetfeld begrenzt wird, nicht der Fall. Da beginnt der Abbau so, und dann kommen solche Schichten zustande und das wird dann auch immer größer, aber auch der Durchmesser wird immer größer und das bedeutet natürlich, daß sich auch nach beliebiger Vorbrennzeit immer wieder neue Schichten der Oberfläche abbauen, die nicht in diesem Normalzustand sind, sondern in dem Zustand wie die Probe bearbeitet wurde. Wenn man also alle möglichen Legierungen über eine Eichkurve machen will, sind natürlich die Voraussetzungen ganz erheblich schlechter. Das nur zum Vergleich zwischen diesen beiden Glimmlampen.

Wir haben also gleich als erste Voraussetzung gleiche Abbaurate für alle Elemente und das Schicht für Schicht, genügende Vorbrennzeit, und gute Probenvorbereitung. Es gibt noch einen Sonderfall: es kann sein, daß bei bestimmten Legierungen die

Dr.H.Ritzl

einzelnen Kriställchen nicht mehr klein gegenüber dem Durchmesser des Brennflecks sind. Dann passiert natürlich, daß die Mittelung einfach nicht möglich ist, man kann sich ja im Extremfall vorstellen, ~~gegen~~ wir einmal ein Kristall, daß ist so groß, wie der Brennfleck; da kann ich natürlich nicht erwarten, daß man eine Mittelung über mehrere Kristalle hinweg bekommt, und dieser Effekt tritt natürlich auch auf, wenn die Kristalle im Verhältnis zum Durchmesser des Brennflecks zu groß werden. In diesem Fall muß man also entweder eine Lampe mit größerem Durchmesser benutzen, was im Prinzip keine Schwierigkeiten bietet, oder man geht mit der Integration durch Verlängerung der Integrationszeit mehr in die Tiefe. Nach unseren bisherigen Erfahrungen der einzige Ausnahmefall, bei dem eventuell die Mittelung nicht ausreichend sein kann. Natürlich kann man sich auch dadurch helfen, daß man einfach auf einer Probe vier Brennflecke macht, und dann durch den Computer mitteln läßt. Das kann man auch bei inhomogenen Proben machen, aber mit Zeitverlust und umständlich. Noch ein Wort zur Integrationszeit. Die Integrationszeit ist eigentlich ganz unkritisch. Man sollte nicht unter zwei Sekunden gehen, aber sofern die Homogenität einigermaßen gewahrt ist, genügen zehn Sekunden und zwischen zehn und dreißig Sekunden ist dann normalerweise kein Unterschied mehr. Wir haben hier eine konstantbrennende Lampe. Es ist nicht so wie beim Funken, daß so und so viele Überschläge für die Statistik notwendig sind. Die konstant brennende Lampe braucht dann nur noch eine Mittelung über Schwankungen, die auf Grund dieses Gebirges entstehen. Aber da genügen wie gesagt zwei Sekunden. Wir haben also gesehen, daß dieser Abbau über dieses Volumen dazu führt, daß alle Elemente gleichmäßig in das Plasma gelangen. Beim Kathodenfall ist es ja so, daß Ionen, die die Atome herausgeschlagen und damit zerstäuben, sputtering auf Englisch, daß diese Ionen im Kathodenfall der Glimmladungslampe beschleunigt werden. Die herausgeschlagenen Atome, die wandern jedoch, da sie ja neutral sind, durch den Kathodenfall hindurch und kommen hier oben in die Glimmschicht. Die Frage ist nun: konstante Leistung oder konstante Spannung? Was ist besser? Das Plasma besteht zum Teil aus Probeatomen, in derselben Zusammensetzung wie die Probe, und überwiegend aus

Dr. H. Ritzl

Argon Atome, Da die Gase verdünnt sind, ist eine Beeinflussung einzelner Probenatome untereinander der zusätzlichen Verdünnung mit Argon also kaum möglich. Die geometrischen Abstände sind zu groß, Zusammenstöße durch Argonatome abgepuffert. Laqua und Dogan haben festgestellt, daß man mit konstanter Leistung einen konstanten Abbau erreicht. Mit konstanter Spannung werden die Elektronen immer mit der selben Geschwindigkeit ins Plasma eingeschossen d.h.: dieses Plasma befindet sich immer im selben Zustand. Wenn ich die Spannung ändere, ändere ich natürlich die Geschwindigkeit der Elektronen und das Plasma ändert sich. Deshalb sind wir der Ansicht, daß die beste Verfahrensweise konstante Spannung ist. Die dann varriierende Abbaurrate (die Leistung ändert sich), kann im Rechenverfahren berücksichtigt werden. Natürlich gibt es Ausnahmefälle z.B. wenn man immer dieselben Preßlinge hat, hat man praktisch immer Kupfermatrix oder wenn man nur einzelne Elemente bestimmen will, kann es ein gewisser Vorteil sein, konstante Leistung zu benutzen. Bei Preßlingen stellt sich dann, weil es immer dieselbe Probe, nur mit anderen Verunreinigungen ist, automatisch immer die selbe Spannung ein. Es ist also in diesem Falle ziemlich gleichgültig, ob man mit konst. Leistung oder konstanter Spannung fährt. Auf jeden Fall können wir festhalten: Matrixeffekte im Plasma sind nicht vorhanden und haben sich auch noch in keinem Falle als wahr herausgestellt.

Die nächste Voraussetzung: Lineare Eichkurven

Die lineare Eichkurve heißt, die Intensität des Lichtes, oder die Zahl der Photonen die im Plasma erzeugt werden, streng proportional zu der Zahl der Atome, eine Forderung, die bei konst. Zustand im Plasma automatisch erfüllt ist. Was aber als Störung auftreten kann, ist die Selbstabsorption, d.h. ein Photon das im Plasma entsteht und durch das Plasma noch hindurchfliegen muß wird unter Umständen absorbiert und diese Selbstabsorption führt dann zu krummen Eichkurven.

Die Glimmentladungslampe ist auf Grund des dünnen Mediums von Hause aus weitgehend frei von Selbstabsorption, aber nicht ganz; aus diesem Grunde nehmen wir zwar für die niederen Gehalte die Grundlinie, die ja immer zur Selbstabsorption neigt (denn die Atome sind in der Regel im Grundzustand vorhanden

Dr.H.Ritzl

und können dann im Grundzustand absorbieren), während wir für die höheren Gehalte über 0,1% bis 100% eine Linie nehmen, die nicht dem Grundzustand entspricht oder eine Zweierlinie, die ja schon um Faktor 1000 seltener ist. Wenn man also die richtige Linienauswahl trifft, ist auch die Forderung der linearen Eichkurven sehr streng erfüllt und die Praxis gibt auch diesen Überlegungen recht. Wir haben also jetzt eine Lichtquelle zur Verfügung, mit folgenden Eigenschaften:

- lineare Eichkurven
- keine messbaren Matrixeffekte
- eine konstant brennende Lampe

und den einen Nachteil: von Probe zu Probe verschiedene Abbauraten auf Grund dieser Tatsache muß das Rechenverfahren die Abbaurate berücksichtigen. Diese Schwierigkeit kann man, das ist eigentlich schon seit Jahren bekannt, durch eine Normierung auf 100% beseitigen. Diese Normierung auf 100% setzt voraus, daß alle Elemente, die einen wesentlichen Anteil in der Probe haben analysiert werden. Außerdem setzt das voraus, daß ich schon Eichkurven habe, denn ich kann ja nicht ohne weiteres normieren, wenn ich den Umrechnungsfaktor vom Multiplizierstrom in "%" nicht kenne. Das war also jahrelang die größte Schwierigkeit, es wurden alle möglichen Eichverfahren erfunden, um diesen Effekt der Abbaurate zu beseitigen und gescheitert ist man immer daran, daß man eigentlich diese Eichkurve schon bei der automatischen Eichung haben sollte [4] siehe Eichverfahren nach Jäger. Nun gibt es auch seit sehr langer Zeit das Verfahren in der Spektralanalyse mit internem Standard, das ist an und für sich ein seit 40 Jahren bekanntes Verfahren, nur hat dieses Verfahren den Nachteil, daß man eigentlich immer voraussetzt, daß das Matrixelement konstant ist oder sich immer in gleicher Weise ändert, so daß man es mit in die Eichung nehmen kann. Wir haben bei der Glimmentladungslampe von der physikalischen und technischen Seite her kein bevorzugtes Element. Jedes Element wird in der Glimmentladungslampe gleich behandelt und genau gleich analysiert. Sonstige Fehler, die bei anderen Lichtquellen mit dem internen Standard korrigiert werden sollen, so z.B.: Ausleuchtungsänderungen, tritt ja hier nicht auf, da es eine geometrisch konstante Lichtquelle ist.

Dr.H.Ritzl

Das neue Eichverfahren arbeitet folgendermaßen:

Es werden verschieden große Mengen von Atomen pro Zeit abgebaut; die Summe der abgebauten Atome bei fester Integrationszeit stimmt von Probe zu Probe nicht überein, z.B. je nach dem, ob die Probe gehärtet ist oder nicht, selbst wenn sie die selbe Zusammensetzung hat. Wenn man nun den jeweiligen Intensitätswert durch den Intensitätswert eines M-Elementes dividiert, also das Verhältnis bildet von dem zu analysierendem Element und dem M-Element und dieses Verhältnis dann, in Relation setzt zu dem Verhältnis der Sollwerte der Eichstandards, beispielsweise der %-Werte, dann bekommt man eine Eichkurve, bei der die Abbaurate von vorne herein herausfällt. Als M-Element wählt man ein Element, das in allen Fällen über 10%-Gehalt hat. Das kann man nun bei jedem Element so machen, für das M-Element natürlich nicht, weil dann immer nur 1 rauskommt. Über die 100% Normierung kann man auch das M-Element bestimmen, denn man hat bei n-Elementen n-1 Gleichungen plus eine Gleichung, die alle Gehalte zusammenaddiert zu 100%. Das System ist also lösbar.

Dieses Verfahren wird beim Eichern im neuen Programm und neuen Computer verwendet. Die Sache schaut dann so aus:

da wir, wie ich eben schon sagte, nur n-1 Gleichungen haben, wobei diese für den tatsächlichen Gehalt noch nichts aussagen, sondern nur über die Verhältnisse, benötigt man als letzte und n-te Gleichung noch die Gleichung der 100% Normierung d.h. alle Prozentgehalte zusammengezählt müssen 100% ergeben.

Ich möchte jetzt nicht die ganze Rechnung hier aufzeichnen, das kann jeder hier nachlesen.[5] Neues Rechenverfahren.

Auf diese Art und Weise entsteht auch bei Eichungen gar keine Schwierigkeit. Es wird bei den Standards beim Eichern genauso verfahren, wie beim Messen und die automatische Eichung funktioniert exakt, die Kurve wird über die lineare Regression den Eichpunkten angepaßt und diese Anpassung ist, wenn nicht irgend eine falsche Probe enthalten ist, sehr gut. Wir kommen dann auf mindestens zwei, drei, meist auch auf vier-9-er Korrelation bei guten Eichproben. Um Ihnen nun nochmal zu zeigen, wie sich das auswirkt: Wir haben da einige, nur als Beispiele, einige Kurven gemacht, die nicht besonders eklatant sind, aber ganz deutlich aufzeigen, was die Normierung bringt. Wenn Sie bei-

Dr.H.Ritzel

speilsweise das Beispiel in dem Buch nehmen, Abb 1.4, dann sehen Sie die entgültige Eichkurve, normiert also, die Verhältnisse.

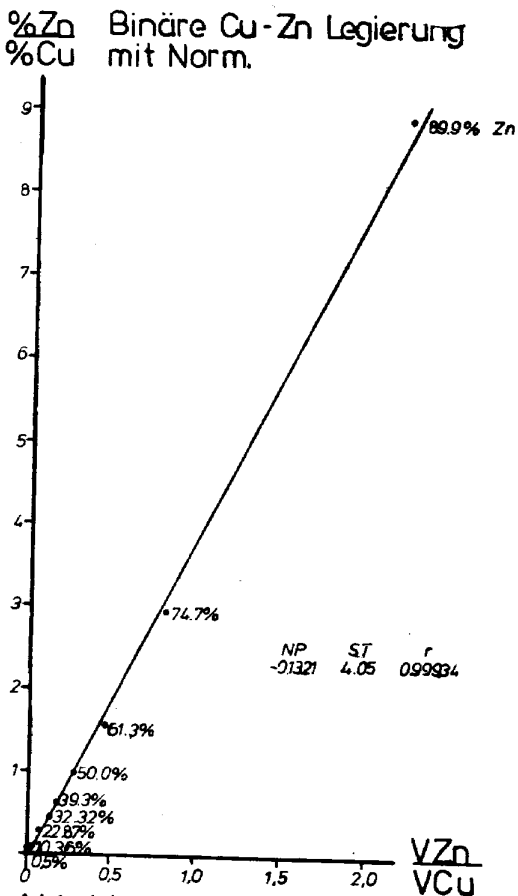


Abb. 14.

Es könnte sein, daß die Kurve noch gar nicht ganz richtig gezeichnet ist, man müßte da oben vielleicht noch ein bißchen genauer und größer zeichnen; es ist jedenfalls eine lineare

Dr.H.Ritzl

Eichkurve mit sehr geringen Abweichungen. Es dreht sich da um Kupfer-Zink Legierungen, von 0 bis 100%. Wenn Sie dagegen die Eichkurven oder Rohdaten anschauen, d.h. von Zink und von Kupfer einfach Intensität gegen% auftragen, dann sehen Sie Abb 1.5

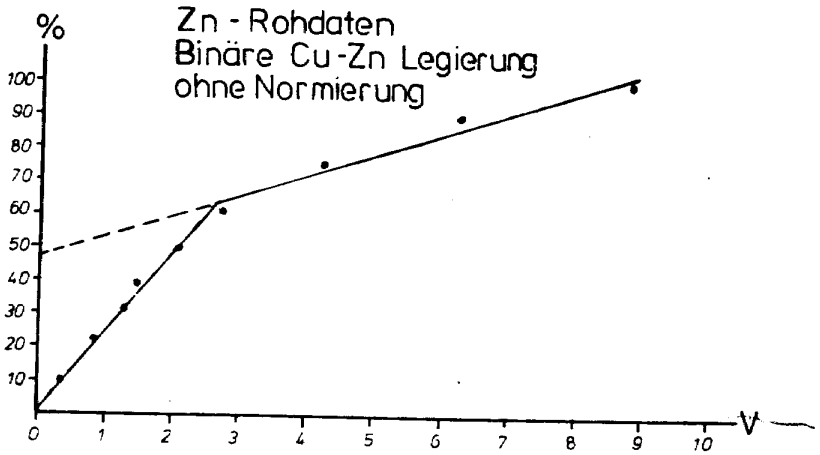


Abb. 1.5

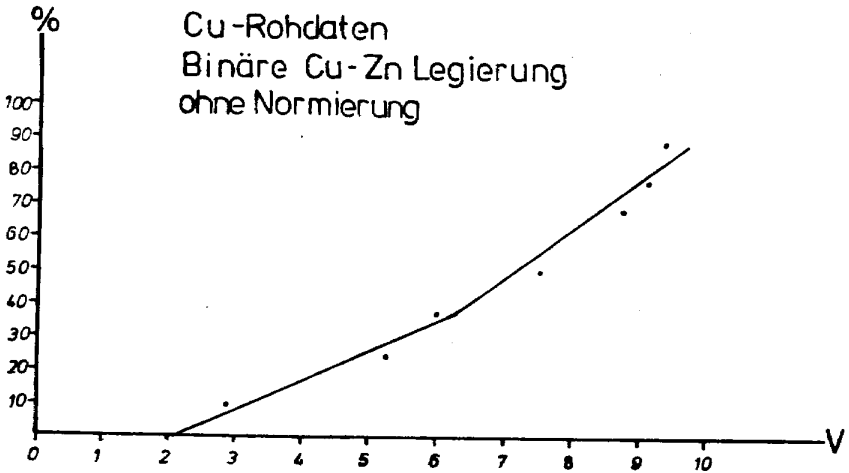
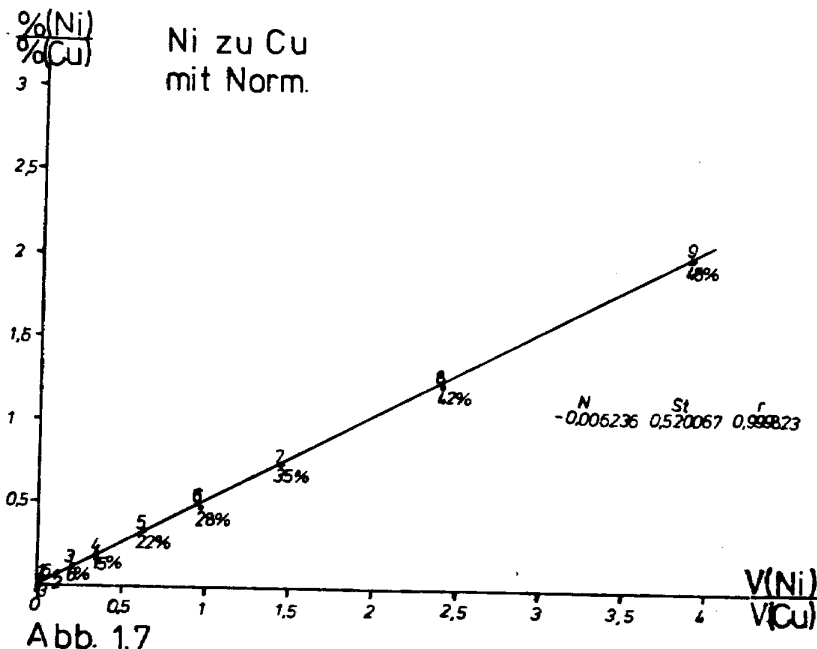


Abb. 1.6

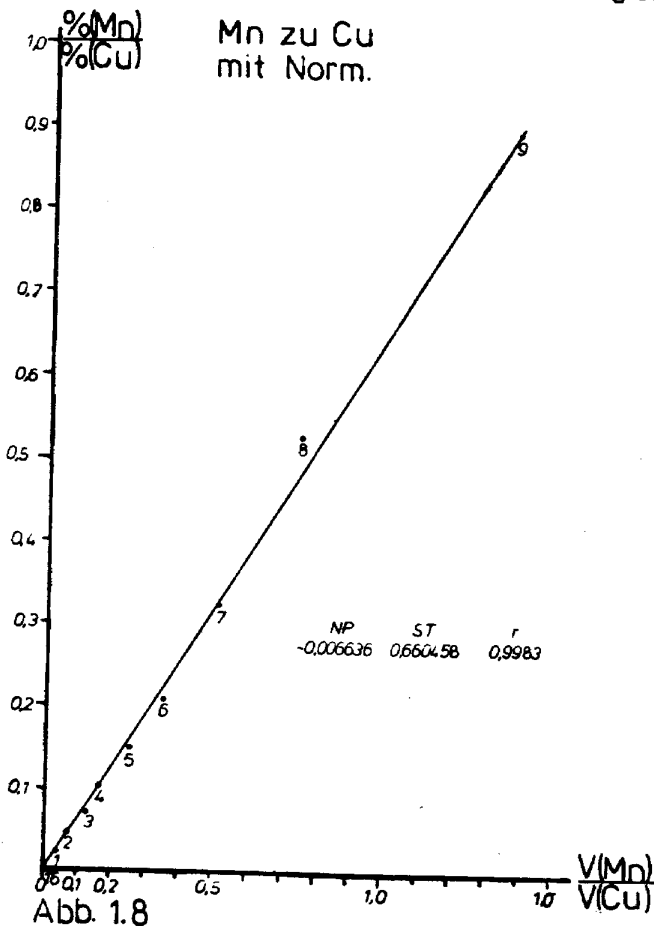
Dr.H.Ritzl

und Abb.1.6 erstens, daß die Punkte wesentlich stärker abweichen und von einer Geraden keine Rede sein kann. Wir haben eine geknickte Gerade. Bei Zink ist es eine und bei Kupfer sieht man es auch ganz deutlich, ist es auch eine geknickte Gerade. Das kommt daher, daß sich bei einem bestimmten Zinkgehalt und Kupfergehalt ganz einfach die Kristallkonfiguration ändert, d.h. wir haben einen Phasenwechsel an den Kristallen, daher haben wir von da an eine andere Abbaurrate und infolgedessen haben wir natürlich eine andere Steigung. Dieser Knick verschwindet durch die Normierung vollständig. Beim zweiten Beispiel können Sie das auch nochmal sehen, das ist eine Nickel-Kupfer Legierung da sehen Sie beispielsweise Abb.1.9, daß in einem Bereich die Intensität nicht linear von Probe 7, 8, 9 abhängt, da ändert sich gar nichts mehr, man könnte sagen, Probe 8 und 9 hat die selbe Intensität, jedoch ganz verschiedene %-Gehalte.



Dr.H.Ritzl

Wenn Sie dieselbe Kurve, das ist also die Kurve mit Normierung anschauen, Abb 1.7, dann ist das vollständig verschwunden. Da sehen Sie, auch die Probe 8 und 9 liegt völlig auf der Geraden, die Punkte liegen hervorragend auf der Geraden, was ohne Normierung überhaupt nicht möglich ist. Bei dem nächsten Beispiel ist es ganz ähnlich. In Abb 1.10 da sehen ab der Probe 7 die Rohdaten von den Geraden völlig abweichend aus, während die normierten Werte Abb.1.8 eindeutige gerade Kurven geben.



Dr.H.Ritzl

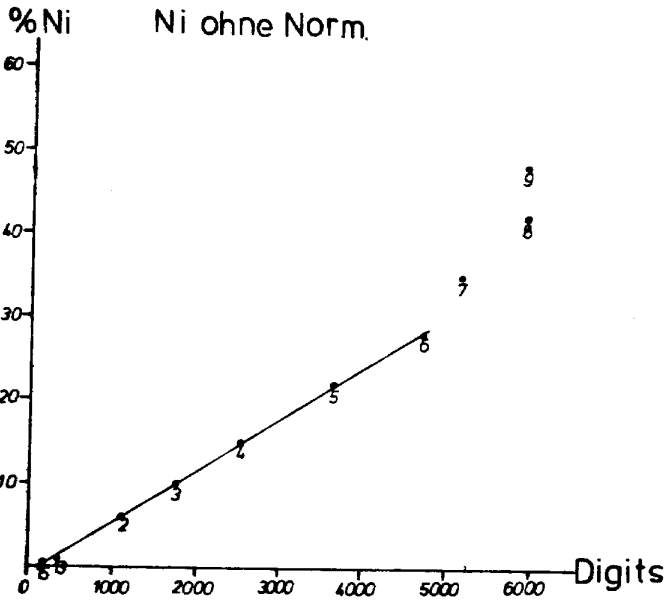


Abb. 1.9

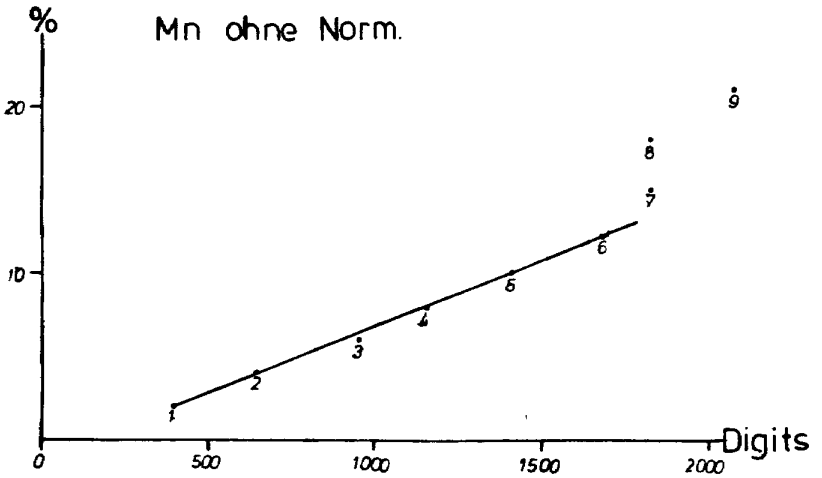


Abb.1.10

Dr.H.Ritzl

Sie sehen an diesen zwei Beispielen, was die Normierung bringt, und warum die normierten Geraden bei der Glühentladungslampe so wichtig ist. Diese Normierung bestimmt eben das Rechenverfahren im Computer.

Nun muß ich zum Schluß noch auf den Zilog-Mikroprozessor zu sprechen kommen. Man fragt sich natürlich, warum schon wieder einen neuen Computer? Wir haben jetzt die 4-te Generation, wie man so schön sagt. Wir haben zuerst einen Süd-Afrikanischen Computer zu einem Preis zu etwa 150 000 den Nixdorf zu ca. 90 000.- die letzten 3 Jahre den HP-Computer, den Minicomputer zu ca. 60 000,- und jetzt sind wir bei Mikroprozessor zu ca. 36 000.-DM. Der Grund ist natürlich die Leistung und der Preis. Ich erwähnte, das Beispiel des Taschenrechners, auch bei diesem sanken die Preise enorm. Es ist also eine Preiserniedrigung und zwar eine erhebliche, aber die moderne Elektronik bietet mehr, die bietet auch Vorteile zu geringerem Preis und das ist auch mit ein wesentlicher Grund, warum wir hier auf den Mikroprozessor Zilog übergegangen sind. Das Rechensentrum im Computer selbst ist für den Benutzer auch nicht anders als er beim HP war, es ist natürlich integrierter und kleiner, aber von außen gesehen ist es das selbe. Der entscheidende Unterschied ist das Memory, die Speicherfähigkeit oder Speicherkapazität. Wir haben bei einem HP normalerweise 16 K und im komplizierterem Programm 32 K, max. konnte man bei der großen Ausführung 64 K ausbauen. Hier beim Zilog Mikroprozessor, da haben wir von vorne herein 60K Arbeitsspeicher im Computer selbst und mit integriert nochmal 600K auf den beiden Floppy-disk. Sie sehen also, da ist mindestens der Faktor 10 drin und diese große Speicherkapazität und auch der schnelle Zugriff zu der Floppy disk d.h. die Möglichkeit der Ausnutzung dieser großen Speicherkapazität bedeutet, daß man eine sehr benutzerfreundliche und einfache Computersprache benutzen kann. Wir benutzen eine spez. Abwandlung von Basic, das nennt sich BASIC-RIO und ist für den Benutzer eine sehr, sehr einfache Sprache, es hat etwa nur 20 Grundbefehle und etwa 50 Gesamtbefehle, so daß man also diese Sprache von Benutzerseite her innerhalb kurzer Zeit erlernen und damit selbst kleine Änderungen machen kann und nicht immer abhängig ist von einem Programmierer. Natürlich bedeutet so eine Sprache, daß irgend eine Multiplikation oder irgend ein Rechenvor-

Dr.H.Ritzl

APPA. in einem Befehl zusammengefaßt ist, d.h. Sie geben einen Befehl und dann macht der Computer das komplett. Dadurch ist die Sprache, vom Rechner her gesehen, relativ kompliziert und benötigt von Haus aus sehr viel Speicherplatz. Was Sie in anderen Sprachen alles vom Programmierer machen lassen, das leistet die Sprache BASIC von Haus aus und auf der anderen Seite ist es natürlich so, daß man mit Basic auch bei den Programmen mehr Platz braucht, denn in der Sprache ist von Natur aus schon viel mehr drin, als man im allgemeinen benötigt, das sieht man eben als Ballast mit. Das war der Grund, warum in früheren Zeiten Basic so selten in Frage kam. Es gibt noch einen dritten Grund, Basic ist auch langsamer in der Rechengeschwindigkeit, da haben wir aber in unserem Gebiet praktisch keine Schwierigkeiten; es dreht sich da um 1000-stel oder 100-stel Sekunden. Das spielt bei unserer Anwendung in der Regel keine Rolle. (Eine genaue Beschreibung des Zilog-BIO-Basic kann bei uns abgerufen werden). Mit diesem Basic und dem vollen Programm sind eine ganze Reihe von Sachen noch im Programm enthalten: Einlesen von Eichkonzentrationen, automatische Eichung, Übernahme der Lichtwerte vom Spektrometer, Abspeichern von Eichdaten bis zu 10 verschiedene Messprogramme mit je 25 Elemente und ausrechnen von Mittelwerten, Standardabweichung, relative Fehler, Toleranzüberschreitung und so weiter, das ist alles im Standardprogramm vorgesehen und damit haben wir etwa 300 K, d.h. die Hälfte des Speichers belegt. Die andere Hälfte steht noch zur Verfügung, für eventuelle Erweiterungen. Sie sehen also, dieser Übergang zu dem Zilog Mikroprozessor hat erstens den Vorteil, daß er billiger ist, daß also mindestens 20 00.- bis 30 000.-DM pro Gerät gespart wird, zweitens bietet er eine viel benutzerfreundlichere Sprache d.h., die Möglichkeit diese Sprache zu benutzen und drittens hat man eben noch 300 K frei, während wir beim HP beispielsweise von den 16 K 15 belegt hatten, da war also nichts mehr übrig, keine Reserven mehr drin und aus diesen Gründen sind wir auf den Zilog-Mikroprozessor übergewechselt, im vergangenen Herbst. Soweit man das jetzt beurteilen kann, war das ein guter und erfolgreicher Schritt, man könnte noch etwas über die Ausfallrate sagen: Es ist natürlich so, je weniger Elektronik da ist, umsoweniger kann ein Ausfallen eintreten. Der

Dr.H.Ritzl/ Diskussion Nr.1

Zilog-Mikroprozessor hat nur mehr 2 Platinen, abgesehen vom A-D Wandler als Multiplexer, nur zwei Platinen, während der HP 4 und außerdem noch die Grundausstattung. Die Ausfallquote ist natürlich geringer, wir hatten eigentlich bis jetzt nur einen einzigen Ausfall und den gleich am Anfang, das kommt natürlich in der modernen Elektronik vor, daß ein Bauteil von Anfang an nicht in Ordnung ist.

Nun meine Herren, ich wäre nun am Ende mit meinem Vortrag und bitte Sie sich zu äußern, Fragen zu stellen, zu diskutieren.

Diskussion

- F: Könnten Sie mir freundlicherweise die Linie, die Sie für diese Eichkurve benutzen, nennen?
- A: Das müßte man nachschauen, was meinen Sie, die Nickellinie oder die Kupferlinie...
- F: Nickel, Kupfer, Mangan und Zink.
- A: Das sind mit Sicherheit 2-er Linien, ungefähr die kräftigste 2-er Linie; ja, aber ich weiß es jetzt nicht auswendig, wir benutzen wenn es geht eine kräftige 2-er Linie für hohe Gehalte und damit sind wir sicher, daß wir keine Grundlinie haben und keine Selbstabsorption auftritt. Es hängt natürlich davon ab, welche Dispersion man hat, wir haben 2 λ /mm und da können wir auch noch manchmal Linien benutzen, die andere Leute nicht mehr benutzen können, wenn sie 4 oder 5 oder 6 λ /mm haben. Übrigens möchte ich Herrn Hertkorn herzlichst danken für diese Sonder-Legierung, die er erschaffen hat. Zink, Kupfer und zwar jedes Element von 0-100; das ist natürlich im Messingbereich, sagen wir mal, relativ einfach, aber in den anderen Bereichen war das sehr mühsam und ich habe gestern gehört, daß Sie immer noch daran sind, das noch zu verbessern.
- F: Der Preis für diese beiden Platinen, die man sinnvollerweise als Ersatz nehmen sollte, wie hoch ist der?
- A: Also ohne Flobby-disk zwischen 8000,- bis 9000,- DM.
- F: Es wäre also sinnvoll, daß man bei einer Geräteanschaffung, diese Teile mitschneidet, so daß nicht durch einen Ausfall

Diskussion Nr.1

des Computers etwas passiert.

- A: Das natürlich, nachdem es nur zwei Platinen sind, kann man das relativ gut machen. Ich habe noch etwas vergessen, natürlich ist der Zilog-Mikroprozessor räumlich kleiner als der HP, aber für unsere Geräte spielt das keine Rolle, im Gegenteil, ich möchte sagen, der HP Computer, der hatte eine Schwäche, weil er so klein gebaut war. Wenn der Ventilator ausfiel, dann war das hoffnungslos, er ist sofort in Rauch aufgegangen, weil er eben so eng gebaut ist, daß man nur durch forcierte Kühlung überhaupt die normale Temperatur aufrecht erhalten konnte; bei einem Spektrometer spielt es wirklich keine Rolle ob er so groß ist oder so groß. Aber natürlich bezüglich der Ausfallquote ist es sehr angenehm, daß der Zilog Computer eine geringere Stromaufnahme hat, und damit natürlich bei weitem nicht so warm wird und auch ohne Zusatzlüftung noch weitergeht. Er geht also nicht kaputt, wenn der Lüfter ausfällt.
- F: Wieviel Bit Auflösung hat der A-D-Wandler?
- A: 12 Bit, wie der HP., ca. 2048 Schritte; wir überstreichen den Bereich von 10 V und haben dann pro Schritt 5mV. Von der analytischen Seite ist es nicht empfehlenswert eine Eichkurve von 10 ppm bis 100 % zu machen, da mit der Eichung die Ungenauigkeiten viel zu groß sind. Wir haben im Standardprogramm 10 einzelne analytische Programme, die Sie belegen können. Sie können also ohne weiteres von einem Multiplier z.B. ein Programm machen von 1% bis 15% und ein weiteres von 15% bis 60% und das in zwei Teile aufteilen, dann ist diese Auflösung völlig ausreichend. Und das ist auch sinnvoll, denn es gibt sehr wenig wirklich gute Standards, die man z.B. in 1-60% alle einwandfrei auf die Eichkurve bringt. Dagegen ist eine Eichkurve viel genauer zu definieren, wenn Sie von 20% bis 60% gehen und von 1% bis 20%. Die Kunst mit hoher Genauigkeit zu Eichen ist eigentlich die Auswahl der Standards, denn gewisse Abweichungen treten immer auf und das bedeutet, daß der Punkt außerhalb der Eichkurve liegt. Diese Schwierigkeit wird natürlich größer je größer der Bereich ist. Deswegen sind diese großen Bereiche gar nicht so empfehlenswert. Es gibt

Diskussion Nr.1

auch noch andere Gründe, daß z.B. Spannungen unter 5mV sehr störanfällig sind. Wir hatten ja die Wahl, das auch anders zu machen, aber wir glauben, daß das nicht sinnvoll ist, das noch mehr aufzuteilen und praktisch bei z.B. 1 mV anzufangen.

- F: Es gibt natürlich die Möglichkeit die Sekundärelektronenvervielfacher mit einer geringeren Verstärkung zu betreiben und dadurch wieder Stabilität hereinzubringen.
- A: Das machen wir sowieso. Denn wir haben an jedem Ausgang des Multipliers einen Impedanzwandler, das ist ein stark gegengekoppelter Verstärker, der Eingang ist ein reiner Stromeingang d.h., er ist immer, ganz gleich bei welchem Strom, liegt der Eingang auf 0 Volt, sodaß die letzte Dynode immer auf der selben Spannung bleibt und der Ausgang ist 0 bis 10V. Nun können Sie bei jedem Impedanzwandler durch Einsetzen eines Widerstandes Ihre Verstärkung bestimmen. Sie können also mehr Verstärkung auf den Impedanzwandler legen und weniger auf den Multiplier oder auch umgekehrt. Sie können auch an einen Multiplier 2 oder 3 Impedanzwandler ansetzen und mehrere elektronische Kanäle mit demselben Multiplier betreiben, Wenn man beispielsweise aufteilen will von 1 - 15 und von 15-50%. Diese Möglichkeit wird auch sehr häufig ausgenutzt.
- F: Nehmen wir an, der HP Computer ginge kaputt, würden Sie uns empfehlen, einen Zilog nachträglich einzubauen oder...
- A: Es ist hier natürlich die Frage, was heißt kaputt.
- F: Sagen wir einmal, er würde ganz zerstört.
- A: Ja, dann würde ich auf jeden Fall den Zilog nehmen. Aber ein üblicher Defekt im HP kostet sagen wir einmal 3000,-DM Reparaturkosten und das ist natürlich erheblich weniger als ein neues System.
- F: Müßte man, falls ein Zilog Gerät eingebaut würde, sehr stark umdenken? Ich spreche jetzt von dem normalen Betrieb?
- A: Nein, das hat mein Sohn programmiert. Die Befehle sind ganz ähnlich wie beim HP. Wir haben das genauso gemacht, man muß ja nicht immer die Codes ändern, das ist ja Unsinn. Einen Code kann man ja ruhig lassen. Im Prinzip ist das ja völlig egal, welchen Code ich nehme, also lasse ich ihn wie vorher.

Diskussion Nr.1

- F: Die verbleibende Speicherkapazität, wäre, die nutzbar zu machen für eine Archivierung, oder müßte da noch zusätzlich ein Kartenwerk eingebaut werden?
- A: Nein, das geht gerade beim Zilog sehr gut, denn Sie haben dort ja Karten (Disks). Sie können also Ihre Kapazität, wenn Sie den Katenwechsel, diese Zeit miteinrechnen und das ist ja bei einer Archivierung leicht drin, beliebig erweitern. Denn Sie nehmen eine Karte heraus, stecken eine neue rein mit dem (neuen) Programm darauf und diese Karte können Sie in den Schrank stellen.
- F: Sie kennen ja das Problem bei den Nutzenwendern , wo alles archiviert und dann aufgearbeitet wird?
- A: Das ist gelöst. Im anderen Fall beim HP hätte das alles auf Lochstreifen gemacht werden müssen. Das geht hier natürlich eleganter. So eine Diskette, eine leere, kostet ungefähr 30,-DM mit 300 K. Es ist also nicht teuer. Wenn man dann ja nach dem vielleicht 2 oder 5 Monaten im Archiv gegeben hat, und die Zeit abgelaufen ist, kann man sie wieder neu verwenden. Das ist mit diesem System sehr leicht möglich. Genauso ist natürlich möglich, daß die Chargenberechnung, Füllgrad des Ofens mit irgendwie rein kommt und daß der Computer gleich ausrechnet, wieviel Kilo mit der automatischen Waage chargiert werden. usw. Das ist also sehr einfach als Zusatzprogramm. Das ist im Normalprogramm nicht enthalten.
- F: Das ist dann also ein Zusatz?
- A: Es ist ein Zusatzprogramm. Es ist natürlich so, die Programmerstellung ist bei jedem Computer eine Heidenarbeit, in Basic kann es fast jeder machen, aber die Arbeit bleibt trotzdem und ein Programm ist natürlich immer teuer und man kann nicht weil ein Kunde das will und ein anderer das, daß das alles im Standardprogramm enthalten ist, obwohl das immer nur einzelne Kunden wollen.
- F: Wäre aber vergleichsweise besser zu lösen, als mit dem früheren System?
- A: Ja, sicher, weil Sie ganz schnell am Ende gewesen sind. Das ist ganz klar.
- F: Das ist, sagen wir einmal, eine Erweiterung für die Zu-

Diskussion Nr.1

kunft?

- A: Das ist viel günstiger
- F: Ich hätte eine Frage zur Analysetechnik, für niedrige Gehalte eine Grundlinie, für höhere Gehalte verwenden Sie eine II-er Linie.
- A: Auf jeden Fall keine Grundlinie. Es gibt ja viele Linien, die eine I-er Linie sind, aber keine Grundlinie. Wenn man sich das Leben etwas leichter machen will, sagt man einfach ich nehme eine II-er Linie. Dann bin ich sofort um Faktor 1000 dünner im Plasma.
- F: Wo würden Sie den Schritt hinlegen?
- A: 0,1%, das ist rein empirisch festgestellt worden. Es gibt eine Arbeit von einem Professor West, [3] der ist eigentlich von der Universität von Californien, war aber zeitweise in Süd-Afrika und hat dort diese Arbeit gemacht. Man kann das ja sehr schwer messen, wenn eine Krümmung der Eichkurve beginnt. Er hat das anders gemacht. Er hat die Linien vermessen und zwar mit einem Etalon mit einer sehr hohen Auflösung. Die Linien der Glimmlampe sind ja 10 m μ breit, Mit der hohen Auflösung konnte er also das wahre Profil der Lampenlinie messen. Im Moment, wo sich das Profil "eingebaucht" hat, wo also deutlich Selbstabsorption war, da geht es los. Da hat man eben festgestellt, daß, es ist nicht bei allen Linien gleich und von Element zu Element verschieden, aber er hat festgestellt, daß bei 0,1% Selbstabsorption frühestens angeht. Obwohl es Linien gibt, bei denen geht es erst bei 5% an. Aber 0,1% ist auch so etwa die Mitte, wenn Sie rechnen: von 10 ppm bis 0,1% und 0,1% bis 100% ist also die selbe Zahl der Zehnerpotenzen. Insofern paßt das sehr gut.
- F: Um Schlacken zu bestimmen macht man einen Cu-Pressling. Wenn man jetzt Cu bestimmen will, was nimmt man dann?
- A: dann nimmt man Silber. Da möchte ich noch folgendes sagen: da gibt es eine Dissertation von Herrn El Alfy, da ist so ziemlich alles zusammengestellt, was bis jetzt, über die Bestimmung von nichtmetallischen, pulverförmigen Proben mit der Glimmladungslampe gemacht worden ist. Wen das interessiert, der kann von uns ein Exemplar abrufen.

Diskussion Nr.1

Nachdem die Zahl der Bücher beschränkt ist, möchte ich Sie bitten, nur eins zu nehmen, wenn Sie wirklich Interesse haben und es auch lesen.

F: Wenn Sie für unterschiedliche Gehalte, niedrige und hohe Gehalte, in Ihrem Programm, also zwei Linien eingebaut haben, läßt sich das dann bei der automatischen Eichung berücksichtigen?

A: Ja, sicher, Sie machen ein analytisches Programm, sagen wir einmal es hat irgendeinen Namen, in dem bereits vorhandenen Computer-Programm und dann müssen Sie natürlich angeben welche Bereiche in diesem Programm natürlich vorkommen. Für jedes Element, welche Standardproben Sie dazu benutzen, um immer wieder automatisch zu eichen, nachzueichen, zu kontrollieren usw. Und wenn Sie das angeben sucht sich der Computer das raus. Das kann sogar so sein, daß zwei Linien eingebaut sind, aber vier elektronische Kanäle da sind, denn an jedem Multiplier können zwei Impedanzwandler und hinter dem Impedanzwandler zwei getrennte Kanäle hängen. Und das für die untere Linie und für die obere.

F: Ja, das ist mir schon klar, aber es geht also nicht so, nehmen wir einmal ein Aluminiumprogramm, indem jetzt 2 Linien oder 2 Mal das Element Cu auftritt und das passiert gleichzeitig in einem Programm.

A: Ja, im Prinzip können Sie das auch machen, es ist wahrscheinlich unsinnig.

F: Da geht nicht Herr Dr. Ritzl, da Sie die 100% Normierung anschließend machen wollen und da können Sie jedes Element nur einmal analysieren.

A: Ja, nur einmal.

F: Aber Sie können dann mit den Eichproben entsprechend eichen.

A: Ja, aber Herr Bleich, das geht schon,

F: Man kann das Zn mit zwei Si-Kanälen nicht eichen?

A: Natürlich, Herr Bleich müssen Sie dem Computer sagen, welche Linie er dann verwenden soll. Aber Sie können durchaus über eine weitere Eichkurve noch eine andere ausdrucken lassen.

F: Im anderen Programm, ja.

Wie ist das bei Rexroth, da wird Sn auch zweimal ausgedruckt

Diskussion Nr.1

in selben Programm, als Prozentwerte.

- A: Man kann das schon machen, das ist dann eine Sonderprogrammierung. Der Computer rechnet dann zweimal durch. Theoretisch ist das möglich, man muß es nur extra programmieren.
- F: Ich hätte eine Frage bezüglich der Argonversorgung. Seit einiger Zeit empfehlen Sie zwei verschiedene Gasflaschen zu verwenden; einmal reines Argon zum Messen und eine zweite Flasche für die Reinigung der Glimmlampe, wobei für das Reinigen auch Schweißargon verwendet werden kann. Hat das nun ausschließlich preisliche Gründe, da ja Schweißargon wesentlich billiger ist, oder spielen hier noch weitere Gründe eine Rolle?
- A: Ja, richtig. Das ist eine sehr wichtige Frage. Wir empfehlen grundsätzlich zwei verschiedene Flaschen zu verwenden, nicht nur aus preislichen Gründen. Früher wurde ja nur eine Flasche verwendet und da hat sich herausgestellt, daß immer wieder Sprünge in der Eichung bzw. Reproduzierbarkeit auftraten. Das kommt daher, wenn Sie die Reinigungstaste drücken, dann wird direkt aus der Flasche durch die Lampe durchgeblasen. Das ganze Argonsystem wird praktisch "kurzgeschlossen", der Druckminderer für das Messen wird mechanisch ruckartig stark belastet. Manche Druckminderer verstellen sich dann eben ein bißchen und arbeiten dann in dieser Stellung weiter. Damit hat sich der Druck in der Lampe etwas geändert und Ihre Eichung hat sich natürlich auch etwas geändert. Nach einigen Stunden oder Tage kann der Druckminderer wieder in die frühere Stellung zurückspringen. Eine kurzzeitige Reproduzierbarkeitsmessung über eine kurze Zeit kann hier zu Fehlschlüssen führen, da diese Sprünge in Abständen von Tagen oder Stunden auftreten. Es ist also unbedingt zu empfehlen, die beiden Argonsysteme zu trennen.

Use of the Zilog Microprocessor for Data-Processing

Dr.Ritzl / RSV

First of all Dr.Ritzl talked about the qualities of the glow discharge lamp. The first requirement is that all elements are sputtered equally. The bottom of the cylinder-like burning-spot is not plain and even, but shows a statistical accumulation of peaks and valleys that come from dispersion. He calls this surface: "standard mountains" It is produced during the pre-burning period. One can say therefore that the pre-burning period must last until nothing more is changed at the surface, statistically seen. Nothing shall remain from the surface. During integration period then, all elements are sputtered with the same rate of sputtering from standard mountains to "standard mountains" the rate of sputtering is different from sample to sample, but at one special alloy it is the same for all elements. Photos were presented showing burnt burning-spots on different materials. Fig.1.1 a copper sample enlarged 2000 times the peaks and valleys can be seen well, the grain limit, the material that is sputtered easily lies above.

Fig.1.2. a brass-alloy. A very good alloy, therefore an equal sputtering. The peaks represent some kind of impurity, a small crystal. That differs from the other structure.

Fig 1.3 A Cu-pressing, that means no alloy. It looks chaotic, there remain peaks which break through as one can see. These breaks emerge as it is not equal alloy, an equal crystal. But also with these pressings the rate of sputtering is the same for all elements after a certain pre-burning-period. One can speak of "standard mountains".

A perfect function of the RSV-glow discharge lamp at different alloys first of all requires an equal rate of sputtering. As far as the preparation of the sample is concerned Dr.Ritzl thinks that a hot preparation, that means heating or overheating the surface, is damaging and increases the pre-burning period. He recommends wet-polishing, e.g. at grey casting. Scrape-scim off preparation of the sample is best.

Summary No.1

Dr. Ritzl then talked about Dr. Grimm's new magnetic glow lamp. The intensities are higher. The disadvantage though lies in the fact that the limitation of the burning spot is not fixed mechanically, with steep walls at the edge of the burning spot; sphere-like stratum are sputtered; that means that the diameter of the sphere increases with burning, no cylinder-like burning-spot, no standard mountains occur. Always new stratum of the sample surface are integrated into the measurement. That means, if you want to make calibration curves of different alloys, the requirements are much worse with this lamp. In special cases the crystals are not small any more compared to diameter of the burning spot. That means you have to take an RSV glow lamp with larger diameter, or you have to analyze into the deep by increasing the integration period.

What is better, constant power or constant tension? Dr. Ritzl thinks that constant tension is more suitable. At constant ⁺⁺ the electrons are shot into the plasma with the same speed, that means the plasma always keeps the same state, the conditions remain stable. The calculation system takes into account the therefore varying rate of sputtering. Laqua and Dogen on the contrary think that the different rates of sputtering can be compensated at constant power. At constant matrix (as e.g. pressings in Cu) constant power can have advantages as the attention in the lamp is equal then. There are no matrix effects in the plasma and they did not prove to be true in any case. Therefore we always receive linear calibration curves. What would disturb is self-absorption. That is why a two-line or no ground line is used for higher values at around 0,1% to 100% to get linear calibration curves.

The qualities of the glow lamp once more in summary:

- linear calibration curves
- no measurable matrix effects
- a constantly burning lamp
- different whole rates of sputtering from sample to sample

The calculation system therefore has to consider the rate of sputtering. It has to be normalized to 100%

Different amounts of atoms are sputtered per time. The sum of sputtered atoms is not correct from sample to sample at fixed ⁺⁺ tension

Summary No.1

integration period. If one divides the particular intensity value by the intensity value of the matrix element, that means if one forms the proportion and put it into relation with the proportion of the nominal value of the light standards, e.g. the percent value, one gets a calibration curve where the rate of sputtering is excluded from the beginning. This can be done for all elements, of course not for the matrix element, as the proportion would always be 1. At n elements there are n-1 equations of calibration curves. You get the nth equation from the fact that all elements sum up to 100%.

An exact description of this calculation system can be asked for. (also in english)

RSV made some curves as example, to show the effect of normalization.:

Fig.1.4 the normalized calibration curve won from the proportions. A copper-sink alloy which runs from 0% to 100%

If one looks at the calibration curve of the raw data, i.e. Zn and Cu intensities plot in % (Fig.1.5 and Fig 1.6) one can see that it isn't a single straight line, but a bent line. This comes from the fact that at special sink- and copper values the configuration of the crystals changes and thus the rate of sputtering; that means another calibration line. The bent disappears at normalization.

Second example: Fig.17 -1.10

A Ni-Cu alloy; as one can see from Fig.1.9 sample 8 and 9 have the same intensity but different %-values.

Fig.1.7 shows the same curve after normalisation, it has disappeared. In Fig. 1.10 sample 7 deviates from the straight line Fig.1.8 shows the normalized straight line.

At the end Dr.Ritzl talks about the new Zilog microprocessor. Why another computer again? E.g. the pocket calculators, they become cheaper, being more efficient though than the former generation. The new computer is cheaper. The storage capacity is higher, 64 K with the new computer 32K with the old one; in addition to the working storage there are 600K stores more on floppy disk. The high storage capacity and the possibility to reach the floppy disk quickly makes a simple computer language possible, RIO Basic. This Zilog-Basic in connection with the

Summary No.1/discussion

working-system RIO offers high efficiency and simple operation. (An exact description of Zilog-RIO-Basic can be asked for) The RSV-ANALYMAT 2500 program needs 300K, that means 300 K remain free.

The new computer consists of much less parts, the rate of breakdown is smaller.

discussion

As the whole computer consists of only 2 platins, these platins can be bought as spare parts when buying the instrument. that means that the whole computer can be exchanged.

The A-D converter has a dispersion of 12 Bit. A range of 0 to 10 V is covered over then by steps of around 5mV. This dispersion is absolutely enough. Analytically seen you don't make a calibration curve from 10 ppm to 100% as the inaccuracies are too high with calibration . The standard program provides for 10 different measuring programs on the magnetic disks You can make a program from 1% to 15% e.g., and another one from 15% to 60% with a multiplier. Tentions under 5 mV are rather susceptible to trouble, therefore it is suitable to subdivide into 5 mV steps. There is another possibility to measure wide ranges with a multiplier: to change the amplification of the impedance transformers: between multiplier and computer. 2 or 3 impedance transformers are connected to one multiplier.

Both computer programs the old and the new one, are not different in operation i.e. in the definition of the user code.

The remaining storage space on the floppy disk can be used for other purposes, e.g. to store the data, to calculate the furnace change etc. You can either establish these additional programs yourself, as the Basic-language is used. or you can order it from RSV. RSV now does its own computer programs.

Another question is asked, concerning the choice of the lines. As a general rule Dr. Ritzl recommends a one-line for 10 ppm to 0,1% a two-line for 0,1% to 100%. Examinations with a highest dispersing etallien, done by Professor West^[5] proved that self-absorption can only begin at 0,1%. Besides 0,1% lies approx. in the middle between 10ppm to 100%, calculated in ten-powers.

discussion No.1

The argon-supplier-system for glow discharge lamp, the cleaning-argon-system and the measuring-argon-system should be separated in all cases. That means that it should be used two separated argon-suppliers-bottles. For cleaning welding argon could be used. At use of only one argon gas bottle for both systems the measuring regulator for argon could be dislocated at the jerky strain at the cleaning period and could lead to bad reproducibility and calibration; also by use of welding argon for cleaning costs could be saved.

Quantitative Bestimmung des Randkohlenstoffgehaltes in
Werkzeugstählen mit Hilfe der Glimmentladungslampe
Gebrüder Bühler, St.Gallen/Schweiz Herr Hertkorn

Meine Herren, ich möchte Ihnen kurz einen Fall aus der Praxis schildern und zwar muß ich hier ein paar Vorworte anbringen. Seit einiger Zeit haben wir festgestellt, daß bei Werkzeugen aus Warmarbeitsstahl in sehr kurzer Zeit Risse, Brüche und Total-schäden auftreten. Wo man näher nachgesehen hat, woher das kommen könnte hat man festgestellt, daß das alles Werkzeuge waren, die mit Hilfe von Elektroerosion hergestellt wurden. d.h., die kurze Haltbarkeitszeit dieser Werkzeuge, das erstreckte sich in Größenordnungen von 200 Stunden gegenüber früher, einigen Tausend Stunden und da lohnt es sich doch anscheinend genauer nachzusehen, wo dort der Fehler liegen könnte. Den Werkstoff hat man nicht geändert; er war bei konventionell hergestellten Werkzeugen gleich und zwar ein Werkstoff 2343 (Abb.2.1) und 2344 (Abb. 2.2) mit der Analyse (0,36-0,42 % Si; 0,9 - 1,2 % Mn; 0,3 - 0,5% Cr; um 5 % Mo um 1 % V 2,0-0,5% P und S mit 0,03 %. Dort hat sich absolut nichts geändert, die Werkstoffe waren genau exakt gleich hergestellt, also geschmiedete Ausführung.

Ein paar Worte zur Elektroerosion: Elektroerosion dürfte Ihnen mehr oder weniger bekannt sein. Es basiert ja darauf, daß muß man mit Hilfe einer Graphit-oder einer Cu₊-oder Cu-W Elektrode den Stahl ausarbeitet, mit Hilfe hoher Ströme, kleinen Spannungen, mit einem Hilfsmedium auf der Basis Petrol, also Kohlenwasserstoff. Hierbei treten Temperaturen auf, gemessene Temperaturen, zwischen 3000 und 10 000 °K an der Oberfläche des zu beobachtenden Werkstückes. Man hat neue Werkzeuge sowohl wie auch gebrochene Werkzeuge metallographisch untersucht und festgestellt, daß an der Oberfläche sogenannte weiße Randschichten, ⁺⁺ ohne irgendeine Wertung was passiert sein soll, waren übersät von einem Netzwerk feinsten Risse, Haarrisse, bis zu einer Tiefe von 200 bis 300,µm. Das Werkzeug mit so einer Rissbildung und nachfolgend hoher Temperaturbelastung bis zu 650°C Oberflächentemperatur beachtliche Zug- und Druckspannungen auftreten, dürfte sicher klar sein. Diese Randschichten sind genauso festgestellt worden, ob der Werkstoff jetzt vorher vergütet worden war, oder ob er ⁺⁺sichtbar sind. Diese weißen Randschichten,

Hertkorn

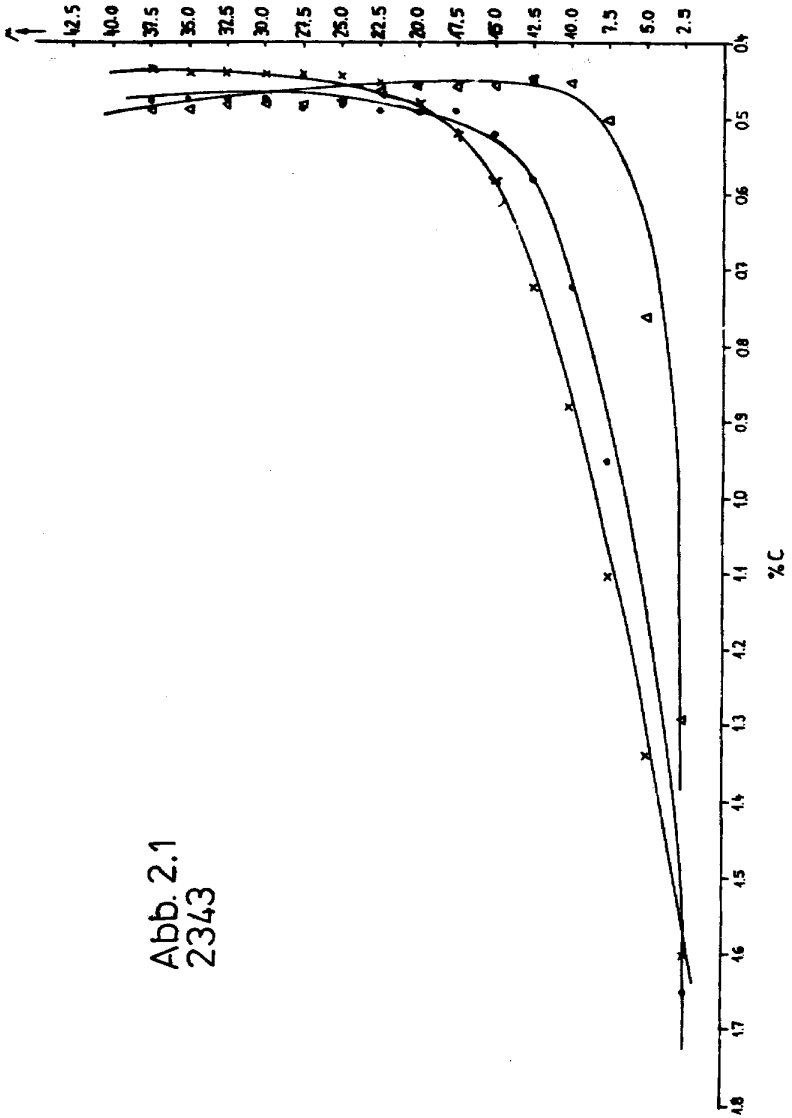
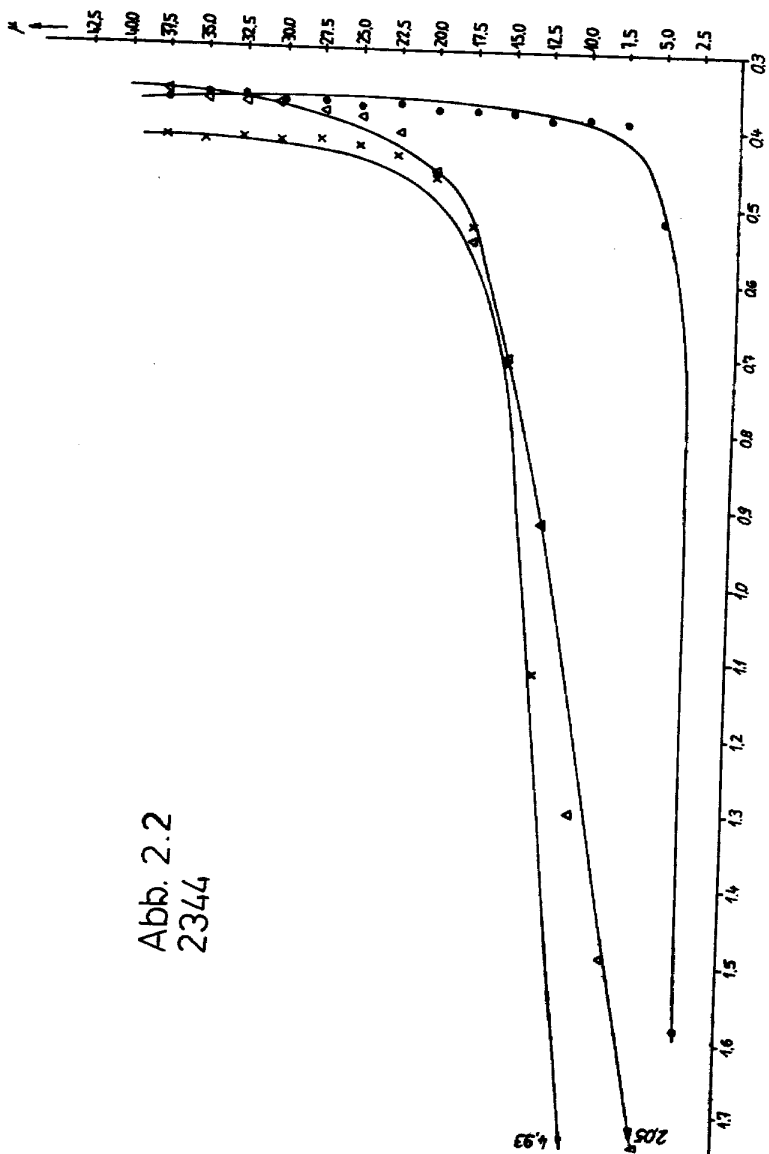


Abb. 2.1
2343

Hertkorn



Hertkorn

im Rohzustand, also im schmiedehaften Zustand funkenerosiv bearbeitet wurde. Unsere Untersuchungen beliefen sich alle auf Werkstücke, die schlußendlich vergüteten Zustand hatten. D.h. also Größenordnungen von 51-53 Rockwell $\hat{=}$ 1700- 1800N mm² an der aller obersten Grenze, wo man so einen Stahl dieses Werkstoffes mit dieser Zusammensetzung überhaupt vergüten sollte. Nun es tut nichts zur Sache, der Fall liegt einfach so da. Wir haben parallel dazu Werkzeugstähle untersucht, bis zu 2% Kohlenstoff, und diese Werkzeugstähle, die bekam man überhaupt nicht aus dem Werkzeugbau heraus, ohne das die sich innerhalb weniger Tage selbst aufgelöst haben, d.h., die sind in einzelnen Bruchstücken eines schönen Tages vorgelegen. Nach dem man an Hand der metallographischen Untersuchungen soweit gesehen hatte, was dort passiert war, und auch von der Elektroerosion her sich Gedanken gemacht hat, ist man hergegangen und hat mit der Mikrosonde versucht, den Kohlenstoff zu bestimmen, der in diesen Randschichten bis zum Matrixmetall, also bis zum Untergrund vorliegt, einmal zu messen. Man hat hierbei festgestellt, daß ein recht erheblicher, hoher Kohlenstoffanteil bis in die Größenordnung von etwa 5 % vorliegt. Zunächst waren das 1, 2 Proben, die man gemacht hat. Man hat davon gesprochen, daß es ein Zufallsergebnis sein kann. Man hat darauf 300 Einzelproben mit der Mikrosonde untersucht. Die Bestätigung war bald da, daß diese Kohlenstoffanreicherung vorhanden war. Aus Kostengründen hat man nacher diese Prozedur verlassen und ist nachdem wir vor einem Jahr eine leistungsfähige Analysenanlage bekommen haben, dazu übergegangen dieses Probenmaterial mit der Glimmentladungslampe zu untersuchen und zwar durch Abtragen der Oberfläche. Es wurden hierbei immer 2,5_u abgetragen und zwar so, daß die Probe nach Beendigung der Integrationszeit nicht abfiel. Die Probe verblieb in der Brennkammer. So hat man in die Größenordnung bis etwa 100_u durchgefahren und hat die Schritte aufgezeichnet. Ich habe Ihnen auf den Tisch 2 Blätter ningelegt (Abb.2.1 und Abb.2.2), woraus Sie sehen können, wie die C-Verteilung in der Oberfläche aussieht und vor allen Dingen, bis zu welcher Tiefe diese C-Werte folgen. Es sind zwei Werkstoffe, einmal dieser 2343 (Abb.2.1) und einmal 2244 (Abb.2.2) Da sind wohl erhebliche Unterschiede vorhanden. Sie sind aber für die Auswirkung des nachfolgenden Werkzeugs von untergeordne-

Hertkorn

ter Darstellung. Das Werkzeug hat so oder so nur eine bedingt kurze Lebensdauer. Eines ist sicher, daß der Ausgleich zum Matrixwerkstoff hin, zwischen 20 und 25, μ liegt. Dort wird der Kohlenstoff ausgeglichen sein. Alle anderen Werte, die höher liegen, werden entsprechende Kohle-Werte aufweisen. Es sind hier je drei Kurvenscharen aufgetragen, diese drei Kurvenscharen zeigen die unterschiedliche Kohlenstoff-Verteilung in Abhängigkeit der einzelnen Elektroerodierstufen, d.h. also, die mit Kreuzchen bei 2343 bezeichnete Kurve hatte zum Schluß eine Belastung von 20 A/cm², also eine relativ hohe Belastung; während die mit Δ versehene Kurve jedoch nur einen Wert von 2 A/cm² Belastung ausmacht. Beim Werkstoff 2344, bitte sehen Sie mir das nach, ist beim Zeichnen ein Fehler passiert, dort sollten die Δ 'che dort sein, wo die runden Bezeichnungen sind. In der Zwischenzeit haben wir auf diese Weise in der Größenordnung von ca. 4.000 Einzelproben durchgefahren und eine Übereinstimmung, dazwischen immer wieder vergleichsweise mit Mikrosonde, in der Größenordnung von etwa 5% \pm festgestellt. Für uns heißt das, wir können innerhalb von 10-12 Minuten die gleiche Arbeit ausführen, mit ausreichender Genauigkeit gegenüber der Mikrosonde. Wer damit schon zu tun hatte, weiß, daß dies eine relativ langwierige Untersuchung ist, wobei die Oberflächengüte bei der Mikrosonde eine erhebliche Rolle spielt.

Etwas noch zur Analytik: Das Probematerial sollte sehr gut gekühlt werden, wenn Sie das nicht kühlen, nach dieser relativ hohen Belastungszeit, bekommen Sie Temperaturen bis zu 400°C, d.h., Sie bekommen auch eine Verschiebung Ihrer Analysenwerte. Am Anfang hat man das nicht sehr kräftig beobachtet und zum Schluß ist man darauf gekommen, daß dies gemacht werden muß und aus diesem Grund sind die letzten 2000-3000 Werte mit gekühlter Probe vorgenommen worden. Die 2,5, μ Abtragsleistung resultieren aus der Einstellung: 45 Sek. Vorfunkzeit
10 Sek. Integrationszeit

Die Einzelwerte am gleichen Werkstück verglichen, haben eine Abweichung von \pm 2% d.h. also, sehr sehr gute Reproduzierbarkeit für diesen Zweck voll ausreichend. Nun wie sieht dies aus für uns selbst? Wir gehen heute so vor, daß man jedes Werkstück, das Funkerosiv bearbeitet wird, parallel dazu einen Probekör-

Hertkorn / Diskussion Nr.2

per nach der Bearbeitung nach den einzelnen Zwischenstufen wegnimmt, analysiert, d.h. die Reststoffmenge an der Oberfläche bestimmt und dadurch dann dem Werkzeugbau mitteilen kann, wie tief und wieviel er noch wegnehmen muß, daß garantiert die weiße Randschicht verschwindet und gleichzeitig auch die darin befindlichen Risse hervorzieht. Ich kann ohne Übertreibung sagen, daß wir heute, Dank dieser neuen Methode, dank dieser Erkenntnis in der Größenordnung von 400-facher höherer Lebensdauer sprechen können und das bedeutet für uns natürlich eine erhebliche Kosteneinsparung gegenüber vorher. Wenn Sie bedenken, daß so ein Werkzeug zwischen 50.000 und 3.500.000 kostet, ist es sicherlich angebracht, größere Untersuchungen dafür freizusetzen. Das über diesen Fall.

Im weiteren sind wir momentan an der Arbeit, um sogenannte Deckschichten bei Zinklegierungen zu ermitteln. Deckschichten sind ja nichts anderes als vorher abgekühltes Material, dann wieder übergossen auf der Basis ALSi 25 also 25-35% Si, dann im weiteren Ausscheidungen an Legierungen Al-Si 10, Zn usw. diese speziell für Oberflächenbehandlung der Galvanik usw. Das wäre es in groben Zügen. Ich danke Ihnen meine Herren.

Diskussion

Dr.R.: Ich kann dazu noch sagen, daß gerade diese Oberflächenprobleme besonders in Frankreich bei verschiedenen Firmen mit der Glimmentladungslampe angegangen und behandelt werden.

Es ist mir persönlich sehr interessant erschienen, daß nun auch bei Bühler in der Schweiz dieses Verfahren sich eingebürgert hat.

F.: Ich habe eine Frage zur Tiefe der Brennflecke. Haben Sie die Oberfläche jeder Brennung neu bearbeitet, oder haben Sie durchgefahren?

A.: Durchgefahren!

F.: Wie lange hat eine Messung gedauert?

A.: Rund 60 Sek. für eine Messung

Diskussion Nr.2

Dr.R.: Mit welcher Spannung und welchem Strom sind Sie da gefahren, mit der Glimmentladungslampe?

A.: 100 mA, 1200 V.

F.: Wie haben Sie das eigentlich geeicht?

A.: Die Eichung als solche, da muß ich ein bischen zurückgreifen. Wir haben Presslinge gemacht und zwar Eisen-Kohlenstoff, ohne Mo, V, und so weiter. Wir haben festgestellt, das die Zusätze keine große Rolle spielen. Wir haben aus diesem Grunde auch nur den Kohlenstoff bestimmt und die anderen Elemente unter den Tisch fallen lassen.

F.: Sie gehen davon aus, daß die Abbaurrate der Preßlinge und die Abbaurrate ihrer eigentlichen Proben fast gleich ist.

A.: Wir haben da sicher an die 100 Einzelmessungen durchgeführt und optisch ausgewertet, d.h. die Tiefe bestimmt und wir haben gesehen, daß das innerhalb von 0,1 μ liegt pro Abfunktung.

F.: Sie sprechen von einer Fehler-Abweichung zur Mikrosonde von \pm 5% . Es ist doch in der Literatur bekannt, daß die Mikrosonde bei Kohlenstoffanalysen von sich aus schon einer Fehlerabweichung von \pm 10% hat, auf Grund des Verfahrens durch diese eingebrachten Kohlenstoffschwaden von Diffusionsölen. Sagt mir das jetzt, daß der Fehler zwischen Mikrosonde und dieser Glimmentladungslampe 15% wird? Sie haben jetzt hier auf Ihren Diagrammen die Absolutwerte eingezeichnet und keine Streuwerte. Ist das Analysenverfahren überhaupt ohne weiteres geeignet für solche Untersuchungen? Das sind ja ganz schöne Prozentzahlen, die da ins Spiel kommen.

A.: Die 10 % Eigenfehler bei der Mikrosonde können wir nicht bestätigen. Wir haben durch Testmessungen festgestellt, daß der Fehler im Maximum 2%-2,5% war.

F.: Wie lange hat da eine Analyse gedauert?

A.: Dreieinhalb Stunden.

F.: Wie haben Sie den Untergrund weggefiltert, auch über lange Messungen hinweg? Der Untergrund ist ja ständig verschieden?

A.: Sie müssen also sehr stark dämpfen.

F.: Was für eine Mikrosonde war das?

Diskussion Nr.2

- A.: Eine japanisches Bauwerk, mit verschiedenen europäischen und sonstigen Bauteilen dran.
- F.: Uns geht es drum, eine Kohlenstoffanalyse auf automatischem Weg zu finden, das Naßchemische zu umgehen, da es sehr aufwendig ist. Wir untersuchen vor allem Einsatzstähle, die aufgekohlt wurden und wir müssen bisher "stufende" Proben abdrehen, also mechanisch bearbeiten. Das ist sehr kostenaufwendig und sehr langwierig. Mit Mikrosonde hat es nicht hingehauen. Für eine Kurzzeitmessung ist die Mikrosonde auch ungeeignet, aber anscheinend ist dann diese Glimmentladungslampen-Methode auch nicht das Richtige, um sich in bestimmten Fehlerbereichen zu bewegen?
- A.: Wir machen für die gesamten Härtereien, bei uns im Hause sämtliche Stahlproben, d.h. es werden Blindproben mitgezogen aus gleichem Werkstoff zum Aufkohlen, also Einsatzstähle, sowie Stähle auf der Basis 20Cr 10 Ni, also sehr hochlegierte Stähle und dort bestimmen wir den Randkohlenstoff mit der Glimmentladungslampe. Wir liegen sicherlich ebensogut, wenn nicht noch besser gegenüber der Mikrosonde. Das ist das eine. Das zweite ist, was nützt mir das, wenn ich sagen kann, das stimmt auf die dritte Stelle nach dem Komma noch. Das interessiert im Prinzip vielleicht den Analytiker, es interessiert aber im Prinzip den Härtemeister und den Verbraucher nicht.
- F.: Dies trifft für die dritte Stelle hinter dem Komma zu, $\pm 10\%$ aber sind nicht mehr die dritte Stelle nach dem Komma. Das ist schon die zweite Stelle und dann zeimlich hoch hinaufgegriffen.
- A.: Die zweite Stelle können Sie ohne weiteres bestimmen. Das ist nicht problematisch!
- F.: Wenn ich jetzt z.B. 0,8 % habe, dann könnten Sie sagen, ob das 0,82 oder 0,78 sind?
- A.: Ja!
- F.: Ohne weiteres?
- A.: Ja!
- F.: Dann kommen wir auf Sie noch zurück.

Diskussion Nr.2

F.: Welche Linien haben Sie dazu benützt?

Dr.R.: 1561 für Kohlenstoff

F.: Analysendauer pro Probe, für einen C-Wert?

A.: 60 Sek. für 2,5 μ

F.: Wie ist das dann mit der Tiefe?

Dr.R.: Dann sind Sie 2,5 μ herunter und dann machen Sie 60 Sek. und dann sind Sie wieder 2,5 μ weiter herunter.

F.: Ich kann das doch jetzt abschleifen, eine Analyse machen und dann abschleifen und nochmal einbrennen.

Dr.R.: Dann bekommen Sie aber 100% Fehler. Wenn Sie heiß abschleifen. Sie müssen naß abschleifen.

A.: Das können Sie nur machen, wenn Sie so genau abschleifen können, daß Sie nacher genau die gleiche Stelle treffen!

Dr.R.: Aber es ist doch viel praktischer, wenn Sie die Probe darauf lassen, denn die Glimmlampe macht das ja selbständig.

F.: Ja, für uns ist μ Bereich uninteressant. Ich möchte ja wissen, was noch 7/10 mm Tiefe im Werkstoff drinnen ist.

A.: Dann fahren Sie eben 7/10 durch

F.: Fahren Sie da durch?

A.: Ja, sicher!

F.: eines kam nicht ganz klar heraus, daß Sie die Proben parallel gemacht haben und auf der anderen Seite die Standzeitversuche.

A.: So muß ich auch zustimmen, daß die Prozentzahl als solche vielleicht gar nicht so sehr interessiert, nur im Vergleich mit der Standzeit interessiert sie, was man da bekommen hat, das gibt den Aufschluß. Ob das in Wirklichkeit 2% oder 3% C sind, ich sage das einfach mal so, ist nicht so wichtig, auf der anderen Seite ist der Versuch über die Standzeit gemacht worden und da habe ich 400-fach herausbekommen, wenn ich die und die Methode anwende, kriege ich eine 400%-ige Steigerung der Standzeit.

F.: Also mich interessiert schon der effektive Randstoffgehalt, weil ich mich beim Aufkohlen im eutektischen Bereich befinde, damit der ein richtiges Gefüge bekommt. Wenn ich z.B. 0,1 % über dem ganzen Bereich bin, dann bin ich weg vom Fenster. Ich bekomme dann Ribänfälligkeit.

Diskussion Nr.2

keit und lauter solche Sachen. Darum müßte für eine Untersuchung in der laufenden Serie, in der laufenden Fertigung, das ist das entscheidende, also wenn ich einmal eine Reihenuntersuchung habe, ich mach einmal zwei Monate lang eine Untersuchung, dann ist das o.k. Das ist über einen gewissen Zeitraum hinweg, das kostet etwas und dann ist es vorbei. Aber in der laufenden Fertigung, das ist doch das Entscheidende, daß man sagen kann, ich habe eine gleichbleibende Qualität.

Dr.R.: Man muß natürlich eines unterscheiden. Die Richtigkeit und die Genauigkeit der Analyse. Ich habe das noch nicht ganz verstanden, legen Sie größten Wert auf die Richtigkeit der Analyse oder auf die Genauigkeit, d.h. daß es genügend reproduzierbar ist. Ob dieser Wert mit 0,22 genau richtig ist, also analytisch richtig ist, das ist eine andere Frage, als wie, wenn Sie sagen, ich bekomme bei der Probe immer 0,22 \pm vielleicht 1/100. Dann weiß ich aber nicht, ob der Wert genau richtig ist. Das ist ein Eichproblem. Und die Eichung ist natürlich bei so Oberflächenanalysen schwierig...

F.: Das ist klar.

Dr.R.: Aber auf der anderen Seite, kann man natürlich, wenn man diese Kurven anschaut, dann kommen Sie auf einen konstanten Wert. Das ist dann der Wert in der Tiefe.

F.: In dem Fall jetzt. Das ist ein ganz anderes Problem.

Dr.R.: Aber es ist die Frage, muß die Analyse richtig sein, oder genügt es, wenn Sie sagen, so ist es, ein systematischer Fehler darf vorhanden sein.

F.: Ein Fehler wird immer drinnen sein, aber ob das jetzt ein absoluter oder ein relativer Fehler ist, ist egal. Ich brauche eine Analysenmethode, die mir sagt, ich habe das bei einer gewissen Atmosphäre aufgekohlt, mit dem bestimmten Rand-Kohlenstoff Gehalt der gewünscht wird, den ich eingestellt habe und muß diesen Wert reproduzierbar machen. Ich muß feststellen können, ob dieser Wert, den ich eingestellt habe, am Schluß mit der Probe übereinstimmt, da sonst Qualitätverminderung eintritt. Wenn ich z.B. einen Eichfehler drinnen habe...

Diskussion Nr.2

- Dr.R.: Ich glaube, daran fehlt es nicht, Wie das mit dem Eichfehler ist, möchte ich etwas bezweifeln, darunter meine ich die Richtigkeit.
- F.: Das steht auf einem anderem Papier. Wenn ich das dann richtig abeiche, mit Standards....
- Dr.R.: Wenn Sie sagen können, das habe ich, dann habe ich immer das selbe...
- F.: und vergleiche das, das steht auf einem anderen Papier.
- Dr.R.: In der Beziehung, glaube ich, treten keine Schwierigkeiten auf, wie Sie das wollen. Wenn Sie einen bestimmten Gehalt haben, daß Sie dann immer denselben Zahlenwert bekommen.
- H.Ko: Das ist die sogenannte Reproduzierbarkeit. Das ist kein Problem mit dem Glimmentladungsverfahren.
- Dr.R.: Dagegen mit der absoluten Eichung, mit der Richtigkeit, das ist bei Oberflächenproblemen natürlich schwierig.
- H.Ko: Wenn man daran denkt, daß alle Linkversuche, die in Deutschland durchgeführt wurden mehr oder weniger niemals gestimmt haben, wenn das gleich ist, ist das schon befriedigend, wenn man richtig analysieren kann, gerade bei hohen Genauigkeiten, dann ist Ihr Analysenproblem gelöst.
- F.: Auf alle Fälle, wenn ich die Werte erreiche, die ich mit der Naßchemie erreiche, dann bin ich befriedigt.
- H.Ko: Das kriegen Sie.
- Dr.R.: Das kriegen Sie sicher!
- F.: Wie haben Sie die Oberfläche behandelt?
- A.: Funkenerodiert
- F.: Um welche Art von Werkzeugen hat es sich dabei gehandelt?
- A.: Um Druckgußformen!
- F.: Es hat also, wenn ich richtig verstanden habe, durch Funkenerosion eine Aufkohlung stattgefunden hat. Wie hat man einen Weg gefunden, dann das zu vermeiden?
- A.: Man hat den Weg gefunden...
- F.: Ich komme aus einer Druckgießerei, deswegen frage ich...
- A.: Der Weg ist natürlich teuer, daß heißt, der Werkzeugbau hat enorme Aufwendungen, um das Werkzeug in der Form herzustellen, daß diese Aufkohlung nicht mehr passiert...
- F.: Er muß langsamer fahren...

Diskussion Nr.2

- A.: Er muß langsamer fahren, mit kleineren Stromstärken fahren, er muß darauf achten, daß das Medium Petrol nicht überhitzt wird, Das sind alles solche Dinge.
- F.: Welche Strombelastungen sind da noch zuträglich?
- A.: Wir müßten uns da genauer unterhalten, denn es hängt davon ab, ist es eine Fläche, ein Radius, ein Gewinde? Das richtet sich je nachdem. Da haben wir schon einige Zahlenwerte vorliegen, die ich Ihnen gerne geben kann.
- F.: Wissen das die Hersteller der Funkenerosionsmaschinen?
- A.: Die schweigen!
- Gelächter
- F.: Für uns wäre das natürlich auch wichtig. Ich muß mich mal erkundigen. Wir stehen auch oft vor der Tatsache, Donnerwetter, ist die Form schon wieder gerissen. Woher kommt das? Mir ist das neu, uns daheim wird das auch neu sein, es wird noch nie jemand daran gedacht haben, das das die Funkenerosion ist. Alle Welt funkenerodiert doch heutzutage. Wer fräßt den heute noch?
- A.: Ich hätte die Arbeit vermutlich nicht angefangen, wenn ich nicht verantwortlich gewesen wäre oder mir das angekreidet würde, daß die Stählerei Blödsinn macht.
- F.: Sie als Stahllieferant?
- A.: Ich bin ja nicht der Stahllieferant, oder Werkzeugbau. Ich bin nur in der Gießerei zuständig, d.h. mir hat man den Knüppel zugeworfen: Ihr habt schlecht gegossen, aus diesem Grund sei das Werkzeug vorzeitig kaputtgegangen. Da man das aber nicht nachweisen kann, hat man einen anderen Weg gesucht.
- F.: Woher das kommt, wissen Sie nicht?
Daß das vielleicht starke Diffusion von aufgekraktem Kohlenstoff und...
- A.: Ja, sicher bei dieser Temperatur ist das ohne weiteres drin.
- Dr.R.: Die Temperatur im Funken ist bis zu 10.000°C. Moleküle sind dann nicht mehr existenzfähig. Bei Abkühlung kann es alle möglichen Verbindungen geben.
- A.: Es hat aber auch eine enorme Zunahme von Carbiten. ^d
- F.: Und das geht so schnell in der kurzen Zeit ?

Diskussion Nr.2

- A.: Ja.
- Dr.R.: Sie können ja umgekehrt sehen, bei der Emissionsspektralanalyse mit Funken, das ist ja etwas ganz ähnliches, nur das eben die Überschlüge etwas weiter sind. Da wird in kurzer Zeit, in ein paar Sekunden wird Material verdampft, kommt in den Plasmaschlauch wird hochgeheizt und dann strahlt es. Dieses Licht benutzt man ja zur Analyse. Das sind ja auch einige μ Sekunden. Das ist ein ganz ähnlicher Vorgang.
- H.Ko: Durch die Funkenerosion könnte eventuell die Beschaffenheit der Oberfläche anders werden.
- Dr.R.: Ja, die wurde ja....
- A.: Die wird verändert
- Dr.R.: Kohlenstoff geht aus dem Oel raus und in den Stahl rein. Das Oel wird scheinbar gekrakt, C wird frei und der freie Kohlenstoff diffundiert in die Stahloberfläche, eine Diffusionserscheinung.
- H.Ko: Eine Frage zur Eichung: Wenn man so eine Oberfläche behandelt, die Oberfläche ist anders als die echte Probe?
- Dr.R.: Ja, natürlich, der Probenwert ist dahinten (Abb.2.1) und da steigt es an.
- A.: Da gibt es noch eine andere Möglichkeit, die theoretische Berechnung aus der Metallkunde heraus, in welcher Menge Kohlenstoff sich wann abbindet. Man kann also doch sehr genaue Aussagen vorher machen.
- F.: Zur Passungsgenauigkeit bei den Teilen, Es wird ja so genau erodiert, daß Sie die Endpassung haben. Wenn Sie jetzt wieder 50 μ mechanisch abtragen müssen, dann ist der ganze Vorgang doch ein bisschen schwierig.
- A.: Sicher, der ist im Zwielficht, d.h. aber ganz klar, er muß mit dem Schrabvorgang, d.h. beim Fräsen oder Schleifen, der Schrabvorgang muß vorher abgebrochen werden. Man darf nicht so nahe an das Endmaß heranarbeiten, wie man das früher gemacht hat. Die Endzeit wird um ein Vielfaches größer.
- F.: Wissen Sie von diesem Effekt nur bei Stahlteilen oder auch z.B. Ni-Basis Legierung?
- A.: Kenne ich nicht. Wir haben da nichts gemacht.

Diskussion Nr.2

- F.: Ich weiß da einen Fall, daß es da Schwierigkeiten gibt für Flugturbinenschlaufen, die erosiv behandelt werden und dessen Tamenbaufüße dauernd abbrechen. Woher das herkommt, weiß kein Mensch, unter Umständen von der Erosion?
- A.: Da kommen natürlich noch andere Effekte hinzu, die Wasserstoffvergrößerung bei diesen Legierungen...
- F.: Nein, Wasserstoffvergrößerung machen die nicht.
- A.: Was ich gesehen habe, bis jetzt, sind schon erhebliche Wasserstoffmengen eingelagert.
- Dr.R.: Ja im Oel ist natürlich Wasserstoff drinnen. Es liegt ja alles atomar vor bei diesen Temperaturen.
- F.: Könnte es noch etwas bringen, wenn Sie gleichzeitig in der Probe noch H_2 bestimmen, eben gerade wegen der Rissempfindlichkeit? Das wäre ja mit dieser Methode durchaus möglich.
- A.: Man hat davon schon gesprochen, aber man wird da mit der Glimmlampe doch etwas Schwierigkeiten haben, nicht wegen der Glimmlampe, sondern wegen der geeichten Muster.
- F.: Also die Eichung könnte wahrscheinlich Schwierigkeiten..
- A.: Das gibt große Schwierigkeiten, weil die Beschaffung der Eichproben nicht möglich ist.
- F.: Die Reproduzierbarkeit wäre doch wahrscheinlich gegeben,
- A.: Ich weiß es nicht
- Dr.R.: Wasserstoffanalysen, wie Sauerstoff und Stickstoff über 100 ppm gibt es fast keine Probleme. Auch mit den Eichproben nicht. Bei Wasserstoff gibt es schon Eichprobleme, denn es gibt sehr viele Materialien, die für H_2 einfach durchlässig sind. Da haben Sie eine Probe, die nach acht Tagen einen völlig anderen Wasserstoffgehalt hat. Da reicht schon die veränderte Luftfeuchtigkeit.
- F.: Da gibt es bessere Prüfungsmethoden, wie z.B. Gas-chromatographen usw.
- F.: Nein, ich kam nur deshalb darauf, um parallel zur C-Bestimmung über die Tiefe gleichzeitig den Wasserstoffgehalt die Aufnahme durch das Kühl-Medium...
- F.: Die Sprödigkeit kommt aber nicht vom Wasserstoff sondern vom C
- A.: In erster Linie!

Diskussion Nr.2 /Summary No.2

F.: Sind die Brüche interkristallin oder transkristallin?

A.: Interkristallin!

Quantitative determination of marginal carbon concentrations
in tool steels with the glow discharge lamp

Mr.G.Hertkorn / Gebrüder Bühler

It was realized that tools made out of warm working steel got flaws and cracks after a rather short time; some were even totally damaged. All these tools were produced by electric erosion. The resisting period was reduced from some thousands hours down to around 200 hours. A material 2343,2344 was used. Electric erosion means working at high temperatures between 3.000 and 10.000 K at the surface, using a graphite electrode, high currents, and an auxiliary medium petrol (hydrocarbon). White marginal strata were discovered metallographically at broken stools. These white marginal strata were covered with a network of flaws, hair-line cracks, about 200-330 μ m deep. Using the microprobe one tried to determine the carbon value from the marginal strata up to the matrix metal. The carbon portion amounts to about 5 %.As the micro-probe-system was too expensive one began to use the glow discharge lamp to analyze the sample material-sputtering the surface,2.5 μ m per analysis. The sample does not fall off after the integration period. Pre-burning period 45 Sec., integration period 10 sec.. The sample remains in the burning chamber. Sputtering was continued up to around 100 μ . The steps were registered, results see fig.2.1 and 2.2. The compensation to the matrix material lies at 25 μ m. The tree curves show different carbon-distributions according to the stages of electric erosion; curve x had a load of 20 A/cm², a relatively high load; curve only had 2A/cm²(in fig. 2.2. the and the O are exchanged)

Around 4000 samples were analyzed; the micro probe was used for comparison. There were correspondences in the range of \pm 5%. The stratum analysis is done in around 10-12 minutes. The glow discharge lamp presents high accuracy in comparison to the micro-probe. In addition the samples are cooled in the back.

summary No.2

This stratum analysis had a reproducibility of $\pm 2\%$. Today a sample is examined parallel to each tool that is processed by spark erosion.

The amount of remaining material at the surface is analyzed. The toolmaker can be informed how deep and how much he has to remove still in order not to produce white marginal strata and flaws. This new method allowed pressure cast tools to live 400 times as long.

Bericht über das Seminar "Glimmladungs Lampe"
im Institut für Spektrochemie in Dortmund
Herr Groß

Das Institut für Spektrochemie in Dortmund hatte zu einem Ausbildungskurs über die "optische Emissions-Spektral-Analyse von metallischen und nichtmetallischen Proben mit Hilfe der Glimmlampe nach Grimm" eingeladen.

Es waren 23 Personen aus Industrie und aus Instituten gekommen. Aus Belgien, Holland, Schweden, Schweiz, Ungarn und der Bundesrepublik Deutschland. Vormittags von 9 bis 13 Uhr gab es Referate, nachmittags bis 18 Uhr Demonstrationen und Übungen an Geräten. Es wurde intensiv gearbeitet und jeder Teilnehmer hat sein Wissen erweitert.

Herr Prof. Dr. Laqua gab eine ausführliche Einleitung und betonte die großen Vorteile der Anregung mit Hilfe der Glimmlampe gegenüber Anregung durch Funken, Bogen, Niederspannungsfunken und Plasma. Es sind:

1. großer Konzentrationsbereich
2. hohe Selektivität
3. hohe Spezifität
4. hohe Richtigkeit infolge geringer Matrixeinflüsse
5. hohe Reproduzierbarkeit durch hohe Genauigkeit
6. einfache Eichung
7. viele Elemente gleichzeitig
8. schnell
9. geringer Substanzbedarf
10. hohes Nachweisvermögen
11. einfache Probenvorbereitung
12. preiswert in Anschaffung und Unterhalt

Die Hauptnachweislinien liegen in den Spektralbereichen oberhalb 120 nm, weil es als Austrittsfenster-Material keinen Stoff gibt, der unter 120 nm lichtdurchlässig ist. Die Bereiche sind:

- | | |
|------------------|----------------|
| - Vakuum-Bereich | 120 bis 200 nm |
| - UV-Bereich | 200 bis 400 nm |
| - im Sichtbaren | 400 bis 750 nm |
| - im Infraroten | über 750 nm |

Groß

Als Linienprofile können auftreten:

- einzelstehende Peak auf Untergrund, z.B. Ni 3414 (Abb.3.3)
- breites Signal auf Untergrund, z.B. Nb 3094 (Abb.3.4)
- unregelmäßige Peak bei fragl. Untergr. z.B. Cu 3247 (Abb.3.5)
- Signal mit Selbstabsorption, z.B. Bi 3067 (Abb.3.6)
mit 2 Peaks in $0,035\text{\AA}$ Abstand

Bei der Glimmentladung sind Beobachtungen und Messungen im Entladungsraum schwierig und erfordern allerlei Tricks. Die Entladung in der Glimmlampe ist geschichtet, der für die Emissionsmessung wichtige Bereich ist eine anormale Entladung.

Es ist weniger der Strom, sondern die Stromdichte, die konstant sein soll. Die Brenn-Spannung ist vom Strom abhängig. [2] Strom, Spannung oder Leistung müssen stabilisiert sein. Ursache der Lichterscheinung sind metastabile Argon-Atome mit langer Lebensdauer, wobei das Argon Ladungsträger für die Ionen ist, die sich zwischen Kathodenebene und der nahe davon liegenden ebenen, dünnen Wolke bewegen und dabei Photonen abgeben, also leuchten.

Der Druck des Gases in der Glimmladungslampe liegt zwischen 2 und 15 m bar. Seine Messung ist schwierig, da die barometrische Messung mit Quecksilber, oder Vakuuöl infolge der Zähigkeit dieser Medien in diesem Vakuumbereich ungenau ist. Auch ist diese Methode unhandlich. Die Messung mit Hilfe von elektrischen und Wärme-Effekten nach Pirani und Penning, ist wohl für bessere Vakua geeignet. Der für die Glimmlampe geeignete Bereich liegt leider am Bereichsende dieser Methoden. Den Druck zu regeln, erfordert erheblichen Aufwand, man hält ihn also am besten konstant und regelt den Druckfluß des Gases bei 1 bis 2 Liter Gas je Min. ein.

Für die Glimmlampen-Anregung sind drei Parameter maßgebend: Druck, Spannung und Strom. [2] Es gibt viele Messungen, Grafiken und Berichte, aber ich vermisse dreidimensionale Darstellungen, etwa perspektivischer Art, oder wie sie in der Metallkunde üblich sind. ISAS befürwortet den Betrieb der Glimmlampe mit konst. Leistung von 50 bis 150 Watt und konstanter Druck bei eingestelltem Gasdurchfluß (RSV empfiehlt konst. Spannung)

Zu beachten ist, daß sich das Fenster der Lampe im Laufe des Be-

Groß

triebese beschlägt. Es sollte alle 100 Betriebsstunden gereinigt werden. Die Belagschicht absorbiert die emittierte Strahlung in unübersichtlicher Weise.

Die Glimmlampe ist gut geeignet für die Analyse von:

1. Spuren: Nachweisgrenze ist etwa gleich starkem Funken, kleiner 1 ppm. Gittergeräte geben bessere Auflösung als Prismengeräte. Die Photographie ist immer noch besser als die elektronische Messung, wobei die Nachweisgrenze 10 Mal besser ist als mit Elektronik. Das Streulicht bei Photographie ist kleiner als bei Elektronik. Die Belichtungszeit beträgt bei Photographie: 5 Min., bei Elektronik 10 Sek.
2. Oberflächen: je niedriger der Gasdruck, desto feiner die Struktur des Brennfleckes.
3. Flüssigkeiten: Kupferpreßling mit Brennfleckzone aus Naphthalin-Cu-Pulver, bei 110°C getrocknet, ergibt poröse Kupferoberfläche. Nachweisgrenze in $\mu\text{g/ml}$: Al = 0,1 Mg = 0,4, Ni = 3,5. Für aggressive Flüssigkeiten Kohlepulver-Kupferpulver-Mischung. Organische Flüssigkeiten werden zerstört, besonders das Eiweiß.
4. Gase: Wasserstoff mit Balmerlinie H_{α} = 656,3 nm
Sauerstoff bei 130 nm, auch 770 und 830 nm
Stickstoff bei 140 bis 150 nm
Hohe Blindwerte, qualitativ sicher, quantitativ unsicher, z.B. H in Ni,
5. Isotope: begrenzt, da meistens die Auflösung des Gerätes die Auflösung der Glimmlampe nicht erreicht.

Photographische Strahlenmessung

Die Photographie von Spektren ist immer noch für die Dokumentation und für die Vorarbeiten zu elektronischen Messungen wichtig.

Mathematische Ableitung der Formeln und Definition der Begriffe nach Kaiser sind Grundlage der Auswertung von photographierten Spektren. Das Ausmessen der Spektrallinien erfolgt nicht mehr durch das Auge, sondern mit Densitometern und nachgeschalteten Rechnern und Druckern.

Groß

Die Schwärzungskurve wird mittels Stufenfiltern bestimmt, sie ist für einen Bereich bis zu 50 \AA zulässig. Die Messungen sollten sich auf Elemente ähnlicher Art oder Untergrund beziehen. Die Standardabweichung wird besser mit größerer Schwärzung und kann $5 \cdot 10^{-3}$ erreichen.

Als Plattenmaterial ist Ilford long range geeignet. Es hat eine sehr dicke Schicht.

Die Korngröße ist bei Feinkorn $1 \mu\text{m}$ bei Grobkorn $10 \mu\text{m}$

Als Empfindlichkeit der Silber-Halogenid-Körner sind 4 bis 6 Lichtquanten je Korn notwendig.

Die Firma RSV, Hechendorf baut Spektren-Projektoren digitaler Messung der Transmission T und rechnergesteuerten Bewegungen der Photoplaten in Schritten von $0,002 \text{ mm}$. Programme für die vollständige Auswertung im Rechner sind erstellt.

Materialabbau durch Kathodenzerstäubung

Für den Materialabbau in einer emissions-spektroskopischen Lichtquelle sind verschiedene mögliche Mechanismen zuständig:

- thermische Verdampfung der Probe
- atomare Kathodenzerstäubung in den Ionen mit hoher Geschwindigkeit auf die Probe prallen und hieraus Material durch Impulsübertragung heraus schlagen.
- Photoionisierung

Die Prozesse an einer Oberfläche lassen sich nur beschränkt an theoretischen Modellen erklären. Gebräuchliche Definitionen sind Austrittsenergie, Abbaurrate, Zerstäubungsrate, Eindringrate, Zerstäubungs-Ausbeute.

Bei der Glimmentladungslampe zeigt sich nach einer bestimmten Zeit, der Einbrennzeit, daß sich Oberfläche und Zusammensetzung des Probenmaterials nur noch wenig ändern. Es hat sich also ein Abbau-Gleichgewicht eingestellt, (siehe Vortrag Nr. 1 Dr. Ritzl "Normalgebirge"). Eingehend untersucht wurden die Betriebsparameter, also Druck, Stromdichte, Probenart, Entladungsgas und ihr Einfluß auf Abbaurrate und Brennfleck.

In Argon nimmt die Abbaurrate in der Reihenfolge der Stoffe zu.
Kohle Aluminium < Eisen < Stahl < Kupfer < Messing < Zink.

Groß

Das stimmt mit der Impulstheorie überein.

Im Druckbereich 4 bis 20 mbar nimmt die Abbaurrate mit fallendem Druck zu, nach der Formel: $\Delta q / \Delta t = c \cdot 1 / \sqrt{P}$

Die Abbaurrate von Metallen und Legierungen ist $q = C_Q = (V - V_0) \cdot i$

Die Abbaurrate nimmt zu mit steigender Leistung. Je nach Entladungsparametern ergeben sich unterschiedliche Brennflecke.

Bei konstantem Gasdruck nimmt die Abbaurrate ab in der Reihenfolge: Ar > Kr > Ne,

Für repräsentative und nachweisstarke Analysen sind erforderlich:

- a.) niederer Argondruck, möglichst konstant,
- b.) möglichst hohe Leistung, stabilisiert.

Um kleine Änderungen der Abbaurrate zu kompensieren, kann die Abbaurrate als Bezugsgröße genommen oder eine Referenzlinie benutzt werden.

Bei Hohlkathodenlampen wird meist kein Abbau-Gleichgewicht erreicht. In der kalten Hohlkathode (Stromstärke bis zu 2A) geschieht der Materialabbau durch atomare Kathodenzerstäubung: In der heißen Hohlkathode ($T_k = 2000$ K) hauptsächlich durch thermische Verdampfung. Die Hohlkathode ist nicht für eine sequentielle Analyse geeignet. Warum die Gestalt der Bohrung des HKL-Töpfchens infolge des Sputterings am Boden eine Hohlkugel annimmt, die sich mehrmals wiederholen kann, konnte nicht zufriedenstellend geklärt werden.

Nichtleiter mit der Glimmentladungslampe

Zur Analyse nichtleitender Proben mit Hilfe der Glimmlampe ist die Preßlingsmethode sehr geeignet. Man kann Gesteine, Erze, Schlacken, Gläser, Salze und auch Flüssigkeiten in die Brennzzone des Preßlings einbetten. Kupferpulver ist am besten geeignet, da es sehr rein und preiswert erhältlich ist. Es läßt sich gut bis zum Fließen verpressen, ist gut elektrisch leitfähig, ist gut zu zerstäuben und zeigt in Edelgasatmosphäre wenig Linien.

Wenn Cu zu analysieren ist, kann Silber verwendet werden, das besser als Cu brennt, aber nur 1/10 der Abbaurrate von Cu hat. Nickel ist da besser, aber leider reich an Linien. Grafit läßt sich schwer zerstäuben und ist daher für die Preßlingsmethode ungeeignet.

Groß

Die Vorbereitung der Proben erfordert Zerkleinern auf Korngröße kleiner als 50 μ wägen, Mischen mit Cu-Pulver und 2-stufiges Pressen. Da das alles Tätigkeiten von Hand sind, wird sich die Preßlingsmethode wohl nicht automatisieren lassen.

Gezeigt wurde diese Methode am Beispiel mit Eisenerzen, deren Gehalte an CaO, MgO, MnO, Al₂O₃ und SiO₂ bestimmt wurden, wobei sich Standardabweichungen zwischen 0,46 und 0,75 % ergaben. In einer Gesteinsprobe mit etwa 64 % SiO₂ und 18 % Al₂O₃ wurde Rubidium zu 697 ppm bestimmt.

Im einzelnen sei auf die Arbeiten im ISAS von den Herren Dr. Bubert, El Alfy [1], Kenawy und Ko verwiesen.

Herr Grimm, der Erfinder der Glimmlampe, berichtete über seine neueste Entwicklung: die magnetische Glimmlampe. Bei ihr ist die Anodenbohrung von einem sehr starken Dauermagneten umgeben. Dadurch entsteht eine Verstärkung der Emission um das dreifache, ohne Verstärkung des Untergrundes.

Standardabweichung und Nachweisgrenze sind gleich wie in der alten Glimmlampe. Eine Linienverbreiterung infolge des Zeeman-effekts wurde nicht beobachtet, und das F-Triplett bei 310 nm wird im 2m-Spektrometer noch getrennt.

Es wird nur noch ein Vakuum von 1,5 bis 4 mbar benötigt, was das Gerät vereinfacht.

Eine weitere Entwicklung ist eine steuerbare magnetische Glimmlampe mit dynamisch wirkender Saug-Anode; einer Kombination von Dauermagnet mit 3 K Gauss, mit einer Spule von 200 Gauss, betrieben mit 5 mbar, 80 mA und 800 V.

Die Anwendung einer Triode mit 150 V Spannung ergibt eine Verstärkung des Plasmas um das 8-fache. Diese Triode wirkt nur in der magnetischen Lampe.

Der Brennfleck ist eine Mulde und kein Zylinder. Die Probe wird nicht in Schichten abgebaut, so daß eine quantitative Analyse kritisch erscheint.

Ob die magnetische Glimmlampe auch zur Anregung magnetischer Stoffe, wie Fe, Ni, Co geeignet ist, muß noch bewiesen werden. Die durch das Sputtering abgetrennten Teilchen fliegen zum Dauermagneten, bleiben dort haften und sind nur sehr schwer zu ent-

Groß
fernen.

Mehrere Ausführungen der magnetischen Lampe sind sowohl in Harau als auch bei ISAS in der Erprobung, sie können noch nicht käuflich erworben werden.

Elektronik in der Spektralanalyse

Die elektronischen Vorgänge wurden beim Aufbau von Schaltbildern erklärt. Als Empfänger optischer Strahlung dienen 2 Prinzipien:

1. Sekundär. Elektronen-Vervielfacher, kurz SEV, die eine Quantenausbeute von etwa 20 % ergeben, sie sind besonders für das UV geeignet jedoch sehr stöhrefempfindlich, und benötigen eine gute Abschirmung. Leider sind sie sehr teuer.
2. Silizium-Foto-Dioden, deren Quantenausbeute bis 110 % ist und die vom Sichtbaren bis ins Infrarote arbeiten, jedoch für das UV und den Vakuumbereich noch nicht erhältlich sind. Sie benötigen ein Zerhacken des Lichtbündels.

Im Rausch-Verhalten von Signal- und Dunkelstrom sind SEV und Fotodiode wesentlich verschieden. Beim SEV ist das Rauschen beim Belichten und bei der Nichtbelichtung gleich groß. Was bei kleinerem Signal unzulässige Werte annehmen kann. Bei der Fotodiode ist die Stärke des Rauschens proportional zur Stärke der Belichtung, es ist also bei kleinem Signal auch nur geringes Rauschen.

Im ISAS wurde von Herrn Dr. Bubert ein Versuchsaufbau mit Fotodioden als Empfänger entwickelt, wobei sich folgende Vorteile ergaben:

- Wegen ihrer kleinen Abmessungen sind Fotodioden für kompakte Spektrometer geeignet, sofern sie gegenüber dem SEV erhöhte Nachweisgrenzen dies zulassen.
- wegen der spektralen Empfindlichkeit und Quantenausbeute sind Fotodioden für Analysenlinien im roten Sichtbaren und nahen IR gut geeignet.

Zur Gerätekunde gab Herr Dr. Quentmeier Erläuterungen für die Wahl der Linsenaufstellung vor dem Spektrometer und für die Weite der Primär- und Sekundärspalte. Die Optik der Spektrometer für Analysenzwecke wurde in Erinnerung gerufen.

Herr Dr. Klockenkämper brachte wesentliches zur statistischen Bewertung von Analysenverfahren und Analyseergebnissen. Die Be-

Groß / Diskussion Nr.3

griffe: Genauigkeit, Richtigkeit, Reproduzierbarkeit, Standardabweichung, Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden definiert, sowie Tests auf Ausreißer und Probenahmefehler erläutert. Sein Manuskript regt zur Übung in Mathematik an und die Lebensnähe wird durch die anschließenden gezeigten Zeichnungen verdeutlicht. (Abb.3.7.)

Diskussion

Dr.R.: Wir danken Herrn Groß recht herzlich für den ausführlichen Bericht, der, glaube ich sehr interessant war. Gleich eine Frage, Herr Groß, gibt es da etwas Schriftliches von diesem Seminar?

A.: Ja, es sind einige Manuskripte da, aber nicht von allen Vorträgen, die könnte man dort anfordern. Ich kann Ihnen sagen, welche schon erstellt sind.

Dr.R.: Jetzt haben wir Herrn Groß schon da und dort gehabt, jetzt können wir gleich fragen.

F.: Den Begriff "zweistufiges Pressen" (bei Preßlingen) hätte ich gerne erläutert gehabt. Da kenne ich mich nicht aus.

A.: In einer hydraulischen Presse ist eine zylindrische Matrize mit 25 mm Bohrung und der zugehörige Unterstempel eingebaut. Nun wird ein kleiner Trichter aus PVC in die Bohrung eingesetzt. Das Gemisch aus Substanz und Kupferpulver im Verhältnis 1:4 wird in einer Menge von etwa 20 mg in die Trichterbohrung eingefüllt. Es braucht nur das Mischverhältnis gewogen werden. Mit einem Stempel, ebenfalls aus PVC, wird die Mischung von Hand auf etwa das halbe Volumen zusammengedrückt, sie klebt auch etwas zusammen. Nun werden Stempel und Trichter entfernt. Die Brennflecksubstanz bleibt liegen. Es wird nun Kupferpulver nachgefüllt, etwa 6 bis 8 g nach Augenmaß oder gewogen. Der Oberstempel wird eingesetzt und mit dem Querhaupt der Presse auf die Matrize gespannt. Jetzt wird der Unterstempel mit etwa 35 Tonnen Druck nach oben gedrückt und eine Minute stehen gelassen. Nach Lösen des Druckes und Entfernen des Querhauptes wird der Preßling zusammen mit dem Oberstempel nach oben ausgestoßen. Nach Entfernen des Oberstempels liegt der Preßling frei und kann entnommen werden. (Die einzelnen Arbeitsschritte

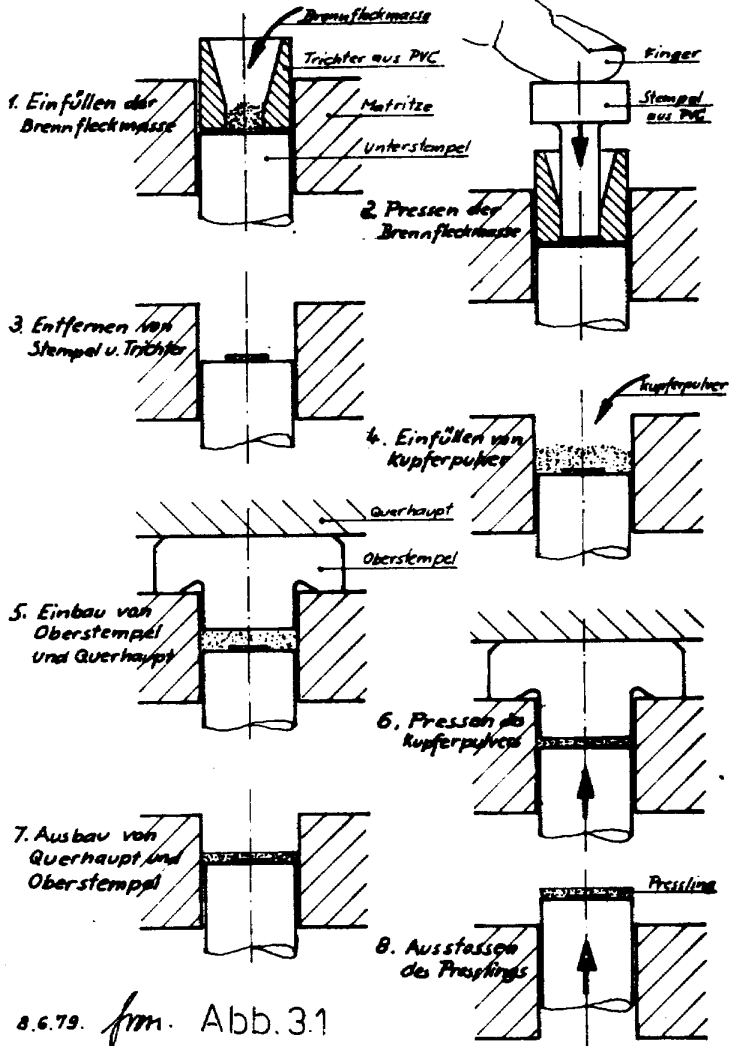
Diskussion Nr.3

sind in Abb.3.1 dargestellt) Er hat 25mm Durchmesser und 2 mm Höhe. Das ist ein günstiges Format. In der Mitte des Preßlings ist die Analysensubstanz im künftigen Brennfleck. Sie ist gar nicht dick, so etwa 2/10mm und hat 10mm Durchmesser. Der Preßling ist eine kompakte Einheit und sie ist dicht, weil das Kupferpulver zum Fließen kommt, bei diesem hohen Preßdruck, und die Kupferkörner und- Kristalle sich so verhaken, daß der Preßling vakuumdicht ist.

- F.: Auch bei nur 2 mm Höhe ?
- A.: Ja, diese Dicke hat sich als am günstigsten herausgestellt.
- F.: Ist da beim Brennen keine zu hohe Hitze-entwicklung?
- A.: Beim Brennen der Lampe meinen Sie? Man muß auf jeden Fall auf der Rückseite des Preßlings einen gekühlten Druckkörper anbringen, damit die aufgebrachte Wärmeenergie von 150 Watt abgeführt wird. Diese muß weg! Es ist sehr wichtig, daß die Probe kalt bleibt, so kalt als möglich. (In Abb. 3.2 ist eine Kühlkörper Anordnung aufgezeichnet.)
- F.: Wir sind immer vor porösen Proben gewarnt worden, ich komme vom Eisenguß her. Wenn die Probe nicht einwandfrei in Ordnung ist, können von der Glimmlampe Verunreinigungen herausgezogen werden und die Glimmlampe verschmutzen und in Mitleidenschaft ziehen. Aber es wird hier von der Analyse von Flüssigkeiten gesprochen, und Sie stellen mit Bedacht eine poröse Probe her. Wie ist das jetzt?
- A.: Ja, wenn Sie Naphtalin in die Brennfleckmasse einbauen. In diesem Fall ist nur die Brennfleckzone porös. Gegen die Atmosphäre jedoch ist der Preßling dicht. Das Kupferpulver läßt sich sehr dicht pressen, es lassen sich auch andere Stoffe dicht pressen. So habe ich Versuche mit keramischen Stoffen gemacht, die sich auch vakuumdicht verpressen ließen. Nur das kleine Volumen von 10 mm Durchmesser und 0,2 mm Dicke, das sind etwa 20 mm^3 , ist porös, das andere, nämlich $1000 \text{ mm}^3 = 1 \text{ ml}$ ist dicht.
- F.: Sie erwähnten vorhin, daß Herr Dr.Laqua die Linienprofile angesprochen hat. Wie weit ist heute mit Sicherheit bekannt, welche Linien welche Profile der ausgezeichneten Arten aufweisen? Und wie weit wirkt sich das auf die analytischen Ergebnisse überhaupt aus?

Groß

Herstellung eines Kupferpulverpresslings.



8.6.79. *frn.* Abb. 3.1

Gute Idee

ISAS-Kurs OES 26/30.3.78

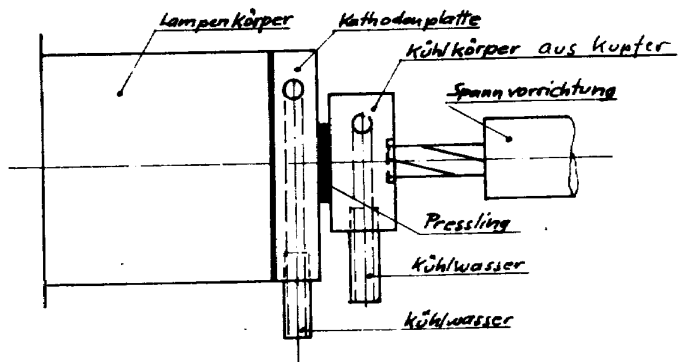
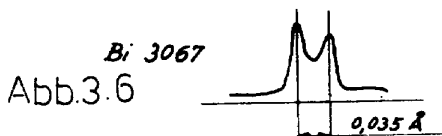
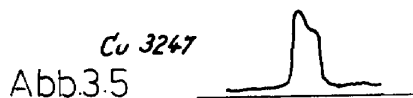
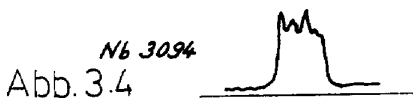
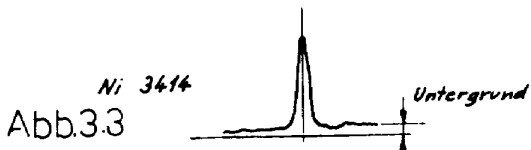


Abb.3.2 Kühlkörper - Anordnung.



Linienprofilarten.

Diskussion Nr.3

- Dr.R.: Ich habe heute vormittag schon erwähnt, von diesem Professor West[3], der hat ja auch so etwas gemacht. Man benötigt da eben einen sehr hochauflösenden Apparat. Ein normaler Spektrograph reicht da in der Regel gar nicht aus. Sie brauchen eine praktische Auflösung von 300.000 und wenn Sie dann noch zehn Punkte haben wollen, fast das zehnfache, d.h. das geht in 2-Millionen Auflösungsvermögen. Das erreicht man durch einen normalen nicht, aber mit dem Etalon, das ist jetzt etwas bekannter geworden, denn auch für die Auflösung der Laserstrahlen, die auch sehr monochromatisch und sehr scharf sind, wird es benötigt. Dieses Etalon ist wie eine planparallele Platte, die Lummer-Platte z.B. ist auch so etwas ähnliches und es wird etwas schräg gestellt. Dann gibt es als X-Durchgänge und hinten kommt die Strahlung wieder zusammen, aber innen mit einem Gangunterschied und damit kriegt man eine sehr hohe Auflösung. Man kann das Vergleichen mit einem Gitter, bei einem Gitter arbeitet man man mit einer großen Strichzahl und in der 1.Ordnung normalerweise, bei dieser Art von optischen dispergierenden Geräten, da arbeitet man in einer sehr hohen Ordnung, aber eigentlich nur mit vergleichsweise auf das Gitter bezogen, mit 2 Strichen. Da kann man eben dann Punkt für Punkt auflösen, aber das ist natürlich eine Meidenarbeit, denn man braucht für jede Linie, die man untersuchen will zuerst einmal ein Filter, d.h. einen Vorspektrographen und dann innerhalb dieses schmalen Bereiches dann noch den hochauflösenden Teil. Das ist natürlich, wenn sie da 100 Linien oder 1000 Linien untersuchen wollen, ist das sehr umständlich und sehr viel Arbeit dran. Darum ist es auch so wenig gemacht worden. Ich weiß nicht ob Dr.Laqua jetzt ...
- A.: Es ist etwas in Arbeit. Er will das mit Computern aufnehmen. Anders kann man das gar nicht mehr machen.
- Dr.R.: Ja, weil natürlich eine ungeheuer Anzahl von Meßwerten anfällt. Aber der zweite Teil der Frage ist ganz interessant. Auf die Analytik wirkt sich das aus. Sie hatten ja Kurven da, zuerst den Pik, das ist die Idealform mit etwas Untergrund. (Abb.3.3) Das ist jetzt der einfache Pik.

Diskussion Nr.3

Abb.3.3. Bei uns in der Analytik ist diese Form natürlich nicht vorhanden. Denn unser Eintrittspalt ist viel zu breit, und wir haben ja immer nur Bilder des Eintrittspaltes auf den Austrittspalten, d.h. bei 10 mA natürliche Profildbreite der Lampe sind unsere Spaltbreiten vergleichsweise 5-10 mal so breit. \leftarrow

Es ist also nur ein Profil des Spektrographen und nicht der Lampe selbst. Es läßt sich einfach nicht mehr auflösen. Die nächste natürliche Linienform der Lampe, wir können gleich die mit Selbstabsorption nehmen, schaut aus wie Abb.3.6 nur in Wirklichkeit viel schmaler, sodaß die Optik nicht mehr auflösen kann. Das ist Selbstabsorption, das ist der typische Fall, der natürlich in der Analytik eine große Rolle spielen kann, sodaß die Fläche (das Integral) nicht mehr linear ansteigt, mit wachsender Intensität, d.h. sie kriegen bei höheren Gehalten eine Krümmung der Eichkurve. Das ist analytisch verboten, wenn man mit linearen Eichkurven arbeitet. Daher die II-er Linie in dem Gehaltsbereich, wo das bei der Grundlinie auftritt. Abb.3.4. ist natürlich keine einwandfreie Linie, man weiß nicht recht, woher das kommt. Es kann von verschiedenen Isotopen kommen, oder es sind in Wirklichkeit drei Linien, die ineinander reingehen. Da manche Elemente aus einer ganzen Reihe von Isotopen bestehen. Das ist analytisch nicht bedenklich, denn in der Regel liegen Isotope immer im selben Verhältnis vor. Man kann fast sagen, im ganzen Weltall, mit wenigen Ausnahmen nur beim Atommeiler oder bei irgendetwas, ist die Zusammensetzung anders. Das stört im allgemeinen nicht, man kann damit Messen. Dann haben wir ein Profil mit ganz hohem Untergrund.

F.: Das war die Cu-Linie 324,7 nm ?

A.: Da wo zwei nebeneinander liegen

Dr.R.: Die Cu-Linie ist ein typischer Fall Abb.3.5, das sind in Wirklichkeit zwei Linien. Das ist natürlich unschön, diese Doppellinie 324,7 Å. Das ist auch typisch eine Linie, die zwar sehr nachweisempfindlich ist, aber immer wieder Schwierigkeiten macht, gerade bei höheren Gehalten, im Gegensatz dazu die 327,4, die geht linear rauf bis

Diskussion Nr.3

10 und 20 %, obwohl sie eine Grundlinie ist. Das gibt es auch gelegentlich. Natürlich, wenn ein sehr hoher Untergrund da ist, ist natürlich die Nachweisempfindlichkeit schlecht. Der Untergrund ist ja im allgemeinen bei der Glimmlampe sehr sehr klein, weil die Gastemperatur im Plasma niedrig ist, aber es gibt natürlich auch anderen Untergrund z.B. vom Multiplier oder Streulicht. Damit sind, glaub ich die Fragen beantwortet.

F.: Was wurde bei diesem Kurs weiter über die statistische Auswertung gesprochen?

A.: Die Gauss-Verteilung ist ja die Grundlage der Statistik. Es wurden Abwandlungen dieser Verteilung gebracht: die Student-Verteilung und die F-Verteilung. Es gibt auch andere Verteilungen, aber das geht so weiter, daß man sich tief in die Mathematik hineinbegeben muß. Es gibt einen Ausreißertest nach Grubbs mit der Sprachregelung:

$P = 90 \% \quad x_a$ wahrscheinlich Ausreißer

$P = 95 \% \quad x_a$ signifikant Ausreißer

$P = 99 \% \quad x_a$ hochsignifikant Ausreißer

Wenn ich durch eine Anzahl Punkte eine Eichgerade ziehen soll, kann ich nur einen Bereich der Richtigkeit nehmen. Fällt ein Ausreißer daneben, so ist zu klären, ob er einbezogen werden muß, oder ob es zulässig ist, diesen Ausreißer überhaupt fallen zu lassen. - Diese Überlegungen spielen eine Rolle bei der Bewertung einer Statistik. Ich habe vorhin ein Beispiel gesehen, wie man sich verirren kann, wenn man ein Computerprotokoll vor Augen hat, das Standardabweichungen von 2 bis 3 % bei Gehalten von 5 % ausweist. Also: es waren Standardabweichungen von 20 bis 30 ‰ (Promille). Ich verwende gerne das Wort "Promille" für Standardabweichungen zur Unterscheidung von Prozenten der Konzentrationen. Eine Standardabweichung von 20 Promille: ja, aber ausgedrückt auf 5 Stellen genau, das ist doch Unsinn. Man soll sich doch nicht durch einem solchen Zahlenwurst von seinem gesunden Verstand ablenken lassen.

Groß

Statistische Bewertung von Analyseverfahren und
-ergebnissen.

R.Kloekenkämper, ISAS Dortmund

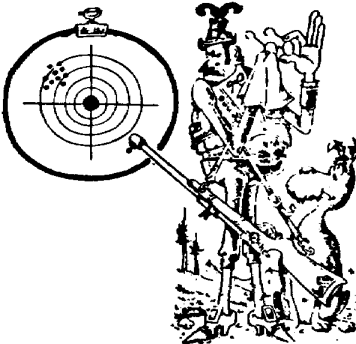
1. Begriffe: Genauigkeit (precision), Richtigkeit (accuracy)



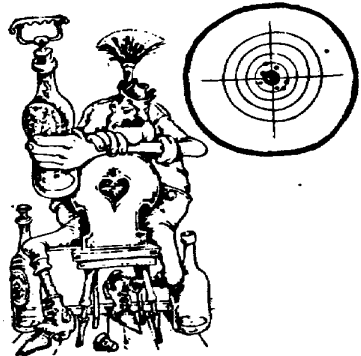
ungenau - unrichtig
(not precise-not accurate)



ungenau - richtig
(not precise-accurate)



genau - unrichtig
(precise-not accurate)



genau- richtig (1 Ausreißer
(precise-accurate)

Abb. 3.7

G

Report on the seminar "glow discharge lamp"
at the institute of Spectrochemistry Dortmund
Mr.Groß

Mr.Groß gave a report on a seminar about the glow discharge lamp held in the institute of Spectrochemistry.

Dr.Laqua said some introductory words stressing the great advantages of the glow discharge lamp:

1. great concentration range
2. high selectivity
3. high specification
4. high accuracy because of small matrix effects
5. high reproducibility by high precision
6. simple calibration
7. many elements at a time
8. quick
9. low need of substance
10. high proof capacity
11. simple preparation of the sample
12. low costs (purchase and maintenance)

The discharge in the glow lamp is laminated. Current, tension or power must be stabilized. Three parameters are controlling the glow lamp excitation: pressure, tension and current. The institute of spectrochemistry recommends to operate the glow discharge lamp at constant power between 50 and 150 Watt, (RSV recommends constant tension) at constant tension while the gas flows is fixed. The window of the glow lamp should be cleaned every 100 hours.

The glow discharge lamp is very suitable for the analysis of:

1. traces: The proof limit is about the same as with strong sparks (smaller than 1 ppm) with photography the proof limit is 10 times better than with direct-reading electronics. The stray light is smaller.
2. surfaces: the lower the gas pressure the more delicate the structure of the burning spot
3. liquids: copper pressing with burning spot zone out of naphthalin Cu-Powder; dried at 110^o C it gets a porous copper surface proof limits Mg/ml:

Summary No.3

- Al = C,1 Mg = C,4 Ni = 3,5
4. gases hydrogen with Balmer line $H_2 = 656,2$ nm
oxygen 130 nm, also 770 and 830 nm
nitrogen 140 nm up to 150 nm
high blind values, safe in quality unsafe in quantity;
H in Ni
5. isotopes: limited by dispersion

Measuring the radiation photographically

The photography of spectrums is still important today. The spectral lines are measured by densitometers and post-switched computer and printers. RSV produces spectrum-projectors with digital measurement and computer controlled motion of the photo plates using steps of $2/\mu\text{m}$. The blackening curves are determined by stage filters. A good plate material would be Ilford "long range". It has a very thick stratum. The grain size is $1/\mu\text{m}$ at fine grain and $10/\mu\text{m}$ at coarse grain.

Sputtering the material through cathode pulverizing

After a certain time, the pre-burning period, the surface and the composition of the sample material only change very little. There is a sputtering equilibrium now. (See paper No.1 Dr.Ritzl "standard mountains")

In argon the sputtering rate increases in the following sequence: carbon aluminium iron steel copper brass zink.

This corresponds with the impulse theory. In the pressure range 4-20 mbar the sputtering rate increases while the pressure falls:

$$q/t = C \cdot \frac{1}{p}$$

The sputtering rate of metals and alloys:

$$q = C_q (V-V_0) \cdot i$$

The sputtering rate increases while the power rises.

Hollow cathodes normally do not produce sputtering equilibriums; that means they are not very suitable for sequence analysis.

Non-conductors with the glow discharge lamp

The pressing method is very suitable to analyze non-conductors. Rock, dross, glass, salt and liquits can be put into the burning zone of the pressing.

summary No.3

Copper powder is best, as it is very pure and cheap. It can be easily pressed till flowing, it is a good electric conductor, good to pulverize and it shows few lines in rare gas atmosphere. In case Cu is supposed to be determined Ag (low sputtering rate expensive) can be used as well as Ni (many lines). Graphit is no good; too low dispersion. To prepare the samples the material has to be reduced to grain sizes smaller than 50 μ m; weighing and mixing with Cu powder follows as well as 2-stage-pressing (see fig.3.1)

As an example CaO, MgO, MnO, Al₂O₃ and SiO₂ were determined in iron ores. Standard variations of 0.4-0.7% were measured. For further detail see the works of Dr. Bubert, El Alfy 1, Kenya and Ko.

Dr. Grimm, the inventor of the glow lamp, talked about his new development, the magnetic glow lamp. The anode drilling is surrounded by a strong permanent magnet. The emission is enforced three times, the underground is not though. The burning spot is a depression, not a cylinder. the sample is not sputtered in strata; a quantitative analysis seems critical.

Another report was concerned with electronics. It is discussed whether photo diodes could substitute photomultipliers. In the UV-range diodes are not available yet.

Dr. Quentmeier talked about instrument science, Dr. Klockenkämper about statistics.

The terms "Precision" and "accuracy" are represented in fig.3.7. Manuscripts of other reports held on the colloque can be recalled in the institute of Spectrochemistry in Dortmund. During the discussion the term "two stage pressing" in the pressing method was examined again, see fig 3.1, the different steps:

1. filling in the burning spot substance
2. pressing the burning spot substance
3. taking off the piston and the down-gate
4. filling in Cu-powder
5. installing the upper piston and the cross head
6. pressing the Cu-powder
7. taking off the cross head and the upper piston
8. throwing off the pressing

Cu-powder is filled up with sample substance in a relation of 4:1 ; quantity : 20 mg.

Summary No.3

Copper powder is refilled :6-8 mg (4)

35 tons pressure press one minute (6)

The back of the pressing has to be cooled. The question was asked whether line profiles (see figg 3.2 - 3.6) have influence on the analytical results. Dr. Ritzl mentioned the work of Prof. West ? He determined line profiles with a highest dispersing etalon. The ideal fungus see fig.3.3 Self-absorbtion plays a big part as the linear calibration disappear. (see paper No.1 Dr.Ritzl) In case of self-absorbtion the line profile looks similar to the one in fig 3.6. In order to avoid self-absorbtion the II lines are used at higher values (see paper No.1 Dr.Ritzl)

In the end Mr.Groß mentioned an example how one can be misled by a computer: a computer print of a measuring record with standard variations of 20 per mille; printed in 5 places. Quotation: This is nonsense. One's common sense should not be distracted by such a mess of numbers.

Eichverfahren bei hochlegierten Stählen
und anderen Materialien für die Glimmlampe

VW, Hanover

Herr Muschik

Wir benutzen ein RSV Spektrometer Baujahr 1964, das ist das ehemalige Luftspektrometer SPN 500. Das Gerät haben wir vor fünf Jahren mit der Glimmlampe bestückt und vor zwei Jahren mit dem HP-Rechner auf vollautomatische Eichung und Auswertung umgebaut. Wir messen mit dem Gerät: Al, Mg, niedrig und hochlegierten Stahl. Die Messung von niedrig und hochlegiertem Stahl müssen wir trennen.

Die von uns eingesetzten Spektrallinien sind nicht immer optimal, da wir vom Spektralbereich des Gerätes ausgehend, Kompromisse schließen mußten.

Das Gerät war anfangs ausschließlich für die Leichtmetallanalytik ausgelegt. Nachdem wir die Glimmlampe angebaut hatten, sollte auch Stahl analysiert werden, und es mußten im Spektralbereich 200- 300 nm die erforderlichen Analysenlinien eingebaut werden. Eine der kritischen Spektrallinien ist die Phosphorlinie bei 214 nm, im niedriglegierten Stahl läßt sie sich jedoch verwenden. Wir eichen das Gerät im Gegensatz zu der üblichen Art mit einer Hoch- und einer Tiefprobe bei hochlegiertem Stahl mit insgesamt 9 Eichproben.

Diese Eichproben setzen sich zusammen aus den setting-up samples des British-Bureau of Analysed Samples, 2 Proben aus den authentischen Stählen des BSS und 3 Proben haben wir uns selbst hergestellt, die vor allem dazu dienen sollen, den Eichbereich für Co, W, und V nach oben hin zu erweitern.

Die Eichgrenzen liegen so, wie aus Abb.4.1 ersichtlich, bei Cr z.B. von 0,1 bis 10,5 % die V-Eichung geht bis 2,04%, Mo bis 5,2% Ni bis 18,9% Co bis 12,45 %.

Die 9 Proben sind so ausgewählt, daß wir die Eichgeraden in kleineren Intervallen überschreiten. Wir benutzen nicht das übliche Verfahren mit einer Hoch- und einer Tiefprobe. Hierdurch bekommen wir eine gute statistische Sicherheit in die Eichung, selbst dann, wenn einmal eine Probe aus Inhomogenitätsgründen, was vor allem bei selbst gefertigten Proben auftreten kann, nicht auf der Geraden liegt.

Muschik

Die statistisch in den Punktbereich hineingelegte Kurve des Rechners stimmt immer noch, selbst wenn einmal eine Probe ausreißt.

Wir haben gesehen, daß dieses Verfahren große Vorteile bringt, gegenüber der 1 oder 2 Punkteichung. Man kann es sich erlauben Eichproben zu verwenden, die nicht immer optimal homogen sind. Die in unserem Eichverfahren angewandte Methode ist inzwischen, wie wir gestern durch Herrn Dr. Ritzl hörten, durch den Zilog Rechner ansich überholt.

Wir kommen dennoch zu recht günstigen Ergebnissen, auch ohne die von Dr. Ritzl erwähnte Möglichkeit, die Eichung von vornherein mit dem Rechner zu normieren. Wir rechnen auch auf 100 % um, und haben dadurch die Gewähr, daß Ausreißer in der Eichung erfaßt werden, was bei einer 2-Punkt Eichung nicht der Fall ist. Wir eichen täglich einmal, da wir unser Analysenprogramm so steuern können, daß Proben gleicher Matrix gesammelt werden. Es wäre wünschenswert, wenn man die Eichung über noch längere Zeit erhalten könnte. Um die Reproduzierbarkeit der Eichung zu sehen, haben wir einmal eine statistische Auswertung über ca. 4 Wochen durchgeführt.

Wir haben hierzu die Mittelwerte einer Betriebsprobe, einem hochlegierten Stahl, einmal vor und einmal nach der Eichung aufgelistet, wie aus Abb. 4.2 ersichtlich.

Wenn man sich die Mittelwerte der Konzentrationen ansieht, erkennt man, daß diese nicht sehr voneinander abweichen. z.B. 13,8% Ni vor der Eichung und aufgelistet nach der Eichung über 20 Messungen sind es 13,9%.

Die Standardabweichung sieht natürlich wesentlich günstiger aus für Messungen nach der Eichung. Sie liegt vor der Eichung bei relativ 2-3%, nach der Eichung bei 0,5-1%. Diese Werte erhalten wir bei Ni, Cr, Si und Mn. Diese Werte steigen bei niedrigen Al-Gehalten auf 4% an.

Die schlechteren Werte der Standardabweichung vor der Eichung sind durch folgende Punkte begründet:

- Stabilität des Gerätes,
- Druck und Temperaturschwankungen
- Verschmutzung der Eintrittsscheibe

Wer also, so würden wir die Ergebnisse interpretieren, mit einer

Muschik

relativen Standardabweichung von 2-3% zufrieden ist, kann nach unserer Erfahrung mit dem Gerät, über einen langen Zeitraum auf jede Eichung verzichten, es sei denn, es treten größere Störungen auf.

Ich komme selbst aus der Naßchemie, und weiß was es heißt, in einem Betriebslabor 18% Ni auf 0,5% rel. genau zu bestimmen. Wir haben uns daher überlegt, einmal zu prüfen, wie genau unsere Analytik mit anderen Analysenmethoden übereinstimmt.

Dazu haben wir eine Serie von Eichproben des BSS herangezogen, um auszuschließen, daß wir analytische Fehler eines anderen Labors in die Rechnung mit einbeziehen.

Hierzu verwendeten wir die Serie BSS 61-68, das sind austenitische Stähle, BSS 69-72, ferritische Stähle, und BSS 406-410, "low alloy steel" wie sie bezeichnet werden. Das sind insgesamt 17 Stähle.

In Abb.4.3 ist das Ergebnis für das Element Cr bis zu einer Konzentration von 25% dargestellt.

Es sind gegenübergestellt die BSS Werte, wie sie spezifiziert sind, und unsere, vom Spektrometer erhaltenen Werte.

Wenn wir, so interpretieren wir, richtig analysieren, wenn unsere Eichung stimmt, so muß die Gerade eine Neigung von 45 Grad haben, der Tangens muß 1 sein.

Die Gerade muß durch Null gehen, und der Korrelationskoeffizient R-Quadrat muß bei eins liegen.

Für Cr sieht die Kurve so aus:

Nullpunkt: $a = -0.0589$

Steigung: $B = 1.0139$

R-Quadrat: $= 0.9997$

Aus diesem Nullpunkt $a = -0.0589$ zeigt sich, daß wir die Eichung nicht für niedrig legierte Stähle verwenden können. Wenn wir ca. um 0.1% Cr messen wollen, ziehen wir in der Rechnung 0.0589 vom gemessenen Wert ab und erhalten so einen Fehler.

Die Steigung $b = 1.0139$, sagt uns, daß wir gegenüber den BSS-Werten 1.39% rel. zu wenig messen, ich würde sagen, für ein Betriebslabor ist das recht gut.

Der Korrelationskoeffizient R-Quadrat = 0.9995 bewirkt, daß auf der Geraden kaum Abweichungen in der Punktreihen zu sehen sind. Noch besser sehen die Zahlen für das Element Ni aus, was für uns

Muschik

	<u>Spektrallinien</u> (spectral-lines)	<u>Konzentrationsbereiche</u> (ranges)
Ni	225.3	0.03 - 18.9
Co	228.6	0.02 - 12.45
Fe	249.5	61.7 - 99.4
Mn	259.3	0.08 - 1.7
Cr	285.6	0.1 - 18.5
Si	288.1	0.01 - 1.4
Nb	292.8	0.005 - 1.02
Al	308.2	0.0 - 0.21
Ko	313.2	0.0 - 5.2
V	316.4	0.005 - 2.04
Cu	327.4	0.03 - 0.52
W	330.2	0.01 - 18.0
Ti	337.2	0.005 - 0.68
P	214.9	0.003 - 0.08

Abb.4.1

n = 20

vor der täglichen Eichung nach der täglichen Eichung
before doing calibration after doing calibration

	\bar{x}	s	Srel	\bar{x}	s	Srel
Ni	13.8	.29	2.1	13.9	.07	.50
Cr	20.2	.78	3.9	20.4	.21	1.0
Si	1.76	.04	2.3	1.73	.02	1.2
Mn	.85	.02	2.3	.86	.01	1.2
Al	.041	.002	3.9	.039	.0014	3.4

Abb.4.2

Muschik

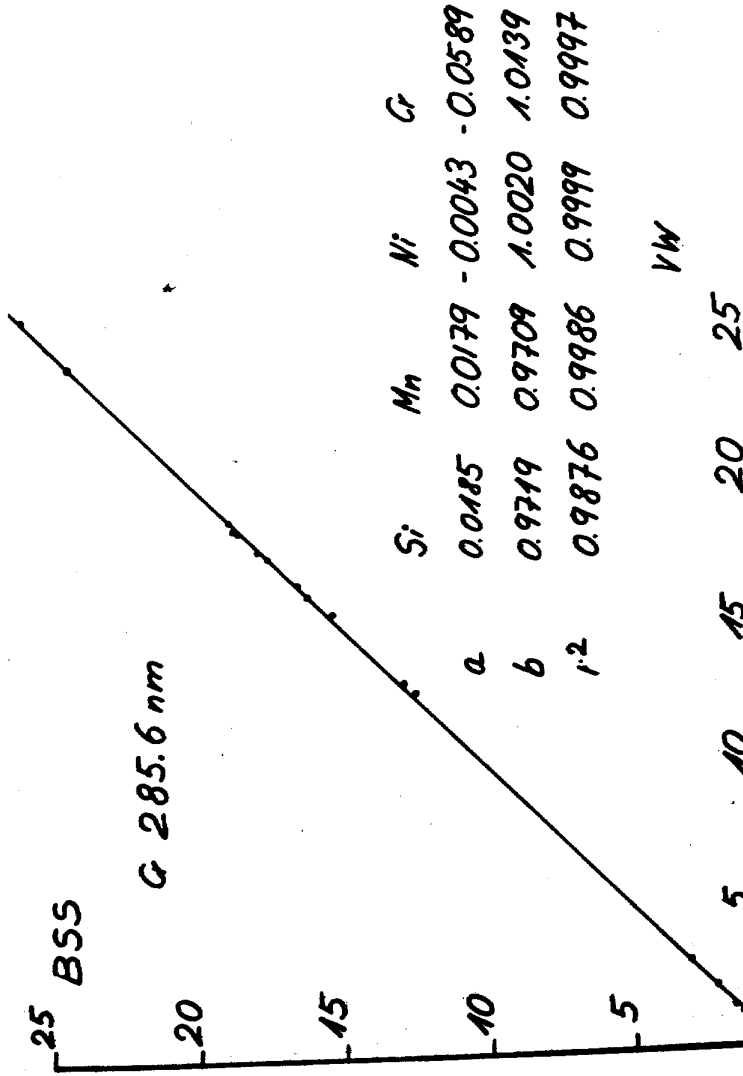


Abb. 4.3

Muschik / Diskussion Nr.4

Überraschend ist

Nullpunkt $a = - 0.0043$

Steigung $b = 1.0020$

R-Quadrat $= 0.9999$

Warum das bei Ni so günstig ist, können wir nicht beurteilen, da wir nicht wissen, ob die als Kompromiß eingebaute Ni-Linie ideal für die Messung geeignet ist, oder ob andere Gründe vorliegen. Ähnliche Zahlen ergeben sich bei Si und Mn, ebenso bei W und Co in den hohen Konzentrationen.

Wir meinen, auf Grund dieser Ergebnisse sagen zu können, daß unsere Eichmethode mit einer Vielzahl von Proben eine gute statistische Sicherheit in die Eichung einbringt, sodaß eventuelle Fehler der einzelnen Proben gar nicht erst zum Tragen kommen. Diese Vielpunkteichung wenden wir auch bei Al-Legierungen an. Hier benutzen wir ebenfalls 6 ausgesuchte Proben, uz. Eichproben der Firma Pechiny, Stranggußproben. Die Ergebnisse sehen ähnlich aus, obwohl sie zugegebenermaßen nicht so sicher und sauber sind, wie bei Stahl.

Diskussion

- F.: Die Abstufung der einzelnen Eichbereiche, wie liegt die vor?
- A.: Ich sagte schon, wir nehmen diese Setting up samples von EDC, da gehen die Gehalte von etwa 0.1% los bis 4%. Dann haben wir etwa bei Cr Gehalte von etwa 12% und ausgenitische bis 18%.
- F.: Also im unteren Bereich relativ dicht, im oberen relativ weniger dicht?
- A.: Ja, weniger dicht, weil es keine Eichprobe gibt, die zwischen 12% und 18% irgend etwas zeigen.
- F.: Normalerweise, ich komme jetzt nicht aus der Industrie, sondern aus der Physik, für mich ist bei Konzentrationen eigentlich immer eine logarithmische Aufteilung etwas, was eine günstigere Überstreichung des gesamten Meßbereiches vor allem dann bei niedrigen Konzentrationen bringt. Die Proben sind also nicht jetzt im logarithmischen Maßstab aufsteigend.

Diskussion Nr.4

A.: Nein

F.: Die niedrigen Konzentration liegt dann also bei 0,1%.
Niedrige Gehalte werden dann nicht berücksichtigt?

A.: Nein, das ist auch diese Zahl, die ich beim Nullpunkt angeführt habe, die ist -0.05, die lassen das nicht mehr zu. Da müßten wir andere Eichproben anwenden, die kommen dann von CKD-Praha, die gehen weiter runter.

F.: Ist das bei anderen Legierungs-Bestandteilen ebenfalls auf niedrigste Konzentration 0.1%?

A.: Bis auf Al, das geht runter bis auf 0.01%

F.: Welche Linie ist verwendet worden?

A.: Ni 225,3 nm usw. wie Abb 4.1

Das wären die wichtigsten. Phosphor ist ein Fall für sich weil wir da W und Cu mit drinnen haben, dann funktionieren das mit dieser Linie nicht mehr, weil wir einen Luftspektrographen haben.

F.: Bei Al verwenden Sie, wenn Sie runtergehen bis auf 10ppm immer noch die 308,2

A.: Ja, immer die 308,2 nm

F.: Zu der P-Linie eine Frage. An sich liegen bei 200 nm 4 P-Linien, sind die brauchbar, überdecken die sich mit W

A.: Ja, genau deswegen haben wir die rausgesucht. Die ist am wenigsten gestört, durch diese Linien. Es ist echt ein Kompromiß, den wir da schließen müssen.

F.: Bei W bis zu welchen Prozentgehalten gehen die Legierungen herauf?

A.: Bis 18% haben wir geeicht. Wir können bis 18% messen.

Dr.R.: Herr Muschik hat angedeutet, er fährt mit dem alten Programm also nicht mit dem neuen.

A.: Ja

Dr.R.: Das alte Eichprogramm und das neue unterscheiden sich nicht, wenn die Eichkurven durch Null gehen, wenn die Eichkurven, also die durch Rohdaten und Konzentrationen aufgetragene Eichkurve, durch Null geht. Nun haben wir ja schon gestern gesagt, daß es verschiedene Abbauarten gibt und das führt natürlich in manchen Fällen dazu daß eine Eichkurve; also Rohdaten gegen Konzentration getragen, daß die so aussieht. (siehe Abb.4.4)

Diskussion Nr.4

Natürlich geht jede Eichkurve durch Null, wenn nichts drinnen ist, dann ist eben auch die Linienintensität Null. Also muß sie bei Null anfangen. Aber wenn sich jetzt hier irgendwo die Phase ändert, dann kriegt die Eichgerade einen Knick und geht dann so weiter. (Siehe Abb.4.4)

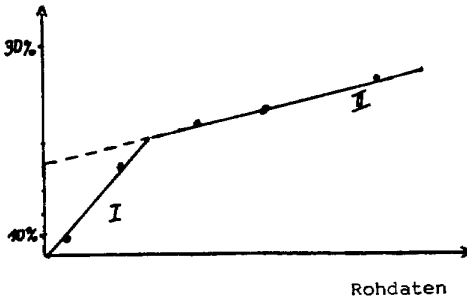


Abb.4.4

Das ist z.B. der Fall bei Fe im Grauguß. Natürlich verwendet man den unteren Bereich (I) nicht, weil den Grauguß gibt es nicht mit 10% oder 20% Eisen. Man arbeitet nur bei 90% Eisen (II) und diese Kurve, die geht eben nicht durch Null, wenn man sie verlängert, hier (gestrichelt II in Abb.4.4). Sie wird aber hier verwendet mit dieser Steigung.

Und in diesem Fall versagt das alte Eichverfahren. Man kann, nachdem es sich im Grauguß nur um ein Element handelt, nur um Fe, kann man nun sich so helfen, daß man den Computer beschwindelt. Man gibt für Eisen nicht 92% an, bei den Eichproben, sondern man gibt 152% ein, also eine unmögliche Zahl; aber dadurch korregiert man diesen Effekt. Dann funktioniert dieses alte Eichverfahren auch wieder. Beim neuen Rechenverfahren ist das völlig uninteressant.

H.Mu.: Das ist bei uns gerade bei den hochlegierten Stählen interessant, deswegen haben wir auch diese 3-selbstgemachten Stähle verwandt. Wir können da also von Fe-Konzentr. von 61%-90% ausgehen. Das kriegen Sie also aus den BSS-

Diskussion Nr.4 / Summary No.4

Standards nicht heraus; es gibt es keine die nur 61 % hat

Dr.R.: Aber bei Ihnen ist es eben so, daß diese Eichkurve, die Sie verwenden 61%-90% fast 100%, die geht sicher durch Null.

H.Mu.: Die geht sicher durch Null

Dr.R.: Darum funktioniert das Eichverfahren. Es kann auch der Fall vorkommen, daß man bei hochlegierten Sachen, mehrere Elemente hochlegiert hat, und da kann es passieren, daß zwei nicht durch Null gehen, dann ist das Korrigieren nicht möglich. Das neue Eichverfahren berücksichtigt das. Das ist der Unterschied. Deswegen ist es nicht gesagt, ob man mit dem alten Eichverfahren nicht ganz genauso gut arbeiten kann, wie mit dem neuen Eichverfahren. Aber es gibt Fälle, bei denen nur das neue geht.

Es ist so, daß speziell in diesem Spektrometer aus dem Jahre 64 nur der kurzwellige Bereich da ist; zwar nicht Vakuum, aber die längste Wellenlänge ist 350 nm. Die Nachweislinien, die ja für diese Metalle alle bei 400, 390 nm liegen, können alle nicht verwendet werden. Das ist natürlich der Nachteil bei der Nachweisgrenze. Es werden schwächere oder II-er Linien als Nachweislinien verwendet und nicht die ganz empfindlichen I-er Linien.

Calibration systems for high alloyed steels
and other materials with the glow discharge lamp
Dr. Muschik / VW Hanover

An RSV-spectrometer, model 1964, is used. 5 years ago it was equipped with the RSV-glow discharge lamp, 2 years ago a Hewlett Packard-computer was added. Al, Mg, low and high alloyed steels are measured. Low and high alloyed steels are measured separately. The lines used in this spectrometer are not always optimal; the spectrum only ranges from 200-300 nm. A critical phosphor line e.g. has to be taken at 214 nm.

The instrument is calibrated with 9 calibration samples- 2 calibration samples would be the usual method. Setting-up samples from the British Bureau of Analyzed Samples are used, 2 samples from the BSS and 3 samples that are self-made. They are supposed

summary No.4 /discussion No.4

to widen the range upwards. The ranges are shown in fig.4.1. The 9 calibration samples provide that we pass the calibration straight line in small intervals. The calibration therefore gets a high statistical certainty, even at inhomogeneous samples. That means this calibration method has a great advantage against a two-point-calibration.

Calibration is repeated daily. In order to see the reproducibility of the calibration we continued the statistical evaluation over 4 weeks. The mean values of an operation sample a high alloyed steel, were listed once before doing calibration and one after doing calibration, see fig. 4.2. The mean values do not differ very much. The standard variation before calibrating lies at relative 2-3%, after calibrating at 0,5-1%. The worse values before calibrating are caused by the stability of the instrument, variations in pressure and temperature, dirt on the entrance disk of the spectrograph. Mr.Muschik thinks that those people who can cope with a rel.standard variation of 2-3% may do without calibration over a long period of time.

In order to check the accuracy of the calibration specified BSS-values were confronted to those gained from the spectrometer. If the calibration is right, the straight line must have 45° , $\tan \alpha = 1$; the straight line must pass through zero, R-square must be at 1. Fig 4.3 shows the results for different elements. Mr.Muschik thinks that this calibration method using many samples provides for a good statistical certainty of the calibration; eventual mistakes of different sampel are neglected. This poly-point calibration method is also used for Al-alloys. The results are similar.

Discussion

Some questions were asked concerning the calibration range and the spectral lines; they were answered by figg.4.1 and 4.2) In case of low values in steels, calibration samples from CKD Praha are used. For Al the line 308,2 is used down to 10 ppm. Dr.Ritzl explained the difference between the old calibration programm (following Jäger) and the new one (ratio-normalization) In case the calibration straight lines, raw data drawn against per cent values pass through zero, the results are the same with

discussion No.4

the old and the new method.

There are different sputtering rates though; in some cases that leads to a curve as shown in figg.4.4

Of course each calibration curve passes through zero if there is nothing in the line intensity is zero then. That means it must begin at zero. But in case the phase is changed somewhere, the calibration straight line gets a bend, (see fig. 4.4) In some cases the gradient of calibration straight line II is used only; here the old calibration system fails. With the new calibration method this is completely uninteresting.
(the new calibration method can be recalled at RSV also in engl

Zusammenfassende Berichte über die Arbeiten mit der
Glimmladungslampe im Institut für Spektrochemie, Dortmund
über die Bestimmung von nichtleitenden Materialier
mit Hilfe von Presslingen

Institut für Spektrochemie/Dortmund

Herr Ko

Nachdem der Vortrag zur Drucklegung nicht mehr rechtzeitig eintraf, geben wir den Inhalt gekürzt wieder.

Zunächst sei auf die Dissertationsarbeit von El Alfy [1] hingewiesen, die dieses Thema gründlich und umfassend behandelt (nur in Deutsch erhältlich).

Wie kann man Analysen von Nichtleitern, wie z.B. Erze, Schlacken Koks, Sand usw., wirtschaftlich und analytisch durchführen? Meist werden solche Analysen durch das Röntgenfluoreszenzverfahren durchgeführt. Es ist aber allgemein bekannt, daß man z.B. mit RF Kohlenstoff überhaupt nicht analysieren kann. Andererseits benötigt das RF-Verfahren viele Korrekturfaktoren.

Oft sind diese rein empirischer Natur und können physikalisch schwer gedeutet werden. Das RF-Verfahren ist sehr genau, aber das RF-Verfahren benötigt mehr Probenvorbereitungsarbeit und ist im Gegensatz zum Glimmlampenverfahren sehr teuer in der Anschaffung. Wenn z.B. ein Glimmlampen-Spektrometer im Labor steht, dann kann man leicht, außer den kompakten Proben auch nichtleitende P Proben, wie z.B. Schlacken und Erze nebenbei analysieren. Sehr viele Kunden haben auch eine Glimmlampe nur zum Zweck der Analyse von Nichtleitern gekauft.

Herr Ko hat einmal gerechnet, daß nur auf Materialkosten bezogen, eine Tablette weniger als 0.10 DM pro Probenvorbereitung kostet. Es ist daher auch für die Industrie wirtschaftlich. Die nächsten Punkte sind Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und einfache Eichung. Diese Dinge würde ja jeder Anwender prüfen, bevor er zu so einem Verfahren übergeht. Die Frage der Richtigkeit ist hier wichtiger, als die bloße Darstellung der Genauigkeit in einzelnen Kommastellen hinter dem Komma (siehe auch Abb. 3.7 Richtigkeit und Genauigkeit). Herr Ko meint, man muß erst einmal die Gehalte richtig analysieren und das schafft die Glimmladungslampe auf sehr einfache Weise, denn die Glimmladungslampe hat:

Ko

1. sehr geringe Matrixeffekte
2. die Eichung ist einfach

So wurden früher nichtleitende Substanzen meist mit Gleichstrombogen analysiert und der Nachteil war immer der Matrix- oder der drei-Partner-Effekt, die Eichkurve ist nicht immer gerade, man benötigt für verschiedenartige Proben verschiedene Eichkurven. Wenn man verschiedene Eichkurven hat, ist es unmöglich völlig unbekannte Proben zu analysieren, da man ja nicht weiß, welche Eichkurve jetzt verwendet werden muß. Dann hat man zusätzlich hinterher sehr viele Verwechslungsmöglichkeiten, eine Probe über eine falsche Eichkurve zu analysieren, vor allem im Routinebetrieb.

Im Gegensatz dazu hat man mit der Glimmentladungslampe eine einzige gerade Eichkurve. Diese Verwechslungsgefahr ist damit beseitigt und man kann daher auch völlig unbekannte Proben analysieren. Das ist sehr wichtig für die Richtigkeit der Analyse. Nach dieser Einleitung geht Herr Ko zu den Details über.

Probenvorbereitung

Die Proben müssen am zweckmäßigsten zerkleinert und feingemahlt werden, um eine gute Homogenität und Zerstäubung in der Lampe zu erreichen. Die Probe muß elektrisch- und wärmeleitfähig gemacht werden. Das wird mit leitendem Pulver wie z.B. Cu, Ag oder Ni erreicht (siehe Vortrag Nr.3/Herr Groß)

Es ist am günstigsten:

1. leichte Preßbarkeit
2. niedriger Preis
3. genügende Abbauraten
4. sehr hohe Reinheit

Ein Cu-Preßling weist auf eine etwa 10 Mal höhere Abbauraten als Silber-Presslinge und 2 Mal höhere Abbauraten als ein Ni-Preßling was sich auf die Intensität der Glimmentladungslampe auswirkt. Es hat sich als am günstigsten herausgestellt, das Verhältnis von Cu zu Probenmaterial 4 : 1 zu mischen.

Ein Preßdruck von etwa $6-8 \cdot 10^8$ PA sorgt für einen mechanisch und vakuumdichten Preßling. Wie die Preßlinge hergestellt werden hat Herr Groß sehr genau wiedergegeben (Abb.3.1) Dazu erwähnte Herr Ko ergänzend, daß die Probe zuerst einmal getrocknet werden

Ko

soll. Das geschieht im Trockenschrank bei einer Temperatur von 110°C , mehrere Stunden lang. Wenn die Probe Wasserkristalle enthält, muß man glühen bei ca. 1200°C , da die Wasserkristalle das Brennen der Lampe "beunruhigen".

Die Korngröße hat auf einen gleichmäßigen reproduzierbaren Abbau keinen Einfluß, solange nicht ein Korndurchmesser von ca. 50μ überschritten wird.

Es gibt verschiedene Parameter in der Glimmentladungslampe:

1. Brennspannung
2. Stromstärke bzw. Stromdichte
3. Gasdruck und Gasdurchfluß
4. Gasart

In den meisten Fällen wird als Arbeitgas Argon verwendet, das ist auch eine Preisfrage [2]. Hat man sich einmal für ein Arbeitgas entschieden, dann kann man 2 Parameter unabhängig von einander variieren, während der Dritte dann eindeutig bestimmt ist. Es gibt mehrere 3-Parameter-Kombinationen.

Es ist unzweckmäßig den Druck und den Strom für alle Probenarten konstant zu halten. Bei verschiedenartigen Proben würde sich eine jeweilige andere Brennspannung, und damit würden sich auch verschiedene Leistungen ergeben. Die Abbaurate wird unterschiedlich.

Man kann aber auch den Druck und die Leistung konstant halten. Diese Methode wird im Institut für Spektrochemie, Dortmund in vielen Fällen verwendet, vor allem bei den Preßlingen, siehe auch Vortrag Nr.1 Dr.Ritzl und Vortrag Nr.3 Herr Groß.

In diesem Fall ist die Anzahl der Atome, die zerstäubt werden, proportional zu der Stromstärke I , d.h. die Abbaurate ist proportional der Stromstärke.

Steigt z.B. die Stromstärke, so erniedrigt sich die mittlere Energie der Elektronen und auch der Ionen, so daß der Wirkungsgrad der Zerstäubung schlechter wird. Beide Effekte, die Abnahme des Wirkungsgrades und die Zunahme der Ionen bei steigendem Strom kompensieren sich weitgehend.

Ko/Diskussion Nr.5

Das Meßverfahren

Um sicher zu gehen wird die relative Messung vorgezogen. Dafür bietet sich als Bezugslinie des Metallpulvers an. Es ist aber auch möglich, sich auf ein anderes Element zu beziehen. Ein signifikanter Unterschied konnte bei den Untersuchungen der Proben nicht festgestellt werden.

Die Normaloberfläche (siehe Vortrag Nr.1 Dr.Ritzl) wird bei Preßlingen spätestens nach 2 Min. erreicht, also bis 2 Min. Vorbrennzeit.

Korngröße

Herr Ko empfiehlt als Korngröße max. 50 μ . Weiterhin wird die Schwierigkeit der Homogenität bei heterogenen Proben besprochen. Da beim Zerkleinern einer Gesteinsprobe z.B. das Material in einzelne Materialfraktionen zerfällt.

Die Standardabweichung, die allein durch Probenfehler, (Körnigkeit) wird an einem Beispiel errechnet bei heterogenen Proben.

Herr Ko weist besonders darauf hin, daß die Analyse von Schlack sehr gut durchzuführen ist und das auf Grund der gerade hier vorliegenden vielfältigen Erfahrungen die Richtigkeit einer Analyse besonders hervorzuheben ist.

Es werden für alle Arten von Schlacken pro Element eine einzige Eichkurve verwendet. Man kann solche Erze und Schlacken unterschiedlichster Zusammensetzung mit einer einzigen Eichkurve pro Element für alle Sorten analysieren.

Diskussion

F.: Ich habe eine Frage bezüglich des Probeneinsatzes. Sie sagten, Sie vermischen 1 : 4, Probe zu Cu-Pulver. Wie groß ist der gesamte Probeneinsatz einer solchen Tablette?

A.: Die eigentliche Probe ca. 25 mg Probenmaterial und 100 mg Reinstkupfer. Das Reinstkupfer hat auch ein bißchen Verunreinigungen und natürlich, wenn man an die Nachweisgrenze kommt, können die Verunreinigungen stören, aber das ist nicht eine Frage der Technik der Herstellbarkeit von Reinstkupfer, sondern die Hersteller sagen, wir können das so und so herstellen, wieviel Tonnen brauchen

Diskussion Nr.5

Sie und ich brauche ein paar Kilogramm.. Das ist die Frage. Wenn das Verfahren hier weiter verbreitet wird, dann hat eine Firma auch Interesse das Kupfer reiner herzustellen als heute.

Dr.R.: Zur Zeit liefert doch Merck das?

A.: Ja, Merck und Norddeutsche Affinerie. Gesamtverunreinigungen sind ca.200ppm. Aber man kann zuerst den Blindwert ohne Probenanteil analysieren, den Blindwert herausholen und das später bei der Aufstellung der Eichkurve miteinbeziehen. Das ist möglich.

F.: Die Preßlinge, die Sie zur Eichung benutzen, müssen Sie die mehrmals abbrennen oder nur einmal?

A.: Das ist jetzt die Frage. Die Preßlinge sind 25 mm im Durchschnitt und die mindest Größe ist 22 mm Durchschnitt wenn die Probe an der Lampe ist, dann kann man mehrmals brennen, aber es ist schwierig, wenn man die Probe herausnimmt, und noch einmal benutzen will, den Brennfleck wieder genauso hinzubringen, wie er war.

F.: Ich habe eine andere Frage, wenn ich Sie richtig verstanden habe, zu Beginn Ihres Vortrages, erwähnten Sie ganz kurz etwas über die Bestimmung von Indium und Blei mit der Glimmentladungslampe.

A.: Ja, richtig, Bleilegierungen.

F.: Sind da bei Ihnen Untersuchungen gemacht worden und diese Ergebnisse irgendwo veröffentlicht worden?

A.: Nein, diese Arbeiten haben wir vor 10 Tagen durchgeführt Sie sind ganz frisch. Ich habe Eichkurven und so weiter mitgenommen, aber sie sind leider noch nicht zum Abschluß gekommen. Es sollte Ni, In, Cd und Th bestimmt werden, und das haben wir mit Pulsbetrieb mit der Glimmlampe gemacht. Bleilegierungen sind sehr schlecht wärmeleitend. Man muß pulsiert arbeiten. Das kann man dann sehr fein analysieren. z.B. Indium in niedrigen Konzentrationen ca.1ppm-600ppm hat man eine gerade Eichkurve, der Korrelationskoeffizient ist sehr gut, vier neunte Stellen hinter dem Komma.

F. Die Glimmentladungslampe funktioniert ja sehr gut bei Legierungen, aber bei silikatischen Proben, also bei

Diskussion Nr.5

Nichtmetallen halte ich die Behauptung, daß der Matrixeffekt deutlich geringer sei, als bei anderen Methoden doch übertrieben.

A.: Ich beschäftige mich in einem Foerschungsinstitut, aber betreibe seit Jahren auch Beratung für Kollegen aus der Industrie. Sehr viele Leute aus der Industrie haben mich angerufen und sind mit den Proben zu mir gekommen, nach Dortmund. Ich habe mit diesen Leuten zusammen, solche Resultate erzielt. Ich möchte sagen, das sind ja keine Behauptungen, sondern das ist wirklich durchgeführt worden. z.B. hier Herr Oberhainzinger oder Herr Zagel, die sind alle bei mir gewesen und haben die Arbeit zusammen mit mir durchgeführt. Das sind ja keine Behauptungen. Ich bitte Sie ein bißchen...

F.: Vielleicht, daß es bei diesen relativ einheitlichen Schmelzen möglich ist, aber ich habe auch bei Graniten, polymineralisch, z.B. das Eisen, zwei Granite können chemisch dieselbe Zusammensetzung haben, aber in einem Teil steht das Eisen im Eisensulfid und im anderen Fall steht es silikatisch gebunden im Biothit drinnen. Oder aber das Blei, das für die Genese eine große Rolle spielt, kann in der Läuterung der Genese, kann im Zilikon drinnenstecken, dessen Gitter erst bei 2000°C zusammenbricht, es kann im Feldspat drinnenstecken, dessen Gitter bei 1000° zusammenbricht, es kann in Sulfiden drinnenstecken deren Gitter bei 500° zusammenbricht. Da macht also die Eichung große Schwierigkeiten, ich kann nicht einfach Bleioxid zumischen und eine Eichprobe herstellen und zweitens, das gibt kein einheitliches Verhalten. Es kann mir niemand erzählen, daß man in einem Zilikon das Blei, das im Zilikon in einem Fall in Sulfiden steckt und im anderen Fall im Feldspat, daß da der Matrixeffekt keine Rolle spielt.

A.: Wenn ich Ihre Frage recht verstehe, mit diesem Analysenproblem habe ich mich jetzt noch nicht konfrontiert. Ich habe darüber speziell keine persönlichen Erfahrungen. Wir berichten hier über Ergebnisse, die wir bis jetzt überprüft haben, und nur dann ein Universalverfahren, wenn man das alles praktisch überprüft hat. Deswegen kann ich Ihre Frage gar nicht beantworten, denn über das spe

Diskussion Nr.5

zielle Problem habe ich keine Erfahrung. Ich habe vorher nicht erwähnt, ich habe gesagt Eichverfahren: Wir messen Intensität durch Kupfer einmal und einmal If/Matrix im pulverförmigen Zustand, sagen wir Eisen. Aber solche Proben, wie Sie haben, da kann man ein anderes Auswertungsverfahren verwenden, d.h.: Sie vergleichen Ihr Plasma od. in Ihrer Probe die Elemente zueinander. Dieses Verfahren ist möglich.

z.B. Es sind 5 Elemente vorhanden. Die Proben haben jeweils 5 Elemente, aber ganz unterschiedliche Matrixe, bzw unterschiedliche Art. Es ist dann schwierig optimale Parameter zu finden für die beiden Proben, unterschiedlicher Matrix. Natürlich kann man einen Trick anwenden, daß man beide Proben vermischt und einmal löst man die Probe und einmal diese Probe brennen, man beachtet genau Strom und Spannung. Dann mischt man und dadurch können wir die optimalen Parameter für beide Proben finden. So ein Versuch muß hier genau durchgeführt werden. Man kann hier viele Kombinationen machen, um zum Ziel zu kommen. Man bekommt einen Faktor, wie sich die Elemente gegenseitig im Plasma verhalten. Diesen Faktor kann man hinterher relativ auf das gegenseitige Verhalten von Elementen im Plasma anwenden. Vielleicht habe ich dieses Verfahren nicht deutlich erklärt. Es kann mit Proben äußerst unterschiedlicher Zusammensetzung und Matrix gearbeitet werden. Das Verhältnis von Elementen übertragen auf ein anderes Plasma.

F.: Die Schwierigkeit liegt ja darin, daß das Plasma ganz verschieden zustande kommt. Wenn ich also Bleioxid zumische, dann verbrennt mir das. Das Gitter bricht zusammen bei ca. 500°. Dann verglüht mir das ganze Blei in den ersten 10 Sek. und ich habe Selbstabsorption. Während das Zirkon erst bei ca. 3000° schmilzt, es bricht erst dann das Gitter zusammen, und Blei wird frei..

Dr.R.: Ich glaube, daß da ganz grundsätzlich ein Irrtum im Raume steht. Es wird ja bei diesem Verfahren nichts geschmolzen und verdampft. Sondern es wird nur zerstäubt. Die Zerstäubung hat mit der Temperatur überhaupt nichts zu tun. Im Gegenteil die Zerstäubung nimmt ab mit wachsen-

Diskussion Nr.5

der Temperatur. Es hat nur mit der Bindungsenergie etwas zu tun, aber nicht mit irgendwelchen Temperaturen. Die Bindungsenergien sind alle im Verhältnis zu ca. 1200 eV, mit dieser Energie ungefähr prallt das Atom auf der Kathode auf, sehr sehr klein. Ob die Bindungsenergie 1 eV oder 2 eV oder 0,5 eV beträgt, in dieser Größenordnung liegen die ja, ist gegenüber 1200 eV so klein, daß das keine meßbare Rolle spielt...

F.: Keine meßbare, möchte ich nicht sagen

Dr.R.: Ja, wir sind ja bei diesen Matrixeffekten, die Sie meinen da sind wir jetzt nach 10 Jahren Glimmlampe, sind wir in der umgekehrten Situation. Es wäre interessant, wenn jemand einen Matrixeffekt nachweisen könnte. Einen echten. Das ist bis jetzt noch nicht gelungen.

F.: Doch, denn die Sachen werden ja verschieden abgebaut...

Dr.R.: Nein...

F.: Denn die polymineralisch...

Dr.R.: Nein, stimmt nicht. Das haben wir gestern, da waren Sie, glaube ich noch nicht da (siehe Vortrag Nr.1 Dr.Ritzl) ausführlich behandelt. Natürlich haben verschiedene Materialien eine verschiedene Abbauraten, wenn Sie aber verschiedene Elemente in irgendeiner Form z.B. als Legierung oder als Pulverpreßling, oder irgendsowas zusammenhaben, dann bekommen Sie trotz dieser verschiedenen Abbauraten, bekommen Sie ein, sagen wir einmal, ein Normalgebirge, eine normalisierte Oberfläche. Von dieser normalisierten Oberfläche, statistisch gesehen, wird jedes Element gleich abgebaut.

F.: Wir haben eine Aufnahme, wo Zirkon nicht abgebaut wird

Dr.R.: Das kann bei der Vorbrennzeit natürlich der Fall sein. dann ist eben die Vorbrennzeit zu kurz. Aber wenn Sie einige zentel mm abgebaut haben, wo soll das Zirkon bleiben? Das ist einfach weg. Es kann nicht bleiben. Darüber gibt es glaube ich, keine Fragen mehr. Aber es ist möglich, daß man bei der Glimmlampe einmal irgendwo einmal einen Matrixeffekt nachweist.

F.: Es ist mir selbst vom Institut im Dortmund bestätigt worden. Die haben mir empfohlen zu schmelzen, also zuerst

Diskussion Nr.5

zu schmelzen und dann erst die Tablette zu machen.

A.: Haben Sie es schon mit der Glimmentladungslampe probiert?

F.: Nein, mit der Glimmentladungslampe nicht, wir haben nur eine Hohlkathodenlampe.

A.: Glimmlampe und Hohlkathodenlampe sind ganz verschiedene Dinge. Sie verwenden wahrscheinlich die sogenannte heiße Hohlkathode, die überwiegend thermisch funktioniert. Das ist Verdampfung. Dann bleibt schlecht verdampfbare Material, wie z.B. Silikon liegen. Das ist thermische Zerstäubung bzw Verdampfung und mit der Glimmentladungslampe mechanische Zerstäubung durch Bombardment von Atomen nicht Atom-Ionen; Die eigentliche Zerstäubung geschieht nicht durch Aufprall von Argon-Ionen sondern durch Argon-Atomen, neutrale Teilchen. Und das, was Sie erwähnen, ist heißer Kathodenfall, das ist etwas ganz anderes.

Dr.R.: Natürlich, bei Verdampfung, treten diese Effekte auf. Das ist klar.

F.: Also in Dortmund habe ich speziell über die Glimmlampe..

A.: Mit wem haben Sie gesprochen?

F.: Mit Dr.Laqua!

A.: Sie sprechen hier über thermische Kathodenzerstäubung, und wir hier reden über Glimmentladung. Das ist ein ganz anderes Verfahren.

F.: Auch in der Disertation von El Alfy wird das Schmelzen empfohlen, kann aber nicht angeben, das hätte mich interessiert, mit was soll ich schmelzen, er schreibt ausdrücklich Alkalien geht nicht, dann funktioniert es nicht mehr. Ich kann aber ein Silikat, das also auch Aluminiumerz, Aluminiumoxid, das bei 2000° schmilzt, ich kann davon nur eine Schmelztablette machen, wenn ich Alkalien zugebe, nur dann finde ich eine Eutektikum unter 1000°C . Ich kann ja nicht eine Tablette bei 2000° schmelzen....

A.: Ich glaube, wenn Sie mit Herrn Prof.Laqua telefoniert haben, kann es möglich sein, daß man Sie mißverstanden hat. Ich habe Sie auch am Anfang mißverstanden. Wir besprechen ein Verfahren durch Zerstäubung mit Atomteilchen und Sie sprechen von heißer Kathode. Das ist derartig unterschiedlich, deswegen ist fraktionierte Verdampfung unmöglich in der Glimmentladungslampe.

Diskussion Nr.5

Dr.R.: Vielleicht kann dieses Problem nacher noch geklärt werden denn ich glaube es ist noch nicht ganz aus der Welt geschaffen.

F.: Bezüglich der Anwendung hätte ich eine Frage. Haben Sie schon die Möglichkeit gehabt Ferrolegierungen mit hohen Gehalten, 40-80% Gehalte von einzelnen Elementen, zu bestimmen?

A.: Ja, wir haben Ferro-Fe, Ferro-Mn usw. bestimmt.

Dr.R.: Ich habe mit Dr. Naqua gesprochen, es werden also Ferro-Legierungen gemacht und es ist schon ein Jahr oder 2 her. Das wurde auch speziell für einen Industriebetrieb untersucht, ob Ferro-Si auch geht. Da hat sich herausgestellt das Ferro-Si sehr schwierig ist und zwar aus einem ganz einfachen Grund. Ferro-Si geht im Prinzip in der Lampe genau wie alles andere auch, aber man weiß bei Ferro-Si nie wieviel O_2 drinnen ist. Nachdem das Atomgewicht von O und Si fast gleich ist, ist einen Einwaage fast unmöglich. Sie wissen nicht, wiegen Sie das Si oder O_2 . Damit machen Sie immer den größten Fehler bei der Einwaage. Während alle anderen Ferro-Legierungen ohne weiteres gehen.

F.: Fe-P, Fe-Mo usw?

Dr.R.: Ich weiß jetzt nicht, ob das alles gemacht wurde, aber eine ganze Reihe von Ferro-Legierungen wurde gemacht und das war alles in Ordnung.

F.: Ich kann dann auch mein Roheisen analysieren. Das ist ja auch nicht durchgehend weiß, also weißerstartes Roheisen. Ich muß also zerkleinern. Zerkleinern kann ich nicht, weil es da wieder so fließbar wird im Mörser. Wie kann ich das dann?

Dr.R.: Beim nicht weißerstarten Eisen ist natürlich das Hauptproblem die Kohle, und das ist **aber** ein Problem, das fast unlösbar ist. Wenn Sie ein grauerstartes Eisen abschleifen und klopfen hier auf den Tisch, dann fällt der Kohlenstoff heraus. Das ist ja nur Zerstäubter Graphit der sitzt da locker und lose drinnen. Es ist dann furchtbar schwer eine Analyse zu machen, da man gar nicht weiß wieviel Kohlenstoff noch drin geblieben ist. Sie können

Diskussion Nr.5

- ja mit einem Wolltuch den Kohlenstoff herausputzen. Das scheitert an der Konfiguration, schon während des Verfahrens haben Sie einen Verlust an Kohlenstoff.
- F.: Er müßte also umgeschmolzen werden und in einer handlichen Kokille wieder gegossen werden?
- Dr.R.: Irgendwie den Kohlenstoff binden und das heißt eben weißerstarren. Abgesehen davon ist natürlich weißerstarren von Haus aus homogener. Das ist auch günstiger für die Analyse.
- F.: Die Proben, die wir gießen bei Grauguß, während Georg Fischer eine Tellur...
- Dr.R.: Diese Keimbildner...
- F.: Wenn man das nicht macht, die Proben kriegen trotzdem je nach dem, wie die Analyse eingestellt ist, verschiedene Arten von Grauschlieren mit rein. Wenn man ein Schliffbild machen würde, ist es möglich, daß wenn man eine Probe optisch als sehr gut weißerstarren sieht, immer noch manchmal ein Graphitteilchen drinnen ist.
- Dr.R.: Das ist generell ein analytisches Problem, wenn Sie ein Graphitteilchen haben, dann ist eben die Frage, erfassen Sie dieses Teilchen in der Analyse oder erfassen Sie es nicht. Dann kriegen Sie zwei Werte, die mit dem Analysenverfahren eigentlich nichts zu tun haben, aber im Endeffekt die Analyse beeinflussen.
- F.: Sie haben vorher das Ferr-Si angesprochen. Wir haben das bei uns in der Wackerchemie durchgeführt, haben auch Proben zu Herrn Ko geschickt, wir haben Werte gekriegt Fe-Werte, Ca-Werte. Wir haben das nachvollzogen und haben eine sehr gerade Eichkurve für Eisen und Ca gekriegt. Und die waren in einem Winkel von 45° , eine nach der anderen, wie ein Strich!
- Dr.R.: Vielleicht ist das eine neue Untersuchung. Es ist möglich daß man auf irgendeine Weise den unbekanntem O_2 -Gehalt bestimmen kann oder er sich nicht ändert.
- F.: Si geht ohne weiteres. Unser Si ist kein Ferro-Si mehr, unser Si dient der Solar-Forschung, und es sollte nämlich rein sein, aber auch billig, so daß man weiß, welche Verunreinigungen noch drinnen sein dürfen und trotzdem der Wärmeeffekt da ist. Das muß ja nicht unbedingt rein sein.

Diskussion Nr.5

Da haben wir den Fe-Wert bestimmt und der geht von 8000 ppm runter bis 500 ppm und das gibt eine Gerade. Zu den Problemen da hinten, das glaube ich ihm ohne weiteres, Herr Dr. Ritzl, mit den Matrix-Effekten. Wenn Sie einen Versuch einmal machen, und zwar sehr reines Eisenpulver in Cu-Pulver zu mischen, und sehr reines Eisenpulver in Si zu mischen, dann werden Sie sehen, daß beide Fe-Kurven anders verlaufen, ob Sie es in Cu mischen oder in Si mischen. Beides unter 50 µ Korngröße, beides unter gleichen Bedingungen abgeglüht und trotzdem können Sie auf keine Universalkurve kommen. Darum glaube ich auch solche Effekte in der Glimmlampe.

Dr.R.: Nein, das sicher nicht. Da ist eben die Abbaurate entscheidend. Aber wenn Sie die Abbaurate auf irgend einer Weise mitbestimmen können, dann haben Sie alles auf einer Kurve

F.: Die Abbaurate könnte man z.B. durch Wiegen bestimmen.

Dr.R.: Könnte man, das ist natürlich umständlich, aber im Prinzip wäre das möglich. Dann ist es eben nach allen bisherigen Erfahrungen, wieder alles auf einer Kurve, wenn Sie die Abbaurate mitberücksichtigen.

F.: Durch das Auswertverfahren, kann man solche Effekte ausschalten?

Dr.R.: Ja, sicher. Bei Legierungen schaltet man das durch Normierung aus, auf 100%, indem man alle Elemente bestimmt und auf 100 % normiert. Das ist auch eine Art die Abbaurate zu bestimmen.

A.: Das wesentliche ist, daß Cu ausscheidet.

Dr.R.: Natürlich; wenn man Cu als Bezug nimmt kommt der Wägewert herein, denn das Cu wird ja zugesetzt.

F.: Wie würde sich ein anderer Effekt auswirken, wenn ich mineralische Gesteine mahle, dann finde ich verschiedenen Körnigkeiten, die in verschiedenen Bestandteilen vorliegen. Wenn ich Granit mahle unter 50 µ, dann ist zwischen 40 µ und 50 µ praktisch schon 100%-ig Quarz und der ganze Zirkon steckt da drin, der ja keine Spaltbarkeit hat, während die ganzen Feldspäte unter 50 µ eine kleinere haben?

A.: Wir haben speziell über diese Sache noch keine Erfahrung. Aber wenn man normalerweise die Probe zerkleinert, dann

Diskussion Nr.5/Summary No.5

sind 50-70 μ Durchmesser z.B. 30%; 20-50 μ 60% und der Rest kleiner als 20 μ . Wir arbeiten in der Heterogenität der Körnergröße. Das Problem das Sie ansprechen, dürfte sich also nicht wesentlich auswirken.

Dr.R.: Ich glaube auch nicht, daß wenn Sie unter 50 μ mahlen, daß Sie dann noch irgendwelche Effekte feststellen. Also ist mir jedenfalls nicht bekannt. Auch wenn es so sortiert ist, wie Sie das gesagt haben.

Summarizing reports concerning the use of the glow discharge lamp at the institute of spectro-chemistry in Dortmund to determine non-conducting materials using pressings

Mr.Ko Institute of Spectro-Chemistry, Dortmund

First of all we refer to the tesis of El Alfy 1 who deals with this problem in detail. (available in german only)

How can non-conductors like slags, coke, sand etc. be analyzed economically and analytically ? Hostly X-ray fluorescence is used. It is well known though. that carbon e.g. can not be analyzed with X - ray fluorescence. This method needs many correcting factors; often they are purely empirical and it is difficult to interpret them physically. The X ray fluorescence method is very precise but it needs a long time for sample preparation. It is very expensive in comparison to the glow discharge lamp.

If you have a glow lamp spectrometer in the lab it is easy to analyze non-conductig samples like slags and cres in addition to compact samples. Many customers bought the flow lamp only to analyze non-conductors.

Mr. Ko calculated that one tablet costs less than 0.10 DM per sample preparation (material costs only). It is economical therefore for industrial enterprises as well.

Next points to be mentioned: accuracy, reproducibility and simple calibration. These would be examined by everybody who intends to coose this method. Precision is more important than describing the accuracy in single decimals (see fig.3.7 precision and accuracy) Mr.Ko thinks that the real values have to

Summary No.5

be analyzed at first; the glow lamp does this very easily as:

1. it has very low matrix effects
2. calibration is very easy

Formerly non-conducting materials were analyzed by direct-current arcs; the disadvantage was the matrix-or 3rd partner-effect, the calibration curve is not always straight, different samples need different calibration curves. If you have different calibration curves it is impossible to analyze unknown samples, as you don't know which curve to use now. It is easy to mix up the calibration curves, especially in routine operation later on. The glow discharge lamp in contrast has one single straight calibration curve. Confusion is impossible; unknown samples can be analyzed. This is very important for a precise analysis. Now Mr.Ko comes up to details.

Preparation of the sample

It is most suitable to minimize and grind the samples in order to reach homogeneity and sputtering in the lamp. The sample must become conductive (electricity, heat). Conducting powders like Cu, Ag or Ni are added.(see report No.3 Mr.Gros) Cu is most suitable, as:

1. easy to press
2. low price
3. sufficient rate of sputtering
4. high purity

The sputtering rate of a Cu-pressing is 10 times higher than that of a silver-pressing and twice the one of a Ni-pressing. This has consequences for the glow-discharge lamp. The most suitable would be to mix the proportion Cu to sample. A pressure of 6 - 8 . 10⁶ PA provides for a mechanical and vacuum sealed pressing. Mr.Gros explained how to produce the pressing (fig.3.1). As Mr.Ko added the sample should be dried at first; the drying cabinet at a temperature of 110°C, for several hours. In case the sample contains water crystals you have to glow at around 1200°C as the water crystals "disturb" the burning in the lamp. The grain size has no influence on an equal, reproducible sputtering as long the diameter of the grain does not exceed . There are different parameters in the glow discharge lamp:

1. burning tension

Summary No.5

2. current of current density
3. gas pressure and gas flow
4. type of gas

Mostly argon is used as operating gas; this is also a question of costs [2].

Once the operating gas is fixed you can vary 2 parameters independently of each other, while the third one is definitely determined. There are different 3-parameter-combinations.

It is not suitable to keep pressure and current constant for all types of samples. The burning tension would vary as well as the power. The rate of sputtering would be different.

You can keep the pressure and the power constant though. This method is often used by the institute of spectro-chemistry in Dortmund especially for pressings. (see reports No.1 Dr.Ritzl, and No.2 Mr.Groß)

In this case the amount of atoms to be pulverized is proportional to current I, that means the rate of sputtering is proportional to the current.

If the current rises e.g. the mean energy of the electrons and ions is minimized; the efficiency of pulverizing becomes worse. Both effects, the decreasing efficiency and the increasing of the ions rising current compensate each other.

Measuring system

In order to make sure the relative measurement is put first. A line of the metal powder serves best as reference line. It is also possible though to refer to another element. There was no significant difference when examining the samples.

With pressings the standard surface (see report No.1 Dr.Ritzl) is reached after 2 minutes at the latest. That means a pre-burning period of up to two minutes.

Size of grain

Mr.Ko recommends a max.size of 50 μ .

Mr.Ko discusses the difficulty of homogeneity at heterogenous samples. When crusting rock samples e.g. the material falls apart into different fractions. The standard variation occurring by mistakes in the sample (grainity) is shown at an example of a heterogenous sample.

Summary No.5/discussion No.5

Mr.Ko mentions that slags can be very well analyzed. Long experience stress the precision of the analysis.
For all types of slags only one single calibration curve is used per element. The most different ores and slags can be analyzed with one single calibration curve per element.

discussion

The first question was concerned with the Cu-powder. For each tablet Cu and sample material are mixed in proportion 4:1, around 100 mg of pure copper and 25 mg of sample material. The impurity amount to around 200 ppm.

The blind value without the sample portion can be analyzed and included in the calibration. The pure copper powder is delivered by two companies: Merck and Norddeutsche Affinerie both in West Germany.

At present the institute of spectro-chemistry examines lead alloys with the glow discharge lamp. Ni, In, Cd, and Th are determined. Indium e.g.: 1ppm-600ppm, a straight calibration curve with a correlation coefficient of 0.9999. The glow lamp is run in pulsing operation.

One gentleman claimed that he had noticed matrix effects at the glow lamp. At poly-mineral samples several compounds were not "melted" at all. A hot discussion rose. Dr.Ritzl stated that there is nothing melted in the glow lamp at all but sputtered. This has nothing to do with temperature. Sputtering even decreases with increasing temperature. It has only something to do with the binding energy. The binding energies are 1000 times smaller than the energy of the atoms when they fall onto the cathode. That means that the binding energy does not play a measurable role (see report No.1 Dr.Ritzl "standard mountains", rate of sputtering") In the glow lamp all elements are sputtered equally (statistically seen) from one standardized surface to the next standardized surface. (see also figg. 1.1-1.3)

It finally came out that the above gentleman had not used the glow discharge lamp for his experiments; instead he had taken a hot hollows cathode which is based on the principle of thermal evaporation. It therefore contains all thermal effects like:

discussion No.5

- a. melting different compounds at different temperatures
- b. not even evaporating particles of not easily melatable compounds like Zilikon and therefore not analyzing them.

The question was asked whether ferro-alloys had been already determined. The institute had measured several ferr-alloys like Ferro-Fe, Ferro-Mn.

The analysis of raw iron was discussed. Here the analysis of carbon is very important. As carbon is not fixed, not white solidified though the question arises how much carbon got already lost before the analysis. Dr.Ritzl said if you knock on the table here carbon falls out anyway. Theoretically you can use the glow discharge lamp to analyze not white solidified iron.

The last question was concerned with the heterogeneity and the grain size. Mr.Ko said if all particles were ground down to 50μ and less and even if they have different diameters like 20μ or less that this would have no effect on the result of the analysis. (see fig.1.3)

L I T E R A T U R

- [1] Untersuchungen über Nachweisvermögen, Genauigkeit und Reichkeit spektrometrischer Analysenverfahren für nichtmetallische pulverförmige Proben mit der Glimmentladungslampe als Anregungsquelle
Doktor Arbeit von Dipl.Chemiker Samy El Alfy, Dortmund 1970
kann gegen eine Schutzgebühr von 20,-DM bei RSV abgerufen werden.
Umfaßt sämtliche Probleme, Methoden und Möglichkeiten für die Untersuchung von Nichtleitern mit der RSV-Glimmentladungslampe.
- [2] Spektrochemische Analysen mit einer Glimmentladungslampe als Lichtquelle-I
M.Dogan, K.Laqua, H.Massman
Institut für Spektrochemie, Dortmund 1970
kann bei RSV kostenlos abgerufen werden
- [3] Self-absorption and Doppler temperatures of emission lines excited in a glow discharge lamp.
C.D.West and H.G.C.Human
C.S.I.R. Pretoria, South Africa
Spectrochimica Acta, Vol.31B, PP.81 to 92
- [4] Spectrometric Determination of the Fineness of gold
H.Jäger 1972 Analytica Chimica Acta 60 und
Fürther investigations of the spectrometric Analysis of raw gold by glow discharge excitation
1974 Analytica Chimica Acta 71
- [5] Ein neues Rechenverfahren zum Eichen und Messen mit der RSV-Glimmentladungslampe
Feb.1979 RSV-Literatur
kann bei RSV kostenlos abgerufen werden
also available in english

htig-
sche
e-

978
wer-

es