

RSV - COLLOQUIUM 1981

Vom 25. bis 27. 3. 1981 in Hersching/Ammersee

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN

ÜBER DIE RSV - GLIMMENTLADUNGSLAMPE

Deutsch/Englisch

AdW
Zentralinst. f. Festkörperphysik
und Werkstofforschung
Abt. Inf./Dok. Obj. Winterbergstr.
8027 Dresden, Postfach

Ch3-2653

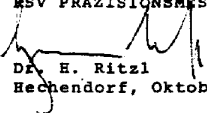
V o r w o r t

Nachdem der Abdruck des Colloquiums 1979 bei unseren Freunden und Kunden mit großem Interesse aufgenommen worden ist, haben wir uns entschlossen, auch das Colloquium 1981 komplett mit allen Vorträgen und Diskussionen zu veröffentlichen. Denjenigen Damen und Herren, die aus Termingründen leider nicht teilnehmen konnten, ist damit Gelegenheit geboten, sich über die neuesten Ergebnisse in der Emissions-Spektralanalyse zu informieren.

Hauptthema war - wie auch in den letzten Jahren - die Anwendung der RSV-Glimmentladungslampe. Ein Schwerpunkt wurde durch zwei Vorträge in der Oberflächenanalyse mit der RSV-Glimmlampe gesetzt. Vortrag Nr. 1 von Dr. Quentmeier und Vortrag Nr. 6 von Dr. Berneron. Vortrag Nr. 3 von Herrn Bertkorn behandelt die praktische Analyse von Nichtleitern, vor allem natürlich die Probenvorbereitung mit Pressen, Mahlen usw.. Vortrag Nr. 4 von Dr. Lüschow wird in spektroskopischer Hinsicht nicht nur Edelmetallfachleute interessieren, da einige wichtige allgemeingültige Fakten aufgezeigt werden. Der 2. Teil von Vortrag Nr. 4 stellt eine Neuheit dar. Obwohl immer wieder behauptet wurde, Platin würde sich für die Glimmlampenanalyse nicht eignen, wird hier der Gegenbeweis dargelegt. Auf die besonders guten Nachweisgrenzen sei hingewiesen. In Vortrag Nr. 5 zeigt Dr. Ko besonders gute Ergebnisse in der Analyse von Blei- und Mg-Analyse mit der Glimmlampe. Auch die Benutzung von Spezialglimmlampen für extrem kleine Teile im Rahmen der Oberflächenanalyse in Vortrag Nr. 6 sei erwähnt.

Wir bedanken uns herzlich bei den einzelnen Herrn für ihre Beiträge.

RSV PRÄZISIONSMESSGERÄTE GMBH



Dr. E. Ritzl
Rechenndorf, Oktober 1981

P r e f a c e

Since the brochure of our 1979 Colloque has been taken up with great interest by our friends and customers we decided to publish all complete lectures and discussions of the Colloque 1981 as well.

With that we want to enable all ladies and gentlemen who were unable to attend this colloque, to inform themselves about the latest results in emission-spectral-analysis.

The topic - as it has been in the past years - was the application of the RSV glow discharge lamp. A main point was set by 2 lectures of surface analysis with the RSV glow discharge lamp; lecture No. 1 by Dr. Quentmeier and lecture No. 6 by Dr. Berneron. Lecture No. 3 by Mr. Hertkorn debates on the practice analysis of non-conductive materials, especially sample preparation, e.g. pressing, pulverizing a.s.o. Lecture No. 4 by Dr. Lüschow should be of interest not only for rare-metal specialists, since it shows off essential universal effects. The second part of this lecture is a novelty. Although it had been claimed that the glow lamp was not suited for the analysis of platinum here a counter-evidence has been put forward. We want to call your attention to the exceptionally good detection limits. In Lecture No. 5 Dr. Ko demonstrates the good results while analyzing lead and magnesium with the glow lamp. The application of special glow lamps for extrem small parts in the scope of surface analysis is mentioned in lecture No. 6.

We like to point out that the English translations are not only summaries in the common sense. Although they have been slightly shortened all important arguments and aspects for the applicator have been translated completely.

We want to thank all lecturers for their contribution on this Colloque 1981.

RSV PRÄZISIONSMESSGERÄTE GMBH



Inhaltsverzeichnis

	Seite
VORWORT	I
1. VORTRAG: Zur Eichung von Verfahren der Analyse von Oberfläche mit Hilfe der Glimmlampe nach Grimm, Dr. A. Quentmeier, Institut für Spektrochemie / Dortmund	1
Diskussion	10
2. VORTRAG: Teil 1: Betrachtungen zur Gauß-Verteilung als Intensitätsprofil von Spektral- linien (Kurzfassung)	17
Teil 2: Daten zur Glimmlampen-Anregung in dreidimensionaler Darstellung, Ober-Ing. R. Gross	18
3. VORTRAG: Analyse von Pulverpresslingen mit der RSV- Glimmentladungslampe, H. Hertkorn, Gebr. Bühler / St. Gallen / Schweiz	28
Diskussion	37
4. VORTRAG: Edelmetallreinheitsanalyse mit der RSV-Glimm- lampe: Silber, Platin; Dr. H.-M. Lüschoff / Degussa / Hanau	
Teil 1: Feinsilberanalyse	54
Teil 2: Platinanalyse	70
Diskussion	76
5. VORTRAG: Ein Beitrag zur Analyse von Blei und Magnesiumlegierungen mit Hilfe der Glimm- lampe nach Grimm, Dr. Jo Bak Ko, Institut für Spektrochemie / Dortmund	
Teil 1: Pb-Analyse	96
Teil 2: Mg-Analyse	98

	Seite
Diskussion	100
Eichkurven von Blei und Zinklegierungen aus dem RSV-Applikationslabor	108
6. VORTRAG: Oberflächenanalyse mit der Glimmlampe,	
Dr. Roger Berneron / IRSID / Paris	111
Diskussion	120
computergeplottete Farbbilder aus der Oberflächenanalyse	135
LITERATUR:	155

Table of contents

	page
PREFACE	II
1. LECTURE: Calibrating methods of analyses of surfaces by the glow discharge lamp following dr. Grimm, dr. A. Quentmeier, institute of spectro-chemistry / Dortmund	12
2. LECTURE: part 1: Reflections on the Gauß-distribution as intensity-profile of spectral lines (summary)	25
part 2: Data concerning the glow discharge excitation in threedimensional description, chief-engineer R. Gross ..	26
3. LECTURE: Analyzing powder pressing with the RSV-glow discharge lamp, H. Hertkorn, Gebr. Bühler / St. Gallen / Swizerland	46
discussion	52
4. LECTURE: Analysis of the purity of precious metals with the glow discharge lamp: silver and platinum, dr. H.-M. Lüschoy / Degussa / Hanau	
part 1: analysis of fine silver	77
part 2: analysis of platinum	90
discussion	95
5. LECTURE: A contribution to the analysis of lead- and magnesium-alloys with the glow lamp following dr. Grimm, dr. Jo Bak Ko, institute of spectro-chemistry / Dortmund	
part 1: Pb-analysis	104
part 2: Mg-analysis	105

	page
discussion	106
plotted calibration-curves of lead-zinc- alloys from the RSV-application-lab	108
6. LECTURE: Analysis of surfaces ba the glow discharge lamp, dr. R. Berneron / IRSID / Paris	123
discussion	131
Analytmat device with computer, terminal and four-colour-plotter	135
LITERATURE:	155

Vortrag Nr. 1

ZUR EICHUNG VON VERFAHREN DER ANALYSE VON OBERFLÄCHEN
MIT HILFE DER GLIMMLAMPE NACH GRIMM

Institut für Spektrochemie
Dortmund

Dr. A. Quentmeier

1. Einleitung

Seit einer Reihe von Jahren wird die Glimmlampe nach Grimm für die Untersuchung oberflächennaher Bereiche metallischer Proben eingesetzt. Diese Erweiterung des Anwendungsbereiches ist naheliegend, denn in der Glimmentladung unter vermindertem Druck wird das Probenmaterial durch die Kathodenzerstäubung Schicht für Schicht abgetragen und gleichzeitig angeregt. Dabei ist der erforderliche instrumentelle Aufwand gering, verglichen mit den typischen Oberflächenverfahren Auger, Esca oder Sims. Die bei diesen Verfahren übliche Tiefenauflösung (in günstigen Fällen bis zu Bruchteilen einer Monolage) ist mit der Glimmlampe zwar nicht erreichbar, jedoch sind die Schichten, die die Oberflächeneigenschaften der Metalle bestimmen, mit einigen 10 nm bis zu mehreren μm zumeist so dick, daß sie mit der bei der Glimmentladung üblichen Zerstäubungsrate leicht abgetragen und analysiert werden können.

Die zunehmende Zahl von Veröffentlichungen zur Oberflächenuntersuchung mit Hilfe der Glimmlampe zeigen das große Interesse an dieser Meßmethode, z.B. bei der Erforschung von Diffusions- und Korrosionsvorgängen oder zur Produktionskontrolle von Veredelungsprozessen (Passivierung, Galvanisierung u.a.).

Hingewiesen sei hier insbesondere auf die grundlegenden Arbeiten von BERNERON /1-4/ sowie auf die Vorträge anlässlich früherer RSV-Colloquien /5,6/.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, geben die bisher publizierten Untersuchungen zumeist qualitative Resultate wieder. Die eigentlich angestrebte quantitative Analyse ist (wie bei allen Oberflächenverfahren) mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden: Dazu gehören die Eichung, das erreichbare Auflösungsvermögen bei der Bestimmung der Elementverteilung sowie die Optimierung von Betriebsparametern der Glimmlampe.

Dr. A. Quentmeier

Einige Fragen aus diesem Problemkreis sollen an dieser Stelle vorgestellt und diskutiert werden.

2. Instrumentierung

Zunächst sei kurz auf die Versuchseinrichtung eingegangen: Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau der benutzten Glimmlampe einschließlich der Strahlführung.

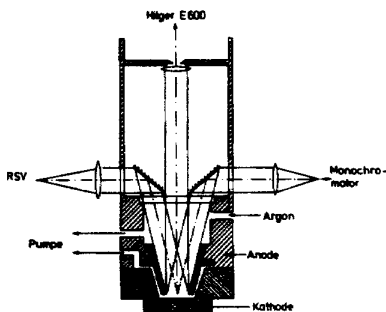


Abb. 1
Schematischer Aufbau
der Glimmlampe und
Strahlführung

Durch die konische Form der Anode wird es möglich, zur spektralen Zerlegung mehrere vorhandene Spektralapparate auszuleuchten, ohne daß Strahlteiler verwendet werden müssen, die i. a. mit einem Intensitätsverlust verbunden sind.

Ein RSV-Gitterspektrometer (SPN-500) erfaßt den Spektralbereich des nahen UV (220-400 nm); ein Vakuum-Polychromator (Hilger E-600) mit einem nutzbaren Spektralbereich von 177-310 nm wurde um einen zusätzlichen Meßkanal für die Kohlenstoff-Linie 165,7 nm erweitert. Ein 0,5 m-Gittermonochromator mit Schrittmotorsteuerung ergänzt die Ausrüstung.

Dr. A. Quentmeier

Die Intensitäten der Spektrallinien werden simultan in 24 Meßkanälen erfaßt; die Meßwerte werden von einem Mikrocomputer gespeichert und als Datensatz oder in Form eines Schreiberdiagramms ausgegeben.

Die Glimmlampe kann wahlweise mit Spannung-, Strom- oder Leistungskonstanz betrieben werden.

Die Regelung der elektrischen Versorgung ist so ausgelegt, daß innerhalb einiger 0,1 s nach dem Einschalten die Sollwerte erreicht werden. Hierdurch ist gewährleistet, daß sich in der Glimmlampe rasch stabile Entladungsbedingungen und Abbaugleichgewicht einstellen können.

Dies ist wichtig, da die Oberflächenanalyse ein Vorglimmen (wie es bei der Durchschnittsanalyse zur Beseitigung von Verunreinigungen und Oxydschichten üblich ist) nicht erlaubt. Zur Kontrolle der Glimmentladung können die Intensitäten einer Argon-Linie oder der Gesamtstrahlung (in nullter Ordnung des Beugungsgitters) erfaßt und neben den Meßwerten für Brennspannung und Entladungsstrom (oder Leistung) ausgegeben werden.

3. Optimierung der Betriebsparameter

Bei der Oberflächenanalyse wird die Wahl der Betriebsparameter durch andere Kriterien bestimmt als bei der Durchschnittsanalyse. Bei dieser bleiben Gasdruck und elektrische Leistung (bzw. Strom) konstant, um Änderungen der Anregungsbedingungen auf die Linienintensitäten gering zu halten. Im Fall der Oberflächenanalyse ist dies nur bedingt möglich, denn sowohl die Zerstäubungsrate als auch die Betriebsparameter variieren mit der Zusammensetzung der Probe. Insbesondere stellt sich im Betrieb mit konstanter Leistung eine Brennspannung ein, die durch die unterschiedliche Zerstäubungsrate bedingt ist.

Dr. A. Quentmeier

Abb. 2 zeigt dieses Verhalten am Beispiel einer Cu-Ag-Schicht, die auf ein Stahlblech aufgedampft wurde.
(Schichten: Cu - 82,5 nm; Ag - 40 nm).

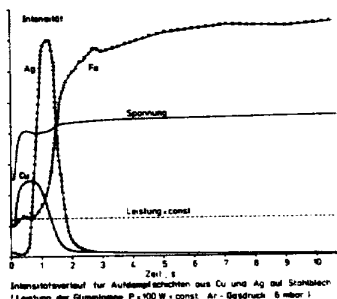


Abb. 2
Intensitätsverlauf
an Aufdampfschichten

Da die Zerstäubungsrate reiner Proben in der Reihenfolge Fe, Cu, Ag ansteigt, nimmt die Leitfähigkeit des Plasmas in gleicher Weise zu und die Brennspannung sinkt entsprechend.

Dies erschwert die Zuordnung von Intensität und Konzentration bzw. von Glimmdauer und Schichttiefe. Die zeitliche Abfolge der gemessenen Linienintensitäten wird durch die Zerstäubungsrate wesentlich beeinflusst:

Abb. 3 zeigt diesen Zusammenhang für die elektrische Leistung, Abb. 4 für den Argon-Gasdruck, jeweils an Aufdampfschichten Cu-Stahl bzw. Cu-Al-Stahl.

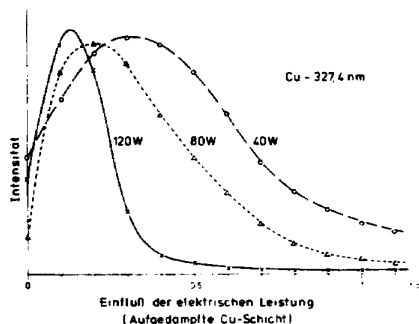


Abb. 3
Einfluß der
elektrischen
Leistung

Dr. A. Quentmeier

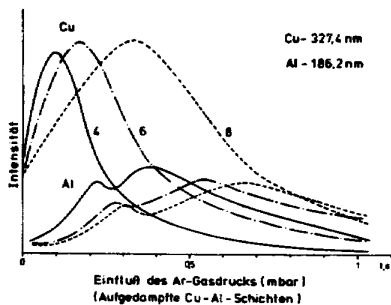


Abb. 4

Einfluß des
Argon-Gasdrucks

(Das Tiefenprofil einer Elementverteilung kann demzufolge bei verminderter Zerstäubungsrate mit höherer zeitlicher Auflösung bestimmt werden, sofern dem nicht verringerte Linienintensitäten im Wege stehen.)

4. Auflösungsvermögen

Die Grenzen im Auflösungsvermögen eines Konzentrationsprofils werden durch die Form des Brennflecks, die Rauigkeit der Probenoberfläche und durch die Photoelektronenstatistik am Meßempfänger gegeben.

- a) Der Materialabbau in der Glimmlampe erfolgt keineswegs immer parallel zur ursprünglich vorhandenen Oberfläche, vielmehr ist der Brennfleck je nach den experimentellen Bedingungen mehr oder weniger stark gekrümmt. Als Folge davon werden durch die Messung stets Probenbereiche unterschiedlicher Tiefe erfaßt.
- b) Rauigkeit der Oberfläche, auch solche, die sich erst mit zunehmender Brenndauer ausbilden, beschränken die Aussagefähigkeit eines gemessenen Tiefenprofils.

Dr. A. Quentmeier

Abb. 5 gibt die Strukturierung der Oberfläche eines Stahlblechs nach Brenndauer von 5 min wieder; kristallartige Formen bis zu 15 μm Höhe sind zu beobachten. (Die Kantenlänge der Rasterelektronenaufnahme beträgt 60 μm .)

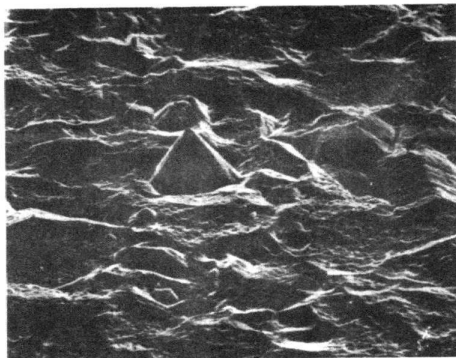


Abb. 5

Rauhigkeit eines Brennflecks in V2A-Stahl nach 5 min Brenndauer

c) Bei der Oberflächenanalyse erfolgt die Messung der Linienintensität zeitaufgelöst. Zu kleinen Meßzeiten hin verringert sich die Zahl der Signalelektronen am Photovervielfacher soweit, daß ein Meßwert nicht mehr signifikant vom Rauschen des spektralen Untergrundes oder vom Dunkelstrom zu unterscheiden ist.

Die für einige Elemente typischen Verhältnisse von Signal-/Untergrund-Elektronen bzw. von Signal-/Dunkelstrom-Elektronen an der Photokathode des SEV sind in Abb. 6 aufgeführt. (Die

Typische Verhältnisse von Signal-/Untergrundelektronen (N_L/N_U) bzw. von Signal-/Dunkelstromelektronen (N_L/N_D) an der Photokathode des SEV

Element	c, %	c_U , %	N_L/N_U	N_L/N_D	$\sigma_r \left(\frac{1}{1_U}\right)$ für $t=1\text{s}$
Fe - 272,36	93,09	-	-	150	-
Cu - 327,39	0,73	0,01	54	85	0,06
Mn - 257,61	1,00	0,11	9	6	0,11
Ni - 225,39	1,69	0,21	10	2	0,72
Cr - 206,54	1,22	0,59	2	4	0,09
S - 180,73	0,053	0,01	5	110	0,08
P - 178,28	0,066	0,06	1	30	0,10
C - 165,70	1,06	0,20	5	140	0,01

Abb. 6

Photoelektronenstatistik

Dr. A. Quentmeier

Untergrundäquivalenzkonzentration c_U gibt diejenige Konzentration an, bei der die Intensitäten von Nachweislinie und spektralem Untergrund übereinstimmen.)

Die letzte Spalte der Tabelle gibt die nach den Gesetzen der Photoelektronenstatistik errechneten relativen Standardabweichungen σ_x im Linie-/Untergrund-Verhältnis wieder, bezogen auf eine Meßzeit 1 s. Die Werte verdeutlichen, daß für die gegebenen Konzentrationen eine Verkürzung der Meßzeit unterhalb etwa 0,1 s Grenzen gesetzt sind.

Wird die Glimmlampe mit einer konstanten Leistung von 100 W betrieben, so beträgt die Abbaurate für niedriglegierten Stahl etwa $1,2 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ und der Brennfleck wandert mit einer Geschwindigkeit von etwa $50 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ in die Probe hinein. Innerhalb von 0,1 s Meßzeit wird somit über eine Schichtdicke von 5 nm gemittelt. Soll das Auflösungsvermögen darüber hinaus verbessert werden, so sind leistungsfähigere Spektralapparate mit höherem Strahlungsleitwert und Photomultiplier mit größerer Quantenausbeute sowie mit kleinerem Dunkelstrom zu verwenden.

5. Das Problem der quantitativen Analyse

Da sich mit der wechselnden Zusammensetzung der Probe die Abbauraten und die Anregungsbedingungen in der Glimmlampe ändern, wird eine Auswertung absoluter Intensitäten i. a. nicht möglich sein. Als Bezugsgrößen können die Linienintensität begleitender Elemente (vorzugsweise eines Hauptbestandteils), ein geeigneter elektrischer Parameter (z.B. der Entladungstrom), die Gesamtstrahlungsintensität oder die Abbaurate dienen.

Sinnvollerweise wird man versuchen, die für die Oberflächenanalyse erhaltenen Meßwerte an diejenigen anzuschließen, die die Durchschnittsanalyse für das Probeninnere liefert. Die so erhaltenen Konzentrationen lassen sich einer Schichttiefe zuordnen, wenn die Abbaurate bekannt ist. Diese läßt sich durch Wägung des pro Zeiteinheit abgetragenen Probenmaterials näherungsweise bestimmen.

Dr. A. Quentmeier

Alle Verfahren der optischen Spektralanalyse erfordern eine Eichung mit geeigneten Standards, deren Zusammensetzung durch unabhängige Meßverfahren ermittelt wurde. Für die Oberflächenanalyse werden das z.B. die Verfahren Auger oder Sims sein. Darüber hinaus gibt es jedoch die recht einfache Möglichkeit, metallische Oberflächen durch chemisches Ätzen oder elektrolytisches Polieren schichtweise abzutragen. Die gelösten metallischen Bestandteile können dann mittels Lösungsanalyse (ICP oder AAS) bestimmt und die Dicke der mit jedem Schritt abgetragenen Schicht abgeschätzt werden. Hinsichtlich Reproduzierbarkeit, Selektivität und Oberflächen-güte erscheint das elektrolytische Polieren vorteilhaft. Dabei stellt die Probe die Anode dar, Kathode ist ein Wolframdraht.

Als Anwendungsbeispiel sei die Bestimmung des Mangans genannt, das sich an der Oberfläche von Stahlblech auf Grund der Wärmebehandlung während des Produktionsprozesses anreichert.

Abb. 7 gibt den mit der Glimmlampe gemessenen Intensitätsverlauf für Mn, Cu und das Matrixelement Fe wieder. Neben der sehr ausgeprägten Anreicherung von Mn ist eine Verarmungsschicht für Cu zu erkennen; Fe selbst ist in der Oberfläche nur in geringem Maße vertreten. Erst nach Abglimmzeiten von mehr als 10 s (entsprechend einer Schichttiefe von ungefähr 1 μm) wird die für die Bulkprobe typische Linienintensität erreicht. Die Durchschnittsgehalte betragen für Mn 1,09 % und für Cu 0,14 %. Durch Anschluß an diese Werte kann man eine Mn-Konzentration in einer etwa 0,5 μm dicken oberflächen-nahen Schicht bis zu 10 % extrapolieren.

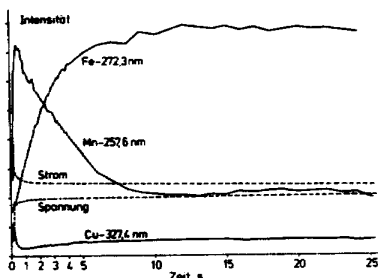


Abb. 7
Mangan-Anreicherung
in Stahlblech

Intensitätsverlauf für Fe, Mn und Cu in Stahlblech.
(Ladung der Glimmlampe $P=100\text{W}$; const. Ar-Gasdruck Gebor)

Dr. A. Quentmeier

In Abb. 8 ist das Ergebnis der Lösungsanalyse nach Elektropolieren wiedergegeben. Unabhängig vom Nachweisverfahren (ICP, AAS) und nur gering beeinflusst von Elektrolyt und Stromstärke, erhält man das für Mn typische Konzentrationsprofil.

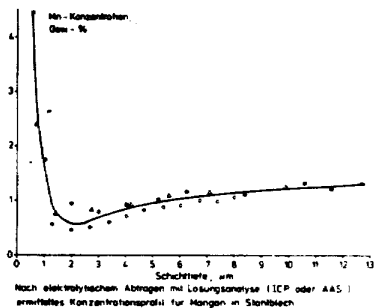


Abb. 8
Ergebnis der Lösungsanalyse nach Elektropolieren

Die weiteren Bemühungen laufen dahin, Tiefenprofile für andere Elemente, auch an unterschiedlichen Proben zu ermitteln, sowie die Auflösung von etwa 0,5 µm, die durch das Nachweisvermögen der Lösungsanalyse begrenzt wird, zu verbessern.

Literatur

- /1/ BERNERON, R.: CSI XVIII, Grenoble, Preprints 1, 263 (1975)
- /2/ BERNERON, R.: Spectrochim. Acta 33 B, 665 (1978)
- /3/ BERNERON, R. u. CHARBONNIER, J.C.: Anal. Proc. 488 (1980)
- /4/ BERNERON, R.: Symposium on Modern Techniques for Surface Characterisation, Durham (9.-11. April 1980)
- /5/ HARTUNG : RSV-Colloquium (1977)
- /6/ HERTKORN : RSV-Colloquium (1979)

Diskussion

- Dr.R.: Ich glaube, daß für die zukünftigen Arbeiten in der Oberflächenanalyse dieser Vergleich bzw. dieser Übergang von der qualitativen zur quantitativen Oberflächenanalyse sehr wichtig ist.
- F.: Was ist denn nun mit der Arbeit, die Sie gemacht haben, erreicht worden, im Sinne der quantitativen Analyse, bzw. der absoluten Eichung? Erreichen Sie 90% rel. Standardabweichung bei ganz bestimmten, vorgegebenen Schichtdicken?
Wie liegen die Werte heute, die Sie hier mit dieser Technik und mit Ihren Messungen erreicht haben, im Zusammenhang mit der Lösungsanalyse?
- A.: Ich wäre froh, wenn ich Ihnen diese Fragen beantworten könnte. Ich kann es nicht; wir sind noch nicht so weit. Wir stehen also auch noch mehr oder weniger im Probierstadium und das sind unsere ersten Versuche zur Quantisierung der Meßergebnisse. Natürlich wird man das Verfahren daran bewerten müssen, was es in dieser Hinsicht liefert. Das ist ohne Frage richtig. Aber im Augenblick kann ich keine Zahlen dazu nennen. Wir hoffen, daß nach unseren bisherigen Erfahrungen sich diese Methode auch wirklich lohnt. Das ist zunächst etwas vage, aber mehr kann ich dazu nicht sagen.
- F.: Sie haben das also mit Stahl, 42 Cr, Mn gemacht. Wir wissen, daß das eine der kompliziertesten Verbindungen ist, insbesondere durch die Ausscheidung von Mn in Verbindung mit dem relativ hohen Kohlenstoffgehalt. Haben Sie die ersten Versuche nicht einmal an leichteren Materialien durchgeführt?
- A.: Ich erwähnte, daß wir sehr weit ausgeholt haben. Wir haben einige Versuche mit durch Sputtern und durch Aufdampfen hergestellten, einfachen Schichten gemacht, um überhaupt einmal die Phänomene zu studieren. Aber diese Schichten sind eigentlich nicht realistisch, denn sie gehen immer von reinen Substanzen aus und man

Diskussion Nr. 1

muß auf realistische Proben zurückgreifen, etwa die dieser Stahlproben.

Wir sind im Augenblick von der Messeinrichtung her so weit, daß wir weitere Probleme angehen können. Aber ich muß sagen, es fehlt ein bißchen an geeigneten Proben. Wir haben überlegt, wie wir an solche Proben herankommen. Man kann sich natürlich solche Proben herstellen durch geeignete Diffusionsprozesse und Wärmebehandlung durch irgendwelche Säuren und Laugen, die in der Oberfläche Veränderungen hervorrufen, durch Carbonieren, durch Nitrieren; nur sind das Elemente, die auch Schwierigkeiten bedeuten. Wir wären also im Augenblick froh, wenn wir aus dem Kreis der Zuhörer auch geeignete Proben zur Verfügung hätten, um dieses Verfahren weiter zu testen.

- F.: Wird die Auflösung durch Ändern der Leistung besser?
- A.: Die Tiefenauflösung ist durch die Wahl der elektrischen Parameter gar nicht zu variieren. Die Bilder, die ich gezeigt habe, zeigen zunächst die zeitliche Auflösung, d.h. den zeitlichen Verlauf der Intensität mit unterschiedlicher Leistung oder unterschiedlichem Druck. Das bedeutet nicht, daß man zwei Schichten, die unmittelbar benachbart sind, nun besser trennen kann, räumlich trennen kann, wenn man die Leistung ändert. Ich glaube, das ist ein Unterschied. Die Kurven sind insofern nicht dazu angetan zu demonstrieren, daß die räumliche Zeitauflösung besser wird, wenn man die Leistung ändert, sondern die zeitliche. Man hat es einfacher von Seiten der Meßelektronik her, unterschiedlich steile Signale zeitlich aufzulösen. Die räumliche Auflösung wird nicht besser. Ich glaube, das konnte man auch an den Bildern sehen, daß die einzelnen Impulse oder Signale breiter werden und damit verliert man natürlich die Information über die Auflösung.

Diskussion Nr. 1 / Summary No. 1

- F.: Mir ist aufgefallen, daß Sie mit ganz verschiedenen Leistungen und ganz verschiedenen Drücken die Kurven gedehnt oder mehr etwas zusammengeschoben haben. Aber die Intensität war immer dieselbe. Man sollte meinen, daß wenn man das dehnt, die Intensität dann geringer wird.
- A.: Das ist durch die Art der Auftragung gewesen, das ist etwa eine Normierung. Normalerweise, da haben Sie völlig recht, sind die Intensitäten sehr stark abhängig davon, welche Leistung man benutzt. Aber die Unterschiede sind dann so groß, daß man in dem einen Fall gar nichts mehr sieht, im anderen ein sehr großes Signal hat.

CALIBRATING METHODS OF ANALYSES OF SURFACES BY THE GLOW DISCHARGE LAMP FOLLOWING DR. GRIMM

Institut für Spektrochemie
Bunsen-Kirchhoffstr.11
4600 Dortmund 1

Dr. A. Quentmeier

1. Introduction

Cathode sputtering in the glow discharge lamp allows the material of the sample to be sputtered stratum by stratum and to be excited at the same time. Few instruments are necessary when compared to typical surface methods as Auger, Esca or Sims. The deep solution normal for these methods cannot be reached by the glow discharge lamp, the strata though which determine the surface of the metals reach several 10 nm to μm so that they can be sputtered and analyzed easily. Please consult references in former works. In most cases qualitative results were achieved. The quantitative analysis actually aimed at is difficult as in all surface methods, it needs:

1. Calibration
2. The possible solvent capacity when determining the distribution of elements
3. Optimizing the operating parametres of the glow discharge lamp

Summary No. 1

2. Instrumentation

Fig. 1 shows the experimental set-up with beam-lead used by the institute. The conic form of the anode makes it possible to illuminate several spectral instruments for spectral analysis. A RSV grating-spectrometer, a vacuum polychromator (carbon 165.7 nm) and a 0.5 m grating-monochromator are used. 24 measuring-channels lead to a microcomputer where the measuring values are processed. The glow discharge lamp can be worked either with tension- or current- or power-consistency. In order to quickly reach stable discharge conditions and a decomposition balance the regulation of the electric supply enables to reach the nominal values within 0.1 s after switching on. It is not allowed to pre-glow the sample as is done in the average analysis. In order to control the glow discharge the intensities of the argon line, the total radiation (zero order), the value of the burning tension, the current, and the power can be put out.

3. Optimizing the operating parameters

In the average analysis gas pressure and electric power remain constant, in order to keep low variations of the excitation conditions to the line intensities.

In the surface analysis the sputtering rate as well as the operating parameters vary according to the composition of the sample when operating with constant power a burning tension sets in that depends on the different sputtering rates.

Fig. 2 illustrates this behaviour showing a Cu-Ag-stratum steamed onto a sheet steel (strata: Cu - 82.5 nm; Ag - 40 nm). As the sputtering rate of pure samples increases in the order Fe, Cu, Ag, the conductivity of the plasma increases accordingly, whereas the burning tension drops. This makes it more difficult to relate intensities to concentrations, or glowing-period to depth of stratum respectively. The chronological order of the measured line intensities is very much influenced by the sputtering rate.

Summary No. 1

Fig. 3 illustrates this connection for the electrical power. Fig. 4 for the argon pressure, for steamed strata each, Cu-steel or Cu-Al-steel. At a lower sputtering rate the depth profile of a distribution of elements can be determined with higher temporal resolution, as long as there are no diminished line intensities.

4. Solvent power

The limits of the solvent power of a concentration profile are determined by the form of the burning spot, the roughness of the sample surface, and the statistics of the photo electrons.

a) In the glow lamp the material of the sample is not always sputtered parallel to the given surface. The burning spot is more or less curved. That means that the samples are measured in different depths.

b) The roughness of the surface limits the evidence of the depth profile.

Fig. 5 illustrates the structure of the surface of a sheet steel after a burning period of 5 min. Crystalline forms up to a height of 15 μm can be seen.

c) In the surface analysis the measurement is done time dissolved. If the measuring period is too small the number of the signal electrons at the multiplier decreases so that the measuring value cannot be distinguished significantly from the noise of the spectral foundation or from the dark current.

Fig. 1.6 shows some typical relations of signal-/foundation electrons or signal-/dark current electrons respectively. The last column represents the calculated standard variation 5σ in the line-/foundation relation, referring to a measuring period of 1s. These words illustrate that the given concentrations limit the shortening of the measuring period below 0.1 s. At a constant power of 100 W the sputtering rate of low alloyed steel lies at ar. 1.2 mg/min. The burning spot shifts into the sample at a speed of 50 nm/s. Within a measuring period of 0.1 s it is averaged over a stratum thickness of 5 nm. In order to improve the solvent power it would be necessary to use more efficient spectral instruments of higher radiation

Summary No. 1

conductance and more sensitive multipliers.

5. The problem of quantitative analysis

As the sputtering rates and the excitation conditions of the glow lamp are changing according to the different compositions of the sample it is not possible normally to analyze absolute intensities. The line intensities of accompanying elements (of a main component especially), a suitable electric parameter (e.g. the discharge current) the total radiation intensity or the sputtering rate can be used as reference quantities.

It would be sensible to try to connect the measuring value obtained by the surface analysis to those values furnished by the average analysis for the inner sample. The concentrations can be related to a stratum depth when the sputtering rate is known. The latter can be determined approximately by weighing the sample material sputtered per time unit.

All methods of optical spectral analysis need a calibration with suitable standards where the composition was determined by independent methods. For surface analysis this could be the Auger and Sims method. Beyond it there are rather simple possibilities though to sputter metal surfaces in strata by chemical corrosion or electrolytic polishing. The dissolved metallic components can be determined by solution analysis (ICP or AAS) and the thickness of the gradually sputtered stratum can be estimated.

Electric polishing seems to be favourable as far as reproducibility, selectivity, and surface quality are concerned. There the sample represents the anode, the cathode is a tungsten wire.

The determination of manganese is taken as an example. Manganese accumulates at the surface of sheet steel because of the heat treatment during the production process.

Summary No. 1

Fig. 7 illustrates the intensity trend for Mn, Cu, and the matrix element Fe measured by the glow lamp. While Mn accumulated significantly Cu was reduced; Fe is only poorly represented at the surface. The line intensity which is typical for the bulk sample is only reached after a glowing period of more than 10 s (according to a stratum depth of ar. 1 μm). The average values for Mn are 1.09%, for Cu 0.14%. Through connection to these values a Mn-concentration in a surface stratum of ar. 0.5 μm can be extrapolated up to 10%.

Fig. 8 illustrates the result of the solution analysis after electric polishing. Independent of the analysis method (ICP, AAS) and only slightly influenced by electrolyte and current you obtain the concentration profile typical for Mn. Further efforts try to determine depth profiles for other elements at different samples also, and to improve the solution of ar. 0.5 μm which is limited by the proving capacity of the solution analysis.

Vortrag Nr. 2

1. Teil

BETRACHTUNGEN ZUR GAUSS-VERTEILUNG ALS INTENSITÄTSPROFIL
VON SPEKTRALLINIEN (Kurzfassung)

Ober-Ing. R. Gross

Es werden einige Formeln zur Gauss-Verteilung wiederholt und die Werte von Verteilung, 1. bis 4. Ableitung, die Integrale und die Nulldurchgänge siebenstellig tabelliert gebracht. Im doppelt linearen Netz sind diese Werte gezeichnet und kennzeichnende Punkte beschrieben sowie die statistische Sicherheit und die Überschreitungs-Wahrscheinlichkeit angegeben. Weil die Größenverhältnisse dieser Kurven in diesem Netz in ihrer Bedeutung nicht leicht erkannt werden, wird ein linear-exponentiales Netz vorgeschlagen. Es enthält als Abszisse eine echte Null-Ordinate, und trotzdem eine logarithmisch-ähnliche Einteilung sowie einen positiven und negativen Bereich der Ordinaten. An der nur positiv möglichen Digitalskala sind Rundung und Rauschen klar zu erkennen. In diesem Netz ist die Gestalt der 1. bis 4. Ableitung anders als im doppelt linearen Netz und die Null-Durchgänge schneiden die Abszisse senkrecht. Beim praktischen Ermitteln der Ableitungen ändert sich mit der Schrittweite die Gestalt der Kurven und es tritt eine Verschiebung in Richtung der Schritte ein. Die Kurven der 1. und 2. Ableitung bei verschiedenen Schrittweiten wurden berechnet und gezeichnet. Am Beispiel der Faustformel Peakhöhe mal Halbwertsbreite gleich Intensität wird gezeigt, daß diese wohl gut für die graphische Auswertung aber nicht für eine digitale mit Meßwerten geeignet ist. Allerdings ist dafür die mathematische Lösung der Vierpunkte-Probleme förderlich. Die Gestalt der Gauss-Kurve als Summe von 2 gleichen Gauss-Kurven die sich nähern, ist zeichnerisch maßstäblich dargestellt, sowie auch das Verhalten der Gauss-Kurve über einer geeigneten Grundlinie als Basis. 2 Beispiele zeigen Stufenzüge von Messungen zur Kritik der Gauss-Kurve als Intensitätsprofil von Spektrallinien.

Ober-Ing. R. Gross

Das vollständige Referat besteht aus 16 Seiten Text und 28 Abbildungen, meist als Pausen im Format DIN A 3 und kann bei Herrn Gross gegen eine Schutzgebühr von DM 50.- abgerufen werden (nur in deutsch).

Adresse: R. Gross, Galgenberg 19, D-7050 Waiblingen

Vortrag Nr. 2

2. Teil

DATEN ZUR GLIMMLAMPEN-ANREGUNG IN DREIDIMENSIONALER DARSTELLUNG

Ober-Ing. R. Gross

Es wird auf Vorträge und Diskussionen zur Glimmlampen-anregung nach Grimm anlässlich früherer RSV-Colloquien Bezug genommen. Der Vortragende hat dabei das Fehlen von sinnfälligen Darstellungen der Daten bedauert und hat nun an Hand der Meß- und Gerätedaten in der Dissertation von Herrn Dr. El Alfy Grafiken in dreidimensionaler Darstellung entworfen, die jetzt gezeigt werden.

Bild 2.1: Linienintensität in Abhängigkeit von Spannung, Strom, Leistung und Gasdruck. Im Netz sind dargestellt vom Ursprung ausgehend die Leistung nach links, der Gasdruck nach rechts hinten und die Intensität nach oben. Man erkennt, daß bei konstantem Strom von 150 mA die Intensität bei einem Gasdruck zwischen 4 und 7 mb konstant bleibt. Bei konstanter Spannung von 1000 V wie auch bei konstanter Leistung nimmt die Intensität proportional ab. Die Werte laufen auf den Ursprung zu. Das gilt sowohl für die Aluminiumlinie 3961 wie für die Calciumlinie 3158.

Bild 2.2: Im selben Netz wie in Bild 1 ist an Stelle der Intensität die Abbaurrate in mg/min eingezeichnet. Sie nimmt bei konstanter Leistung von einem Bestwert bei 4,5 mb sowohl bei steigendem wie bei fallendem Gasdruck ab. Die Abbaurrate nimmt bei konstanter Spannung proportional mit dem Gasdruck ab.

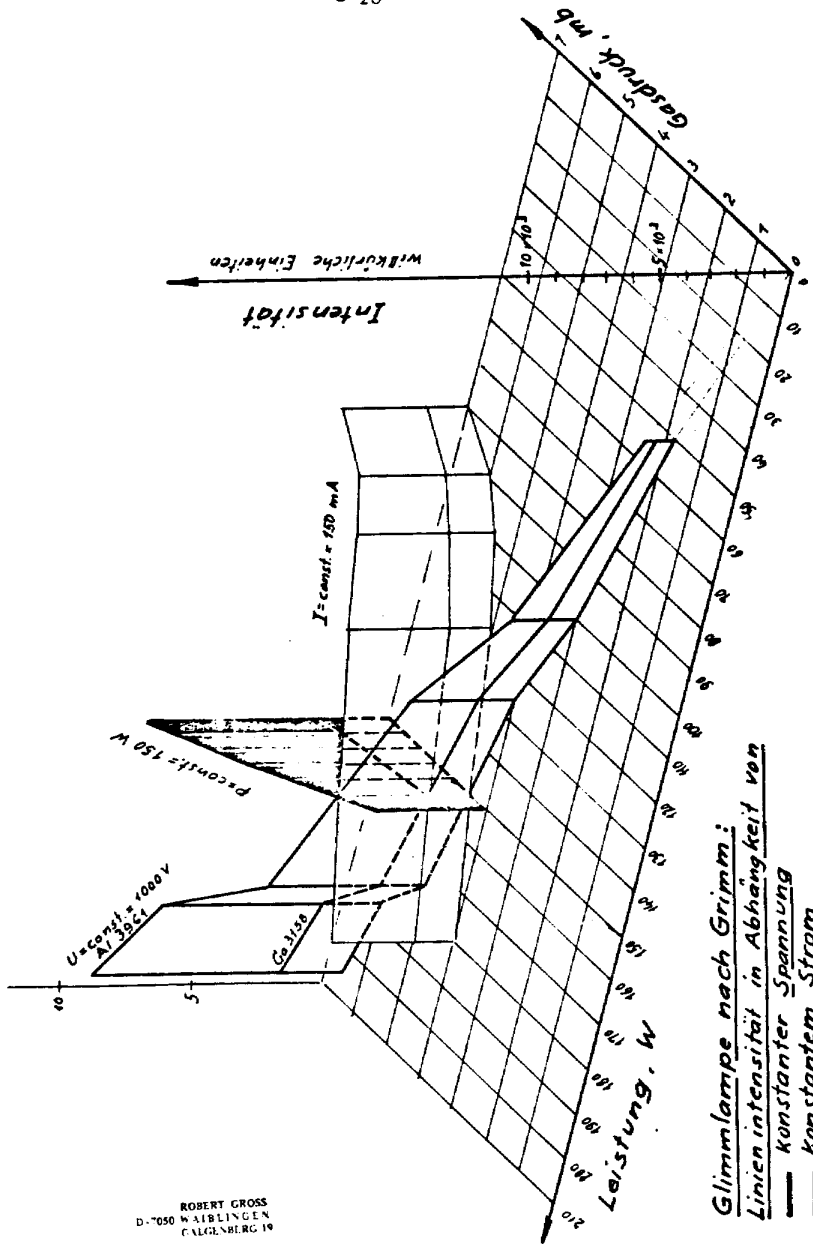
Ober-Ing. R. Gross

Bild 2.3: zeigt ein Blockdiagramm der drei voneinander Abhängigen: Spannung, Strom und Leistung, das UIN-Diagramm. Das Netz stellt eine hyperbolische Paraboloid-Fläche, also eine gekrümmte Fläche zweiter Ordnung dar. Auch hier gibt es einen Ursprung. Es sind auch andere Anordnungen möglich und der Vortragende hat einige gezeichnet, aber die hier dargestellte erscheint als die für den Glimmlampen-Bereich am geeignetsten. Der eingezeichnete schwarze Punkt ist der Richtwert für den Kupfer-Pressling. Er liegt bei 1000 V, 150 mA und 150 W.

Bild 2.4: In dieses Netz sind nun die Meßergebnisse El Alfy für den Kupfer-Pressling eingetragen. Der Gasdruck verläuft nach gekrümmten Isobaren, die um eine punktiert eingezeichnete Gerade durch den Richtwert angeordnet sind. Die Messungen sind bei Gasdrücken zwischen 0,8 und 7 mb gemacht. Das Vorbrennen ist im Diagramm rechts angedeutet.

Bild 2.5: Isobaren beim Abglimmen von kompakten Eisenproben, die nach Messungen von Dogan, Laqua und Massman aus 1970 gezeichnet wurden, verlaufen in einem anderen Bereich wie die Isobaren nach Messungen von El Alfy an Kupfer-Presslingen. Die Gasdrücke liegen zwischen 8 und 18.7 mb. Alle Isobaren laufen auf eine Spannung von 300 V zu, die wohl als niedrigster Wert einer Glimmlicht-Anregung anzusehen ist.

In ein solches UIN-Netz und mit Isobaren als Grundlinien lassen sich leicht Intensitäten als Senkrechte einzeichnen, so daß das Zusammenwirken mehrerer Parameter anschaulich wird.



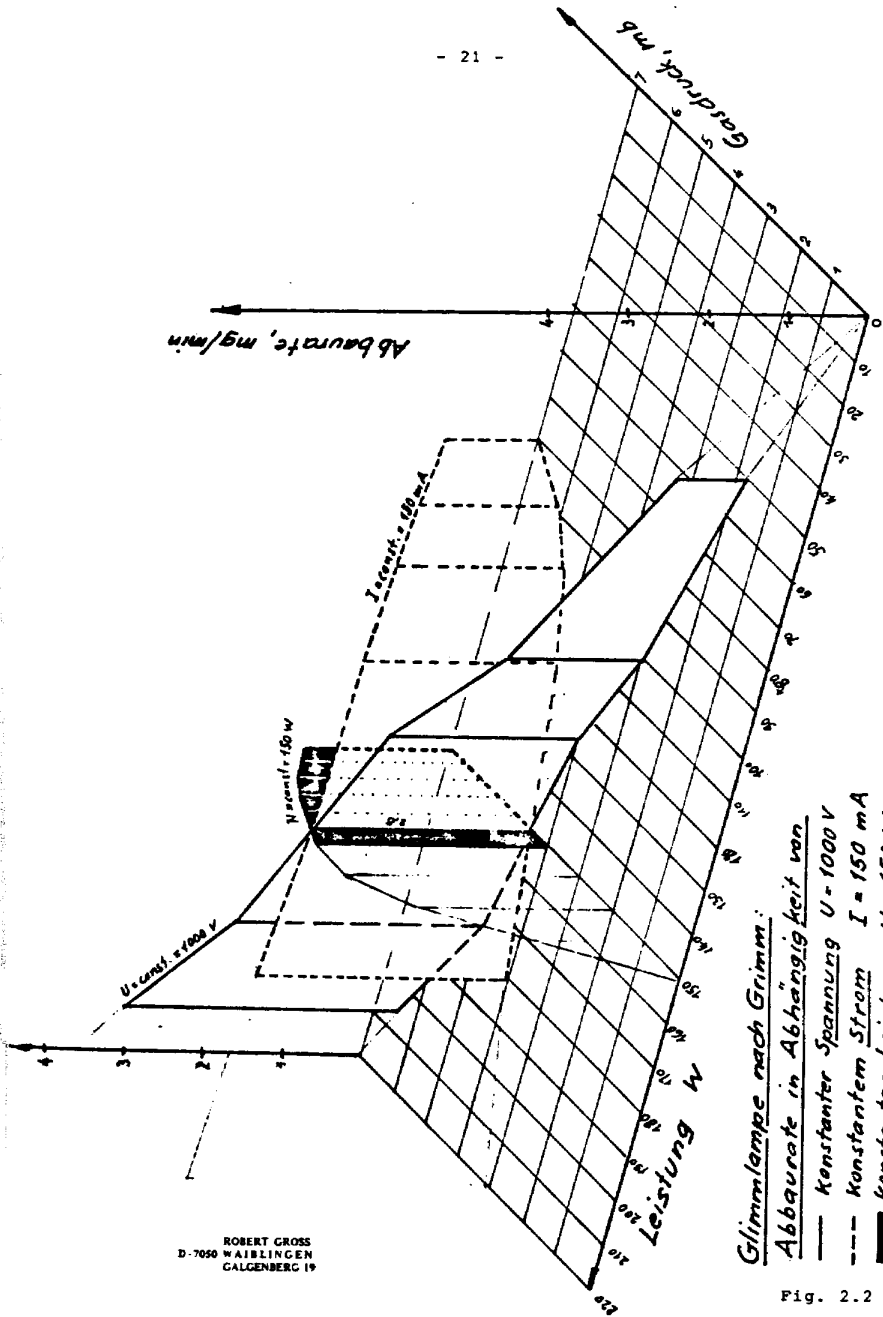
ROBERT GROSS
D-7050 WAIBLINGEN
CALGENBERG 19

Glimmlampe nach Grimm:
Linienintensität in Abhängigkeit von

- konstanter Spannung
- konstantem Strom
- konstanter Leistung

nach Messungen von S. E. Alfvy

Fig. 21

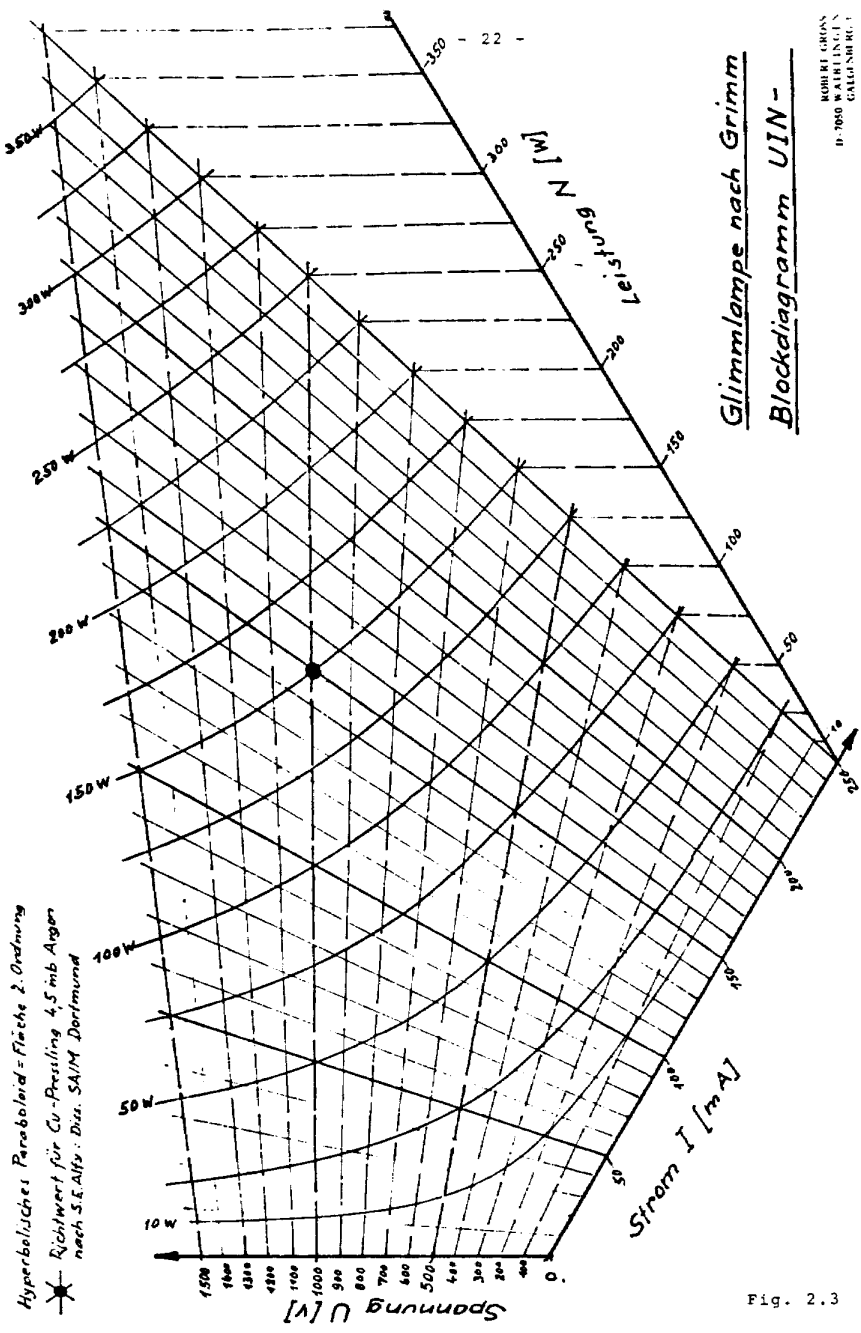


ROBERT GROSS
D-7050 WAIBLINGEN
GALGENBERG 19

Glimmlampe nach Grimm:
Abbastrate in Abhängigkeit von
— konstanter Spannung $U = 1000\text{ V}$
- - - konstantem Strom $I = 150\text{ mA}$
█ konstanter Leistung $N = 150\text{ W}$

Fig. 2.2

Nach Messungen von S.E. Alf



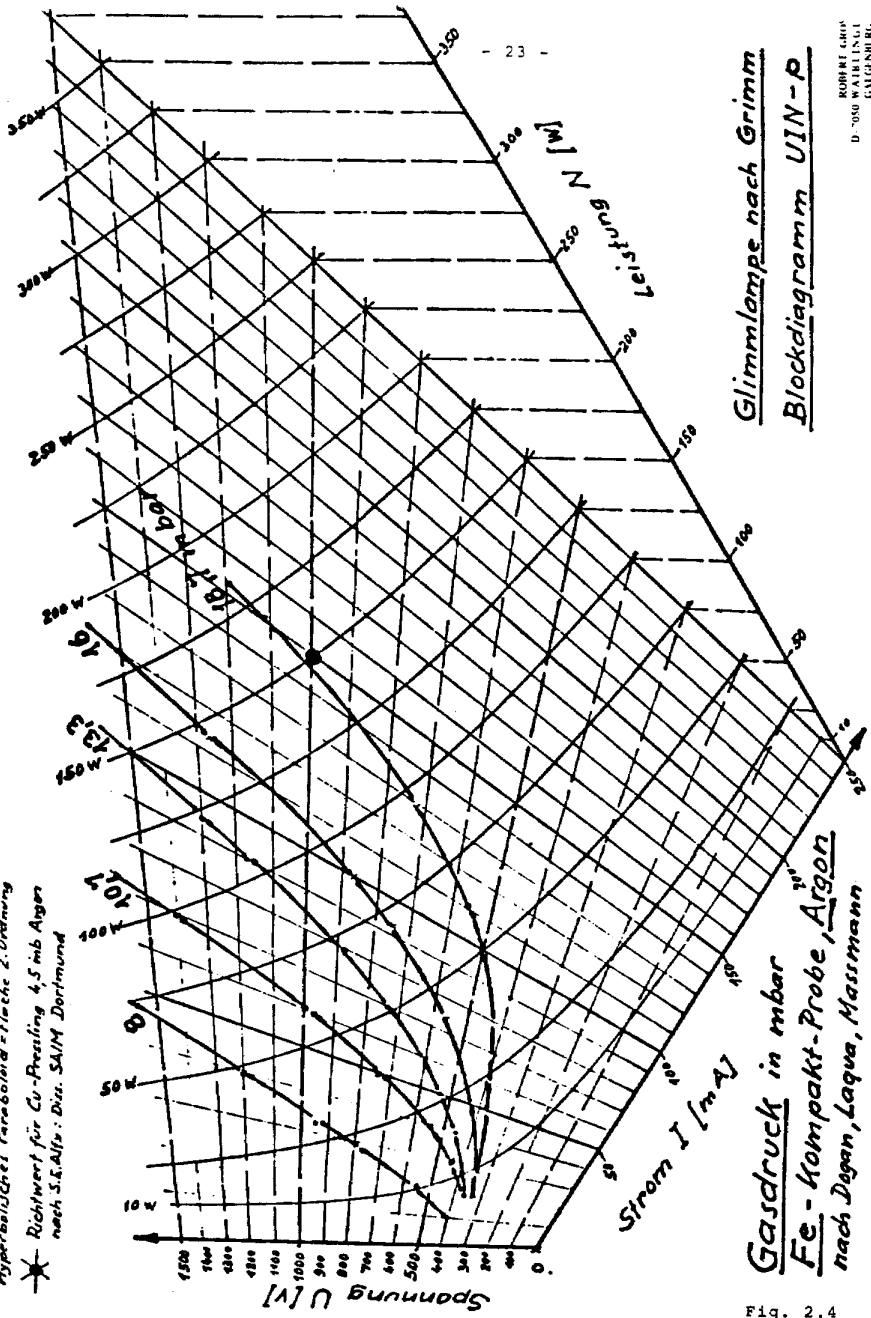
Hyperbolisches Paraboloid = Fläche 2. Ordnung
 Richtwert für Cu-Preßling 4,5 mit Argon
 nach S.E. Alfy : Diss. SA/M Dortmund



Glimmlampe nach Grimm
Blockdiagramm UIN-

Fig. 2.3

Hyperbolisches Paraboloid = Fläche 2. Ordnung
 * Richtwert für Cu-Pressling 4,5 mm Argon
 nach S.K. Alfo: Diss. SLM Dortmund



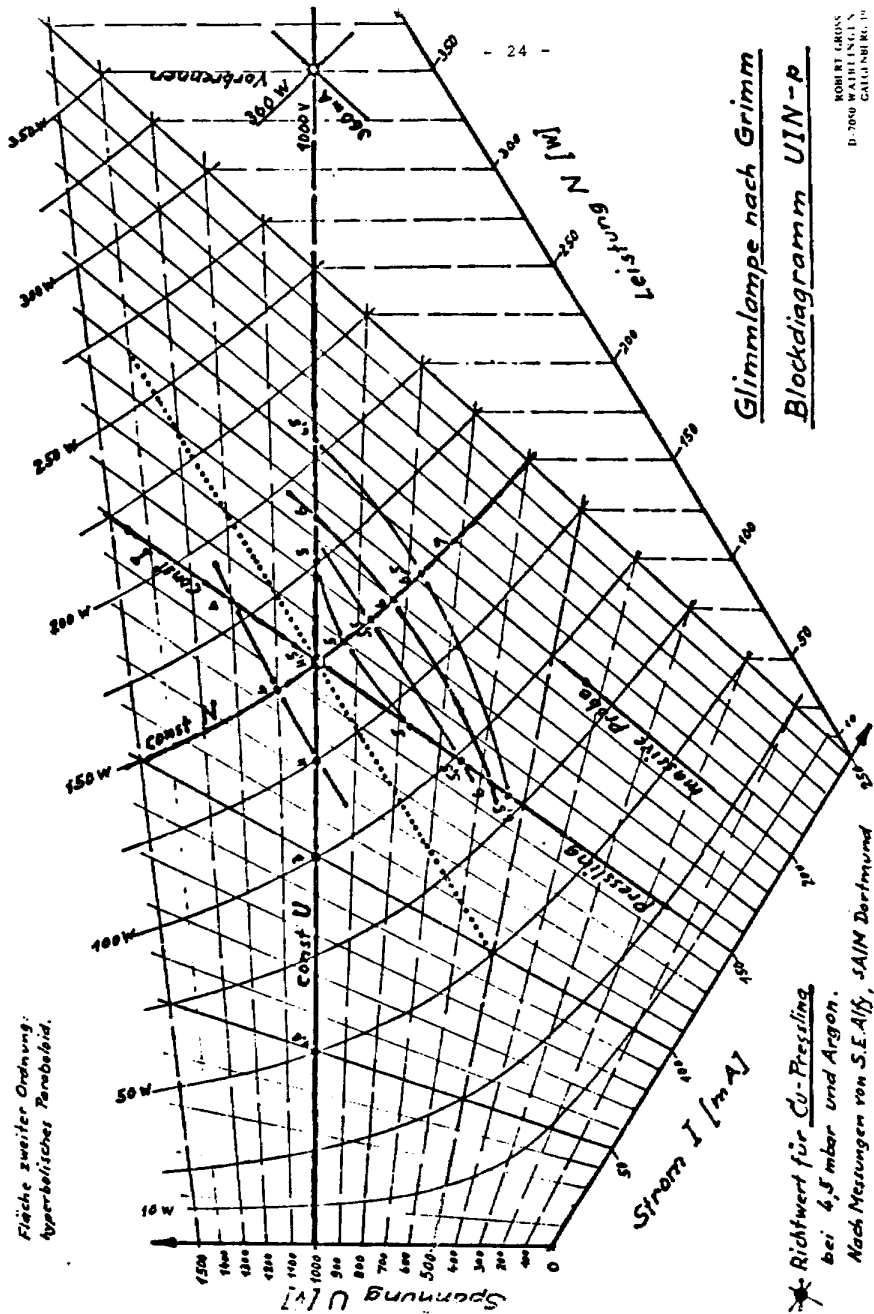
Glimmlampe nach Grimm
Blockdiagramm UIN-P

Gasdruck in mbar
Fe-Kompakt-Probe, Argon
 nach Dogan, Laqua, Massmann

ROBERT LAMM
 D-7050 WÄRLINGEN
 GAUHNBERG

Fig. 2.4

Fläche zweiter Ordnung:
Hyperbolisches Paraboloid.



Glimmlampe nach Grimm
Blockdiagramm UIN-P

* Richtwert für Cu-Prelling
bei 4,5 mbar und Argon.
Nach Messungen von S.E. Alf, sA/M Dortmund

Fig. 2.5

Lecture No. 2

Part One

REFLECTIONS ON THE GAUSS-DISTRIBUTION AS INTENSITY-
PROFILE OF SPECTRAL LINES

Robert Gross, chief-engineer

Some formulas concerning the Gauss-distribution are repeated and the values of distribution, 1st to 4th derivation, the integrals and the zero values are plotted and specific points are described. The statistical reliability and the exceeding probability are given. As the size proportions of these curves in this net cannot be easily recognized in their meaning, a linear-exponential net is suggested. As abscissa it contains a real zero-ordinate, and nevertheless a logarithmic-similar division as well as a positive and negative range of the ordinates. Roundness and noise can be easily recognized at the digit-scale which is only possible positive. In this net the shape of the 1st and 4th derivation is different to the one in the double linear net and the zero passages cut the abscissa vertically. When practically determining the derivation the shape of the curves changes according to the size of the step and the curve is shifted in direction of the steps. The curves of the 1st and 2nd derivation were calculated and plotted at different sizes of steps. Using the example of the first formula peak height multiplied by the size of the half-value equals to intensity it can be shown that it is suitable for graphic analysis but not for a digit one with measuring values. The mathematic solution of the four-point-problems is useful though. The shape of the Gauss-curve as sum of 2 similar Gauss-curves that approach each other is plotted true to scale as well as the reaction of the Gauss-curve above a bent base-line. 2 examples show steps of measurements for criticisms of the Gauss-curve as intensity-profile of spectral lines. The complete lecture consists of 16 pages text and 28 figures, mostly as blueprints in DIN A 3. It can be obtained at Mr. Gross' against a safety fee of DM 50.- (in German only).

p = Basaruck [mb]

Part Two

DATA CONCERNING THE GLOW DISCHARGE EXCITATION IN THREE-DIMENSIONAL DESCRIPTION

Robert Gross, chief-engineer

It is referred to lectures and discussions concerning the glow discharge excitation following Dr. Grimm at former RSV-colloques. the referee regretted that obvious descriptions of data were missing and therefore projected graphs in three-dimensional descriptions using measuring and instrument data of Dr. El Alfy's doctoral thesis, now to be seen.

Fig 2,1. Line intensity depending on tension, current, power and gas pressure. In the net are shown - from the zero-point - the power towards the left, the gas pressure towards the back left and the intensity upwards. You can see that with a constant power of 150 mA the intensity remains constant with a gas pressure of 4 and 7 mb. With a constant tension of 1000 V as well as with a constant power the intensity decreases accordingly. The values approach the zero-point. This is true for the aluminium line 3961 as well as for the calcium line 3158.

Fig. 2,2. We use the same net as in fig. 2.1. The sputtering-rate is plotted in mg/min instead of the intensity. It falls with a constant power of a best value of 4.5 mb either with increasing or with decreasing gas pressure. With constant tension the sputtering-rate decreases according to the gas pressure.

Fig. 23. represents a block diagramme of all three interdependents: tension, current, and power, the UIN diagramme. The net represents a hyperbolic paraboloid surface that means a curved surface of the 2nd order. Here also there is a zero-point. Other patterns are possible and the referee plotted some of them, but the one represented here seemed to be the most suitable for the glow discharge range. The black point is the approximate value for the copper-pressing. It lies at 1000 V, 150 mA, and 150 W.

Fig. 2,4. This net now represents Mr. El Alfy's measuring results for the copper-pressing. The gas pressure follows curved isobars that are grouped around a dotted straight line through the approximate value. The measurements were done at gaspressures of 0.8 and 7 mb. The pre-burning can be seen on the right side of the diagramme.

Fig. 2,5. Isobars when glowing compact iron samples that were plotted 1970 according to Dogan, Laqua and Massman. They run in different ranges as those following Mr. El Alfy's measurements of copper-pressings. The gas pressures lie between 8 and 18.7 mb. All isobars approach a tension of 300 V, which can be regarded as the lowest value of a glow discharge excitation.

In such an UIN-net and using isobars as base-lines intensities can be easily plotted as verticals so that the cooperation of different parametres becomes clear.

Vortrag Nr. 3

ANALYSE VON PULVERPRESSLINGEN MIT DER RSV-GLIMMENTLADUNGSLAMPE

Gebr. Bühler/St. Gallen/Schweiz

H. Hertkorn

Zunächst einen Satz zu der nachfolgenden Arbeit. Hier wird ein Beispiel aus der Praxis vorgelegt, also keinerlei wissenschaftliche Abhandlung, ohne jegliche größere theoretischen Erklärungen.

Die Analyse von Pulverpresslingen, die Arbeit als solche, ist folgendermaßen durchgeführt worden, nachdem uns folgende Aufgabe gestellt ist.:

Wir haben an hochbelasteten Ventilen und Getriebeteilen häufige Antreffungen festgestellt, d.h. also, nicht anderes als erhöhten Abrieb. Dieser Abrieb sollte bestimmt werden, um auf diese Art und Weise ein evtl. vorzeitiges Ausscheiden des Maschinenbauteiles im voraus zu bestimmen, um damit eine gewisse Vorhersage zu treffen, wann dieses Bauteil ausgewechselt werden muß. Wir haben dazu diese Raubflächen maskiert, und zwar einerseits Cr, Cr Ti, Al₂ O₃, Al-Korund, Wolfram-Carbid und Ti-Carbid. Wir haben daraus vier Versuchsserien durchgeführt, und zwar über rund 4 Jahre. Das, was wir dort festgestellt haben, hat uns in den Glauben versetzt, daß man auf diese Art und Weise sicherlich etwas vorbeugend tun kann, um die Maschinenbauteile zu retten. Da diese Maschinenbauteile sich hauptsächlich in einem wässrigen Medium befinden, also Wasser und Glykol, hat man über geeignete Filterinstrumente dieses Abrieb eingesammelt und ihn nach jeweils 500 Betriebsstunden - das ist eine sehr kurze Zeit - aus den Filtern herausgenommen.

Zunächst muß man sich allerdings ein paar Gedanken machen, inwieweit der Meßerfolg zur Tatsache werden kann und zwar brauchen wir ja für alle Messungen Standards, also wie gut und wie schlecht sind die Standards. Da keine Standards erhältlich sind, die unserem Bedarf entsprochen hätten, mußten wir die Standards selbst herstellen.

H. Hertkorn

Der Meßerfolg der analytischen Auswertung ist stark abhängig von folgenden Faktoren:

1. Qualität der Eichstandards
2. Art der zu bestimmenden Elemente
3. Menge der Probensubstanz
4. Korngröße der Elemente im Pulverpressling
5. Homogenität der Proben
6. Verteilung der zu bestimmenden Elemente in der Probe

Man kann nicht einfach sagen, man hat Cu-Pulver oder Ag-Pulver, gibt die notwendige Meßsubstanz hinzu, verpreßt diese und die Analyse ist dann nur noch eine Frage der Routine.

Es beginnt schon bei der Herstellung der Presslinge:

Presslinge müssen, um eine hohe Homogenität zu erreichen, einwandfrei verpreßt sein, mit einem Minimal-Druck von 80 t bei einer Fläche von 24 mm Durchmesser. Dazu benötigt man die notwendigen Preßmatrizen und das notwendige Druckaggregat.

Zunächst etwas zu den Standards:

Die größte Problematik liegt einerseits in der Matrix, d.h. dem Cu-Pulver oder Ag-Pulver, das für die Trägersubstanz wichtig ist. Dies ist bezüglich Reinheit und Korngröße recht unterschiedlich. Von verschiedenen Lieferanten wurden Reinheitsgrade angegeben, die rein von der metallkundlichen Seite her absolut unmöglich sind, also 99,99999. Darüber muß man sich im klaren sein, daß das wohl kaum stimmen kann. Eine Zahl von 99,999 scheint schon etwas realistischer zu sein.

Die Korngröße:

Die Korngröße muß vor dem Einsatz ganz genau bekannt sein. Eine zu große Körnung der Pulver bedeutet bei geringen Einwaagemengen auch eine relativ große Unsicherheit der Treffgenauigkeit bei der Analyse. Als Beispiel wurde ein Pulver untersucht, das vom Hersteller mit max. 25 μ Korngröße angegeben war. Wenn man sich dann dies einmal genau angesehen hat, war 25 μ das kleine und etwa 70 μ das größte Bestandteil. Bei dem Matrixelement ist die Korngröße nicht derart wichtig, daß es unbedingt

25 μ oder 50 μ sein muß. Nur für die zugegebenen Elemente, um überhaupt Standards herzustellen, dort sollte man erstens die Korngröße genau wissen und auch die Reinheit sollte in einem vernünftigen Rahmen sein. Nur so können Sie gute Standards herstellen. Die Reinheit der verwendeten Rohpulver können wir kaum oder nur zu einem ganz geringen Teil selbst beeinflussen. Selbstverständlich, wenn man die Pulverpackungen sehr lange der Luft aussetzt, haben sie weniger Kupfer als Kupferoxyde.

Die Korngröße kann man direkt beeinflussen, in dem Sie die Pulver, die Sie zu verwenden gedenken, nochmals nachmahlen, d.h. in eine definierte Korngröße zusammenbringen. Wir haben einige der für uns wichtigen Elemente einmal ausgemessen, wie sie angeliefert werden.

Korngrößen: Cr 200 μ m
Al₂O₃ 5 μ m
Fe 5 μ m
W 10 μ m
Al₄C₃ 10 μ m
Al 80 μ m

Das Aluminium mit 80 μ m ist selbstverständlich auch durch wiederholtes Vermahlen nicht mehr sehr viel feiner zu bekommen. Das liegt in der Natur der Sache, d.h. Al in reinster Form wird niemals zu annähernd kugelförmiger Form gebracht werden können, sondern sie werden Plättchenform haben und dort dürfte es sich bei 80 μ m wahrscheinlich um die untere Größe handeln, die man erreichen kann.

Im weiteren die Reinheit der Pulver:

Teilweise sind die Pulver in oxydierter Form schon eingetroffen, teilweise sind sie nachfolgend oxydiert. Im weiteren wurden Pulver untersucht, die die Neigung haben, hygroskopisch zu sein. Was dies für Auswirkungen hat, kann man sich vorstellen. Wenn man Standards herstellen will, wird man zunächst die ersten größeren Klippen überwinden müssen, um überhaupt Standards zu bekommen, von denen man sagen darf, es sind Standards. Genaugenommen sind es nur dann Standards, wenn sie 100%ige Homogenität haben. Doch dies ist nicht erreichbar. Darüber darf man sich keine Illusionen machen.

H. Hartkorn

Da für unsere Meßaufträge Substanzen unterschiedlicher Körnung angefallen sind, gingen wir davon aus, daß wir grundsätzlich alle Probensubstanzen vorher keinem Mahlvorgang unterzogen haben, egal wie groß oder wie klein diese Pulversubstanzen waren. Nur so kann man einigermaßen die Gewähr haben, daß man vernünftige Körnungen vorliegen hat. Wir haben in der Hauptsache Stufungen vorgenommen von

0,0005% / 0,05% / 0,1% / 0,8% / 1,6%

Dies hat sich aus den einzelnen Probensubstanzen ergeben.

Bei Eisenablagerungen kommt man ohne weiteres mit einem Bereich von 0,1% aufwärts aus, jedoch bei Elementen wie Sn, Pb usw., die auch noch untersucht worden sind, kommt man mit diesen weniger günstig aus, ebenso mit Substanzen der Carbid-Reihe, von Wolfram-Carbid angefangen bis zu AlC, dort muß man leider noch tiefer gehen in der Zusammensetzung.

Um einigermaßen homogene Cu-Presslinge erreichen zu können, mußten Pulver-Presslinge gut gemischt, mit erforderlichem Druck verpreßt, nachfolgend noch einmal zerschlagen und gemahlen und nochmals verpreßt werden. Nur auf diese Art und Weise ist es uns gelungen, eine Verteilung, eine Probenhomogenität in der Größenordnung von 95 - 98% zu erreichen. Alles andere ist fehlgeschlagen.

Da in der Regel mit einer sehr kleinen Probenmenge gearbeitet werden muß, ist es notwendig, daß man bei den sehr kleinen Einwaagemengen auch eine Minimalkörnung anstreben muß. Diese minimalste Körnung hat wiederum einen gewissen Nachteil. Je kleiner die Pulverkörnung, um so eher ist die Gefahr gegeben, daß diese Körner anfangen zu kleben. Was das bedeutet, können Sie sich vorstellen, da sie keine Homogenität mehr haben, sondern die Verteilung in einzelnen Zonen überdotiert, in anderen wieder unterdotiert ist.

In den folgenden Beispielen wird bei verschiedener Körnung und Einwaage die Treffsicherheit bei einer Messung berechnet.

1. Beispiel: Cr 200 μ
 =====

Bei einer Einwaage von 0,1 / 0,8 / 1,6%,
 einer Abbaurrate von 10 μ ,
 einer Cr-Körnung von 200 μ ,
 und einer theoretischen 100%igen Homogenität
 ergab sich folgende Treffsicherheit:

bei 0,1%	bei 0,8%	bei 1,6%
~ 0,04	~ 0,34	~ 0,7

Daß man mit dieser Korngröße keine Analyse durchführen kann,
 dürfte klar sein.

2. Beispiel: Al₂O₃ 5 μ
 =====

Bei einer Einwaage von 0,1 / 0,8 / 1,6%,
 einer Abbaurrate von 10 μ ,
 einer Al₂O₃-Körnung von 5 μ ,
 und einer theoretischen 100%igen Homogenität
 ergab sich eine Treffsicherheit:

bei 0,1%	bei 0,8%	bei 1,6%
39'000	315'000	630'000

Das ist eine Möglichkeit, auch sehr viele Partikel zu treffen
 und gleichzeitig können Sie auf eine allzu hohe Homogenitäts-
 rate verzichten. Denn nur mit Zunahme der Partikelzahl streben
 Sie eine weitgehende Homogenisierung an.
 Das gleiche hat man bei Eisen gemacht.

3. Beispiel: Fe 5 μ
 =====

Bei einer Einwaage von 0,1 / 0,8 / 1,6%,
 einer Abbaurrate von 10 μ ,
 einer Fe-Körnung von 5 μ ,
 und einer theoretischen 100%igen Homogenität
 ergab sich eine Treffsicherheit:

bei 0,1%	bei 0,8%	bei 1,6%
17'000	142'000	284'000

Diese Unterschiede bei gleicher Einwaage und gleicher Korn-
 gröÙe sind in den unterschiedlichen spezifischen Gewichten
 der Elemente zu suchen. Wir haben gesehen bei Al₂O₃ zu 39'000,
 bei Fe zu 17'000, das resultiert aus dem spez. Gewicht. Das
 Al₂O₃ mit 3,93 g/cm³ zu Eisen mit 7,86 g/cm³, rund Faktor 2.

H. Hertkorn

Man sieht also, oder darf folgende Forderung stellen: Je größer das spez. Gewicht, desto kleiner sollte die Korngröße sein.

Ich möchte nun ein paar Beispiele aus dieser Eichung für Cu-Fe Presslinge bringen. Man hat hier 5 Proben vorgewählt und man sieht hier schon recht brauchbare Resultate.

Nun einige Beispiele für Pulverstandards:

Bei der Eichung von Cu-Fe-Presslingen ergibt sich folgendes Bild:

Steigung	Nullpunkt	Korrelationskoeffizient
0,003756	- 0,000038	0,99997

Die Eichmuster sind:

Nr. 1	=	0,0053% Fe
Nr. 2	=	0,053 % Fe
Nr. 3	=	0,105 % Fe
Nr. 4	=	0,83 % Fe
Nr. 5	=	1,608 % Fe

Die einzelnen Proben wurden jeweils 5 x gemessen. Es ergeben sich folgende Werte:

Proben Nr.	Sollwert	Ist-Mittelwert aus 5 Messungen	Abweichung vom Sollwert
1	0,0053%	0,00519%	± 2 %
2	0,053 %	0,05215%	± 1,6%
3	0,105 %	0,10551%	± 0,5%
4	0,83 %	0,83014%	± 0,6%
5	1,608 %	1,60645%	± 0,1%

Man kommt zu dem Korrelationskoeffizient mit vier Neunern hinter dem Komma, das läßt erwarten, daß mit einem rel. kleinen Fehler nachfolgend als Meßprobe zu rechnen ist. Lediglich bei der kleinsten Konzentration mit 53 ppm ein Fehler von 2% vom effektiven Wert, bei höheren Gehalten bis 0,1% Fehler Also ich glaube, zumindest wir waren sehr zufrieden. Für unseren Bedarf war dies gut genug.

H. Hertkorn

Die Eichung von Cu-Cr-Presslingen:

Steigung	Nullpunkt	Korrelationskoeffizient
0,012316	0,000853	0,93335

Die Eichmuster sind:

- Nr. 1 = 0,101% Cr
- Nr. 2 = 0,84 % Cr
- Nr. 3 = 1,603% Cr
- Nr. 4 = 2,55 % Cr
- Nr. 5 = 3,10 % Cr

Resultate aus jeweils 5 Messungen:

Proben Nr.	Sollwert	Ist-Mittelwert aus 5 Messungen	Abweichung vom Sollwert
1	0,101%	0,0855%	± 15 %
2	0,84 %	0,9611%	± 14 %
3	1,603%	1,4084%	± 12 %
4	2,55 %	2,6441%	± 3,7%
5	3,10 %	3,1244%	± 0,8%

Wenn man sich dagegen eine Meßserie aus dem Bereich Cu-Cr ansieht, sieht man, daß Sie dort eine Korrelation vorfinden, die, gelinde gesagt, betrüblich aussieht und wenn man sich die Meßfehler ansieht, wird man feststellen, daß bei 5 Messungen der geringste Fehler 0,8% ist, hier jedoch bereits eine Substanz von 3%; bei 0,1% ist ein Fehler von 15% feststellbar. Selbst für uns in der Industrie nicht brauchbar (vergl. hierzu Rechenbeispiel Nr. 1 über die Treffsicherheit und Körnung).

Die Eichung von Cu-Al₂O₃-Presslingen:

Steigung	Nullpunkt	Korrelationskoeffizient
0,026714	- 0,001243	0,99988

Die Eichmuster sind:

- Nr. 1 = 0,0051% Al
 - Nr. 2 = 0,052 % Al
 - Nr. 3 = 0,103 % Al
 - Nr. 4 = 0,82 % Al
 - Nr. 5 = 1,601 % Al
- Der Sauerstoffanteil wurde abgerechnet

H. Hertkorn

Resultate aus 5 Messungen

Proben Nr.	Sollwert	Ist-Mittelwert aus 5 Messungen	Abweichung vom Sollwert
1	0,0051%	0,005104%	$\hat{=} 1,3\%$
2	0,052 %	0,052110%	$\hat{=} 4,7\%$
3	0,103 %	0,102894%	$\hat{=} 0,1\%$
4	0,82 %	0,818853%	$\hat{=} 0,8\%$
5	1,601 %	1,606242%	$\hat{=} 0,3\%$

Hier sieht es schon recht zuversichtlich aus. Immerhin drei Neuner im Korrelationskoeffizient. Die Meßresultate sehen dementsprechend klarer aus. Hier kann man rundum zufrieden sein.

Die Eichung von Cu-Ti C-Presslingen:

	Steigung	Nullpunkt	Korrelationskoeffizient
Ti	0,011318	- 0,000334	0,99828
C	0,006993	- 0,000040	0,99979

Die Eichmuster sind:

- Nr. 1 = 0,019% C, 0,078% Ti
- Nr. 2 = 0,162% C, 0,649% Ti
- Nr. 3 = 0,321% C, 1,284% Ti

Resultate aus 3 Messungen:

Proben Nr.	Sollwert	Ist-Mittelwert aus 3 Messungen	Abweichung vom Sollwert
1	0,019%C/0,078%Ti	0,01914%C/0,07811%Ti	$\hat{=} 1,3\%C/7,1\%Ti$
2	0,162%C/0,649%Ti	0,16318%C/0,64442%Ti	$\hat{=} 1,5\%C/1,4\%Ti$
3	0,321%C/1,284%Ti	0,32432%C/1,28218%Ti	$\hat{=} 1,0\%C/0,2\%Ti$

Dort hat man nicht mehr ganz so gute Resultate, speziell das Ti. Woher das kommt, wissen wir im Moment noch nicht genau; dort bekommen wir lediglich für die Korrelation für Ti 0,9998, hingegen für den Kohlenstoff immerhin schon drei Neuner und eine 8. Das heißt, bei einer Einwaage von 0,1%, das spaltet sich auf in entsprechende Menge von Ti und C, wenn man das auseinander rechnet, hat man bei der kleinsten Einwaage einen Fehler von 1,3% für C und 7% für Ti. Bei einer Einwaage von rund 1,6% gesamt gesehen ist der Fehler für C 1,0%, für Ti 0,2%.

Für die Probenmengen, die dort anfallen, ist die Genauigkeit noch nicht ausreichend für uns, denn wir haben dort Probenmengen in der Größenordnung von etwa 10 mg pro 500 Betriebsstunden und mit diesen wenigen Milligramm läßt sich nicht ohne weiteres eine vernünftige Probe erzeugen. Nichtsdestoweniger sind wir dabei, uns weiter in der Richtung zu betätigen, um auch diese Ti C-Lücke, die für uns momentan sehr wichtig ist, besser in den Griff zu bekommen.

In der Zwischenzeit haben wir weitere 18 Elementgruppen, teilweise in fünf Stoffzusammensetzungen untersucht, mit mehr oder minder gutem Erfolg. Es sieht allerdings so aus, daß die relativ aufwendigen Probenvorbereitungen vorläufig keine größeren Steigerungen der Probenzahl zulassen, denn wir haben außer rund 700 Proben aus dem Gebiet Aluminium, Zink, Kupfer und Stahl auch noch 100 Proben der Pulverrichtung innerhalb 24 Stunden, und das 6 Tage in der Woche zu bewältigen mit einem Gerät. Da können Sie sich vorstellen, daß wir ein bißchen anstehen. Da ist vorläufig nichts drin.

Die weiteren Aussichten, was wir tun werden:

Wir haben eine weitere Aufgabe bekommen und zwar aus dem Gebiet der Abwasser-Reinigung und aus dem Gebiet der Luftverschmutzung, Stäube unbekannter Herkunft zu untersuchen und zwar speziell Al-Oxyd, Zink-Oxyde und auch Silikate, die sich in der Luft befinden.

Wahrscheinlich wird es auch dort so sein, daß man relativ kleine Probenmengen zur Verfügung hat. Ein großer Vorteil wird sich abzeichnen. Wir haben sehr viele dieser Probleme naßchemisch untersucht und dabei ein kleineres Heer von Chemie-Laboranten beschäftigt. Aus der Notlage heraus, daß wir diese Chemie-Laboranten leider nicht mehr zur Verfügung haben, mußten wir uns physikalische Meßmethoden suchen, die ohne Zweifel zur Zeitraffung beitragen werden. Jedoch glauben wir, daß wir in absehbarer Zeit die noch anhängenden Probleme, Stäube in der Luft, Wasserproben sowie Korrosionsprodukte, Durchrosten von Kühlern, noch besser in den Griff bekommen als bisher.

Vortrag Nr. 3 / Diskussion

H. Hertkorn

Zu den eingangs erwähnten Bauteilen, die starkem Abrieb unterworfen sind, kann ich Ihnen folgendes mitteilen: Wir sind heute in der Lage, diese Bauteile so frühzeitig auszubauen, daß seit rund 2 Jahren kein Unterbruch vorgekommen ist, der darauf zurückzuführen war, daß wir nicht zur rechten Zeit unsere Analysen durchgeführt und den Zeitpunkt bekanntgegeben hätten.

Wir hoffen, Ihnen hier einen kleinen Überblick über die abgeschlossenen Arbeiten der Pulverprobenanalysen, sowie über die zukünftigen Meßaufgaben gegeben zu haben.

In der Hauptsache liegen unsere Meßaufgaben allerdings in der spektralanalytischen Qualitätsüberwachung bei der Verarbeitung von Al-, Zn-, Cu- und Fe-Legierungen.

Diskussion

F.: Das Verhältnis von Cu-Pulver zur Probe, variiert das oder ist das konstant?

A.: Wir fahren grundsätzlich mit Probengrößen von 10 g Gesamtgewicht.

F.: Ich meine das Verhältnis Cu zur Probe.

A.: Das variiert selbstverständlich einmal nach der Menge der Substanz, die uns zur Verfügung steht. Wir benützen in der Regel nur 50% der Probensubstanz, denn bekanntlich bläst einem der Eichhörnchen-Effekt alles weg. Aus diesem Grund grundsätzlich nur 50%. Es gibt Probenmengen, da können wir ohne weiteres 2, 3, 5, 10 Proben entnehmen, aber auf der anderen Seite haben wir für Abriebsmessungen carbidischer Art weitgehend 0,1 bis 0,2%, d.h. wir haben sehr kleine Proben.

F.: Beim Mahlen, haben Sie da ein Kühlsystem?

A.: Wir haben solche, die wir extrem tiefkühlen müssen, mit CO₂, d.h. der Probenbehälter sitzt im CO₂-Schnee und wir haben auch solche, die sich ohne weiteres bis auf 200° C aufheizen können, ohne daß irgend welche Probleme auftreten.

Diskussion Nr. 3

Die größte Problematik liegt bei Proben, die sehr stark zum Kleben neigen und solchen, die hygroskopisch sind.

F.: Woher beziehen Sie Ihr Cu-Pulver?

A.: Das Cu-Pulver haben wir von der Firma Merck.

F.: Wie wirkt sich denn ein eventueller Sauerstoffgehalt im Cu- bzw. Ag-Pulver aus?

A.: Es ist folgendes: Wir haben nur bei den Einwaagen, d.h. bei der Bestimmung von Al_2O_3 , dort rechnen wir echt den Sauerstoffgehalt ab für die prozentuale Bestimmung des Standards und somit natürlich auch schon abgerechnet nachfolgend für die Proben, also für die Meßproben. Wie sich der Sauerstoff im Cu-Pulver auswirkt, dies rechnen wir nicht speziell.

F.: Ich meine jetzt weniger die Berechnung der Gewichte, sondern die Störung des Spektrums durch die Erzeugung von OH-Banden.

A.: Tut mir leid, da kann ich leider nichts darüber aussagen.

F.: Die andere Frage wäre, was würde denn bei Ihrem Problem die Röntgenfluoreszenz leisten können, bzw. was kann sie bei Ihrem Problem nicht leisten?

A.: Da muß ich wiederum passen. Wir haben das nicht versucht, weil wir RFA auch nicht haben. Wenn wir beide Möglichkeiten hätten oder eine dritte oder vierte, selbstverständlich würden wir es gerne tun. Nur, wir haben einfach nur diese Meßmöglichkeiten, u.a. diese, damit müssen wir einfach auskommen, d.h. wir sind nicht in der Lage, jedes Jahr über sehr große Geldmittel zu verfügen.

F.: Kohlenstoff ist mit RFA sowieso unmöglich.

A.: Bei Kohlenstoff zum Beispiel, da ist der Ofen aus.

F.: Dafür könnte man aber bei den übrigen Problemen den größten Teil mit RFA lösen. Mit einem halben Milligramm haben wir gearbeitet; es besteht hier kein Problem, eine Vollanalyse zu machen. 10 mg ist sehr viel Material.

A.: Für RFA sicher sehr viel, für unseren Bedarf ist es sehr wenig.

Diskussion Nr. 3

- F.: Mit welchem Gerät mischen Sie die Probenmenge mit Cu-Pulver?
- A.: Das ist ein Taumelmischer.
- F.: Warum haben Sie die synthetischen Eichproben nicht aus Oxyden hergestellt?
- A.: Wir haben metallische Standards und oxydische Standards; wir haben also alle Möglichkeiten und es ist nicht so, daß jeder Standard, den man so herstellt, auf Anhieb gut ist. Wir haben heute noch Ausfallraten von etwa 20% bei der Herstellung von Standards. Wir haben oxydische, carbidische und rein metallische, warum, daß man das nur oxydisch fährt, auf die Idee...
- F.: Ja, wegen der Teilchengröße ...
- A.: ...nicht gekommen. Ja, gut, das würde sich besser vermahlen lassen...
- F.: v. viel besser vermahlen lassen.
- F.: Mit welchem Gerät vermahlen Sie?
- A.: Das ist eine Schwingmühle von Oriol.
- F.: Das Material, aus dem die Mahlschale...
- A.: Da können Sie einmal unterscheiden zwischen einem gut gehärteten Stahl bis zu Hartmetall und Achat.
- F.: Gibt es ein Risiko, daß man mit Schwingmühlen verunreinigt?
- A.: Ja. Das kann ohne weiteres vorkommen, wenn man die falsche Paarung wählt. Auf der anderen Seite, wir haben es so gemacht, wir haben praktisch für jede Substanz die dazu passende Paarung reserviert. Wir haben für die Probengefäße, für die Probenzermahlung relativ viel Geld ausgegeben, um sicher zu sein, daß wir keine Vermischung bekommen.
- F.: Sie sagen, Sie haben bei der Herstellung der Standards eine Ausfallrate von 20%. Standard ist ja wohl der Brennfleck aus Cu-Pulver und Probe; dann haben Sie ja bei der Herstellung des Probenpresslings auch 20% Ausfall?
- A.: Das ist zutreffend. Wir stellen teilweise die Standards in sehr kleiner Zusammensetzung her, d.h. wir gehen unter die 0,1% und dort haben wir eine 20%ige Ausfallrate.

Diskussion Nr. 3

- Über 0,1%, bei Cr 0,8 mit 1,6%, dort können wir sagen, daß wir praktisch keinen Ausfall mehr haben. Das war vielleicht von mir nicht sauber ausgedrückt. Wir haben die größten Probleme unter 0,1%, darüber ist es für uns heute nicht mehr problematisch.
- F.: Noch einmal zur Mahlung: Wie bewerkstelligen Sie da die Kühlung?
- A.: Die Kühlung machen wir einfach so, daß wir das ganze Gerät tiefkühlen. Das ist auch mal eine Möglichkeit. Da das Gerät nicht sehr groß ist, kann man das ohne weiteres in CO₂-Schnee setzen.
- F.: Innerhalb des Mahlgefäßes bekommen Sie doch eine starke Erwärmung?
- A.: Ja, innerhalb des Mahlgefäßes bekommen Sie ohne Zweifel eine starke Erwärmung.
- F.: Sie pressen Ihre Proben unter relativ hohem Druck. Haben Sie einen Grund dafür? Man kann sich vorstellen, wenn der Druck zu gering ist, daß die Probe eventuell undicht ist. Wir benutzen eigentlich nur Drücke bis $20 \frac{t}{cm^2}$.
- A.: Wenn Sie sehr kleine Drücke nehmen, ist einmal die Undichtigkeit ein Problem und das zweite die Ausformung. Wir haben die Proben deformiert bei der Ausformung und mußten die Proben nachher mühsam plan schleifen. Das möchte ich nach Möglichkeit umgehen. Das ist ein weiterer Arbeitsgang, der Fehler bringen kann. Wenn ich Si C nachweisen muß oder Al C und ich schleife auf gleichem Papier - was soll das? Dann habe ich vielleicht ein paar Partikel mehr drin. Aus diesem Grund sind wir mit dem Druck höher gegangen, dann haben wir eine mehr oder weniger abzugspare Fläche und die Proben zerplatzen nicht beim Auspumpen. Das ist auch passiert bei niederen Drücken. Die Verpreßzeit, vielleicht noch kurz, ist rund 10 Minuten.
- Dr.R.: Ich möchte dazu noch etwas sagen: Wir beobachten das ja bei verschiedenen Anwendern und wir haben die Beobachtung in den letzten Jahren gemacht, daß ein ganz konstanter Trend nach oben gegangen ist. Man fing an mit 25, 30 t, dann hieß es 60 t und nun hören wir 80 t.

Diskussion Nr. 3

- F.: Sie haben ja beim Pressen eine lokale Erhitzung, so daß Sie Teile verschweißen.
- A.: Ich hätte das gerne, ein Verschweißen, aber mit dieser Anordnung können wir das nicht. Der Druck, die 80 t, 100 t, je nachdem, werden aufgebracht in ca. 2 - 2,5 min.
- F.: Eine sehr lange Zeit.
- A.: ... denn derjenige, der den Druck aufbringt nach 2 min. ermüdet.
- F.: Das ist eine Handpresse?
- A.: Sie können sicher sein, daß die nachfolgenden dann in der richtigen Geschwindigkeit gemacht werden. Bevor wir angefangen haben, wußten wir nicht, inwieweit dieses Problem für uns lösbar ist. Aus dem Grund haben wir uns natürlich auf Minimalmengen an Finanzen bezogen, d.h. für den ganzen Aufwand stand mir lediglich ein Betrag von 15.000 SFR zur Verfügung. Und jetzt ist die Vorrichtung einfach da. Automatisieren kann ich sie immer noch.
- F.: Wieviele Proben machen Sie am Tag?
- A.: Also 700 metallische Proben am Tag und 100 Pulversubstanzen pro Woche.
- F.: Wie dick ist Ihr Pressling?
- A.: Der dürfte ungefähr 2-3 mm dick sein.
- F.: Evakuieren Sie beim Pressen?
- A.: Nein
- F.: Das spielt eine Rolle.
- A.: Ja, wir haben festgestellt, daß die kleinen Spalte in der Pressmatrix eine recht gute Nebenwirkung ergeben. Wir haben Messungen durchgeführt, wie groß der Druck in der Kammer selbst wird und dort haben wir eine Drucküberhöhung festgestellt. Aus diesem Grund habe ich eine Evakuierung nicht vorgenommen.
- F.: Verwenden Sie auch Zuschlag-Stoffe?
- A.: Nein

- F.: Haben Sie vielleicht auch einmal die spezielle Press-technik vom Institut für Spektrochemie ausprobiert, wo man nur die Substanzmenge in die Mitte bringt? Haben Sie da keine guten Erfahrungen gemacht?
- A.: Das haben wir gemacht. Wir sind aus den Gründen, daß wir von Haus aus Standards herstellen wollten oder mußten, auf eine Größe von 25 mm Durchmesser gekommen und da haben wir Platz für 4 Brennungen. Mir hat das einfach widerstrebt, eine Probe herzustellen, die man nachfolgend nach 1 bis 2 Brennungen abschleifen muß. Denn die Fehler, die ich dort reinbringen kann, sind unter Umständen viel größer als die mehr oder weniger schlechte Verteilung in einer größeren Probe. Aus diesem Grund sind wir weggegangen von der sogenannten Mittelpunktprobe.
- Dr.Ko: Ich glaube, Sie können es deswegen machen, weil Sie metallische Materialien haben. Wenn Sie oxydisches Material haben, 20%iges Oxydmaterial in Cu-Pulver, das wird dann wohl nicht mehr so gehen.
- A.: Wir haben heute etwa 80 Proben oxydisch-carbidisch und nur 20 metallisch, d.h. es fängt an bei Ofenausmauerungsmaterial, Schamotte usw., und endet bei vollkeramischen Werkstoffen. Wir haben dort keine Probleme, es sei denn, Sie gehen mit Ihrer Einwaagemenge zu hoch. Dann ist die Cu-Abdeckung zu gering. Die Gefahr besteht.
- F.: Können Sie etwas über den Druck auf die Teile beim Pressen sagen?
- A.: Wir brauchen einen dichten Pressling, und dieser wurde erreicht bei 80 t und 10 min. Wenn ich jetzt die Zeit reduziere auf 5 min., dann habe ich den Pressling nicht gleich dicht und vor allen Dingen kann die Probe beim Austrocknen leichter zerplatzen. Denn man kann sich leicht vorstellen, daß diese Kupferpartikel, die da drin sind, sich über die Zeit verformen. Wir haben keine Verbesserung festgestellt bei einem Zeitraum, der über 12 min. geht. Dort passiert nichts mehr.

- F.: Wenn ich Sie richtig verstehe, gibt es eigentlich zwei Zeiten; einmal eine, um den Druck auszuüben und einmal eine Druckerzeugung für den Pressling. Welche Zeit meinen Sie eigentlich mit 5 und 10 min.?
- A.: Wenn ich sage 10 min. Presszeit, dann meine ich die Zeit, die der Druck optimal braucht. Also die Zeit, wo die 80 t oder 100 t einwirken.
- F.: Spielt diese Zeit auch für die Planheit der Probe eine Rolle?
- A.: Die Probe kommt verbogen aus der Matrize heraus, wenn Sie die Zeit nicht einhalten.
- F.: Also ist es nicht nur das Platzen sondern auch die Planheit?
- A.: Wir sind heute soweit, um das zu vervollständigen, daß wir an der Probe verschiedene Meßkabel haben, die erstens die Zeit und zweitens den Druck registrieren, damit dies derjenige, der die Proben verpreßt, genau weiß. Ich muß auf die Zeit und den Druck achten.
- F.: Sie sprechen von 80 oder 100 t pro Probe. Ist das jetzt auf die ganze Probe gerechnet? Hier war ja die Rede von 20 t/cm².
- A.: Bei 25 mm Durchmesser ist das ungefähr die selbe Größenordnung.
- Dr.R.: Vor etwa 2 Jahren wurde - ich glaube von Herrn Dr. Ko, vom Institut für Spektrochemie - 10 t/cm² angegeben. Das ist jetzt auf 20 t/cm² gestiegen.
- F.: Wo stammen denn die Preßwerkzeuge her, denn die Werkzeuge von Herzog beispielsweise halten diesen Druck nicht aus? Wenn man 25 mm Durchmesser hat, ist der Maximaldruck 40 - 50 t. Mit 80 t sprengt man das Werkzeug.
- A.: Das ist Eigenbau, und die gehen heute bis auf 200 t.
- F.: Was für Material ist das?
- A.: Das ist ganz einfacher Edelstahl mit 1,8% Cr und streng gehärtet.
- F.: Ist das Verhältnis von Cu zur Probe streng definiert oder materialabhängig?

Diskussion Nr. 3

- A.: Zunächst bei den Standards definiert; bei den Proben ist es abhängig vom Probenmaterial.
- F.: Beim Mahlen, gibt es da Verschmierungen?
- A.: Haben wir nicht festgestellt, es sei denn, Sie haben einen Anteil von Sb, Zn, Cd usw., dort haben Sie dieses Verkleben, dieses Antrommeln an die Seitenwand. Aber bei Cu haben wir es nicht festgestellt. Vielleicht hängt das mit dem Mahlgefäß zusammen. Es wäre denkbar.
- F.: Wie oft können Sie Ihre Standards verwenden?
- A.: Etwa 50 mal, dann sind sie aber so dünn, daß man fast durchschauen kann. $3,11 \text{ cm}^2$
- F.: Also wir verwenden meistens einen Druck von 30 t, mit einem Durchmesser von 35 mm und das reicht uns. Ich stelle erstaunt fest, daß Sie 80 t bei einem Durchmesser von 25 mm verwenden. $\sim 72,8 + 1 \text{ cm}^2$
- A.: Also ich komme von meinen 80 t nicht herunter. Werden Ihre Proben denn plan?
- F.: Ja.
- A.: Ich werde es noch einmal versuchen, aber vielleicht ist bei uns der Druck auch höher, es wäre denkbar. (Gelächter!)
- F.: Die 30 t beziehen sich ja darauf, daß das Material zum überwiegenden Teil aus reinem Kupfer besteht. Das ist ja der Unterschied. Sie haben ja Cu als Träger, nur innen drin ist auf 10 mm eine dünne Schicht von der Probe und die 30 t gehen auf das Cu. Das ist nicht genau dasselbe.
- A.: Ja, wenn ich nur Cu habe, brauche ich auch keine 80 t. Aber wenn ich Carbide usw. drinnen habe, gleichmäßig verteilt, die binden oder halten einfach bis 30 t nicht. Das ganze fällt auseinander.
- F.: Wir machen es anders. Wir haben nur in der Mitte das Gemisch Cu und Probe. Das pressen wir.
- A.: Wir haben die gesamte Menge gemischt und gepreßt, d.h. die gesamte Fläche des Presslings ist Meßfläche. Es besteht einzig und allein aus Cu-Pulver und den jeweiligen Meßpulvern.

- F.: Das ist aber eventuell der Grund dafür, daß Sie einen so hohen Druck aufwenden müssen. Denn nach der Preßtechnik, die wir benutzen (ISAS, Dortmund) (1), ist das äußere Cu Träger und sorgt für eine mechanische Stabilität der Probe. Wenn Sie eine gesamte gemischte Tablette machen, dann ist diese Stabilität anders.
- A.: Das ist ja das, was ich gesagt habe
- F.: Damit wäre die unterschiedliche Anforderung geklärt
- A.: Sie müssen entschuldigen. Ich habe mir darüber nie große Gedanken gemacht. Warum sollte ich. Wenn ich die Kraft habe, dann tue ich darauf... Ich habe dann einen Pressling, der funktioniert. Die Presse, die wir haben, geht einfach bis 150 t. Wir haben bei 30, 40 t angefangen bis 80 t, und dort war es in Ordnung, dabei bleibt es.
- Dr.R.: Aus unseren Erfahrungen, die 40 t sind von den verschiedensten Stellen als zu wenig erkannt worden. Es gibt bei Herzog eine Presse mit 40 t und 65 t.
- F.: Wie sind die Eichlinien? Werden für verschiedene Materialien verschiedene benutzt?
- A.: Die gehen nicht in eine Eichgerade. Es ist für jede Substanz eine eigene Eichgerade nötig. Wir wissen in der Regel, es handelt sich um Al-Carbide, wenn wir Al_2O_3 machen, wissen wir, daß es Al_2O_3 ist. Sie haben recht, daß es dort noch etwas im Argen liegt und deswegen sind wir noch ein bißchen beschäftigt mit der Auswertung der Proben.
- F.: Welche Anregungsbedingungen haben Sie?
- A.: Wir fahren in der Regel mit 1200 V, 120 mA.
- F.: Konstante Spannung?
- A.: Ja und Probe gekühlt.
- F.: Sind Ihnen Fälle bekannt, bei Oxyden oder Carbiden, bei denen die Wärmeleitung schlecht ist und ein Einfluß der Wärme auf die Genauigkeit vorliegt.
- A.: Es wird schlechter. Aus diesem Grund kühle ich die Proben von der Rückseite. Wenn Sie natürlich in Bereiche von 5 - 10% Zuschlag gehen, dann wird es immer schlechter mit der Wärmeleitfähigkeit. Aus diesem Grund gehen wir bis 1,6%. Es ist noch etwas früh; in ca. 1-2 Wochen kann ich Ihnen die Temperatur angeben, die Meßapparatur ist fertig.

ANALYZING POWDER PRESSINGS WITH THE RSV GLOW DISCHARGE
LAMP

Gebr. Bühler/St. Gallen/Switzerland

H. Hertkorn

The idea was to determine the abrasion numbers at and in often used gear units and parts of valves. In order to avoid a premature stand-still of the instruments the different parts are all well kept. The worn parts are provided with well-masking and wear-checking coverings.

Masking coverings:

Cr/ CrTi/ Al₂O₃/ Al-Korund/ Wc/ TiC

These test series have been measured at 15 aggregates for over 4 years. The samples were taken after 500 hours each. Taking the sample: As the abrasion is in oil-water-emulsion it is collected over a suitable filter.

A successful measurement of the analysis strongly depends on the following factors:

1. Quality of the calibration standards
2. The type of the elements to be analyzed
3. Amount of the sample substance
4. Grain size of the elements in the powder pressing
5. Homogeneity of the measuring sample
6. Distribution of the element(s) in the sample body

The highest difficulty is how to produce suitable standards: As the quality of the matrix powder is very different as far as purity and grain size are concerned. This also applies for all other elements. The purity of the used raw powders can only be influenced to a small degree.

Summary No. 3

The pressings have to be impeccably pressed to reach high homogeneity, with a minimum pressure of 80 t at a round surface of 24 mm in diameter. Therefore you need the necessary pressing matrixes and the necessary pressing aggregate.

The grain size

The grain size must be well known before application. The precision of the analysis diminishes when the grain size is too high. We examined a powder where the grain size was said to be 25 μ . We found 25 μ as smallest and 70 μ as biggest grain size. For the elements to be added though when producing artificial calibration samples the grain size should be well known and the purity should lie in a sensible range. The grain size can be directly influenced by simply grinding the powder again, that means by accumulating it in a defined grain size.

Grain size of delivered powders:

Cr	200 μ
Al ₂ O ₃	5 μ
Fe	5 μ
W	10 μ
Al ₄ C ₃	10 μ
Al	80 μ

Aluminium with 80 μ is probably the finest you can get as pure Al only exists in disk-shape and 80 μ probably belongs to the lower range you can reach.

The powder is either already oxidized or oxidizes later on. We will continue to examine powders that are inclined to be hygroscopic.

You can already see the rather high differences in the grain size. We will see later on that high differences lead to good or less good measurements. The purity of the powder is also very different, as they are either hygroscopic or else they oxidize rather quickly.

Summary No. 3

The favourable small size of grains in the powder could on the other hand lead to quick oxidizing and sticking when pressed.

As for our measurements problems the grain size were too different and the amount of the substance mostly too small we had to grind them first of all.

That is the reason why our standards are built as follows:

We chose 5 graduations:

0.005% / 0.05% / 0.1% / 0.8% / 1.6%

Sometimes we had to press several times, grind and press again in order to get a good homogeneity of the mixture of 95 - 98%.

As a high number of particles in even distribution is recommended for a high accuracy in measurement you need a very small grain size at a small amount of substance.

This minimum graining has a certain disadvantage though: the smaller the grain size the easier they can begin to stick.

The following calculations will show the accuracy of the measurement at differing grain size and amount.

Example No. 1

Cr 200 μ

At an amount of 0.1 / 0.8 / 1.6%,
a sputtering rate of 10 μ ,
a Cr-graining of 200 μ
and a theoretical homogeneity of 100%
the setting accuracy was as follows:

at 0.1%	at 0.8%	at 1.6%
0.04	0.34	0.7

That you cannot carry out any analysis at that grain size should be clear.

Example No. 2

Al₂O₃ 5 μ

At an amount of 0.1% / 0.8% / 1.6%,

a sputtering rate of 10 μ ,
 a Al_2O_3 -graining of 5 μ ,
 and a theoretical homogeneity of 100%
 the setting accuracy was as follows:

at 0.1%	at 0.8%	at 1.6%
39'000	315'000	630'000

This is a possibility to hit many particles. At the same time you can do without a high rate of homogeneity. Only by rising the number of particles you can reach a larger homogeneity.

Example No. 3

Fe 5 μ

At an amount of 0.1% / 0.8% / 1.6%
 a sputtering rate of 10 μ ,
 a Fe-graining of 5 μ ,
 and a theoretical homogeneity of 100%
 the setting accuracy was as follows:

at 0.1%	at 0.8%	at 1.6%
17'000	142'000	284'000

These differences despite of the same amount and grain size are due to the different specific gravities of the elements. We saw 39'000 for Al_2O_3 , 17'000 for Fe, that comes from the specific gravity. Al_2O_3 with 3.93 g/cm³ to iron with 7.86 g/cm³, ar. factor 2. One should require: the higher the specific gravity, the smaller the grain size.

Calibration

When calibrating Cu-Fe-pressings:

gradient	Zero point	corr. coeff.
0.003756	-0.000038	0.99997

The calibration samples are:

No. 1	=	0.0053% Fe
No. 2	=	0.053 % Fe
No. 3	=	0.105 % Fe
No. 4	=	0.83 % Fe
No. 5	=	1.608 % Fe

Summary No. 3

The different samples are measured 5 times each. The following values occur:

Sample No.	Nominal value	1st mean value out of 5 meas.	deviation of the nominal value
1	0,0053%	0,00519%	$\hat{=}$ 2 %
2	0,053 %	0,05215%	$\hat{=}$ 1,6%
3	0,105 %	0,10551%	$\hat{=}$ 0,5%
4	0,83 %	0,83014%	$\hat{=}$ 0,6%
5	1,603 %	1,60645%	$\hat{=}$ 0,1%

You get a correlation coefficient with 4 nines behind the point. You can therefore presume that there will be a rather small mistake as measuring sample. Only the lowest concentration with 53 ppm a mistake of 2% of the effective value, at higher values up to 0.1% mistake. I think that we were very satisfied.

Calibrating Cu Cr pressings:

Gradient	Zero point	Corr. coeff.
0.012316	0.000853	0.93335

The calibration samples are:

No. 1	=	0.101% Cr
No. 2	=	0.84 % Cr
No. 3	=	1.603% Cr
No. 4	=	2.55 % Cr
No. 5	=	3.10 % Cr

Results out of 5 measurements:

Sample No.	Nominal value	1st mean value out of 5 meas.	deviation of nominal value
1	0,101%	0,0855%	$\hat{=}$ 15 %
2	0,84 %	0,9611%	$\hat{=}$ 14 %
3	1,603%	1,4084%	$\hat{=}$ 12 %
4	2,55 %	2,6441%	$\hat{=}$ 3,7%
5	3,10 %	3,1244%	$\hat{=}$ 0,8%

The smallest mistake in 5 measurements is 0.8%, a substance of 3% though, at 0.1% the mistake lies at 15%. Even in industry this is not useful (see example No. 1 about the accuracy and graining).

Summary No. 3

Calibrating Cu Al₂O₃-pressings:

Gradient	Zero point	Corr. coeff.
0.026714	-0.001243	0.99988

The calibration samples are:

No. 1 = 0.0051% Al	
No. 2 = 0.052 % Al	the amount of oxide was
No. 3 = 0.103 % Al	deducted
No. 4 = 0.82 % Al	
No. 5 = 1.601 % Al	

Results out of 5 measurements:

Sample No.	Nominal value	1st mean value out of 5 meas.	deviation of nominal value
1	0,0051%	0,005104%	$\hat{=}$ 1,3%
2	0,052 %	0,052110%	$\hat{=}$ 4,7%
3	0,103 %	0,102894%	$\hat{=}$ 0,1%
4	0,82 %	0,818653%	$\hat{=}$ 0,8%
5	1,601 %	1,606242%	$\hat{=}$ 0,3%

This looks rather optimistic, 3 nines in the correlation coefficient. The measuring results look clearer. We can be satisfied.

Calibrating Cu TiC-pressings:

	Gradient	Zero pint	Corr. coeff.
Ti	0.011318	- 0.000334	0.99828
C	0.006993	- 0.000040	0.99979

The calibration samples are:

No. 1 = 0.019% C, 0.078% Ti
No. 2 = 0.162% C, 0.649% Ti
No. 3 = 0.321% C, 1.284% Ti

Results out of 3 measurements:

Sample No.	Nominal value	1st mean value out of 3 meas.	deviation of nominal value
1	0,019%C/0,078%Ti	0,01914%C/0,07811%Ti	$\hat{=}$ 1,3%C/7,1%Ti
2	0.162%C/0,649%Ti	0,16318%C/0,64442%Ti	$\hat{=}$ 1,5%C/1,4%Ti
3	0,321%C/1,284%Ti	0,32432%C/1,28218%Ti	$\hat{=}$ 1,0%C/0,2%Ti

Summary No. 3 / Discussion No. 3

For the sample amounts occurring here the accuracy is not high enough. The amount lies at ar. 10 mg per 500 operation hours and these few milligr. do not allow to produce sensible samples. Nevertheless, we are about to get hold of this difficulty.

In the meantime we examined 18 further elements, some of them in 5 different compositions.

Discussion

The ration of Cu-powder to sample varies according to the amount of the substance available. The pressing is ar. 2 - 3 mm thick. When pulverizing the samples you have to cool from time to time.

The question what advantages or disadvantages would occur when this analysis problem would be solved by X-ray caused controversial discussion. Mr. Hertkorn cannot say much to X-ray as he did not use X-ray instruments but took a routine RSV-Spectrometer for metal analysis (Al, Fe, Zn, Cu-alloys) for the above analysis.

All gentlemen seem to agree on 3 points:

1. Carbon (s.a. calibration curve of carbon) cannot be analyzed by X-ray at all.
2. For X-ray you only need very little sample material.
3. X-ray instruments are very expensive.

The pulverized powders are mixed by a reeling mixer. The mill is a Oriel swinging mill. The pulverizing bowls consist of tempered steel, hard metal or asbestos. Impurities through the pulverizing bowls are possible. Quite a lot of money was spent for the pulverizing bowls to be sure that impurities are avoided.

Discussion No. 3

In contrast to the method worked out in the Institute of Spectrochemistry Mr. Hertkorn uses a much higher pressure to produce the pressings (see prospectus of the RSV glow discharge lamp 1981 (18), (17)).

Mr. Hertkorn thinks that the sample is much denser. And, so he thinks, the samples are much less formed and deformed at high pressure. You need not polish the pressing with Si- or AlC-paper. The pre-pressing period is ar. 10 min. It is not evacuated while pressing. You need not add any substances. As the pressing has a diameter of ar. 25 mm there is enough space for 4 burnings. The pressings need not be polished. Mr. Hertkorn does not use the so-called centre-point sample as recommended by the Institute of Spectrochemistry.

Dr. Ko's opinion (Institute of Spectrochemistry):

That might be possible as he does not use oxide material with e.g. 20% of oxide material in Cu-powder.

The pressing-tool consists of simple high grade steel with 1.8% of Cr and is well hardened. The calibration standards can be used ar. 50 times.

Vortrag Nr. 4

EDELMETALLREINHEITSANALYSE MIT DER RSV-GLIMMLAMPE:
SILBER UND PLATIN

Degussa AG, Edelmetallwerk Wolfgang
Postfach 1345, 6450 Hanau 1

Dr. H.-M. Lüscho

Teil 1: Feinsilberanalyse

4.1.1 Einleitung

Die ersten Berichte über den Einsatz der Grimmschen Lampe, die Anfang der 70-er Jahre erschienen, hatten bereits die Edelmetallanalyse zum Gegenstand: Im National Physical Research Laboratory in Pretoria haben H. Jäger und L.R.P. Butler (1-6) die Leistungsfähigkeit der Glimmlampe am Beispiel von Gold und Goldlegierungen untersucht und dabei eine Methode der Konzentrationsberechnung aufgezeigt.

Aus den zahlreichen Veröffentlichungen zum Thema Edelmetallanalytik mit der Glimmlampe, zu denen kürzlich ein Bericht über die Analyse von Silberlegierungen hinzukam (7), könnte man den Schluß ziehen, als sei dieses Anwendungsgebiet bereits vollständig untersucht. Das ist jedoch weder hinsichtlich der Spurenanalyse noch hinsichtlich der Bestimmung hoher Gehalte der Fall.

Als Beispiel für die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten im Edelmetallbereich sollen in meinem Referat Erfahrungen bei der Reinheitsanalyse von Silber im Rahmen einer Produktionskontrolle beschrieben werden. Hier kam es darauf an, die bis dahin verwendeten zeitaufwendigen Verfahren, nämlich die spektrografische Analyse bzw. die Atomabsorption durch die direkte Analyse der Metallproben zu ersetzen.

4.1.2 Die handelsüblichen Reinheitsgrade (8) von Silber und die Bedeutung der Analyse für den Ablauf der Feinsilberproduktion

Die handelsüblichen Silberqualitäten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Dr. H.-M. Lüscho

Tabelle 4.1

Handelsübliche Reinheitsgrade von Silber

Bezeichnung	% Ag	Cu g/t	Pb	Bi	u.a.g/t
Feinsilber "good delivery"	99,9	≤1000	≤1000	≤1000	+)
Feinsilber (Degussa-Normal- qualität)	99,97	≤300	≤10	≤10	
Feinsilber (Degussa-Sonder- qualität)	99,99	≤100	≤10	≤10	
Feinsilber chem. rein	99,995	≤50			
Feinsilber hochrein	99,999	≤10			

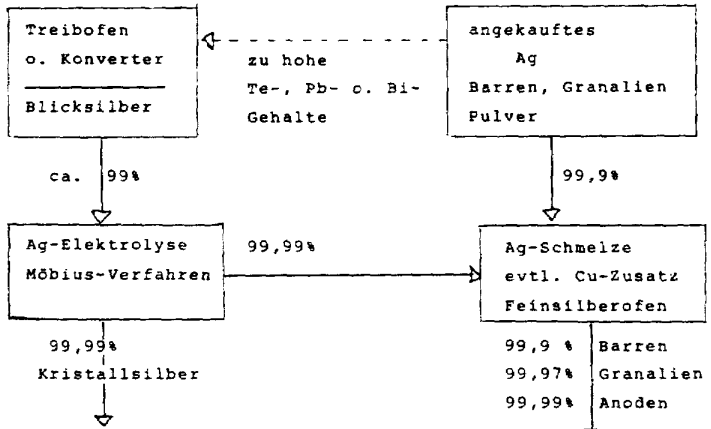
+) Die Verunreinigungen sind bei dieser Qualität nicht im einzelnen spezifiziert.

Handelsübliches Silber, das als "good delivery"-Silber bezeichnet wird, enthält mindestens 99,9% Ag, der Rest besteht hauptsächlich aus Cu sowie Pb, Bi und anderen Metallen, darunter auch Au, Pt und Pd. Die nächstbessere Qualität enthält mindestens 99,97% Ag, ≤300 g/t Cu und ≤40 g/t sonstige Metalle, davon Bi und Pb ≤10 g/t. Für die meisten Verwendungsgebiete ist diese Reinheit ausreichend. Einige elektrotechnische Einsatzgebiete erfordern Feinsilber mit 99,99% Ag. Auch diese Reinheit kann durch Spektralanalyse mit Glimmanregung sichergestellt werden. Das gilt auch für die Verunreinigungen in chemisch reinem Feinsilber mit 99,995% Ag.

Man erkennt aus Tabelle 1, daß Cu als Verunreinigung oder Legierungsbestandteil mengenmäßig überwiegt. Als für viele Anwendungen des Silbers schädliche Elemente müssen besonders Pb-, Bi- und Te-Spuren ermittelt werden (Bei der Angabe des Silbergehaltes wird üblicherweise nur die Summe der metallischen Verunreinigungen angerechnet, der Sauerstoffgehalt bleibt unberücksichtigt.)

Dr. H.-M. Lüscho

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, möchte ich Ihnen als Hintergrund für die folgende Beschreibung der Feinsilberanalyse, (auch zum besseren Verständnis der Probenahme) den Produktionsablauf für Feinsilber vgl. (9,10) schematisch andeuten:



4.1 Schema der Feinsilberproduktion

Nach der Vorreinigung des Ag in einem Treibofen oder Konverter erfolgt die Feinreinigung durch Elektrolyse nach dem Möbius-Verfahren, wobei 99,99%iges Ag gewonnen werden kann. In der Silberschmelze wird dieses 4 N Silber entweder zu Anoden für die Ag-Pulverherstellung oder zu Granalien vergossen. Außerdem wird 99,97%iges Ag durch Verschneiden von Elektrilyt-Silber mit angekauftem Rohsilber oder durch Cu-Zusatz erschmolzen und zu Barren oder Granalien vergossen. Bei allen Verfahrensschritten des Schemas erfolgt eine Probenahme für die Spektralanalyse.

Dr. H.-M. Lüscho

4.1.3 Probenahme und Probenvorbereitung

Wie im schematischen Produktionsablauf angedeutet, fällt das zu analysierende Feinsilber in vielfältigen Formen an, die vom einige zehn kg schweren Barren, der zur Probenahme gesägt oder angebohrt wird, bis zum staubfeinen Pulver reichen. Um für die Glimmlampe geeignete Proben zu erhalten, stehen grundsätzlich zwei Verfahren zur Verfügung, das Pressen und das Schmelzen. Das breiter anwendbare Verfahren ist das Schmelzen. Die Möglichkeit der Herstellung von Presslingen ist jedoch von Interesse, weil das Pressen weniger aufwendig ist. Außerdem ist es bei der Produktionskontrolle wichtig, bei einem eventuellen Ausfall des Schmelzofens über eine alternative Technik zu verfügen.

4.1.3.1 Anmerkungen zum Pressen:

Handelsübliche Preßwerkzeuge können nur bis zu einem Druck von ca. 10 t/cm^2 belastet werden. Dieser Druck reicht nicht aus, um grobe Silberspäne oder Granalien zu einer kompakten, an der Glimmlampenkathode verkuumdicht abschließenden Probe zu pressen. Dazu wären Drücke von 20 t/cm^2 und mehr erforderlich. Man kommt jedoch mit einem Kunstgriff zum Ziel: Man preßt zunächst bei nur ca. 5 t/cm^2 in einem Preßwerkzeug von 25 mm Innendurchmesser einen "Rohpressling". Dieser wird in einem zweiten Schritt zwischen gehärteten planparallelen Stahlplatten mit einem Druck von 12 bis 15 t/cm^2 nachgepreßt. Da der Silberzylinder jetzt seitlich keinen Widerstand mehr hat, kann die Probe nach der Seite auseinanderfließen, so daß ihre Einzelbestandteile vakuumdicht miteinander verschweißt werden.

Sphärisch regelmäßig geformte Silbergranalien, wie sie in der Produktion anfallen, lassen sich jedoch selbst in diesem zweistufigen Preßverfahren nicht zu einer kompakten Probe pressen. Der in der Oberflächenschicht vorhandene Sauerstoff verleiht den Granalien eine zu große Härte. Will man trotzdem für die Spektralanalyse statt des Schmelzens einen Pressling herstellen, so muß die Probenahme im Betrieb die Voraussetzungen dazu schaffen. Dies geschieht durch das Eingießen einer Schöpfprobe aus

Dr. H.-M. Lüscho

der Silberschmelze in Wasser. Man erhält auf diese Weise große, unregelmäßig geformte, wie der Hüttenmann sagt "spratzig" gegossene Granalien, die sich ohne Schwierigkeit zu einer dichten Probe verpressen lassen. Es wäre natürlich ein leichtes, aus der Silberschmelze direkt eine Ronde für die Spektralanalyse zu gießen. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß der geschilderte Weg sicherer vor dem Einschleppen von Verunreinigungen im Betrieb, vor allem von bleihaltigem Flugstaub ist (vgl. (11)), der wegen der Nachbarschaft von Einrichtungen für den Bleiprozeß nicht ausgeschlossen werden kann.

4.1.3.2 Anmerkungen zum Schmelzen als Probenvorbereitung:

Die Herstellung der Gießlinge erfolgt in einem HF-Induktionsofen mit Schleudereinrichtung der Fa. Philips-MBLE. Obwohl das Schmelzen dabei unter Argon stattfindet, muß man mit merklichen Verlusten an Blei rechnen, wenn man die Späne und Granalien oder das Silberpulver ohne Vorsichtsmaßnahme einschmilzt. Dafür sind zwei Vorgänge denkbar:

Infolge des einige 100 g/t betragenden Sauerstoffgehaltes in dem flüssigen Silber kann sich das Blei als Oxid an der Oberfläche ansammeln, außerdem kann es zur Bildung von Beisilikat mit SiO_2 -Bestandteilen des Tiegels kommen.

Durch Kontrollanalysen mit der AAS konnte sichergestellt werden, daß Pb-Verluste beim Schmelzen durch den Zusatz von Spektalkohle vermieden werden. Die Kohle, von der ca. 1 g vor dem Einbringen von ca. 60 g Silber in den Tiegel gegeben wird, wirkt nicht nur reduzierend, sondern vermindert auch den Kontakt der Schmelze mit dem Tiegelmateriale.

Wenn mit Kohlezusatz geschmolzen wird, treten auch dann keine Pb-Verluste auf, wenn die Schmelze - aus Versehen - weit über den Schmelzpunkt von Silber erhitzt wird.

Obwohl im Silber als wesentliche Verunreinigung Kupfer zu bestimmen ist, kann man beim Ausschleudern der Schmelze Kokillen aus Kupfer verwenden, wenn diese mit einer Kokillenschicht bestrichen sind.

Dr. H.-M. Lüscho

Tabelle 2 faßt die Möglichkeiten der Probenvorbereitung für die Glimmlampe zusammen.

Es muß noch eine Eigenart des in nadelförmigen Kristallen vorliegenden Elektrolytsilbers erwähnt werden. Diese Kristalle ließen sich zwar problemlos bei geringem Druck verpressen, trotzdem muß man für die Bestimmung des Au-Gehaltes eine Schmelzprobe herstellen. Das Gold liegt nämlich im E-Silber nicht gelöst vor, sondern ist in kleinen aus dem Anodenschlamm stammenden Partikeln unter den Silberkristallen verteilt. Das Einschmelzen unter Argon hat auch den Vorteil, daß der hohe Sauerstoff- und Feuchtigkeitsgehalt des E-Silbers beseitigt wird.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß zwar nicht für alle, jedoch für die am häufigsten zu analysierenden Probenarten, nämlich für Barrenspäne und Granalien das Pressen als Alternative zum Schmelzen herangezogen werden kann. Die abschließende Behandlung der Probenfläche ist für Presslinge und (abgedrehte) Schmelzproben identisch und besteht im nassen Anschleifen mit SiC-Pulver der Körnung 180.

Tabelle 4.2

Probenvorbereitung Roh- und Feinsilber:

Probenart	Nach der Probenahme vorliegend als	Präparation	Besonderheiten
Barren	Bohrspäne, Sägespäne	Preßling oder Schmelzprobe	-
Anodenplatten	Bohrspäne, Sägespäne	Preßling oder Schmelzprobe	-
Granalien	sphärisch regelmäßig unregelmäßig	Schmelzprobe Preßling oder Schmelzprobe	nicht preßbar
Elektrolytsilber	nadelförm. Kristalle	Schmelzprobe	Au inhomogen
Pulver	Pulver	Schmelzprobe	hoher Oxidgehalt

Dr. H.-M. Lüscho

4.1.4 Das Spektrometer und die Meßbedingungen

4.1. Das Spektrometer

Wir verwenden die Glimmlampe der Fa. RSV Präzisionsmessgeräte GmbH, bei dem Spektrometer handelt es sich um ein 2 m-Gitterspektrometer vom Typ Analymat. Seine Kenndaten sind:

Tabelle 4.3

Kenndaten des RSV-Spektrometers Analymat 2502

Gittergröße	:	110 x 110 mm
Gitterteilung	:	2000 Str./mm
theoret. Auflösungsvermögen	:	200000
Spektralbereich	:	200 - 465 nm
rezipr. Lineardispersion in 1. Ord.	:	0,22 nm/mm
Spektrumlänge	:	2500 mm

Die Konzentrationsberechnung erfolgt mit dem Hewlett-Packard Rechner 21 MX.

4.2. Die Meßbedingungen

Die Meßbedingungen waren:

Tabelle 4.4

Meßbedingungen für die Feinsilberanalyse

Spannung	:	~1000 V	} konst. Leistung
Strom	:	~160 mA	
Argondruck	:	~ 5 mbar	160 Watt
Vorbrennzeit	:	30 sec	
Integrationszeit	:	20 sec	
Brennfleckdurchmesser	:	8 mm	

Dr. H.-M. Lüscho

Anmerkungen zu den Meßbedingungen

Die Gründe, aus denen wir die Arbeitsweise mit konstanter elektr. Leistung gewählt haben, sind:

1. Die geringere Beeinflussung der Meßwerte durch kleine Druckschwankungen gegenüber dem Arbeiten mit konstanter Spannung. Diese Tatsache folgt aus der Betrachtung der Strom-Spannungs-Charakteristiken der Glimmlampe mit dem Argondruck als Parameter (vgl. Literaturverzeichnis. (17)).
2. Die Bestimmung von Verunreinigungen im Silber erfolgt im Wechsel mit der Bestimmung von Hauptbestandteilen in Legierungen, da die Silberanalyse nur eines von mehreren Meßprogrammen darstellt. Beim Arbeiten mit konstanter Leistung genügt für den Programmwechsel ein einfaches Umschalten der Leistung. Beim Arbeiten mit konstanter Spannung müßte man beim Übergang von der Spurenanalyse auf die Bestimmung hoher Gehalte je nach dem Legierungssystem auch den Argondruck auf einen anderen Wert einstellen. Da der Argondruck sich nicht exakt reproduzierbar vorgeben läßt, hätte das zur Folge, daß nach jedem Programmwechsel neu geeicht werden müßte. Das ist beim Arbeiten mit konstanter Leistung und bei für alle Programme gleichen Gasdruck nicht erforderlich.

4.1.4.3 Probenabbau und Lampenreinigung

Ag gehört zu den Elementen mit der höchsten Zerstäubungsrate in der Glimmlampe. Unter den angegebenen Bedingungen beträgt die Abbaurate 17,7 mg/min. (Der Wert ist etwa dreimal so hoch wie für Reinkupfer, das eine Abbaurate von 6,4 mg/min hat). Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Reinigung der Lampe mit Problemen verbunden ist. Es besteht die Gefahr, daß der mit Druckluft betriebene Fräser in dem mit schmierendem Silber belegten Anodenrohr steckenbleibt, außerdem können sich beim Herausbewegen des Fräsers Kurzschluß verursachende Ränder an der Stirnseite der Anode bilden. Als relativ am besten

Dr. H.-M. Lüscho

geeignet erwiesen sich HSS-Spiralbohrer der Fa. Hartner, Typ W (für weiche langspanende Werkstoffe). Je mehr die Lampenreinigung durch die Menge und Weichheit des im Anodenzylinder abgelagerten Probenmaterials erschwert wird, desto wichtiger ist eine exakte Justiermöglichkeit für den Präser. Bei den älteren kommerziellen Glimmlampen ist die Reinigungsautomatik an der Kathodenplatte befestigt. Eine exakte Reproduzierung der Präserposition nach einer Abnahme der Reinigungsautomatik ist infolge dieser ungünstigen Konstruktion unmöglich. Eine Verbesserung brachte hier die Anbringung von zwei Führungsstiften an der Kathodenplatte.

4.1.5 Auswerteverfahren und Eichung

Die Konzentrationsberechnung aus den Intensitätswerten der Glimmlampe erfolgt im allgemeinen nach Prinzipien der internen Standardisierung. Die Standardisierung kann nach Jäger und Butler (1) über die Berechnung einer relativen Abbaurate $S = \frac{\sum a_i I_i}{a_i I_i}$ und die Korrektur der Rohintensitäten I_i nach $I_{ikor} = \frac{a_i I_i}{C_i} \cdot 100$ geschehen. (mit $a_i = \frac{I_i}{C_i}$ für eine Eichprobe.)

Eine zweite Möglichkeit besteht in der Auswahl eines Hauptbestandteiles der Probe als "Matrix" und der Betrachtung von Intensitätsverhältnissen I_i/I_{Matrix} in Abhängigkeit von den zugehörigen Konzentrationsverhältnissen C_i/C_{Matrix} (vgl. (12) (13)). Durch eine Normierung auf 100% gelangt man bei beiden Verfahren schließlich zu den gesuchten Konzentrationen.

Die zweite Methode ist meist bei der Analyse von Legierungen notwendig. Nicht so bei der Spurenanalyse von Reinetallen, wie z.B. Silber. Da hier die Abbaurate konstant bleibt, genügt es, die linear von den Konzentrationen abhängigen unkorrigierten Intensitäten über eine Ausgleichsrechnung zu verwenden. Im Spurenbereich bedeutet dieses Vorgehen nicht nur eine Vereinfachung,

Dr. H.-M. LÜschow

es ist auch genauer als die interne Standardisierung. Hierauf haben bereits Butler und Mitarbeiter am Beispiel der Reinheitsanalyse von Gold hingewiesen (6).

Da uns nur das kommerzielle ältere Routine-Rechenprogramm der Fa. RSV zur Verfügung stand, das nach dem Prinzip der Abbauratennormierung nach Jäger und Butler arbeitet, wurde die Silberreinheitsanalyse und die Analyse von Legierungen mit demselben Rechenverfahren durchgeführt. Die im Spurenbereich geringere Genauigkeit dieses Verfahrens gegenüber der Eichung mit den Rohintensitäten konnte in Kauf genommen werden.

Für die Eichung des Feinsilbers genügen zwei Proben: Erstens eine (durch Reduktion von Silbernitrat und Einschmelzen unter Argon hergestellt) Nullprobe, für die alle Verunreinigungen unter 1 g/t liegen, und zweitens eine synthetische Probe mit an der oberen Grenze liegenden Werten der zu bestimmenden Elemente. Das Arbeiten mit nur zwei Eichproben erlaubt jederzeit eine schnelle Nacheichung.

Es stellt sich die Frage, ob in dem uns vorgegebenen Rechenverfahren nach Jäger der Einfluß von Meßwertschwankungen des Matrixelementes Silber dadurch ausgeschaltet werden konnte, daß man die Multiplijerhochspannung für Ag gerade so hoch wählt, daß für dieses Element immer derselbe Wert von 10 V (d.h. der Sättigungsgrenzwert) in die Rechnung eingeht. Scheinbar kann man dadurch ohne Eingriff in das Rechenprogramm den Übergang vom Jägerschen Verfahren zu dem für die Spurenanalyse besser geeigneten Regressionsverfahren mit den Rohintensitäten vollziehen. Das Ergebnis eines solchen Versuches faßt Tabelle 5 für Cu und Pb im Feinsilber zusammen.

Bei der Berechnung der Konzentrationswerte in Tabelle 5 für Fall a. (normale Anwendung des Jägerschen Verfahrens) und b. (Vorgabe von $I_{Ag} = \text{const} = 10 \text{ V}$) wurde von identischen Meßdaten ausgegangen. Dazu wurde ein programmierbarer Tischrechner, nicht der Rechner des Spektrometers verwendet.

Dr. H.-M. Lüscho

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt:

- 1) Die Vorgabe konstanter Meßwerte (Fall b) für das Matrixelement Silber ergibt für Cu und Pb systematisch etwas zu niedrige Werte. Die Abweichungen werden mit steigender Konzentration größer.
- 2) Für Probe 5 sind die Ergebnisse einer Doppelmessung angegeben. Vergleicht man die beiden Meßwerte, so erkennt man im Fall a) den Einfluß der Meßwertschwankung des Matrixelementes auf die Werte für Cu und Pb, im Fall b) die gute Reproduzierbarkeit, wenn das Matrixelement nicht mehr in die Berechnung eingeht.

Die systematischen Fehler bei Vorgabe von $I_{\text{Matrix}} = \text{constant}$ erklären sich bei der Zweipunkteichung durch die Betrachtung der Formel für die Steigung B_1 der Eichgerade (s.Tab. 5 unten). Wegen $I_{11} > I_{21}$ ergibt sich $B_1 > B_1'$ und daraus auch $c > c'$.

Bei Annäherung der Konzentrationen an die Werte der oberen Eichprobe müssen die systematischen Abweichungen gegen Null gehen.

Als Fazit ergibt sich: Es bringt keinen Vorteil, das Jägersche Rechenverfahren mit der Vorgabe von $I_{\text{Matrix}} = \text{const}$ (durch entsprechende Einstellung der Multipliiertochspannung) für die Spurenanalyse zu modifizieren. Der dann entstehende systematische Fehler kann von gleicher Größenordnung sein wie die Streuung der Analysenwerte, die von Meßwertschwankungen des Matrixelementes herrührt.

Tabelle 4.5

Anwendung des Jägerschen Verfahrens

a) Normalfall
mit $I_{Ag} \ll 10 \text{ V}$
(Hochspannungsstufe 1)

b) Vorgabe von $I_{Ag} = \text{const} = 10 \text{ V}$
(Hochspannungsstufe 3)

Probe	Cu g/t	Pb g/t	Ag %	Cu g/t	Pb g/t	Ag %
E 1	56	7,4	99,9	54	7,2	99,9
E 2	121	14,6	864	119	14,3	867
E 3	163	37	800	156	35	809
E 5	337	116	547	332,7	114,2	553
E 5	344	118	538	333,1	114,2	553
E 6	485	215	300	460	204,2	336
E 7	646	173	181	625	167	208

$$B_1 = \frac{C_{11} - C_{21}}{I_{11} - I_{21}} \frac{I_{11} \cdot C_{21}}{I_{21} \cdot C_{11}}$$

(exakte Formel)

$$B_1 = \frac{C_{11} - C_{21}}{I_{11} - I_{21}} \frac{C_{21}}{C_{11}}$$

($I_{11} = I_{21}$ vorgegeben)

Dr. H.-M. Lüscho

4.1.6 Ergebnisse

4.1.6.1 Die Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Messung für die 7 wichtigsten Elemente läßt sich an einem typischen Beispiel mit Tabelle 6 beschreiben (Anzahl der Messungen = 10):

Tabelle 4.0

Reproduzierbarkeit der Silberanalyse

Element		Cu	Pb	Bi	Au	Pd	Pt	Te
\bar{c}	g/t	361	129	23	26	59	11	30
s	g/t	4,9	2,4	1,5	0,2	2,3	0,9	2,0
v	%	1,3	1,9	6,4	0,9	3,9	7,9	6,5

Die für die Glimmlampe zu erwartende gute Reproduzierbarkeit bestätigt sich also auch bei der Silberanalyse.

4.1.6.2 Die Richtigkeit

Die Richtigkeit der Silberanalyse wurde an einer Reihe von geschmolzenen Proben überprüft, deren zugewogene Zusätze durch Atomabsorption kontrolliert worden waren. Eine Gegenüberstellung der zugesetzten Cu- und Pb-Konzentrationen mit den nach dem Jägerschen Auswerteverfahren erhaltenen Ergebnissen zeigt Tabelle 4.7.

Wenn hier von der Kontrolle der Glimmlampenanalysenwerte durch Atomabsorption die Rede ist, so soll damit nicht der Eindruck entstehen, als handelte es sich um eine einfache AAS-Analyse, etwa nach Abtrennung des Silbers als AgCl. Alle Elemente im Feinsilber - mit Ausnahme von Cu - lassen sich mit der hier geforderten Genauigkeit nur nach speziellen Anreicherungsverfahren durch AAS bestimmen, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann (14). Parallelanalysen durch spektrografische

Dr. H.-M. Lüscho

Aufnahmen des zum Silbernitrat umgewandelten Metalls bei Anregung mit dem Wechselstrombogen (15) weisen nach unseren Erfahrungen gegenüber der AAS eine geringere Genauigkeit auf.

Tabelle 4.7

Parallelanalysen für Cu und Pb

Nr.	Cu g/t			Pb g/t		
	Sollwert	gefunden	Differenz	Sollwert	gefunden	Differenz
1	60	55	- 5	8	8	0
2	121	121	0	14	15	+ 1
3	164	163	- 1	34	37	+ 3
4	231	228	- 3	62	66	+ 4
5	349	340	- 9	115	118	+ 3
6	471	485	+ 14	216	215	- 1
7	644	648	+ 4	172	173	+ 1
8	2.120	2.020	- 100	57	59	+ 2
obere Eichprobe	2.400	-	-	420	-	-

Entsprechende Parallelanalysen wurden auch für die übrigen Elemente durchgeführt.

Anmerkungen zu nachstehender Tabelle 4.8

Bei den verwendeten Spektrallinien handelt es sich um die üblicherweise in der Spurenanalyse gebräuchlichen Hauptnachweislينien. Die Nachweisgrenzen wurden aus der dreifachen Standardabweichung des Untergrundes berechnet.

Hinsichtlich Empfindlichkeit und Störungsunanfälligkeit verhält sich die angegebene Cu-Linie hervorragend. Die Linie 283,3 nm ist nach unserer Erfahrung für die Pb-Spurenbestimmung besser geeignet als die Linie bei 405,8 nm. Die Pt-Linie 265,9 nm hat die ungewöhnliche Eigenschaft, daß sie vom Spu-

Dr. H.-M. Lüscho

renbereich bis in den hohen Prozentbereich verwendet werden kann, da sie keine Selbstabsorption zeigt. Das trifft für die Pd-Linie 340,5 nm nicht zu. Die Eisenlinie 259,9 nm hat einen hohen Untergrund und eine für die Feinsilberanalyse eigentlich zu hohe Nachweisgrenze. Sie müßte durch eine günstigere Linie ersetzt werden.

Ein besonderes Problem besteht bei der Bi-Bestimmung. Die Bi-Linie 306,7 nm liegt im Bereich von OH-Banden, die von ca. 306 bis 315 nm auftreten können. Diese OH-Banden (vgl. 16) sind in den bekannten Atomlinientabellen nicht aufgeführt und auch in den bisher erschienenen Erfahrungsberichten über die Glimmlampe nicht erwähnt. (Eine Ausnahme bildet der kurze Hinweis in der Dissertation von El Alfy (17).)

Die OH-Banden können bei der Feinsilberanalyse dann auftreten, wenn hoch sauerstoffhaltige Proben, z.B. Silberpulver oder feinkristallines Elektrolytsilber als Presslinge eingesetzt werden oder wenn Lufteinbrüche in die Apparatur erfolgen, z.B. durch Haarrisse oder Porositäten der Probe.

Systematische Fehler bei der Bi-Bestimmung lassen sich folglich nur durch eine sorgfältige Probenvorbereitung vermeiden. Wichtig ist auch, daß die Glimmlampe in den Pausen zwischen den Analysen bei immer laufender Pumpe mit einer Probe verschlossen wird. Man kann auf diese Weise die in der Tabelle angegebene Nachweisgrenze für Bi erreichen. Prüfwert wäre hier die Eignung einer etwas schwächeren Bi-Linie, z.B. der 298,9 nm, die nicht von OH-Linien gestört ist, oder aber der Einbau eines zusätzlichen Meßkanals für eine Linie aus der OH-Bande, um den Untergrund unter der empfindlichsten Bi-Linie berechnen zu können.

Dr. H.-M. Lüscho

Tabelle 4.8
Feinsilberspurenanalyse

Element	Linie nm	c _{Ag} Untergr. g/t	c g/t
Cu	327,4 I	9	<1
Pb	283,3 I	42	<1
Bi	306,7 I	21	2
Au	267,5 I	7	<1
Pt	265,9 I	28	<1
Pd	340,5 I	320	7
Te	238,6 I	250	8
Ni	349,3 I	21	<1
Fe	259,9 II	310	13
Ag	214,5 II		

Vortrag Nr. 4

Teil 2: Platinanalyse mit der RSV-Glimmlampe

4.2.1 Einleitung

Beim RSV-Kolloquium 1977 behauptete ein bekannter Fachmann aus Südafrika, die Glimmlampe eigne sich zwar für die Analyse von Gold, Silber und Palladium, nicht jedoch für Platin, da die Verunreinigungen im Platin kaum angeregt würden. Alle Versuche der Platinanalyse seien negativ verlaufen.

Diese Behauptung hatte zwei Konsequenzen. Zum einen begann man darüber zu diskutieren, warum Platin eine Ausnahme bilden könnte; man fand jedoch keinen einleuchtenden Grund. Die zweite Konsequenz war, daß man in anderen Laboratorien gar nicht erst versuchte,

Dr. H.-M. Lüscho

Platin mit der Glimmlampe zu analysieren. Wir haben bei Degussa auch lange damit gezögert. Erst als wir vor der Notwendigkeit standen, als Alternative ein langwieriges spektrografisches Verfahren einzuführen wie es z.B. von Lincoln und Köhler (Analytical Chemistry 34 (1962) S. 1247 - 1251 oder wie es von W. Diehl (Metallwissenschaft und Technik 23 (1969) S. 587 - 589) beschrieben wird, haben wir uns doch entschlossen, uns ein eigenes Bild von der Möglichkeit der Platinanalyse mit der Glimmlampe zu machen. An Hand einer mit den wichtigsten Elementen dotierten Probe konnten wir gleich beim ersten Test feststellen, daß die Platinanalyse entgegen der Voraussage sehr gut durchzuführen ist:

Die Messung von Pt stellt hinsichtlich der Nachweisempfindlichkeit für Verunreinigungen kein Problem dar. Praktische Schwierigkeiten sind lediglich bei der Herstellung der Eichproben zu überwinden. Im folgenden sollen die bisherigen Ergebnisse bei der Platinanalyse beschrieben werden.

4.2.2 Ausführung der Platinanalyse

4.2.2.1 Herstellung der Eichproben und Probenpräparation

Die für die konventionelle spektrografische Analyse verwendeten Platineichproben werden, wie in den beiden genannten Veröffentlichungen beschrieben, durch Dotieren von Pt-Lösungen hergestellt. Nach dem Eindampfen wird der Salzurückstand entweder mit Graphit gemischt und zu einem Pressling verarbeitet oder unter (mit Stickstoff verdünntem) Wasserstoff reduziert. Dieser Weg ist jedoch nicht für die Herstellung von Eichproben für die Glimmlampe geeignet. Da bei der Reduktion von dotiertem $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ die nicht reduzierbaren Elemente als feinverteiltes Salz im Pt-Schwamm zurückblieben, würde das Brennverhalten bei der Glimmlampe nachteilig beeinflußt. Es kommt nach meiner Ansicht daher nur das Einbringen der Verunreinigungen in elementarer Form in eine Platinschmelze in Frage. Wir haben dazu den schon beim Silber erwähnten Induktionsofen der Fa. MBLE/Philips verwendet.

Dr. H.-M. Lüscho

Die Proben wurden unter Argon geschmolzen und in eine Kupferkokille geschleudert. Leicht oxidierende oder verdampfende Elemente müssen selbstverständlich anschließend durch AAS-Analyse bestimmt werden. Von den zulegierten Edelmetallen kann nur beim Ag etwas verdampfen, die eingewogenen Mengen an Au, Pd und Rh findet man quantitativ wieder. Am schwierigsten ist verständlicherweise die Dotierung mit Mg und Ca oder ähnlichen Elementen.

Die zu analysierenden Platinschwammproben werden, um Verdampfungsverluste flüchtiger Elemente und Verluste durch Ausscheidungen von in Platin unlöslichen oder schlackenbildenden Elementen zu vermeiden, nicht durch Einschmelzen sondern durch Pressen für die Glimmlampenanalyse vorbereitet. Dazu werden 30 bis 40 g Platinschwamm in einem Presswerkzeug mit 25 mm Indendurchmesser mit ca. 10 t zu einem etwa 1 DM-großen Scheibchen verpreßt. Dieser noch poröse Pressling wird anschließend im Wasserstoffstrom bei ca. 500° C ausreduziert. Man läßt die Probe in Stickstoffatmosphäre erkalten und gibt ihr die für die Glimmlampenmessung erforderliche Dichtigkeit durch ein nachträgliches Pressen mit 50 t zwischen zwei gehärteten, polierten Stahlplatten. (Die Anwendung höherer Drucke ist nicht ratsam, da die Probe dann Risse bekommt). Eine auf diese Weise präparierte Probe zeigt dasselbe Brennverhalten (gleiche Brennspannung!) wie eine geschmolzene Probe.

4.2.2.2 Die Anwendung einer "Ersatzzeichnung" zur Reduzierung des Platineichprobenverbrauches

Im Rahmen der Qualitätskontrolle des Platinschwammes sind täglich nur wenige Proben zu analysieren. Da täglich wenigstens einmal geeicht werden muß, kann man absehen, wann die Eichproben durch Abschleifen verbraucht sind.

Um den Verbrauch an Eichmaterial zu reduzieren, kann man auf eine "Ersatzzeichnung" zurückgreifen. Das Prinzip ist folgendes:

Dr. H.-M. Lüscho

Man dotiert ein Unedelmetall mit denselben Elementen in ähnlichen Konzentrationen wie das teure Platin. Als Ersatz für Platin könnte man z.B. Ni heranziehen. Da alle Eichfunktionen Geraden sind, sollte es bei gegebenen Meßbedingungen konstante Beziehungen zwischen der Eichgerade für ein Element in Nickel und der Eichgeraden desselben Elements in Platin geben. Nach der Eichung mit Nickelproben könnten also leicht die Werte für Platinanalysenproben berechnet werden. Verwendet man für die tägliche Eichung die Ersatzproben aus Nickel, so kann die "Lebensdauer" der Platineichproben beträchtlich verlängert werden.

4.2.2.3 Die Meßbedingungen für die Platinreinheitsanalysen

Spannung:	~1100 Volt	} konstante Leistung 120 Watt
Stromstärke:	~ 110 mA	
Argondruck:	~ 5 mbar	
Vorbrennzeit:	30 sec	
Integrationszeit:	10 sec	

Die Bedingungen sind mit 120 Watt etwas schonender gewählt als bei der Feinsilberanalyse, um den Probenabbau niedrig zu halten. Für den Nachweis der Verunreinigungen reicht diese Anregungsleistung aus. Die Lampenreinigung bereitet bei der Pt-Analyse im Gegensatz zur Ag-Analyse nicht die geringsten Probleme.

4.2.2.4 Anmerkung zu Memory-Effekten bei der Edelmetallanalyse mit der Glimmlampe

Die Silber- und Platinreinheitsanalysen stellen nur zwei von mehreren Meßprogrammen dar. Beim Wechsel von Analysenprogrammen zeigt die Glimmlampe im allgemeinen keine Memory-Effekte in dem Sinn, daß die Materialablagerungen im Anodenzylinder die nachfolgende Analyse beeinflussen. Bei der Edelmetallanalyse habe ich jedoch gelegentlich Ausnahmen beobachten können. Diese Ausnahmen sind bei den empfindlichsten Spurenlinien zu beobachten:

Dr. H.-M. Lüscho

- 1) Beim Übergang von der Analyse von Au-Legierungen auf die Bestimmung von Au-Spuren im Feinsilber kommt es gelegentlich vor, daß während der ersten Abfunkungen für goldfreie (Au < g/t) Silberproben ein Goldgehalt angezeigt wird (Au-Linie 267,5 nm). (Sporadische Anzeige, die bei der nächsten Messung verschwunden ist.)
- 2) Beim Übergang von der Feinsilberanalyse auf die Platinreinheitsanalyse kann es vorkommen, daß die empfindliche Ag-Linie 338,2 nm im Ag-freien Platin eine Anzeige aufweist. (Allmähliches Abklingen beobachtet.)
- 3) Beim Übergang von der Platinreinheitsanalyse auf die Feinsilberanalyse kann die empfindlichste Pt-Linie 265,9 nm einen im Ag nicht vorhandenen Pt-Gehalt anzeigen.

Diese Memory-Effekte treten nur bei den genannten sehr empfindlichen Linien auf, mit denen man sonst Nachweisgrenzen von unter einem ppm erreichen kann. Dies ist vermutlich so zu erklären, daß sich von der vom Fräser aufgerauhten Wand des Anodenzylinders oder vom äußersten vorderen Rand Partikel lösen und vom Gasstrom in den Entladungsbereich transportiert werden können.

Um diese Fehlerquelle auszuschließen, ist es empfehlenswert, beim Programmwechsel jeweils 4 bis 5 Abbrennzyklen durchzuführen, um den Anodenbereich mit dem Matrixmetall des neuen Programms zu belegen.

4.2.2.5 Ergebnisse: Nachweisgrenzen wichtiger Elemente im Platin

Element	nm	C _{äq} Untergr. g/t	C g/t Nachweisgrenzen
Cr	425,4	4,4	0,23
Al	396,1	3,2	0,67
Ca	393,3	0,58	0,094
Mo	386,4	6,25	0,21
Rh	343,5	11,3	1,43
Pd	340,5	94,7	8,0

Dr. H.-M. Lüscho

Nachweisgrenzen wichtiger Elemente im Platin
(Fortsetzung)

Element	nm	c_{aq} Untergr. g/t	$\frac{c}{\text{Nachweisgrenzen}}$ g/t
Ag	338,2	6,8	0,61
Cu	327,4	5,8	1,24
Sn	326,2	67,8	5,2
Si	288,1	4,6	0,59
Pb	283,3	46,6	2,0
Mg	280,2	5,8	1,7
Au	267,5	54,8	6,6
Fe	259,9	472	42 ++
Ir	292,5		+++

Anmerkungen:

- + Die Nachweisgrenze für Pd kann verbessert werden. Der relativ hohe Wert ist wahrscheinlich auf einen kleinen Defekt am Pd-Spalt zurückzuführen.
- ++ Die Nachweisgrenze für Fe ist mit dieser Fe-Linie unbefriedigend. Das Problem, eine bessere Fe-Linie zu finden, konnte bis jetzt nicht gelöst werden.
- +++ Diese Ir-Linie wird von Ar gestört. Auch hierfür müßte eine andere Linie erprobt werden.

4.2.3 Zusammenfassung

Die Platinanalyse mit der Glimmlampe bietet keine prinzipiellen meßtechnischen Schwierigkeiten. Erste Versuche haben gezeigt, daß die Produktionskontrolle von Pt-Schwamm durch Spektrometrie mit Glimmanregung möglich ist. Lediglich die Nachweisgrenze für Eisen ist nach den bisherigen Erfahrungen noch unbefriedigend.

Diskussion

- F.: Pt hat einen sehr hohen Schmelzpunkt. Wenn Sie das in einem Tiegel schmelzen, besteht da nicht die Möglichkeit, daß Verunreinigungen aus dem Tiegelmateriale auftreten? Was benutzen Sie für Tiegelmateriale?
- A.: Wir benutzen Tiegel aus gesintertem Quarz (Fa. Fr.L.Göbel). Unsere Voruntersuchungen in dieser Hinsicht sind noch nicht abgeschlossen. Wenn man auf die Bestimmung kleiner Siliciumgehalte Wert legt, muß man natürlich die Kontaminationsmöglichkeit durch das Tiegelmateriale prüfen. Es ist auch eine Frage der Auswahl des besten Tiegelmateriale. Es stehen uns auch Tiegel aus Korund zur Verfügung. Wir können keine Graphittiegel nehmen, weil die Gefahr von Kurzschlüssen mit der Spule des MBLE-Ofens zu groß wäre. Beim Pressen des Pt-Schwammes besteht dieses Problem der Kontamination allerdings nicht.
- F.: Ich möchte noch einmal auf das Problem des Pressens von Silber zu sprechen kommen, was wir gestern schon diskutiert haben. Der Kollege Rertkorn (Vortrag Nr. 3) hat dieses Problem gelöst, in dem er bei hohem Druck die entsprechenden Preßwerkzeuge hatte. Sie haben diese nicht und haben den Trick angewandt, zunächst einmal vorzupressen und dann ohne seitliche Umrandung zu pressen, bei entsprechend hohem Druck. Besteht dann nicht die Gefahr, daß der Preßling an den Rändern auseinanderplatzt?
- A.: Der Rand ist natürlich nicht regelmäßig und glatt. Aber das stört nicht, die Probe hat einen Durchmesser von 30 bis 40 mm, und da findet man allemal genügend Platz für die Glimmlampenmessung. Ich hatte auch schon daran gedacht ein heizbares Preßwerkzeug bauen zu lassen oder zu kaufen aber ich habe noch nie gehört, daß man so etwas bekommen kann. Das könnte man wahrscheinlich auch anwenden; denn sobald man die Proben beim Pressen auf höhere Temperatur bringt, lassen sie sich leichter vakuumdicht pressen.

Diskussion Nr. 4 / Lecture No 4

Ich weiß nicht, ob man mit dem Preßwerkzeug von Herrn Hertkorn bei 20 t/cm² mit Silbergranalien schon zum Ziel kommt, ohne zu erwärmen.

Lecture No. 4

ANALYSIS OF THE PURITY OF PRECIOUS METALS WITH THE GLOW DISCHARGE LAMP: SILVER AND PLATINUM

Degussa AG, Precious Metal Plant Wolfgang

P.O. Box 1345, 6450 Hanau 1

Dr. H.-M. Lüscho

Part One: Analysis of fine silver

4.1.1 Introduction

Analyses of precious metals with the glow lamp have been done for 10 years already (1-7). The case below is concerned with a control of production where the normal time-consuming methods as the spectrographic analysis or the atom-absorption should be replaced by the direct analysis of the metal samples.

4.1.2 Commercial degrees of purity (8) of silver and the importance of the analysis for the course of the fine-silver production

Table 4.1

Commercial degrees of purity of silver

Name	% Ag	Cu g/t	Pb	Bi	u.a. g/t
Fine-silver "good delivery"	99.9	≤1000	≤1000	1000	+)
Fine-silver (Degussa normal quality)	99.97	≤ 300	≤10	10	
Fine-silver (Degussa special quality)	99.99	≤100	≤10	10	
Fine-silver chem. pure	99.995	≤ 50			
Fine-silver highly pure	99.999	≤ 10			

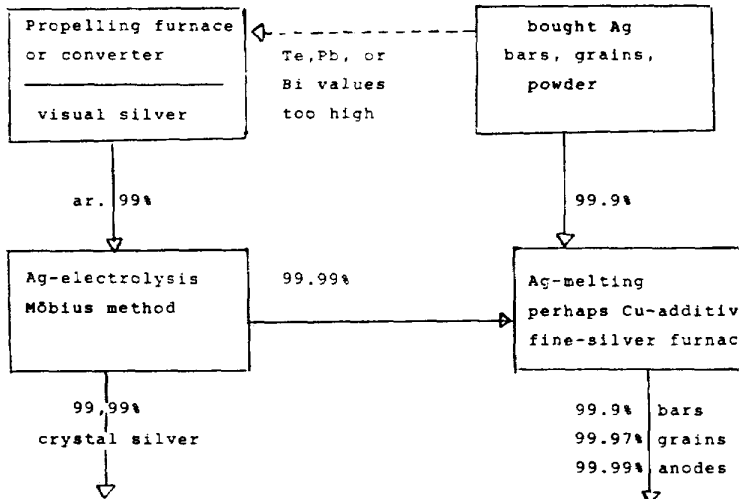
+) The impurities are not specified

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

You can see from table 4.1 that Cu prevails as impurity or as alloy-particle. Pb, Bi, and Te traces have to be determined as they are harmful elements for a lot of applications of silver.

4.1.2 Scheme of the fine-silver production



Samples for spectral analysis are taken at all steps of the scheme.

4.1.3 Taking and preparing the sample

The fine-silver to be analyzed (see scheme 4.1.2) exists in all kinds of different forms, e.g. bars or powder. There are 2 different methods to receive suitable samples for the glow lamp, pressing or melting. Melting can be more widely employed, pressing is less extensive though and can be used alternatively in case the melting furnace breaks down.

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

4.1.3.1 A few remarks on the pressing method:

Commercial pressing-tools can only be stressed up to a pressure of ar. 10 t/cm^2 . This pressure is not enough to press raw silver cuttings or grains into compact samples that would vacuum-seal at the glow lamp cathode. For that purpose pressures of 20 t/cm^2 would be needed. You can use a trick though. Press a raw-pressing first at 5 t/cm^2 in a pressing-tool with an inner diameter of 25 mm. In a second step this raw pressing is newly pressed between 2 tempered plane-parallel steel plates at a pressure of 12 to 15 t/cm^2 . As the silver cylinder has no side-resistance any more the sample can be spread out to the sides so that all particles are welded together.

This two-step method is no use though to form spherically well-formed silver grains, as accumulate during production into compact samples. The oxygen at the surface gives them to much temper. If you still want to produce a pressing you have to create the prerequisites during the operation while taking the sample. Pour a drew-sample out of the silver-smelting into water. You will receive big irregular grains that can be pressed into a sealed sample without difficulty. It would be easy naturally to directly cast a round for the spectral analysis. Experience has shown though that the method described protects best against impurities, especially against plumbiferous air-borne dust (see (11)), which cannot be excluded because of the nearby facilities for the lead-processing.

4.1.3.2 Remarks on melting as sample preparation

The castings are produced in a Philips-MELE HF induction furnace with centrifugal device. Although the melting is done under argon you have to count on distinct losses of lead, if you melt the chips and the grains or the silver powder without taking precautions. There are two possibilities:

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

Because of several 100 g/t of oxygen in melted silver lead can accumulate as oxides at the surface, or else lead silicate can occur with SiO_2 particles of the crucible.

Control analyses with the AAS proved that Pb-losses can be avoided by adding spectral coal (1g to 60 g of silver - fill the coal in before putting the silver). It not only means reduction, but it also diminishes the contact between the melting and the material of the crucible.

If you melt by adding coal, there are no Pb-losses even if the melting is heated far above the melting-point of silver - by mistake.

Although copper is the main impurity in silver, you can use dies out of copper when centrifuging the melting, if this die is coated with a die-facing.

Table 2 summarizes all possibilities of the sample preparation for the glow lamp.

We still have to mention one peculiarity of the electrolyte silver consisting of pin-shaped crystals. These crystals could be easily pressed at a low pressure, nevertheless you have to produce a melting sample to determine the Au-value. Gold is not dissolved in E-silver, but is distributed among the silver crystals as small particles coming from the anode-slit. Melting under argon has the additional advantage that the high oxygen-value and moisture-value of the E-silver is removed.

Table 4.2 shows that for most samples, especially those that are analyzed most frequently, as bar chips and grains, pressing can be an alternative to melting. The following surface-treatment is the same for pressing and melting-samples and consists of wet-polishing using a SIC-paper with a granulation of 180.

Table 4.2

Preparing samples	Raw and fine silver		
Sampler	after taking the sample	Preparation	Peculiarities
Bars	drilling chips, sawing chips	Pressing or melting sample	-
Anode plates	drilling chips, sawing chips	Pressing or melting sample	-
Grains	spherically even uneven	melting sample pressing or melting sample	not pressable
Electrolyte silver	needle-like crystals	melting sample	Au not homogeneous
Powder	powder	melting sample	high oxide value

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

4.1.4 The spectrometer and its measuring-prerequisites

4.1.4.1 The spectrometer

We use the RSV glow lamp and a 2 m-grating spectrometer type Analymat. Its data:

Table 4.3

Data of the RSV-spectrometer type Analymat 2502

Grating size	: 110 x 110 mm
Ruling	: 2000 Str./mm
Theoretical resolving power	: 200.000
Spectral range	: 200 - 465 nm
Recipr. linear dispersion in 1st order	: 0.22 nm/mm
Spectrum length	: 2500 mm

The calculation of the concentrations is done by the Hewlett-Packard computer 21 MX.

4.1.4.2 The measuring prerequisites

Table 4.4

Measuring prerequisites of the analysis of fine-silver

Tension	: ~ 1000 V	} const. power 160 Watt
Current	: ~ 160 mA	
Argon pressure	: ~ 5 mbar	
Pre-burning period	: 30 sec	
Integration period	: 20 sec	
Diameter of the burning spot	: 8 mm	

Remark on the measuring prerequisites

There are several reasons why we used an operation method with constant power:

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

1. Less influence on the measuring values by small pressure vacillations in contrast to constant tension. This is due to the current-tension characteristics of the glow lamp with the argon pressure as parameter (see references (17)).
2. Impurities in silver and main particles in alloys are determined alternatively, as the silver analysis represents only one of several measuring-programmes. When working with constant power one simple power-switch is enough to change the programme. When working with constant tension it would be also necessary to adjust the argon pressure according to the alloy system when proceeding from trace-analysis to the determination of high values. The argon pressure though is not exactly reproducible so that you have to calibrate each time you change programmes. This is not necessary when working with constant power and with a gas pressure that is the same for all programmes.

4.1.4.3 Sample sputtering and lamp cleaning

Ag is one of the elements with the highest sputtering-rate in the glow lamp. Under the given circumstances the sputtering-rate lies at ar. 17.7 mg/min. (The value is about three times as high as for pure copper that has a sputtering-rate of 6.4 mg/min). It is therefore not astonishing that it is not easy to clean the lamp. It might happen that the frazer that is operated by compressed air gets stuck in the anode tube that is filled with smearing silver. What is more when moving out the frazer edges can be formed at the front-side of the anode and produce short-circuits. HSS twist drills of the Hartner company, type W (for smooth long-clipped material) proved to be most suitable. Exact adjusting gets more and more important when the cleaning of the lamp gets more difficult by the amount and the smoothness of the sample material that is deposited in the anode cylinder.

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

4.1.5 Analysis method and calibration

The concentrations are calculated from the intensity values of the glow lamp following the principle of internal standardization. According to Jäger and Butler (1) the standardization can be done by calculating a relative sputtering rate

$$s = \sum a_i I_i \text{ and by correcting the raw intensities } I_i \text{ following}$$
$$I_{i\text{kor}} = \frac{a_i I_i \cdot 100}{s} \quad (\text{with } a_i = \frac{I_i}{C_i} \text{ for one calibration sample}).$$

A second possibility would be to take one main particle of the sample as "matrix" and to consider the intensity rates I_i/I_{Matrix} depending on the concentration rates C_i/C_{Matrix} (see (12) (13)). With both methods you finally get to the concentrations wanted by normalizing to 100%.

The second method is mostly necessary when analyzing alloys. Not so though for trace analyses in pure metals, e.g. silver. As the sputtering-rate remains constant it is enough to use uncorrected intensities that directly depend on the concentrations by the help of a compensating calculation. In the trace range this method not only means simplification but also higher accuracy compared to the internal standardization. This has been shown already by Butler and his colleagues when analyzing the purity of gold.

2 samples are enough when analyzing fine-silver: firstly a zero sample (produced by reducing silver nitrate and melting under argon), where all impurities lie below 1 g/t, and secondly a synthetic sample with values laying at the upper edge of the elements to be analyzed. When working with only 2 calibration samples it is always possible to calibrate anew.

The question was if the given calculation method following Jäger could extinguish the influence of the measuring variations of the

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

tension for Ag where always the same value of 10 V (i.e. the saturation limit) is considered. It seems that you can thereby proceed from the Jäger method with raw intensities which is more suitable for the trace analysis without interrupting the calculation programme. Table 5 summarizes the result of such a test for Cu and Pb in fine-silver.

When calculating the concentration values in table 5 for cases a (normal employment of the Jäger method) and b (giving $I_{Ag} = \text{const} = 10 \text{ V}$) identical measuring data were assumed. We used a programmable table calculator not the calculator of the spectrometer.

The comparison of the results shows:

1. When giving constant measuring values (case b) for the matrix element silver you systematically receive a little bit lower values for Cu and Pb. The variations increase with higher concentrations.
2. For sample 5 table lists the results of a double measurement. When comparing both measuring values you can see the influence of the differing measuring values of the matrix element on the values for Cu and Pb (case b) when the matrix element does not come into the calculation.

The systematic mistakes in the two-point calibration when giving $I_{\text{Matrix}} = \text{const}$. are explained when examining the formula for the gradient B_i of the calibration straight line (see table 5 below). $B_i > B_i'$ follows because of $I_{11} > I_{21}$ and $c > c'$ follows $B_i > B_i'$.

When the concentrations approach the values of the upper calibration samples the systematic variations must go towards zero.

Result: There is no advantage when modifying the Jäger method with $I_{\text{Matrix}} = \text{const}$ (by adjusting the multiplier high tension) for the trace analysis. The occurring systematic mistake is of

Table 4.5

Using the Jäger method

b) Giving $I_{Ag} = \text{const} = 10 \text{ V}$

a) Normally
with $I_{Ag} = 10 \text{ V}$

(high tension step 1) (high tension step)

Sample	Cu g/t	Pb g/t	Ag %	Cu g/t	Pb g/t	Ag %
E 1	56	7,4	99,9	54	7,2	99,9
E 2	121	14,6	864	119	14,3	867
E 3	163	37	800	156	35	809
E 5	337	116	547	332,7	114,2	553
E 5	344	118	538	333,1	114,2	553
E 6	485	215	300	460	204,2	336
E 7	646	173	181	625	167	208

$$B_1 = \frac{C_{11} - C_{21}}{I_{11} - I_{21}} \frac{I_{11} \cdot C_{21}}{I_{21} \cdot C_{11}}$$

$$B_1 = \frac{C_{11} - C_{21}}{I_{11} - I_{21}} \frac{C_{21}}{C_{11}}$$

(exact formula)

($I_{11} = I_{21}$ given)

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

the same range as the dispersion of the analysis values that is caused by variations of the measuring values of the matrix element.

4.1.6 Results

4.1.6.1 The reproducibility

Table 4.6 represents a typical example of the reproducibility of the measurement for the 7 most important elements (number of measurements = 10):

Table 4.6

Reproducibility of the silver analysis

Element		Cu	Pb	Bi	Au	Pd	Pt	Te
-	g/t	361	129	23	26	59	11	30
S	g/t	4.9	2.4	1.5	0.2	2.3	0.9	6.5
V	%	1.3	1.9	6.4	0.9	3.9	7.9	6.5

the good reproducibility as expected with the glow lamp is also confirmed for the analysis of silver.

4.1.6.2 The accuracy

The accuracy of the silver analysis was tested at several melted samples where the weighed alloys were controlled by atom-absorption. Table 4.7 opposes the added Cu- and Pb concentrations with their results using the Jäger method.

When we speak of the control of the glow lamp analysis values by atom-absorption we do not mean a simple AAS analysis, e.g. after separating the silver as AgCl. For all elements in fine-silver - except for Cu - the AAS needs special enrichment methods to reach the accuracy here required. These methods cannot be further developed here (14). Parallel analyses by spectrography

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

of the metal changed into silver nitrate while exciting with the alternating arc (15) shows less accuracy compared to AAS as far as we could find out.

Table 4.7

Parallel analyses for Cu and Pb

No.	Cu g/t			Pb g/t		
	nominal value	found	difference	nominal value	found	diff.
1	60	55	- 5	8	8	0
2	121	121	0	14	15	+1
3	164	163	- 1	34	37	+3
4	231	228	- 3	62	66	+4
5	349	340	- 9	115	118	+3
6	471	485	+ 14	216	215	-1
7	644	648	+ 4	172	173	+1
8	2.120	2.020	-100	57	59	+2
upper						
calibr. 2.400		-	-	420	-	-
sample						

Equivalent parallel analyses were done for all other elements.

Remarks on table 4.8

The used spectral lines are the main proving lines normally used in trace analysis. The proving limits were calculated out of the triple standard variation of the background.

The Cu-line behaves excellent where sensitivity and unproneness to trouble are concerned. The line 283.3 nm is better suited for the Pb-trace analysis than the line at 405.8 nm. The Pt-line 265.9 nm has the unusual characteristic that it can be used from the trace range up to the high per cent range, as it does not show self-absorption. This is not so for the Pd-line 340.5 nm.

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

The iron-line 259.9 nm has a high background and proving limit which is almost too high for the analysis of fine-silver. It should be replaced by a more suitable line.

There is a special problem when analyzing Bi. The Bi-line 306.7 nm lies in the range of OH-bands that can occur from ar. 306 to 315 nm. These OH-bands (see 16) are not listed in the tables of the known atom lines and not yet mentioned in the experience reports concerning the glow lamp published until now. (There is only one small remark in Mr. El Alfy's thesis (17)).

The OH-bands can occur when samples are used that contain a high portion of oxygen, e.g. silver powder or fine-crystalline electrolyte silver as pressing or when air penetrates the equipment e.g. through hair-cracks or porosities of the sample.

Systematic mistakes when determining Bi can only be avoided by carefully preparing the samples. It is also important that the glow lamp is closed by a sample inbetween analyses while the pump is running. Thereby you can reach the proving limit for Bi listed in the table. The suitability of a weaker Bi-line should be tested, e.g. the 298.9 nm line that is not disturbed by OH-lines or else the installation of an additional measuring channel for a line of the OH-bands to allow for a better calculation of the background below the sensitive Bi-line.

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

Table 4.8

Analysis of fine-silver traces

Element	Line nm	$c_{eqbackgr.}$ g/t	c g/t
Cu	327,4 I	9	< 1
Pb	283,3 I	42	< 1
Bi	306,7 I	21	2
Au	267,5 I	7	< 1
Pt	265,9 I	28	< 1
Pd	340,5 I	320	7
Te	238,6 I	250	8
Ni	349,3 I	21	< 1
Fe	259,9 II	310	13
Ag	214,5 II		

Part Two: Platinum

4.2.1 Introduction

During the 1977 RSV-colloque an expert from South Africa claimed that the glow lamp was suited for the analysis of gold, silver and palladium, not so for platinum though as the impurities in platinum were almost not excited. All experiences of the platinum analysis were negative.

This statement had two consequences. On one hand people began to discuss why platinum could be an exception; they did not find a reason. The second consequence was that other labs did not even try to analyze platinum with the glow lamp.

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

Degussa also hesitated for a long time. Only as it got necessary to introduce a protracted spectrographic method as e.g. the one of Lincoln and Köhler (Analytical Chemistry 34 (1962) p. 1247-1251) or the one of W. Diehl (Metallwissenschaft und Technik 23 (1969) p.587 - 589) we decided to make our own experiences. The first test already showed that the analysis of platinum can be very well done with the glow lamp.

There is no problem concerning the proving sensitivity for impurities. There are only some practical difficulties to overcome when producing the calibration samples. The existing results in the analysis of platinum shall be described below.

4.2.1 The analysis of platinum

4.2.2.1 Producing and preparing the calibration samples

The calibration samples used in conventional spectrographic analysis are produced by endowing Pt-solutions as described in the references cited above. After evaporation that salt residue is either mixed with graphite or processed into a pressing or reduced under hydrogen dilute with nitrogen). This procedure is not suitable though when producing calibration samples for the glow lamp. When reducing endowed $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ the unreducible elements remain in the Pt-sponge as well-distributed salt that could badly influence the burning of the glow lamp. In my opinion there is only one possibility: to bring in the impurities in elementary form into the platinum melting. We used the MBLE/Philips induction furnace already mentioned for the silver.

The samples are melted under argon and thrown into a copper die. Elements easily to oxidize and evaporate have to be determined by AAS-analysis afterwards. Among the alloyed precious metals only Ag can be evaporated a little, Au, Pd, and Rh are found again quantitatively. Endowing with Mg and Ca or similar elements is most difficult naturally.

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

The platinum sponge samples are prepared for the glow lamp analysis by pressing not by melting, in order to avoid evaporation losses of fugitive elements or losses by deposits of insoluble or slag-producing elements. 30 to 40 g of platinum-sponge are pressed to a 1-mark-sized-disk with ar. 10 t in a pressing-tool with an inner diameter of 25 mm. This still porous pressing is then reduced in a hydrogen current of ar. 500° C. The sample is cooled in a nitrogen atmosphere and then pressed again with 50 t between two hard, polished steel plates in order to reach the density necessary for the glow lamp measurement. (Employing higher pressure is not recommended as the sample might crack then). A sample prepared in such a way shows the same burning characteristics (see burning tension) as a melted sample.

4.2.2.2 Applying an "alternative calibration" to reduce the consumption of platinum calibration samples

When controlling the quality of the platinum-sponge there are only a few samples to be analyzed per day. As you have to calibrate at least once a day it does not take long till the calibration samples are worn out by polishing.

In order to reduce the consumption of calibration material you can apply an "alternative calibration":

You endow an unprecious metal with the same elements and similar concentrations as the expensive platinum. Instead of platinum you could use Ni e.g. As all calibration functions are straight lines there should be constant relations between the calibration straight line for one element in nickel and the calibration straight line of the same element in platinum (at given measuring conditions). After calibrating nickel samples it should be easy to calculate the values of the platinum samples. If you use the alternative nickel samples for the daily calibrations the "life" of the platinum samples could be prolonged considerably.

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

4.2.2.3 The measuring conditions for the analysis of the purity of platinum

Tension:	~1100 V	} constant power
Current:	~ 11 mA	
Argon pressure:	~5 mbar	
Pre-burning period:	30 sec	
Integration period:	10 sec	

The conditions are more gentle than in the analysis of fine silver in order to keep sputtering low. This excitation power is enough to prove impurities. There are no problems what so ever in cleaning the lamp in contrast to the Ag-analysis.

4.2.2.4 Remarks on the memory effects when analyzing precious metals with the glow lamp

The purity analysis of platinum and silver are only two out of several measuring programmes. When changing the analysis programmes the glow lamp normally does not show any memory effects in the sense that the deposits of material in the anode cylinder have any influence on the following analysis. There were exceptions in the analysis of precious metals though. These exceptions can be observed at the most sensitive trace lines:

1. When changing from the analysis of Au-alloys to the one of Au-traces in fine-silver it can happen in the beginning that a gold value (Au-line 267.5 nm) is indicated for gold-free silver samples (Au g/t). (Sporadic indications that have disappeared in the next measurement).
2. When changing from the analysis of fine-silver to the one of purity in platinum it can happen that the sensitive Ag-line 338.2 nm is indicated in Ag-free platinum (gradually dying away).

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

3. When changing from the analysis of the purity of platinum to the one of fine-silver the sensitive Pt-line 265.9 nm can show a Pt-value that does not exist in Ag.

These memory effects only occur with these most sensitive lines where you can otherwise reach proving limits of below 1 ppm. This is probably explained by the fact that particles come off the wall of the anode cylinder that is roughened by the frazer or off the very front edge and are transported in the discharge area.

In order to avoid this mistake you should carry out 4 to 5 burnings cycles when changing programmes in order to cover the anode area with the matrix element of the new programme.

4.2.2.5 Results

Proving limits of important elements in platinum

Element	nm	c _{eq} undergr. g/t	c g/t Proving limits	
Cr	425,4	4,4	0,23	
Al	396,1	3,2	0,67	
Ca	393,3	0,58	0,094	
Mo	386,4	6,25	0,21	
Rh	343,5	11,3	1,43	
Pd	340,5	94,7	8,0	+))
Ag	338,2	6,8	0,61	
Cu	327,4	5,8	1,24	
Sn	326,2	67,8	5,2	
Si	288,1	4,6	0,59	
Pb	283,3	46,6	2,0	
Mg	280,2	5,8	1,7	
Au	267,5	54,8	6,6	
Fe	259,9	472	42	++)
Ir	292,5			+++)

Dr. H.-M. Lüscho

Lecture No. 4

Remarks:

- +) The proving line for Pd can be improved. The rather high value is probably due to a small defect in the Pd-slit.
- ++) The proving limit of Fe is not satisfactory with this Fe-line. The problem to find another Fe-line could not be solved yet.
- +++) The Ir-line is disturbed by Ar. Here also another line should be tried.

4.2.3 Summary

There are no principal difficulties when analyzing platinum with the glow lamp. First tests have shown that Pt-sponge can be controlled by spectrometry with the glow excitation. Only the proving limits for Fe are not yet satisfactory.

Discussion

The first question is concerned with the melting of Pt: whether there are no impurities from the material of the crucible because of the high melting point. Dr. L. does not totally exclude this, especially for Si-values. The choice of the crucible is decisive. Graphite cannot be used because of possible short-circuits with the induction coil.

The second question is concerned with the problem of pressing (see lecture no. 3). Isn't it possible when using Dr. L's method (see page) that the pressing bursts at the edges. The edge is not even of course. That does not make any difference: the sample has a diameter of ar. 30 to 40 mm so that there is enough room for the glow lamp measurement.

Vortrag Nr. 5

EIN BEITRAG ZUR ANALYSE VON BLEI- UND MAGNESIUMLEGIERUNGEN
MIT HILFE DER GLIMMLAMPE NACH GRIMM

Institut für Spektrochemie
Bunsen-Kirchhoffstr. 11
4600 Dortmund 1

Dr. Jo Bak Ko

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

Alle unsere Untersuchungen sind vor allem durch Anfragen aus der Industrie entstanden. Die Vorteile dieses Verfahrens, also des Glimmlampentladungsverfahrens, sind bekanntlich hohe Genauigkeit und Richtigkeit. Außerdem sind auch andere Eigenschaften, nämlich großer erfaßbarer Konzentrationsbereich und die einfache Eichung von Bedeutung. Diese Eigenschaften und vor allem die einfache Eichung sind besonders bei sehr unterschiedlichen, wechselnden Analysenaufgaben nützlich.

5.1. Pb-Analyse

Bisher ist von einer Anwendung der Glimmladungslampe für die Analyse von Pb und seinen Legierungen wenig bekannt geworden, obwohl auch hier vieles für diese Anregungsquelle spricht, z.B. das Fehlen von Memory-Effekten.

Bekanntlich muß man bei der oft benutzten Funkenentladung in jeder Gasatmosphäre sorgfältig eine Verschmutzung der Funkenkammer vermeiden, um Spurenbestimmungen bei wechselnden Legierungstypen zuverlässig durchführen zu können. Wir hatten vor längerer Zeit Untersuchungen über die Eichfähigkeit des Pb-Sb-Binärsystems mit breiten, abgestuften Konzentrationsbereichen im Bereich von 0 bis 100 Massenprozent durchgeführt. Bis zum Verhältnis von ca. 0,8 von Pb zu Sb gab es eine linear verlaufende Eichfunktion mit sehr hoher Korrelation. Die benutzten Linien sind: Sb 217,95 nm und Pb 373,99 nm.

Dr. Jo Bak Ko

Vortrag Nr. 5

Der Betriebsaufbau war leistungsstabilisiert auf ca. 70 W, allerdings bei Pulsbetrieb; Tastenverhältnis 1 zu 4. Die Dauerleistung betrug nur etwa 30 W. Der Pulsbetrieb war hierbei nötig gewesen, da das System von Pb und Sb die Wärme sehr schlecht ableitet. Nach Studien über die Zeit-Intensitätskurve hat sich herausgestellt, daß die Vorglimmzeit nicht mehr als 15 sec betragen muß. Die Integrationszeit war 10 sec.

Als wir diese Proben untersuchten, waren einige dieser 13 Proben nicht ganz vakuumdicht. Wir haben diese Proben eigentlich im Institut selbst hergestellt, mit einem Apparat im Zentrifugalschleuderverfahren, und ich glaube, daß man zuerst einmal schmelzen, dann eine Kokille gießen und danach abkühlen lassen muß, dann wird die Probe ganz sicher vakuumdicht. Es gibt dann keine porösen Löcher mehr in der Probe. Jetzt können wir diese massive Probe wieder in die Zentrifugalschleuder offen hineingeben und homogenisieren; das wäre wohl der richtige Weg gewesen. Aber wir werden diese Untersuchungen noch einmal durchführen und ich bin sehr zuversichtlich, daß man mit dem Glimmentladungsverfahren von ungefähr 0 bis 100 Massenprozent Sb einen einzigen, geraden Verlauf der Eichkurve in Log-Log-Darstellung gewinnen kann. Wir wollen diese Untersuchungen noch einmal wiederholen.

Nun wurde ein Verfahren zur Spurenbestimmung ausgearbeitet. Soweit bekannt, sind in diesen Hochofen-Proben neben anderen Spuren die Elemente Ni, Te, In, Cd und Tl enthalten. Diese Proben zeigen, daß man mit dem Glimmentladungsverfahren derartige Probleme genau und richtig analysieren kann, wie es die Höhe des Korrelationskoeffizienten für die Tl-Bestimmung als Beispiel zeigt. Er beträgt bei Tl-Bestimmungen 0,99999. Das ist also tatsächlich gemessen worden.

Die Nachweisgrenze läßt sich bei Benutzung eines kommerziellen Spektrometers zu etwa 0,6 Mikrogramm/g herabsetzen. Die Reproduzierbarkeiten bei den untersuchten fünf Elementen können durch relative Standardabweichungen von 0,006 bis 0,015 (bezogen auf eins) beschrieben werden.

Dr. Jo Bak Ko

Vortrag Nr. 5

Ich bitte Sie, diese Zahlen richtig zu verstehen. Das ist als Teil von eins angegeben, d.h. im Klartext 0,6 bis 1,5% relativ. Die Betriebsbedingungen waren stabilisiert auf Dauerleistung von 25 W bei etwa 700 V, 25 mA, 53 Pascal; Vorglimmzeit betrug 15 sec, Meßdauer 10 sec.

Obwohl wir im Dauerbetrieb gearbeitet haben, haben wir keine thermischen Einwirkungen, wie z.B. das Anschmelzen der Oberfläche, beobachtet. Der Konzentrationsbereich dieser Bestimmung war ca. von Reinst-Pb bis In: 1%, bei Tl 0,5% und ca. 75 ppm Ni. Das liegt also alles im Spurenbereich.

5.2. Mg-Analyse

Ein Wort zur Mg-Analyse. Wir haben in letzter Zeit eine Serie von fast Reinst-Mg mit Verunreinigungen und eine Serie von Mg-Al-Zn-Legierungen analysiert. Dabei stellten wir fest, daß man auch diese sehr zuverlässig mit der Glimmlampe analysieren kann. Die Analysenkurven laufen gerade bei einer Steigung 1. Die Konzentrationsbereiche von Al gehen von Spuren bis 10 Massenprozent. In diesen Mg-Al-Zn-Legierungen sind neben diesen drei, quasi Hauptbestandteilen, auch die Nebenbestandteile Si, Mn und Cu enthalten. Für diese sechs Elemente haben wir sehr hohe Korrelationskoeffizienten festgestellt. Diese Eichfunktion in Log-Log-Darstellung beträgt ca. 0,018 und der Erwartungsfehler, mit dem zu rechnen ist, also Meßfehler sowie Zufälligkeitsfehler bei der Analyse nach dreimaligem Abglimmen ergab sich in der geometrischen Mitte ca. 0,023 und am Rande der Eichkurve 0,035. Wenn man diese Ergebnisse interpretiert, kann man mit den eigentlichen Anforderungen der Industrieanalyse entsprechend gut übereinstimmen.

Wir wollten eigentlich diese Eichkurven, die wir mit diesen Serien gewonnen haben, daraufhin überprüfen, inwieweit sich diese mit der Probe einer anderen Firma vergleichen lassen. Wir haben den Versuch angefahren, bis jetzt aber noch keine Auswertung durchgeführt.

Dr. Jo Bak Ko

Vortrag Nr. 5

Aber ich bin auch hier sehr zuversichtlich, daß wir mit den so hergestellten Eichkurven auch richtig die Elemente der Betrifft-Probe einer anderen Firma, also unterschiedlicher Herkunft, analysieren können.

Die Abbauraten von Mg-Al-Zn-Legierungen und die Abbauraten von Reinst-Mg sind quasi gleich, also d.h. 0,0130 Mikrogramm/s. Wenn man aber diese abgebaute Oberfläche genau betrachtet, erkennt man schon die sehr unterschiedliche Kristallstruktur.

Man sagt nun sehr oft, die unterschiedliche Zerstäubungsrate kann evtl. zu Matrix-Effekten führen, aber das wichtige ist, wenn man eine Verhältnismessung (19) durchführt, dann ist diese unterschiedliche Zerstäubungsrate weitgehend eliminiert, obwohl diese abgebauten Brennflecke so unterschiedliche Kristalle zeigen.

Wir haben bei einer Mg-Al-Zn-Legierungen die Abbauraten bestimmt. Sie sind bei beiden Proben quasi gleich, 0,0136 Mikrogramm/s. Die Kristallstruktur ist jedoch völlig unterschiedlich. Deswegen kann man daraus nicht schließen, daß ganz unterschiedliche Kristallstrukturen immer zu unterschiedlichen Abbauraten führen. Aber eine Mg-Al-Zn-Legierung, die etwa 2% Al enthält, wurde etwas mehr abgebaut, um ca. 25%. Der Wert beträgt dann ca. 0,015 Mikrogramm/s. Ich glaube, das hat mit der unterschiedlichen Leitorientierung und auch der verschiedenen Orientierung der Kristalle zu tun. Aber wenn man das Verhältnis der Konzentrationen zum Intensitätsverhältnis aufträgt, so liegen alle diese Legierungen stets auf einer einzigen Eichkurve.

Ich habe hier alles so berichtet, als ob ich alles allein gemacht hätte. Aber hinter dieser mühsamen Arbeit steckt eine junge, charmante Dame, Frä. Blei, und auch in ihrem Namen habe ich Ihnen von dieser Arbeit berichtet.

Ich danke Ihnen.

Dr. Jo Bak Ko

Vortrag Nr. 5

Diskussion

- F.: Ich glaube, die gezeigten Bilder und die von Dr. Ko bestimmte Abbauraten geben eigentlich ein falsches Bild von der Eigenschaft der Glimmlampe. Dadurch, daß wir ja den Quotienten bilden zwischen Matrixelement und dem einzelnen Analyseelement, fällt die Abbauraten ja heraus. Es ist ja gar nicht notwendig, daß man bei irgend welchen Legierungen erst einmal die Abbauraten bestimmt, sondern wir müssen nur die Parameter optimal anwählen. Aber die Abbauraten vorher zu bestimmen, das ist unnötig; es ergibt sich ja automatisch.
- A.: Ja, wenn Sie alle Elemente messen, können Sie daraus das Matrixelement und dann alle Konzentrationen bestimmen. Mit der Bestimmung der Abbauraten können die Parameter der Glimmlampe optimiert werden und sie gibt zweitens eine Garantie, ob das Verfahren richtig ist.
- F.: Die Praxis ist aber doch so: Wenn ich irgend ein Material habe, z.B. Blei, dann versuche ich zunächst einmal die Eichproben zu überprüfen, ob sie auf einer Geraden liegen, welche ich zu einer Eichung verwenden kann und stelle mit dem Regressionskoeffizienten fest, ob das ganze genügend genau ist. Sind es 3 Neuner hinter dem Komma, ist die Sache in Ordnung, dann brauch ich mit der Abbauraten gar nichts mehr zu machen, dann stelle ich nur noch die einzelne Reproduzierbarkeit der Proben fest.
- A.: Ja, das stimmt. Was ich hier sage ist, daß die Bestimmung der Abbauraten hier eine zusätzliche Garantie der Ergebnisse ist.
- Dr.R.: Ich glaube, das ist ein Mißverständnis. Sie, Herr Dr. Ko, arbeiten für ein Institut und selbstverständlich ist es sehr interessant, welche Abbauraten bei den betreffenden Legierungen und Proben herauskommt und ob die Abbauraten etwa gleich ist. Man kann ohne Zweifel die Bedingungen herausfinden.

Dr. Jo Bak Ko

Diskussion Nr. 5

Auf der anderen Seite ist es natürlich so, daß man in der Anwendung in der Industrie meistens die Abbaurategar nicht bestimmen kann. Deshalb wird man in der Praxis in der Regel nicht zuerst die Abbaurategar bestimmen, sondern zuerst schauen, ob die Analysen stimmen, ob die Proben wirklich auf einer Geraden liegen. Im anderen Fall, wenn sie nicht auf einer Geraden liegen, dann wird man eben sehen, ob die Analysen richtig sind. Ich glaube, damit ist das genügend aufgeklärt.

F.: Es gibt Probleme, wo die Information über die Abbaurategar wichtig ist. Es gibt Veröffentlichungen von Jäger (siehe Vortrag Nr. 4) über Au und Ag. Da kann man sehen, daß die Eichkurven sehr stark von der Abbaurategar abhängen, z.B. bei Kupfer und Ag. Es gibt dann keine einheitliche Eichkurven. Das können Sie aber korrigieren, wenn Sie die Intensitäten auf die tatsächliche Abbaurategar korrigieren, d.h. bei Problemen, bei denen sich die Abbaurategar sehr rasch ändert, ist diese Information sehr behilflich. Bei Stahl z.B. kann man aber davon ausgehen, daß die Abbaurategar ungefähr gleich ist.

Dr.R.: Durch die Quotientenbildung fällt ja die Abbaurategar in erster Näherung heraus und damit ist dieses Problem dann nicht mehr so kritisch. Aber für die Grundsatzdiskussion ist es natürlich wichtig.

F.: Geht die Kornstruktur in das Ergebnis ein?

Dr.R.: Nein, das wollte Herr Dr. Ko gerade mit den Bildern zeigen, daß ganz verschiedene Kristallstrukturen keinen Einfluß haben auf die Analyse. Die Eichproben liegen alle auf einer Geraden.

F.: Wie bestimmt man denn die Abbaurategar? Die Zahl 0.13 $\mu\text{g/s}$ kommt mir in dieser Genauigkeit ungeheuerlich vor.

Dr.Ko: Wir haben das 20 Min. abgeglüht, die Probe vorher und nachher gewogen und dann durch die Zeit dividiert. Wir haben sehr viele Analysen durchgeführt und bis jetzt

Dr. Jo Bak Ko

Diskussion Nr. 5

höhere Konzentrationen, also im Prozentbereich von 1 bis 10% oder 20%. Die meisten Eichgeraden waren gerade. Nur bei einer einzigen Untersuchung ergibt sich keine solche Gerade. Bei diesem Problem handelt es sich um Cu-Ni-Legierungen und Cu-Ni-Mn-Legierungen. Nickel variiert von 0,03 bis 40%, Mn von 0,03 bis 15% und dementsprechend umgekehrt läuft die Konzentration von Kupfer. Obwohl durch eine ganz einfache mathematische Formel, die Verhältnisbildung, die Abbauraten ausgeglichen wird. Aber für diese Proben konnten wir nicht durch solche Gleichungen gerade verlaufende Eichkurven bekommen. Wir haben ganz verschiedene Linien benutzt und mir scheint, das liegt nicht an den Linien, sondern, wenn man andere Verfahren benutzt, diese Cu-Ni-Legierung bildet eine sehr komplizierte Kristallstruktur und, obwohl Ni kleiner ist als Cu, vom Atomradius her, aber über ca. 35% Ni geht erstaunlicherweise der größere Cu-Atomradius in das Ni-Gitter hinein, d.h. die Gitter sind ausgedehnt.

Dr.R.: Sie haben eine andere Phase.

Dr.Ko: Ja, das haben wir mit allen möglichen Messungen nicht eliminieren können. Hier ist es äußerst interessant zu sehen, wieviel Cu und wieviel Ni abgebaut wird, um zu sehen, warum diese Kurve geblieben ist. Und nach dem Glimmlampenverfahren muß dies durch eine Gerade verlaufen. Wir erwarten das. Wir hoffen das. Darum untersuchen wir auch die Abbauraten.

F.: Wie hoch ist der Matrixanteil von Cu in beiden Fällen?

A.: Wir haben ca. 20 Proben.

Eine Probe hat Cu 95% und Ni 5% und Mn 0,03%, die nächste Probe ist 70% Cu, 30% Ni und wenn dann 15% Mn drinnen sind, verringert sich Kupfer.

F.: Das heißt, das Basis-Element ist mindestens 40%.

A.: Ja.

Dr. Jo Bak Ko

Diskussion Nr. 5

- F.: Es kann also nicht sein, daß der Rechner, beim Quotienten der Zähler zu klein wird?
- A.: Nein, daran liegt es nicht.
- Dr.R.: Haben Sie das mit konstanter Leistung oder Spannung gemessen?
- A.: Wir haben alles versucht.
- Dr.R.: Es wird wahrscheinlich die Abbaurrate einen Sprung machen an dieser Stelle.
- A.: Das muß erst festgestellt werden. Das ist enorm viel Arbeit. Herr Dr. Quentmeier hat großes Interesse, sich mit solchen Problemen weitergehend zu beschäftigen.
- Dr.R.: Ja, bei Messing gibt es ja auch so einen Knick...
- A.: Nein, bei Messing nicht.
- Dr.R.: Wenn Sie nicht dividieren (Verhältnisbildung) gibt es bei 63% einen Knick. Sobald dann aber die Verhältnisse aufgetragen werden, ist dieser Knick verschwunden.
- A.: Ja, das ist richtig.
Das Verhältnis.....
Wir haben das probiert, aber obiges Problem nicht gelöst.
- F.: Es scheint, daß eine Argonlinie als Referenz für die Abbaurrate dienen könnte. Wer hat da Erfahrungen?
- A.: Wir haben bei hochlegierten Stählen Argon als Referenz benutzt. Mir scheint, daß es da keine Proportionalität gibt, keine eindeutige. Es ist nicht geeignet für eine Bestimmung der Abbaurrate.
- Dr.Q.: Man kann eines machen, nach Jäger aus Süd-Afrika. Es gibt das Problem der Kupfer-Legierung, da wird die Glimmlampe mit Konstant-Spannung betrieben. Unter diesen Umständen kann er die Argonlinie direkt proportional zur Gesamtbaaurate ansetzen.
Er hat beobachtet, daß die Argon-Anregung weit in das Anodenrohr hineingeht, d.h. das Argon ist an dem Gesamtstromtransport beteiligt, unabhängig von der Gesamtzusammensetzung der Probe. Während die Metallatome, die man

Dr. Jo Bak Ko

Diskussion Nr. 5 / Summary No 5

abbaut und die nur als eine sehr dünne Schicht in der Glimmentladung enthalten sind und insgesamt die Leitfähigkeit nur bedingt verändert, dadurch daß Argon in großer Zahl an der Probe angeregt wird, ist es tatsächlich etwas verantwortlich für die gesamte Probenmenge, die in die Entladung hineingeht und unter Umständen für $U = \text{konst. direkt proportional}$.

Aber das ist für ein ganz spezielles Problem, für binäre und tertiäre Proben. Wie das für reale Proben aussieht, kann man nicht sagen.

Dr.R.: Es wäre natürlich ideal, wenn man eine solche Lösung finden könnte.

A CONTRIBUTION TO THE ANALYSIS OF LEAD- AND MAGNESIUM-ALLOYS WITH THE GLOW LAMP FOLLOWING Dr. GRIMM

Institut für Spektrochemie
Bunsen-Kirchhoffstr. 11
4600 Dortmund 1

Dr. Jo Bak Ko

The advantages of the glow lamp method are high precision and accuracy. There are other important characteristics as the high concentration range and the simple calibration. These characteristics, the simple calibration especially are useful for different changing analysis problems.

Little is known about the analysis of lead and its alloys although there is a lot that speaks for that type of excitation source, as e.g. the non-existence of memory-effects. With the often used spark-discharge you had to avoid the soiling of the spark-chamber in each gas atmosphere in order to be able to carry out the trace analysis of changing types of alloys. We tested the calibration ability of the Pb-Sb binary system with broad graduated concentration ranges in the range of 0 - 100

Dr. Jo Bak Ko

Summary No. 5

mass per cents. Up to the ratio of ar. 0,8 Pb to Sb there is a linear calibration function with a very high concentration. The lines used: Sb 217,95 nm, Pb 373,99 nm.

Conditions of excitation:

Power stabilized ar. 70 W pulse operation

pulse duty factor: 1 : 4

continuous power output: ar. 30 W

The pulse operation is necessary as the Pb-Sb system does not lead off the heat very well. Preburning time: 15 s

Integration period: 10 s

When analyzing traces in Pb the elements Ni, Te, Cd, and Tl were measured. When determining Tl a correlation coefficient of 0.99999 was measured as an example. The proving limit can be reduced to ar. 0.6 microgr/g when using a commercial spectrometer. The reproducibilities are 0.6% relative to 1.5%.

Conditions of excitation:

Continuous power output: 25 W

700 V, 25 mA, 53 Pascal

preburning time: 15 s

integration period: 10 s

Although the analysis was done in continuous operation there are no thermic influences as e.g. the melting of the surface.

Concentration range: Purest Pb to In 1%, Tl 0.5%, Ni 75 ppm.

Mg-analysis

Purest Mg with impurities and a series of Mg-Al-Zn-alloys were analyzed. They can be very well analyzed by the glow lamp. The analysis curves run straight at a gradient of 1. The concentration ranges of Al run from traces up to 10 mass per cent.

Si, Mn und Cu are side-particles. High correlation coefficients were found for these 6 elements.

Dr. Jo Bak Ko

Summary No. 5

The sputtering-rate for Mg-Al-Zn-alloys and the one for purest Mg are more or less the same: 0.013 microg/s although the crystal structure is completely different.

It is often said that the different sputtering-rate could lead to matrix effects. When you carry out a proportional measurement though (19) the differing sputtering-rate is more or less eliminated although these burning spots show such different crystals.

Two samples with different crystal structure of an Mg-Al-Zn-alloy had a sputtering-rate of 0.0136 microg/g. With a Mg-Al-Zn-alloy of ar. 2% of Al the sputtering-rate was about 25% higher; ar. 0.015 microg/s. I think this has to do with the different basic orientation and the different orientations of the crystals. When you draw the ratio of concentrations to the ratio of intensities all alloys always lie on one single calibration curve.

Discussion

The grain structure does not show in the measuring result. The sputtering-rate is determined the following way:

The sample is glowed 20 min, it is weighed before and after and then divided by the time. Using an argon line as reference to the sputtering rate is not suitable as proportionality between argon light and sputtering-rate could only be observed in special binary alloys (e.g. Cu-Zn).

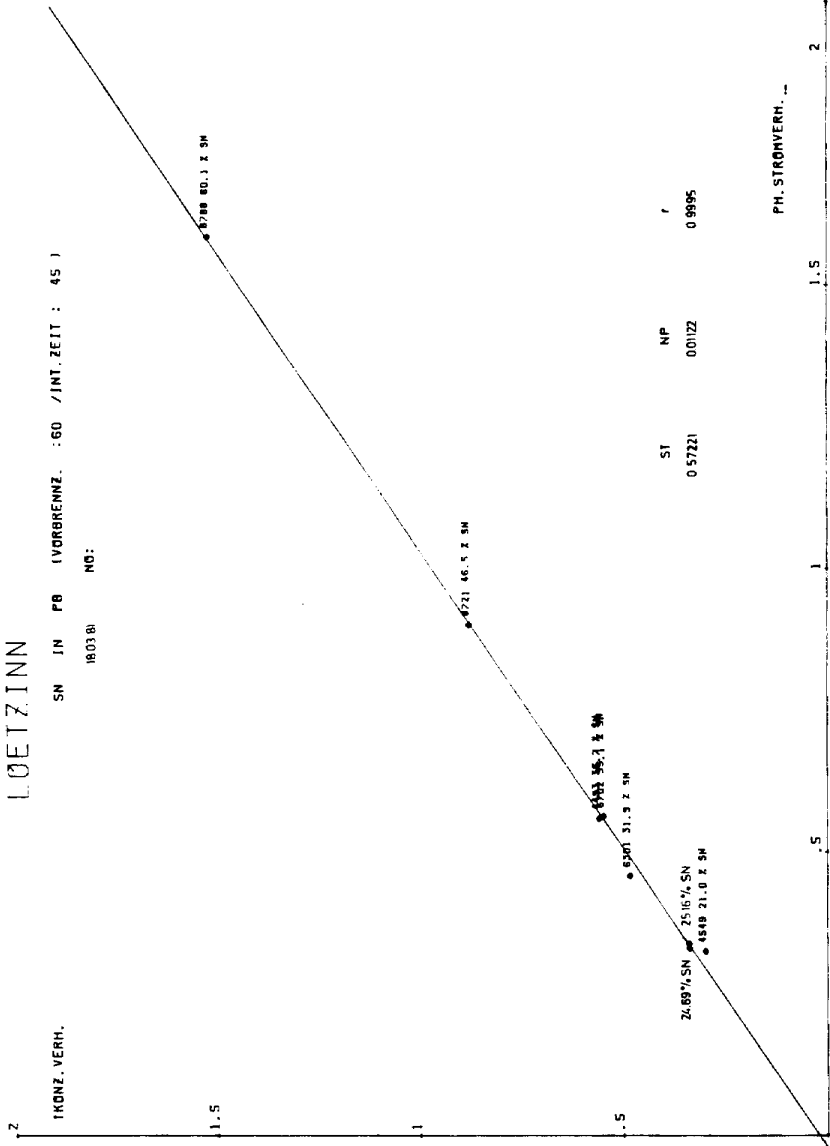
Anschließend an den Vortrag von Herrn Dr. Ko zeigen wir einige Eichkurven mit Blei-Zinklegierungen. Sie wurden im RSV-Applikationslabor gemessen und mit einem Mikroplotter aufgezeichnet. Wie erwartet, zeigen alle Eichkurven strenge Linearität (siehe einzelne Korrelationskoeffizienten).

In connection with the lecture of Dr. Ko we want to show you some calibration-curves of lead-zinc-alloys. They have been measured in the RSV-application-lab and plotted by a microplotter. As has been expected, all calibration-curves show a strict linearity (see individual correlation-coefficients).

LÖETZINN

SN IN PB (VORREINZ. : 60 /INT. ZEIT : 45)

18.03.81 ND:



ST	NP	r
0 57221	00102	0 9895

PH. STRÖMVERH. ...

2

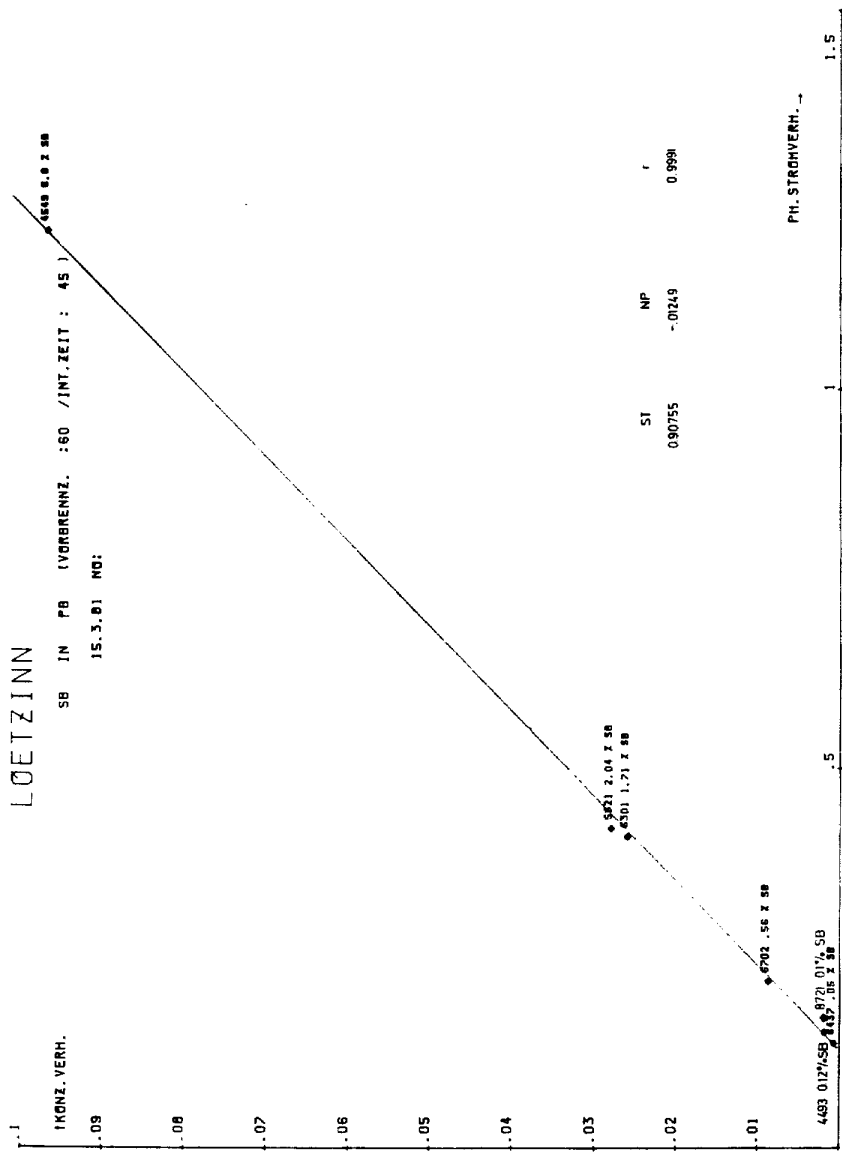
1.5

1

1.5

2

LÖETZINN
 SB IN PB (VORBRENNZ. : 60 /INT.ZEIT : 45)
 15.3.01 NO:



ST 0.90755
 NP -0.0249
 r 0.9991

PH. STROHVERH. →

4.69 0.12% SB
 4.47 0.11% SB
 4.72 0.11% SB

KABELBLEI

KUPFER IN BLEI

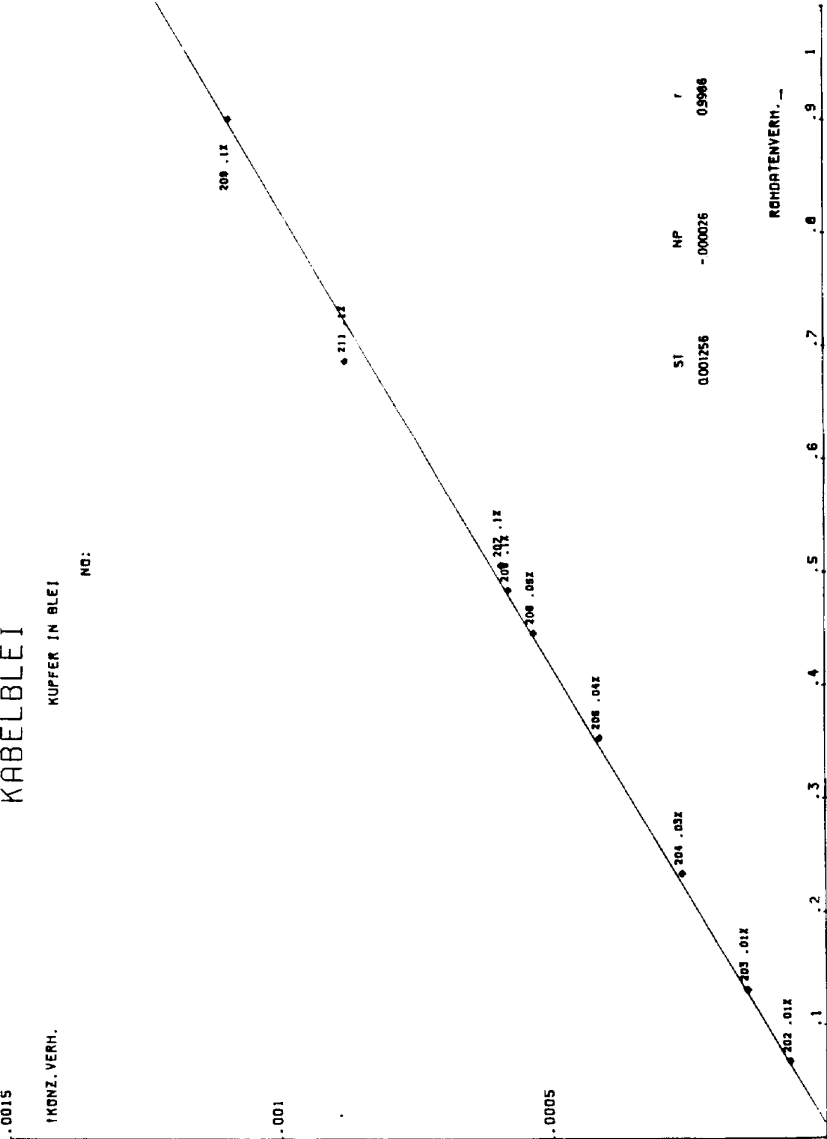
NO:

.0015

1000Z. VERH.

.001

.0005



SI 0.001756
MP -0.000076
r 0.9998

ROHDATENVERH. --

Vortrag Nr. 6

OBERFLÄCHENANALYSE MIT DER GLIMMLAMPE

IRSID/Paris

Dr. Roger Berneron

Meine Damen und Herren,

Irsid ist ein französisches Forschungszentrum für die Stahlindustrie. Es ist eine private Firma, die in Verbindung mit verschiedenen Stahlwerken arbeitet. Seit ca. 10 Jahren beschäftigen wir uns mit der Oberflächenanalyse und dürfen natürlich nicht immer alle Ergebnisse veröffentlichen und aus diesem Grund ist über die Forschung bisher nur wenig bekannt geworden.

Die ersten Probleme dieser Art wurden von einem Stahlwerk an Irsid herangetragen und man fragte sich am Anfang, ob sie auch mit der Glimmlampe gelöst werden könnten und es wurde mit dieser erstaunlichen Methode begonnen.

Im Stahlwerk wird die Oberfläche der Bleche, z.B. für warm oder kalt gewalzte Bleche, in jedem Stadium der Fabrikation verändert und dies muß natürlich kontrolliert werden. Diese Veränderungen können sich in Form von Anreicherung an der Oberfläche oder von Wanderung von Metallen an der Oberfläche aufzeigen. Um diesen chemischen Zustand für eine große Produktion zu kontrollieren, muß man selbstverständlich eine schnelle und zuverlässige Methode besitzen. Dieses Verfahren ist eine reine Konzentrationsprofilmethode.

Was wir hier zeigen möchten, ist eine Routinemethode, die jetzt seit etwa 10 Jahren verwendet wird. Anfangs benutzte man einen RSV 2-Meter Spektrographen mit Festadapter und seit 2 Jahren einen Analytmat 2500 in Vakuumausführung mit Turbopumpe.

Die wichtigsten Punkte dieser Anregung mit Glimmlampe kennen Sie, glaube ich, alle. Die Ar-Ionen rufen auf der Probe einen Abbau hervor und das dabei entstehende Licht wird dann in einem Spektrometer mit 2 m Brennweite und einer damit hohen optischen Auflösung, zerlegt und analysiert.

Dr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

Fig. 6.1

Das ist das Analytmatgerät mit Rechner, Drucker und 4-Farben Plotter. Zur Zeit sind 44 Elemente eingebaut und demnächst kommen 16 neue dazu. Hinter dem Multiplier haben wir einen Impedanzwandler und einen Multiplexer mit A/D-Wandler eingebaut, die beide direkt mit einem Rechner mit Plotter verbunden sind. Es werden natürlich nicht systematisch alle Elemente gebraucht, jedoch wenn man 30 bis 40 Elemente kontrollieren will, werden alle Werte im Rechner aufgenommen und in Gruppen von jeweils 10 Elementen aufgeteilt und aufgezeichnet.

Fig. 6.2

Die roten Elemente in der Tabelle sind die bis jetzt eingebauten Elemente und die grünen werden im Herbst dieses Jahren eingebaut werden.

Es werden immer noch andere Elemente für die Analysen verlangt und wir haben die Möglichkeit, den Primärspalt zu verschieben und noch ein paar Elemente zusätzlich zu analysieren. Die Anzahl erhebt sich dann insgesamt auf 80 Elemente. Die, durch die Spaltverschiebung zu erreichenden Elemente sind natürlich einzeln zu analysieren und es wäre nur ein Zufall, wenn zwei Elemente zusammen im Profil erfassbar wären.

Das Problem in der Oberflächenanalyse ist die Verschmutzung der Lampe. Die Lampe wird mit einem kontinuierlichen Ar-Durchfluß gespült und es werden die während der Reinigung abgebauten Partikel auf die Probe abgelagert. Das stört die Kurzzeitanalysen. Deswegen haben wir eine ganz kleine Änderung vorgenommen, die aber sehr gute Ergebnisse bringt. Normalerweise, wenn die Probe auf die Lampe gelegt wird, werden die zwei Pumpventile ohne Ar-Zufluß aufgemacht. Dies erzeugt eine Strömung in der Lampe und die Verschmutzung besteht sofort! Deshalb lassen wir gleich am Anfang das Ar-Ventil auf und pumpen unter Argon. Dies hat zu 90% unser Problem gelöst und ist auch standardmäßig bei RSV eingebaut.

Dr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

Es gibt noch andere Möglichkeiten, z.B. haben die Japaner eine dritte Elektrode eingebaut, aber es scheint nicht, daß dies eine sehr gute Lösung ist. Ferner gibt es noch die Möglichkeit, den Glimmlampenblock zu erhitzen; dies ist jedoch nicht so einfach! Wir haben zusätzlich einen Magnet in den Anodenraum eingebaut. Das hat jedoch nichts mit der Magnetfeldlampe zu tun. Es stört die Entladung keinesfalls, sondern dient nur dazu, die Schmutzpartikel anzuziehen, ob es magnetische sind oder nicht. Die MgF-Scheibe wird daher, gegenüber früher, nur selten gereinigt. Herr Dr. Ritzl glaubt nicht daran, aber es bringt viel. Dieser Magnet geht sehr leicht weg, wenn die Kathode abgebaut wurde. Die jetzigen Anoden sind nur angeflanscht und nicht mehr schraubbar und gehen dadurch sauber heraus und wieder hinein. Natürlich muß der Innendurchmesser des Magneten groß genug sein, damit keine Lichtbeschränkung entsteht.

Die restlichen Verschmutzungsprobleme begrenzen die Nachweisgrenze für die Gase, aber wir wollen nur die Gase in der Oberfläche, d.h. 0% oder 0,1% Gehalt und nicht im ppm-Bereich analysieren.

Wir arbeiten mit konstantem Strom, der unbedingt nötig ist, da man bei konstanter Spannung die ersten Schichten sehr schnell durchschlägt und sich dann die Auflösung verschlechtert. Grob kann man sagen, daß sich das Licht mit dem Strom ändert und die Abbauraten mit der Spannung. Es ist nicht ganz so einfach, aber wenn man den Strom erhöht, geht das Licht auch mit. Wenn man die Spannung erhöht, ändert sich das Licht nur sehr wenig und bei hoher Spannung fast nicht mehr. Normalerweise wählt man die Spannung bei 1000 V für genügend dicke Proben. Bei dieser Spannung ist die Fläche des Brennfleckes fast plan, was bei höheren und niedrigeren Spannungen nicht der Fall ist. Für Dünnebleche sollte man jedoch niedrigere Spannungen wählen, z.B. 400 V.

Dr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

Die Spannung wird immer auf dem Plotter mitregistriert, genau wie die anderen Elemente, weil sie die Änderung der verschiedenen Schichten aufzeigt und auch eine Kontrolle des guten Funktionierens der Entladung ist.

Die Probe soll auch plan sein ..., dies ist aber nicht ganz wahr, da wir auch mit 5,5 mm \varnothing runden Proben mit Sonderanpassung arbeiten. Normalerweise soll die Fläche jedoch auf etwa 20 mm plan sein. Mit sehr dünnen Proben besteht immer die Gefahr, z.B. bei 0,1 oder 0,2 mm Probendicke, daß die Proben vor der Entladung schon einen Kurzschluß mit der Anode hervorrufen. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, diese Proben in Silbertabletten zu pressen.

Wir haben auch Spezialanoden hergestellt, z.B. für die Drähte. Es handelt sich um eine "Spaltanode" mit 2 mm Breite und 8 mm Höhe. Die Drähte werden in einem speziell angefertigten Probenhalter befestigt und die gute Auflösung wird dadurch beibehalten.

Es wurden immer kleinere Proben gebracht und wir haben eine 4 mm Durchmesser Anode hergestellt, die einen Gesamtdurchmesser der Probe von 10 mm erlaubt. Dies ist die Grenze wegen der Lichtintensität. Wir müssen den Strom auf etwa 2 mA/mm² stellen, d.h. bei 4 mm Anodendurchmesser arbeitet man oft bei 50 mA. Es ist manchmal unmöglich, große Proben zu benutzen, z.B. für die Zahnräder und in diesem Fall ist die 4 mm Anode nötig.

Für die sehr dünnen Schichten, z.B. für die Al-Bleche mit 80 μ Dicke, haben wir einen Spezialkühler gebaut. Es handelt sich um einen Reinkupferkühler, wassergekühlt, der in der Mitte mit einem 8 mm Stempel ausgerüstet ist. Dieser Stempel liegt etwa 0,3 bis 0,4 mm vor der Kühlerfläche und wird mit einer kleinen Feder direkt auf den Brennfleck hinterseits gedrückt. Die Kühlung ist damit gesichert.

Die normale Leistung liegt bei etwa 100 W (1000 V, 100 mA) und für die 4 mm Anode bei 25 W (500 V, 50 mA).

Lr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

Eine Eichung in der Oberfläche ist nicht immer einfach. Für die Nitrierhärtung oder Sulfunisierung kann man z.B. einen Vergleich mit der Röntgendiffraktometrie machen. Für Elemente wie Schwefel oder Phosphor kann man chemische Standardlösungen herstellen und dann ein quantitatives Verfahren erhalten, aber im Prinzip sind die Matrixen sehr komplex, so daß man nur qualitativ bestimmen kann. Dies ist in erster Linie eine Vergleichsanalyse, die oft ausreicht. Die Erfahrung hat gezeigt, daß eine qualitative Analyse fast alle Probleme lösen kann.

Die Nachweisgrenze liegt im Durchschnitt bei 10 ppm für die Metalle, bei etwa 1 ppm für die Metalloide (C, S, P usw.) und bei 0,1% für die Gase. Es gibt einige Ausnahmen, z.B. für Se, As, bei denen die untere Grenze nicht so gut liegt. Die drei Gase C_2 , H_2 und N_2 sind in der Oberfläche oft in sehr hohen Konzentrationen vorhanden und die erreichte Empfindlichkeit ist in den meisten Fällen ausreichend.

Die Eichung der Abbauräte im Metall ist einfach vorzunehmen mit einem geeigneten Gerät, aber sie ist in der Oberfläche anders. Die Geschwindigkeit des Abbaues ist spannungsabhängig und die Spannung wird so gewählt, daß die Abbauräte in einem akzeptablen Bereich bleibt, d.h. in Blei und Cu-Legierungen verhält es sich ganz anders als in Eisenlegierungen. Wir bleiben bei einer Abbauräte zwischen 0,5 und 10 μ m/Min., obwohl wir schon bei Keramik z.B. eine von 10 $\text{Å}/s$ gesehen haben. Dabei verstehen wir übrigens nicht, wie die Entladung abgelaufen ist. Es handelte sich um eine Keramikschicht auf einer Metallprobe, die nicht porös war und trotzdem lief die Entladung gut.

Der Brennfleck ist sehr groß, wenn man die Breite mit der Tiefe vergleicht. Die Auflösung bleibt anfangs sehr gut. Es wird Schicht für Schicht abgenommen und durch die Kristallorientierung wird die Auflösung mit der Zeit verschlechtert.

Dr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

Hat man eine polierte Oberfläche, so ist die Auflösung sehr gut, aber leider muß man dann mit der bearbeiteten Probe arbeiten und dies ohne irgend eine Oberflächenbehandlung. Manchmal muß man auch sehr in die Tiefe gehen, wie Sie an einem Beispiel sehen werden, wo wir bis etwa 0,8 mm abgebaut haben. Es gibt keine wirkliche Grenze, es ist nur eine Frage der Zeit, aber normalerweise sind die Analysen zwischen 1 Sekunde und einigen Minuten begrenzt. Es existiert eine schnellere Möglichkeit für die dicken Schichten, d.h. einen Brennfleck, dann Schleifen, einen Brennfleck, usw.; die Auflösung ist nicht sehr gut, aber für Tiefen von 1 oder 2 mm braucht man keine \bar{X} -Auflösung.

Wir werden Ihnen einige praktische Beispiele zeigen:

Fig. 6.3

Dieses erste Beispiel zeigt eine Oberflächenanalyse eines warmgewalzten Bleches. Sie sehen die verschiedenen Elemente. Vg ist die Spannung, die wir dazu immer kontrollieren, Pi ist das Gesamtlichtempfängersignal. Sie bemerken ein Oberflächenhydroxyd, dann ein Zunderoxyd, die Übergangsschicht und das Metall selbst. Diese Zunderanalyse erlaubt uns, die Reinigung der Eingangsoptik des Spektrometers zu kontrollieren, die besonders wichtig für die Kurzwellenlängen H β 1215 Å; O β 1302 Å; C β 1561 Å ist.

Fig. 6.4

Die Kontrolle der Kohlenstoffhomogenität in einem schwach legierten Blech von 0,8 mm, d.h. mehr als 2 Stunden Brennzeit pro Seite.

Fig. 6.5

Eine tiefe Entkohlung auf einer FMBO-Stahlprobe mit zwei thermischen Behandlungen = 1 Stunde bei 800° C und 1 Stunde bei 1000° C in der Luft. Diese Analyse wurde sequentiell gemacht, d.h. eine Analyse alle 50 μ m. Eine kontinuierliche Analyse hätte 12 Stunden gedauert.

Dr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

Fig. 6.6

Bestimmung von Kohlenstoff in der Oberfläche von Autoblechen. Dies ist ein weltweit bekanntes Problem in den Stahlwerken und bei der Blechbehandlung. Die komplette Analyse dauert 7 Sekunden und die Auswertung in der Peakfläche ergibt eine gute Korrelation mit der chemischen Analyse.

Fig. 6.7

Dieselbe Probe. 2 Minuten unter Atmosphäre Luft gelassen und wieder auf demselben Brennfleck analysiert. Es ist kein Kohlenstoffoberflächenpeak zu sehen, aber ein kleiner Peak darunter mit einem H-Peak.

Fig. 6.8

Beispiel einer Eisenphosphatisierung. Wir benutzen verschiedene Auflösungen, d.h. am Anfang viele Messungen pro Sekunde und dann weniger. Die Geschwindigkeitsänderung ist mit einem kleinen Quadrat auf der Zeitskala aufgezeigt. Es stehen insgesamt 20 Zeitabstände zur Verfügung.

Fig. 6.9

Beispiel einer Zinkphosphatisierung mit einer Cu-Verschmutzung in der Oberfläche.

Fig. 6.10 und 6.11

Es sind Ni-Stähle vor dem Emaillieren. In diesem Fall müssen wir die Elemente auf zwei Kurven aufteilen, weil zu viele Elemente von Interesse sind, aber die Korrelation zwischen den verschiedenen Elementen ist sehr gut, da sie erstens alle zusammen analysiert werden und zweitens die Werte im Rechner abgespeichert werden.

Der Plotter funktioniert natürlich langsamer als der Rechner und so gibt es immer eine Verzögerung zwischen Signal und Registrieren. Die Verzögerung wird größer mit großer Kanalzahl. Deswegen

Dr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

werden nur die wichtigen Elemente in der "Echtzeit" aufgenommen und die restlichen am Ende der Analyse.

Fig. 6.12

Andere Beispiele einer kontinuierlichen Verzinkung. Die Oberfläche wird später Zn phosphatiert.

Fig. 6.13

Ein anderes Beispiel von Korrosionsschutz. Verzinnetes Blech mit Chromatspülung. Konservierungsprobleme.

Fig. 6.14

In demselben Anwendungsgebiet - die chromatverchromaten Bleche - dünne aber komplexe Schichten.

Fig. 6.15

Auf einem ganz anderen Gebiet - die Ionenimplantation von Titanitrid auf einem "35CD4" Stahl. Diese Analysen wurden auch mit anderen Methoden durchgeführt und stimmen sehr gut überein.

Um die Beispiele auf der Stahlbasis zu beenden, möchten wir Ihnen zwei Arten von dünnen Schichten zeigen, aber zuerst das, was wir "Referenzfläche" nennen.

Fig. 6.16

So eine Analyse zeigt in einer Sekunde, was alles im Gerät in Ordnung ist. Wir benutzen eine reine Stahlprobe, machen einen 2-Minuten-Brennfleck und dann auf derselben Fläche diese "Referenzanalyse" während einer Sekunde. Man sieht bei dieser Kurve die 20 ms Verzögerung zwischen Spannung und Licht, weil die Spannung hoch genug sein soll, um die Entladung zu zünden.

Fig. 6.17 und 6.18

Eine Analyse auf einem nichtrostenden Stahl, mit Papier 1200 geschliffen und in HNO_3 passiviert. Diese Informationen sind von großer Bedeutung für die Routineanalyse. Die Vorbrennzeit

Dr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

wird in der Regel so gewählt, wie der Hersteller sie angegeben hat und kann oft wesentlich verkürzt werden, wenn die Proben-vorbereitung gut angepaßt ist.

Fig. 6.19 und 6.20

Nichtrostender Stahl, mit Papier 1200 geschliffen und dann elektrolytisch poliert.

Das Gerät wurde im Februar letztes Jahr in Betrieb genommen und wir haben zwischen Februar und Dezember 60.000 "Elemente" analysiert. Eine Analyse dauert normalerweise ca. 1 Min. und mit dem Plotten macht es etwa 4 - 5 Min.

Wir werden ab nächstem Monat eine Erweiterung unseres Systems mit Farbmonitor, Bildschirm und Festplatten erreichen. Da die Analyse gleichzeitig auf dem Bildschirm angezeigt wird, läßt sich die Entladung auf einem gewissen Peak stoppen und der Brennfleck wird mit z.B. einem Rastermikroskop beobachtet.

Wir haben seit 1 oder 2 Jahren, 5 Anlagen nur für diese Anwendung verkauft, d.h. Geräte, die nur für Oberflächenanalyse verwendet werden.

Dies hat mit den Autoherstellern angefangen und geht mit den Stahlwerken weiter.

Das größte Problem ist, daß das Labor diese Kurven nicht immer interpretieren kann. Es muß unbedingt mit den Stahlwerken zusammenarbeiten. Dies fängt in Frankreich langsam an. Es bilden sich Gruppen von Stahlwerken, die sich mit diesem Problem beschäftigen.

Ich danke Ihnen, meine Damen und Herren.

Dr. R. Berneron

Vortrag Nr. 6

Diskussion

- F.: Sie haben gesagt, daß Sie eine Spaltanode für dünne Drähte haben. Wie reinigen Sie diese?
- A.: Mit einem Pfeifenputzer!
- F.: Es kommen ja Proben unterschiedlichster Herkunft und Vorbehandlung, da werden wohl Proben dabei sein, die eine sehr starke Oxydschicht haben. Sie haben gezeigt, daß einige Proben eine sehr starke Zunderoberfläche besitzen. Haben Sie ein Verfahren, mit dem Sie solche Oberflächen reinigen und passiert es dann, daß die Proben in der Lampe noch nicht zünden?
- A.: Wir wollen natürlich so wenig wie möglich an der Oberfläche ändern. Wenn wir schleifen, ist die Oberfläche weg! Wir haben 2 Verstärker, einen linearen und einen logarithmischen, da manchmal Kunden Proben bringen, die man überhaupt nicht kennt. Da kann man mit einer Hochspannungstufe große Bereiche messen. Aber das ist im Computer sehr kompliziert, da man wieder umwandeln muß.
- Am Anfang macht man es auf die logarithmische Art und dann sieht man schon, wie man es linear zu machen hat. Aber die Schwierigkeit liegt meistens woanders. Die Kunden, die das Verfahren und diese Technik nicht kennen und Informationen wollen, bringen uns die Proben nicht in dem Zustand, wie wir sie brauchen und erwarten.
- Dr.R.: Ungeeignete Proben kann man nicht analysieren; das ist in einer halben Stunde nicht zu machen; dafür ist die Technik zu kompliziert.
- Dr.B.: Kürzlich hatten wir Proben eines Kunden, das waren so kleine Einsätze in Stahlproben, sehr klein; wir mußten die Spaltanode nehmen. Und diese Einsätze standen hervor, also aus der Probe heraus. Wir haben das in eine Presse gelegt und 3 - 4 der Proben waren dann verwendbar. Die Kunden hatten das so vorbereitet, ohne jedoch zu wissen, wie wir sie brauchten.

Dr. R. Berneron

Diskussion Nr. 6

- Dr.R.: Diese Methode hat selbstverständlich einige Probleme gelöst, die man hatte und deshalb wurde sie ja auch angefangen. Aber ich glaube, daß sie wieder eine Vielzahl von Problemen, vor allem in der Metallurgie, neu aufwirft und das kann man nur in Zusammenarbeit mit Metallurgen klären. Einem Nicht-Metallurgen sagen diese Kurven nicht viel.
- Dr.B.: Die Kunden wissen schon, was sie suchen. Wenn sie z.B. Bleche mit Korrosionsproblemen haben, dann wissen sie schon, welche Schwierigkeiten auftreten. Es gibt ein sehr schönes Beispiel: Eine Firma hat überall in Frankreich dünne kleine Bleche an verschiedene Orte gelegt. Dann wurden die Bleche von uns analysiert. Ein Blech hatte mehrere Jahre ganz in unserer Nähe gelegen. Dann wurde ein Gebäude gebaut und man sah deutlich die Si-Ablagerungen. Ein nahe gelegenes Werk wurde geschlossen und der Schwefelgehalt ging herunter. Die Geschichte der Umgebung ist in der Probenoberfläche festgehalten.
- F.: Gibt es eine Erklärung dafür, daß noch in vielen Fällen der Kohlenstoff und auch der Phosphor sehr hoch im Gehalt sind?
- A.: Die Bleche sind oft mit Öl beschichtet und die Reinigungsmittel beeinflussen hier ebenfalls die Oberfläche. Beim Peugeot 504 hatte man Bleche von nichtrostendem Stahl mit Blei beschichtet. Es gab viel Stickstoff und die Beschichtung blieb nicht haften. Auch in den Kernforschungszentren gibt es viele solche Probleme.
- F.: Was ist Ihre Meinung über die dritte Elektrode, die man auch in Japan benutzt hat, um die Anode und Kathode vorzureinigen, speziell zur Oberflächenanalyse. Es gibt davon eine Veröffentlichung.

Dr. R. Berneron

Diskussion Nr. 6

- A.: Ja, das haben wir auch gelesen, aber wir glauben nicht daran. Wir kennen die Lampe nicht; wir haben das nur gelesen.
- Dr.R.: Das ist eine Lampe von uns, die wurde einmal vor Jahren geliefert und jetzt umgebaut.
- Dr.B.: Wir haben jetzt 3 Generationen von Lampen. Wir haben nie etwas an der Lampe selbst geändert, sondern versucht, Verbesserungen an der Spannungsregelung zu machen. Das war auch eine Kleinigkeit. Wir konnten die Spannung nicht in den ersten 100 ms stabil halten; dies wurde geändert. Jetzt haben wir sofort eine stabile Spannung.
- Dr.R.: Bei einer normalen Analyse spielt das natürlich keine Rolle.
- Dr.B.: Ja, natürlich.
- F.: Messen Sie die Spannung wie ein Element?
- A.: Ja, genau. 0 - 2000 V entspricht 0 - 10 V. Zur Kontrolle der Scheibe zwischen Glimmlampe und Spektrometer wird eine Argon-Linie verwendet. Wenn das Signal bei 5 V heruntergeht sehen wir, daß die Scheibe und die Linse gereinigt werden müssen. Das ist ein Test für die Sauberkeit.
- Dr.R.: Die Magnesium-Fluoridscheiben sind etwas hygroskopisch. Wenn sie mit Feuchtigkeit in Berührung kommen, werden sie gelblich.
- F.: Der Magnet ist eine ständige Einrichtung?
- A.: Den können Sie sehr leicht herausnehmen und reinigen. Er stört die Entladung nicht, denn er ist hinten im Anodenraum.
- Dr.R.: Was damit geschützt werden soll, ist die Scheibe.
- Dr.B.: Ja, genau. Manche Partikel fallen nach hinten in Richtung Scheibe. Diese werden dann vom Magnet angezogen und kommen nicht auf die Scheibe.

Lecture No. 6

ANALYSIS OF SURFACES BY THE GLOW DISCHARGE LAMP

IRSID/Paris

Dr. R. Berneron

Ladies and gentlemen,

IRSID is a French Research Centre of the steel industry. It is a private company working together with various steel plants. We have been engaged in surface analysis for about 10 years and it is of course not allowed to publish all results we have achieved so far. This is the reason that the information about this research is very poor.

The first problems of this kind IRSID had been charged with came from a steel plant. They wondered if this problem could also be solved with the glow discharge lamp and this was the beginning of this astonishing method.

In a steel plant the surface of sheets, e.g. warm- or cold-rolled sheets, alters in every phase and this, of course, has to be controlled. These alterations may occur as enrichment on the surface or may show up as creeping of metals on the surface. In order to control this chemical condition in a great production, a quick and reliable method is prerequisite. This proceeding is a genuine concentration-profile-method.

We want to explain the routine method to you which is being practiced since approx. 10 years now. At the beginning we have used an RSV 2 m-spectrograph with a fixed-adapter and since 2 years we work with an Analymat 2500, vacuum-version with turbo-molecular-pump.

All of you, I presume, are familiar with the main characteristics of the excitation of the glow discharge lamp. The Ar-ions cause a decomposition and the resulting light is dispersed and analyzed in a spectrometer of 2 m focal length and, because of this, with a very high optical resolution.

Dr. R. Berneron

Lecture No. 6

Fig. 1:

It shows the Analymat device with computer, terminal and four-colour-plotter. The Analymat is equipped with 44 receiver units; 16 more shall be inserted in the near future. At the back of the multiplier we have installed an impedance transformer and a multiplexer with A/D converter, both of them are directly connected to a computer with plotter. Naturally, not all elements will be used systematically; if one wants to control 30 to 40 elements, however, all values will be taken up by the computer, where they will be splitted into groups of always 10 elements and plotted.

Fig. 2:

The red elements in this drawing show the elements already inserted, the green ones are to be installed by the end of this year.

There is still a need of other elements for the analysis and we have the possibility of shifting the primary slit and of analyzing a few more elements additionally. The number will amount to 80 elements altogether. The elements we are able to reach due to the slit-shifting are to be analyzed separately; it would be a mere coincidence if 2 elements could be recorded in one profile.

The problem in surface analysis is the contamination of the lamp. The lamp is rinsed with a continual Ar-flow and particles decomposed during the cleaning period will be deposited onto the sample and disturb shorttime-analyses. We achieved an improvement with a little alteration: Usually, when the sample is attached to the lamp, the 2 pump-valves without Ar-supply will be opened. This causes a flow within the lamp and the contamination appears at once. Therefore we open the Ar-valve right from the beginning and pump under Argon. This has solved our problem to almost 90% and is being standardized by RSV now.

Dr. R. Berneron

Lecture No. 6

There are still other methods, e.g. the Japanese have inserted a third electrode, but it does not seem to be a very good solution.

Another possibility is the heating of the glow discharge lamp-block, but this is not so easily done! We inserted an additional magnet into the anode-chamber, which, however, has nothing to do with the magnetic field lamp. It does not disturb the discharge at all but serves the purpose to attract the contamination particles, whether they are magnetic or not. In contrary to former times the MgF-window should be cleaned very seldom. Dr. Ritzl is of the opinion that no better results will be achieved. This magnet is to be removed very easily, as soon as the cathode has been dismantled. The anodes being used nowadays are no longer screwed on but flanged and therefore much easier and cleaner to be inserted respectively removed. The inner-diameter of the magnet has, of course, to be big enough to make sure that no light restriction may take place.

The contamination problems left over narrow the detection limit for gases, but we only want to be able to analyze the gases occuring on the surface, which means 0% or 0,1% content, but not the ppm-range.

We work with constant current, which is absolutely necessary, since with constant voltage the upper layers will be punched very quickly and the resolution changes to the worse. Roughly one can say that the emission changes in accordance to the current and the sputtering rate with the voltage. It is not quite so simple, but if you increase the current the emission too gains. If one increases the voltage the emission will only change very little and with high voltage the emission stays almost unchanged. Usually one will choose a voltage of 1000 V for sufficiently thick samples. With this voltage the surface of the burn-spot is nearly plane, which is not so at a higher or lower voltage. For sheet-material, however, a lower voltage should be selected, e.g. 400 V.

Dr. R. Berneron

Lecture No. 6

The voltage will always be registered on the plotter, as well as the other elements, because it shows the alteration of the different layers and controls the correct function of the discharge.

The sample shall be plane ..., but this does not quite come true since we work with spherical samples of 5,5 mm \emptyset and special adapter. Normally the surface should be flat at around 20 mm. If the samples are e.g. only 0,1 or 0,2 mm thick, one risks a short-circuit with the anode before the discharge has taken place. In this case one has the possibility of pressing these samples into silver-tablets.

We have even produced special anodes, e.g. for wires. They are "slit-anodes" 2 mm wide and 8 mm high. The wires will be clamped in a special sample holder and the good solution is guaranteed.

Since smaller samples became customary, we made an anode with a 4 mm diameter, which allows a total sample diameter of 10 mm. This is the limit due to the light intensity. We have to adjust the current to approx. 2 mA/mm², which means that with a 4 mm anode-diameter one is often working with 50 mA. Sometimes it is impossible to use big samples, e.g. in the case of gears; they call for a 4 mm anode.

For very thin layers, e.g. for Al-sheets with a 80 μ thickness we have constructed a special cooling system, made of pure copper, watercooled and equipped with an 8 mm piston in the centre. This piston is placed approx. 0,3 - 0,4 mm in front of the cooling area and through a small spring it is pushed directly onto the back of the burnspot. Thus the cooling is guaranteed.

The normal power lies ar. 100 W (1000 V, 100 mA) and with the 4 mm anode at ar. 24 W (500 V, 50 mA).

Dr. R. Berneron

Lecture No. 6

The calibration of surface material is not always easy. For nitriding or sulfonating a comparison to X-ray-diffraction can be made. For the elements sulphur and phosphorus chemical standard solutions can be made in order to get a quantitative procedure, generally, however, the matrices are very complex, so that it can only be determined qualitatively. This is in the first place a comparison-analysis, which is often sufficient. Experience has shown that the qualitative analysis can solve almost all problems.

The limit of detection lies ar. 10 ppm on an average for metal elements, at 1 ppm for metalloids (C, S, P, a.s.o.) and at 0,1% for gases. There are but few exceptions, e.g. Se, As, where the lower limit is not so good. The gases O₂, H₂, and N₂ very often occur at the surface in high concentrations and the sensibility achieved is sufficient in most cases.

The calibration of the sputtering rate in metal is simple to handle with an adequate instrument, but different on the surface. The sputtering speed depends on the voltage and the voltage will be chosen so as to keep the sputtering rate in an acceptable range. Lead- and Cu-alloys are different in comparison to iron-alloys. We work with a sputtering rate between 0,5 and 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, although we have seen one with 10 $\text{\AA}/\text{s}$ in ceramic. We puzzle how discharge had taken place. It happened to be a ceramic layer upon a metal sample, not being porous, nevertheless the discharge was good, strange!!

If you compare the width with the depth, the burnspot seems to be large. The resolution remains very good at the beginning. When layer after layer is taken off the resolution is getting worse due to the crystal orientation.

With a polished surface you achieve the best resolution, you have, however, to work with the sample already burnt off without preparation. Sometimes one has to go into the depth just as you

Dr. R. Berneron

Lecture No. 6

can see in our example, where we had decomposed down to 0,8 mm. There is no real limitation, it is only a question of time. But usually the analyses are limited between 1 s and a few minutes. For thick layers a quicker method can be applied, i.e. a burnspot - than grinding - a burnspot - a.s.o.. The resolution will not be too good, but for depths of 1 or 2 mm you need no \AA -resolution.

We will now show you some practical examples:

Fig. 3:

Here you see a surface analysis of a warm-rolled metal sheet. You recognize the different elements. Vg stands for voltage, which we always check, Fi stands for total-light-receiver-signal. You notice a surface-hydroxide, a scale, the change-over layer and the metal itself. This scale-analysis enables us to control the cleaning of the entrance-optic of the spectrometer, which is very important for the short-wave-lengths H1 1215 \AA ; O1 1302 \AA ; C1 1561 \AA .

Fig. 4:

The control of carbon-homogeneity in a poor alloyed sheet of 0,8 mm; i.e. more than 2 hours burning time per side.

Fig. 5:

A deep decarbonization on a FM-80 steel-sample with 2 thermal treatments = 1 hours at 800° C and 1 hour at 1000° C in air. This analysis was performed sequentially, i.e. every 50 μm . A continuous analysis would have taken 12 hours.

Fig.6:

Determination of carbon in the surface of sheets for car-production. This is a problem steelworks have to cope with worldwide. The complete analysis takes 7 sec. and the evaluation in the peak-area shows a good correlation with the chemical analysis.

Dr. R. Berneron

Lecture No. 6

Fig. 7:

The same sample. We kept it for 2 min. under the atmosphere and analyzed on the same burn spot. There is no carbon-surface-peak to be seen, but a small peak underneath with an H-peak.

Fig. 8:

An example for iron-parkerizing. We use different resolutions, i.e. at the beginning many measurements per sec. and later on less. The speed-alteration appears on the time-scale in form of a little quadrat. 20 time-intervals are to one's disposal.

Fig. 9:

Example for zinc-parkerizing with Cu-contamination on the surface.

Fig. 10 and 11:

These are Ni-steels before being enameled. In this case we have to separate the elements into 2 curves, because too many elements are of interest. The correlation between the different elements, however, is very good, since they are being analyzed altogether and because the values will be stored in the computer.

Since the plotter does not work with the same speed as the computer does, there is always a delay between signal and registration. The delay increases with the higher channel-number. Therefore we registrate only the most important elements in real time and the rest at the end of the analysis.

Fig. 12:

Some more examples of a continuous zinc-galvanization. The surface will be Zn-parkerized later on.

Fig. 13:

Another example of protection against corrosion. Tin-coated sheet with chromate-rinsing. Preseveration problems.

Dr. R. Berneron

Lecture No. 6

Fig. 14:

Within the same scope - the chromate-chromium-plated sheets - thin but complex layers.

Fig. 15:

A total different area - the ion-implantation of Ti-nitride on a "35CD4" steel. These analyses have also been performed with different methods and correspond very well.

To conclude the steel-based examples, we like to show you 2 kinds of thin layers, but first of all what we call "reference-surface".

Fig. 16:

Such an analysis shows within one sec. which parts of the device function well. We use a pure steel sample, make a 2-min-burnspot and on the same spot this "reference-analysis" of one sec. This curve shows the 20 ms delay between voltage and emission, because the voltage has to be high enough in order to ignite the discharge.

Fig. 17 and 18:

Analysis of non-corroding steel, grinded with 1200 paper and passivated in HNO_3 . These informations are very important for the routine-analysis. The pre-burntime normally will be chosen as recommended by the manufacturer and may be remarkably shortened by a good adaption of sample preparation.

Fig. 19 and 20:

Non-corroding steel, grinded with 1200 paper and polished electrolytically.

Dr. R. Berneron

Lecture No. 6

The instrument has been put into operation in February 1980 and between February and December 60.000 "elements" have been analyzed. One analysis usually takes ar. 1 min. and with the writing-down it takes approx. 4 to 5 min.

Next month we will add a colour monitor, a viewing screen and fixed disks. Since the analysis is shown on the screen simultaneously, the discharge can be stopped on a certain peak and the burn spot can be observed, e.g. with a scanning microscope.

In the past 1 respectively 2 years we have purchased 5 devices only for this application, i.e. instruments that are employed for surface analysis only.

It started with the automobile industry and continues with steel plants.

A serious problem is that the laboratories are not always able to interpret these curves, they have to cooperate with the steel plants. In France both parties start working together. Steel plants team-up and try to cope with that problem.

Thank you, ladies and gentlemen.

Discussion

F.: You told us about a slit-anode for thin wires. How do you clean it.

Dr.B.:With a pipe-cleaner.

F.: One has to work with samples of different origin and preparation. I presume that there will be samples among them with a heavy oxide-layer. You have shown samples with a very heavy scale surface.

Do you apply a certain surface cleaning-procedure and does it happen that the sample will not yet ignite in the lamp?

Dr. R. Berneron

Discussion No. 6

Dr.B.: Naturally, we want to change the surface as little as possible, because when we grind the surface will diminish. We have 2 amplifiers, a linear and a logarithmic one, because customers sometimes bring samples that are unknown to us. With a high-voltage-stage great regions become measurable. This procedure is very complicated with the computer though, because one has to convert again.

One starts with the logarithmic way, which will show off how to do it linear. The difficulty, however, lies somewhere else. Customers who are not familiar with the method and technique and come to us for information, hand out samples which are not in the necessary and required condition.

Dr.R.: Unsuitable samples cannot be analyzed; in half an hour nothing can be done; the technique is much to complicated.

Dr.B.: Not long ago we received samples from a customer. These samples were insertions in a steel sample, very small; we had to take the slit anode. The insertions overtopped the sample. We pressed it and 75% of them were applicable. The customer had prepared the samples that way without knowing how we required them.

Dr.R.: This method certainly has solved some problems we had and for that reason it had been started. I believe that this will raise a plurality of new problems again and solution can only be achieved in teamwork with metallurgists. A non-metallurgist will not be able to read these curves.

Dr.B.: Customers know already what they are looking for. If they, for instance, have sheets with corrosion-problems they are aware of the difficulties that might occur.

Dr. R. Berneron

Discussion No. 6

Let me tell you about a very good example: A company had spread out small thin sheets on various places in France, which we analyzed later on. One sheet had been lying quite near to us for several years. Then a building had been erected and one could observe very clearly Si-sediments.

When a nearby plant stopped its production the sulphuric content became less.

The history of the surroundings had been recorded on the sample surface.

F.: Is there any explanation that in many cases still carbon and phosphor contents are very high?

Dr.B.: The sheets are very often covered with oil and the cleaner too influences the surface. For the Peugeot 504 the sheets of non-corroding steel had been mantled with lead. Due to a high nitrogen content the coating did not adese.

Atomic research centres have to cope with many similar problems.

F.: What is your opinion about the third electrode, which had been employed in Japan too, in order to pre-clean the anode and cathode, especially for surface analysis. There exists a publication.

Dr.B.: Yes, we have studied it, but do not believe in it. We do not know the lamp; we have only read about it.

Dr.R.: This lamp is a product of our company, it had been delivered several years ago and has been reconstructed now.

Dr.B.: We have 3 generations of lamps now. We have never altered anything on the lamp itself, but tried to improve the voltage control. That was only a bagatelle. We were unable to keep voltage constant within the first 100 ms, this has been changed. Now we have a stable voltage at once.

Dr. R. Berneron

Discussion No. 6

Dr.R.: This is without any meaning with routine analyses.

Dr.B.: Yes, of course.

F.: Do you measure the voltage just like an element?

Dr.B.: Yes, we do. 0 - 2000 V correspond to 0 - 10 V. In order to control the window between glow discharge lamp and spectrometer we use an Argon-line. When the signal drops at 5 V, we know that window and lense have to be cleaned. It is a cleanness-test.

Dr.R.: The MgF-windows are somewhat hydroscopic, if they come into contact with humidity they turn yelowish.

F.: The magnet is a fixed equipment?

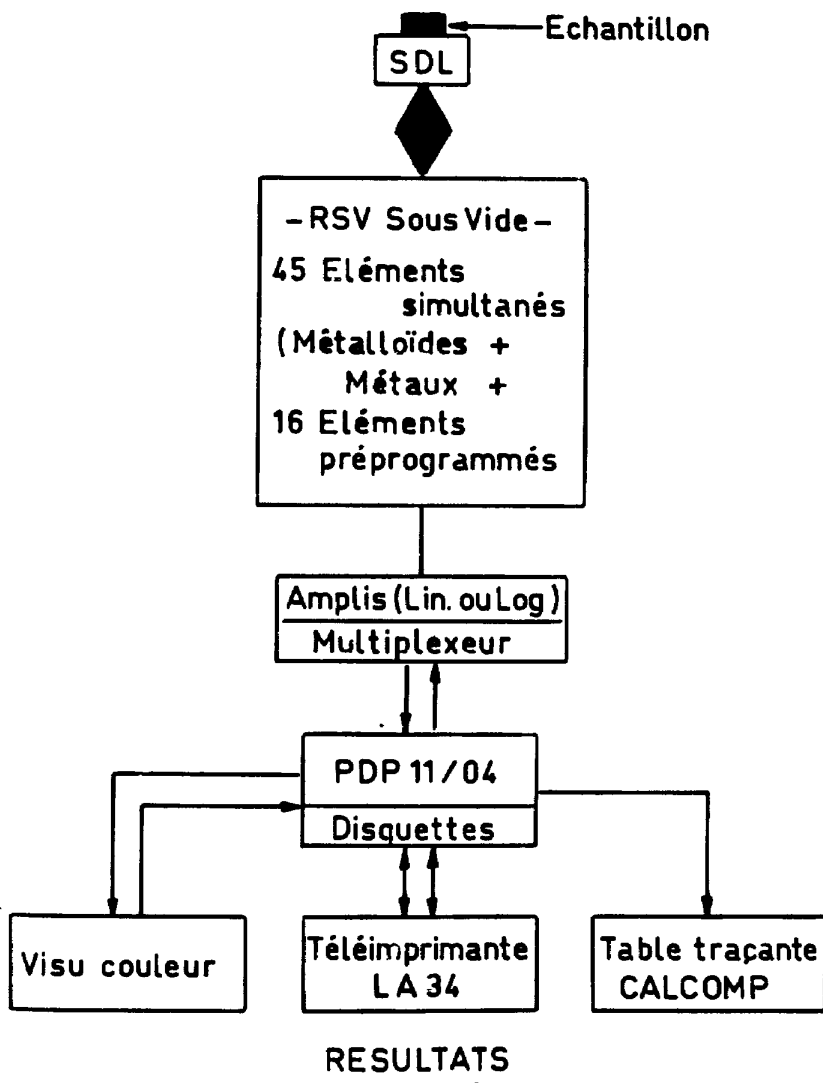
Dr.B.: It can be removed and cleaned very easily. It does not disturb the discharge, for its place is in the back of the anode-chamber.

Dr.R.: The window shall be protected this way.

Dr.B.: Exactly. Some particles fall backwards in direction of the window. They will be attracted by the magnet and spare the window.

SCHEMA SYNOPTIQUE

- 135 -



Disquettes et/ou enreg. table traçante (Anal. Surfaces)
Concentrations sur LA 34 (Analyses élémentaires classiques)

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

GROUP IA												VIIIA	
1 H	2 He											9 F	10 Ne
3 Li	4 Be											17 Cl	18 Ar
IIA												VIIA	
11 Na	12 Mg											35 Br	36 Kr
19 K	20 Ca											53 I	54 Xe
IIIB												VIA	
37 Rb	38 Sr											85 At	86 Rn
IVB												VA	
55 Cs	56 Ba											83 Bi	84 Po
VB												IVA	
71 Lu	72 Hf											70 Yb	71 Lu
VIB												III A	
87 Fr	88 Ra											69 Tm	70 Yb
VII B												II B	
91 Pa	92 U											81 Tl	82 Pb
VIII B												IB	
93 Np	94 Pu											89 Ac	90 Th
IX B												IIB	
95 Am	96 Cm											97 Bk	98 Cf
X B												IIIB	
99 Fm	100 Md											101 Lr	102 No
XI B												IVB	
103 Lr	104 No											103 Lr	104 No

Fig 2

ACIER EXTRA DOUX
TOLE LAMINEE A CHAUD
CALAMINE

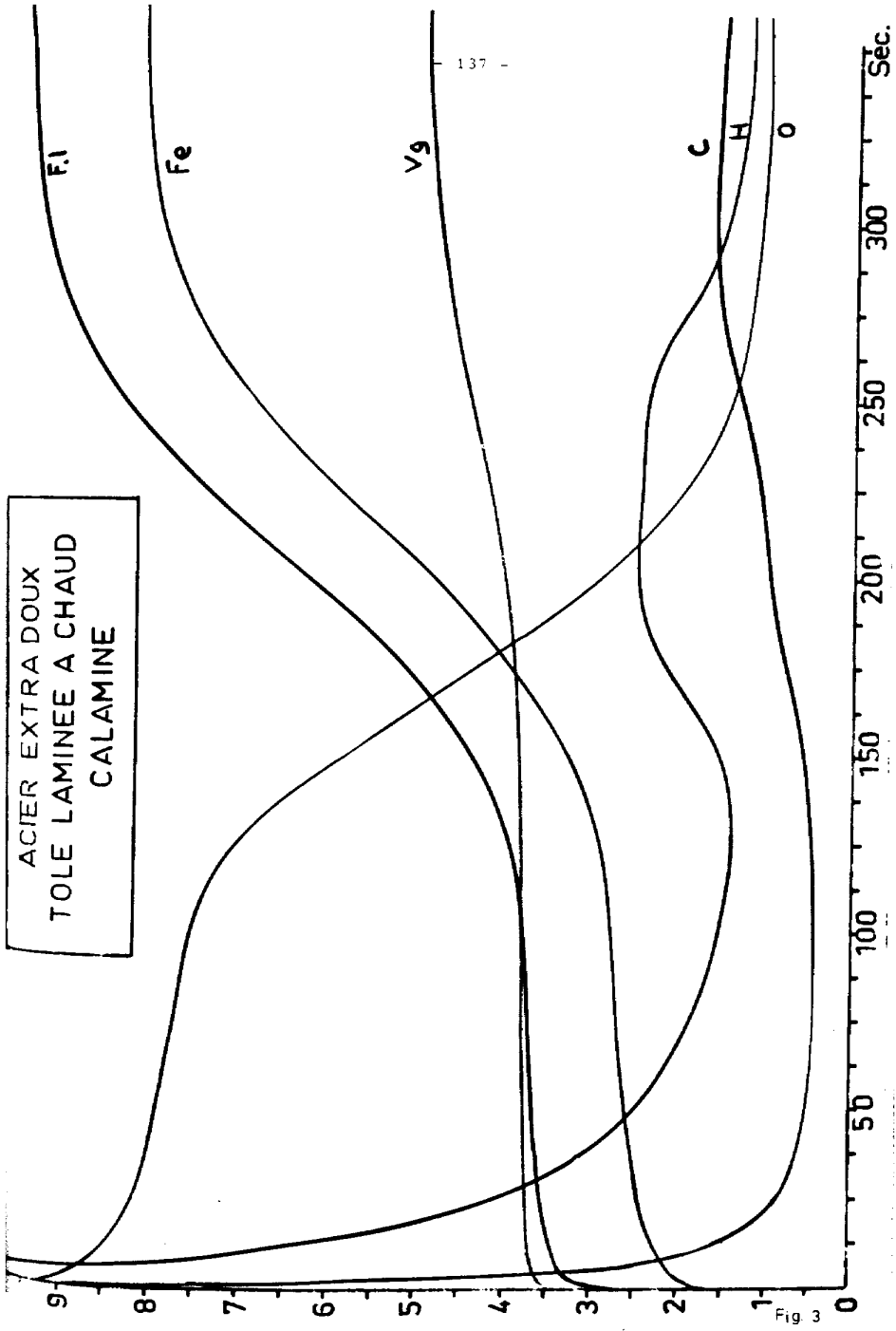
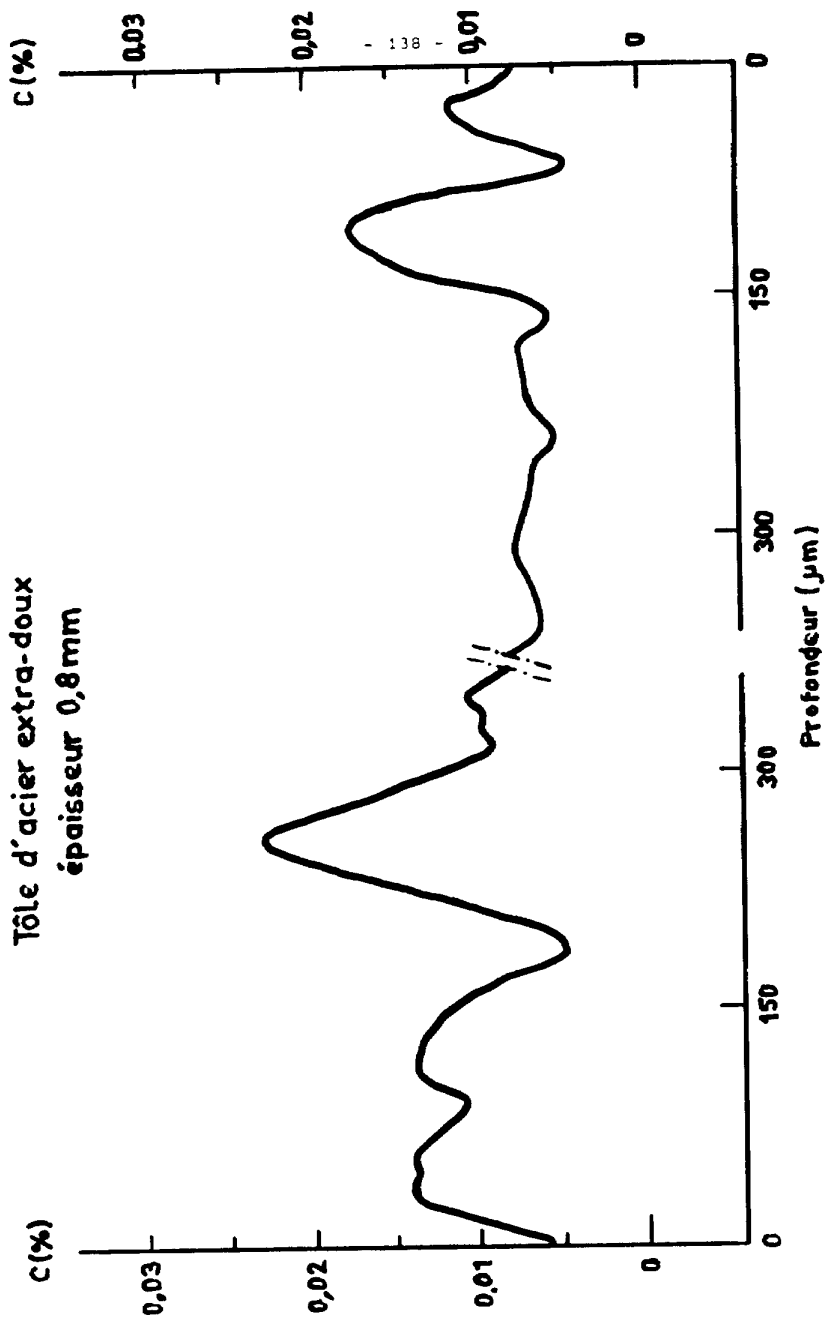
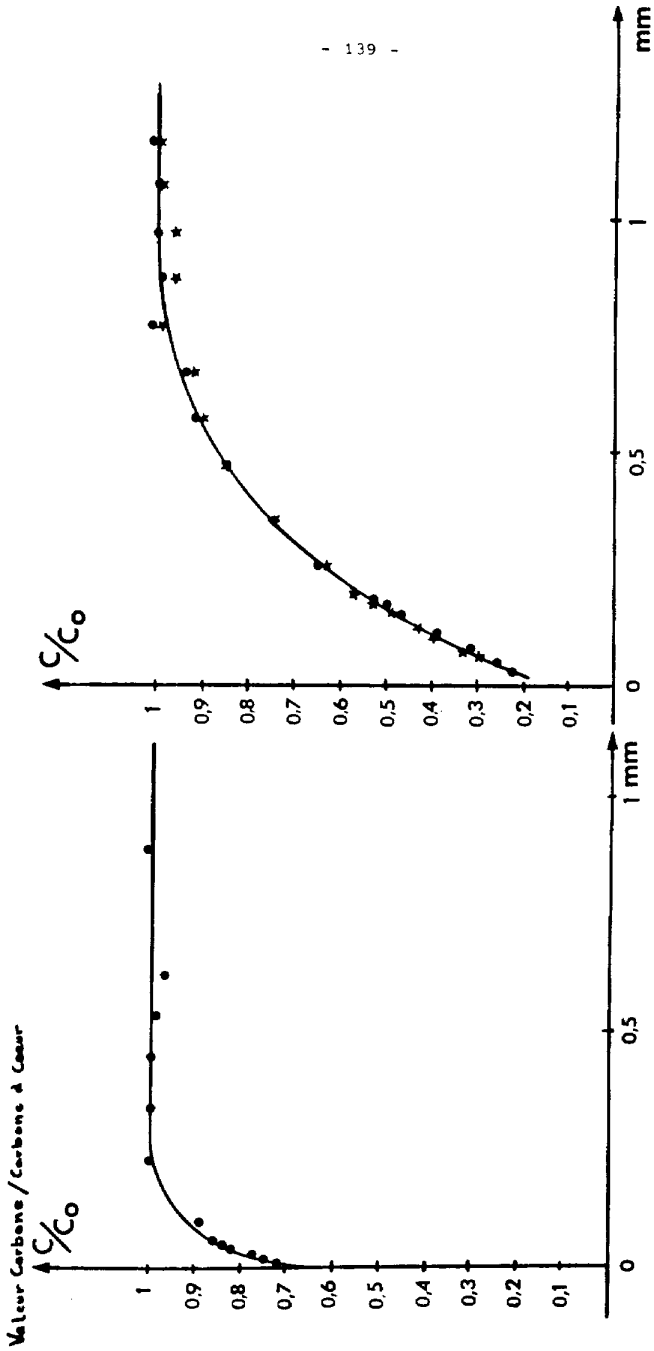


Fig 3

Tôle d'acier extra-doux
épaisseur 0,8 mm



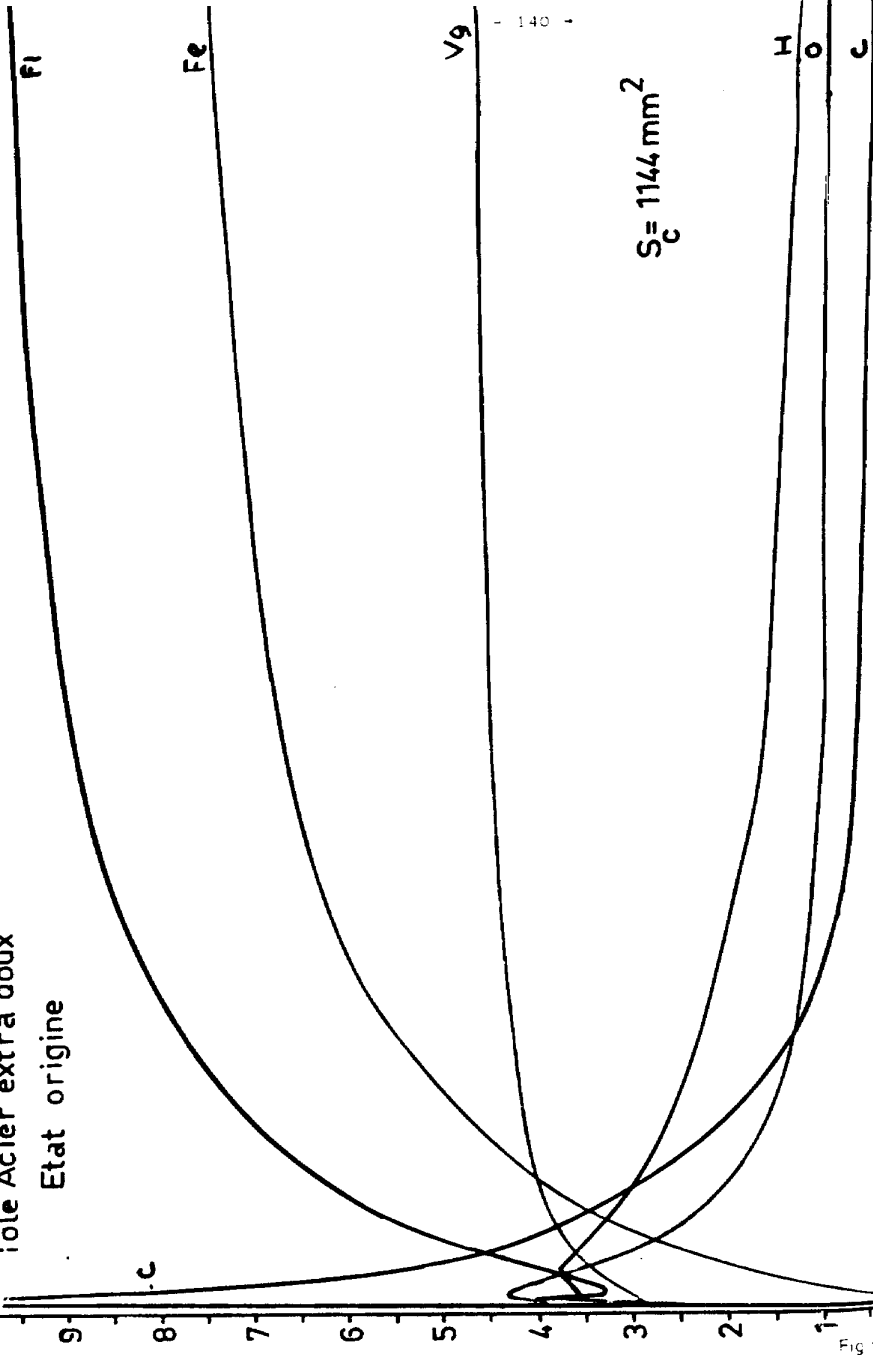
Etude de la decarburation
Acier FM 80 C 0,8%



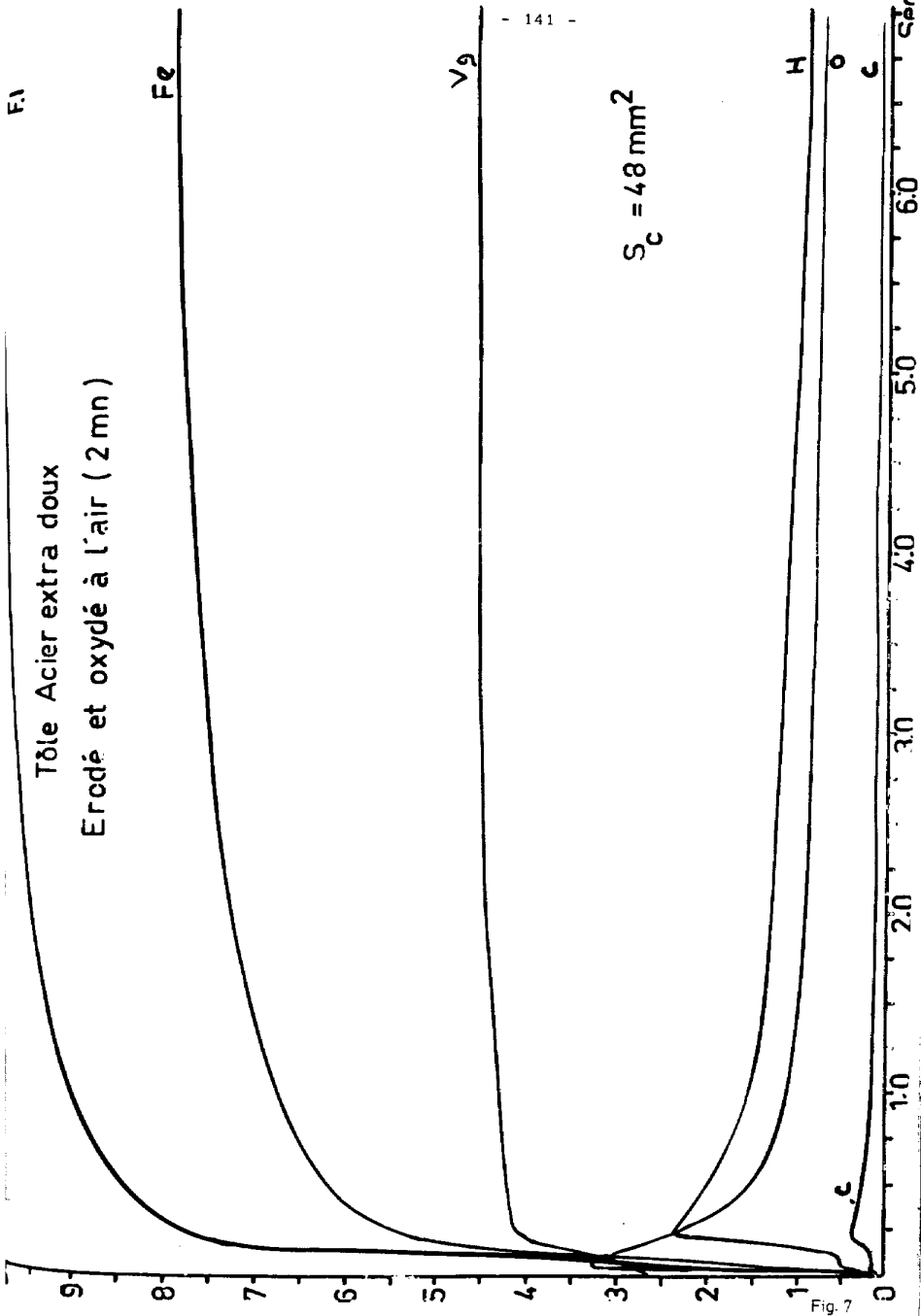
Traité 1h à 800°C dans l'air

Traité 1h à 1000°C dans l'air

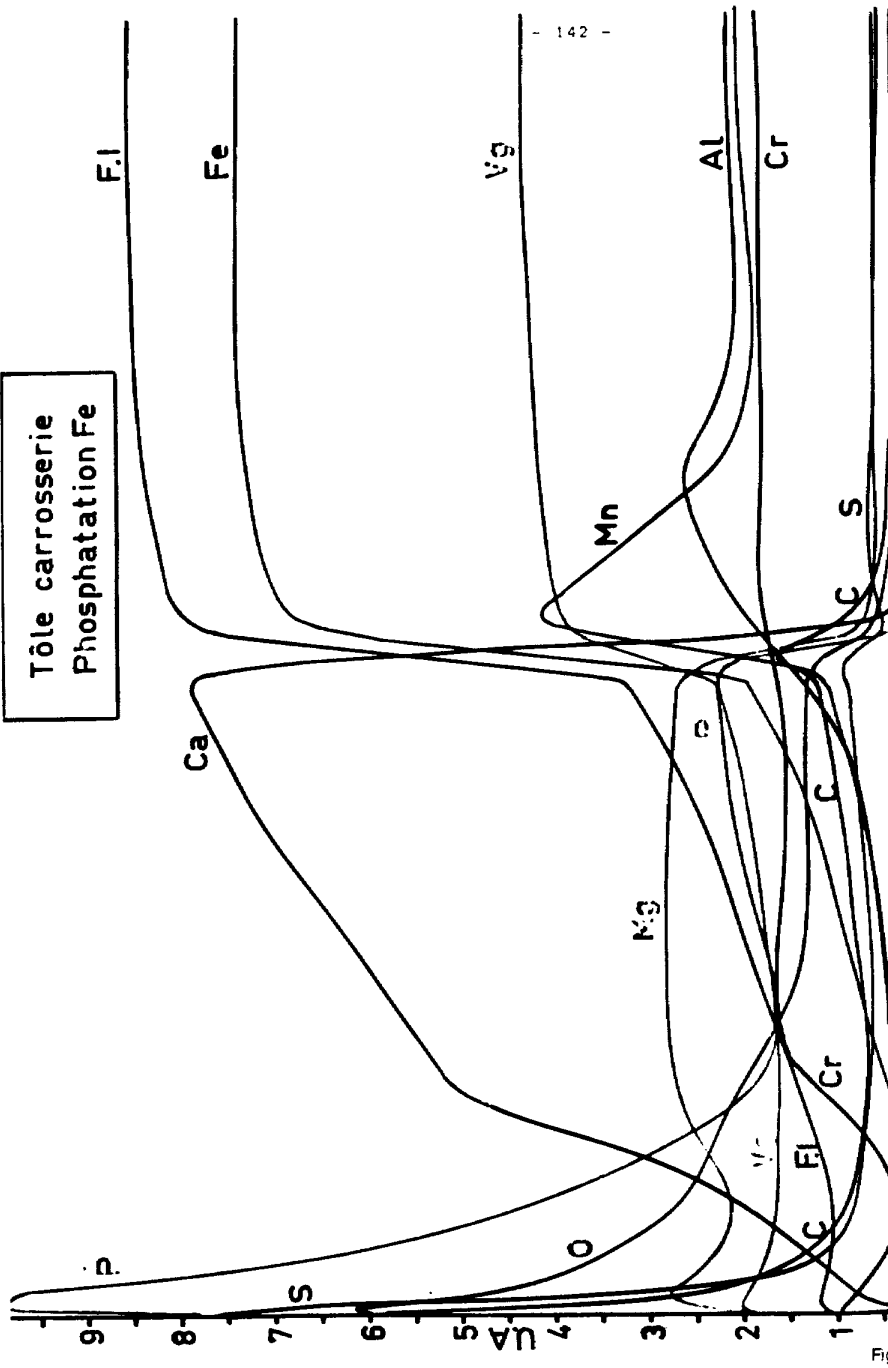
U.A.
tôle Acier extra doux
Etat origine



Tôle Acier extra doux
Erodé et oxydé à l'air (2 mn)



Tôle carrosserie
Phosphatation Fe



Tôle carrosserie
Phosphatation Zn

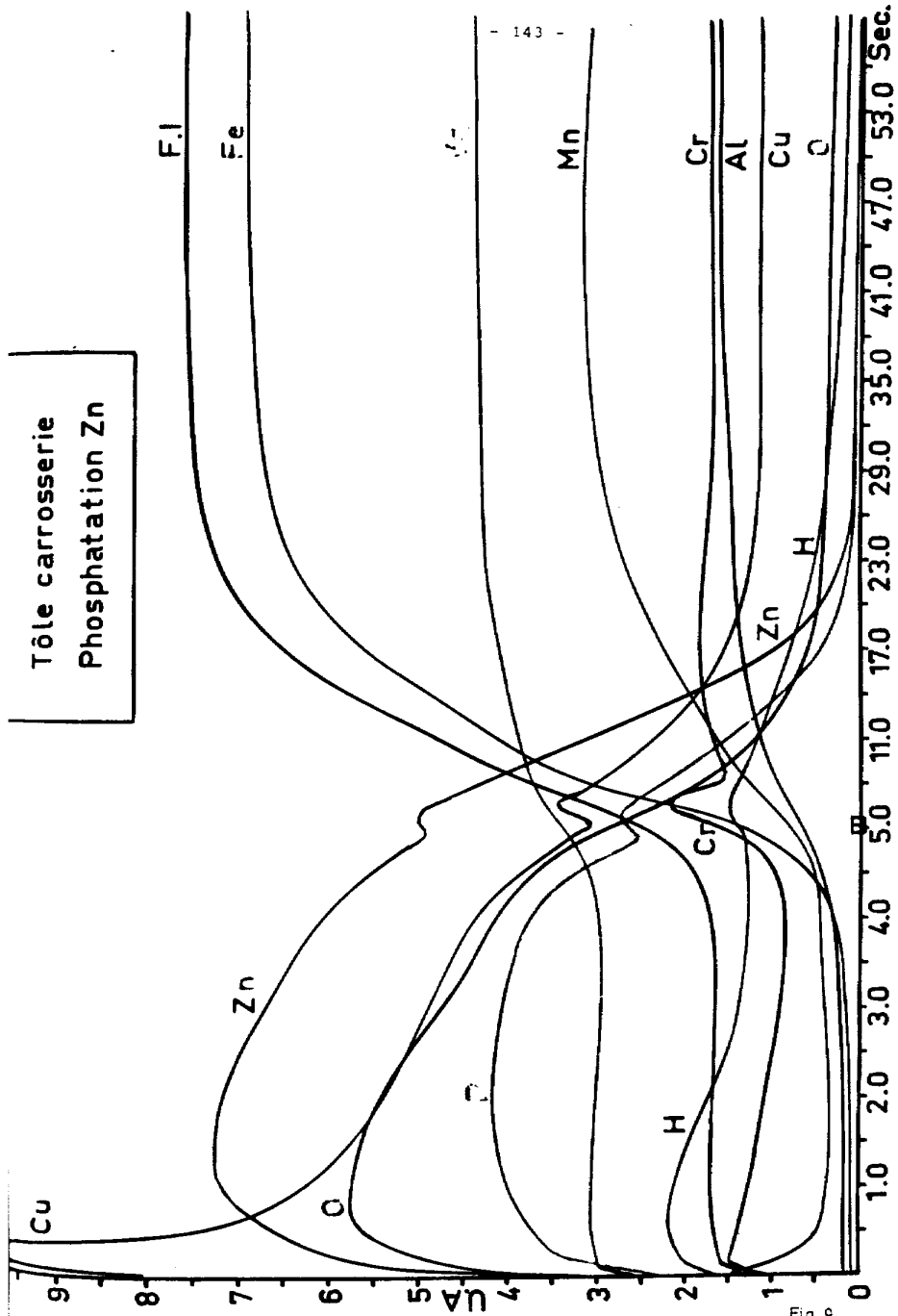


Fig. 9

Tôle Acier extra doux
Nicklelage avant émaillage

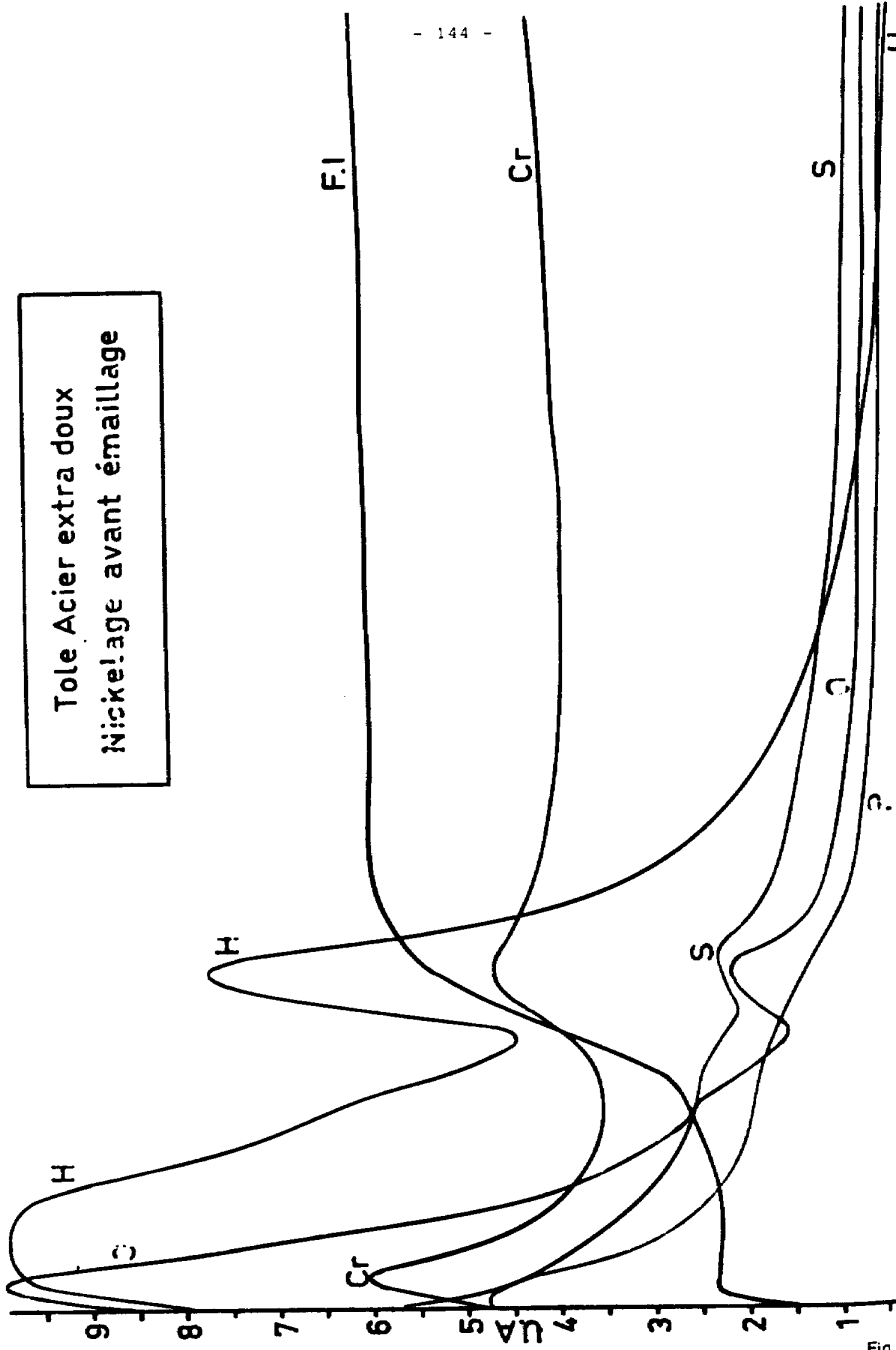


Fig.

Tôle Acier extra doux
Nickelage avant émaillage

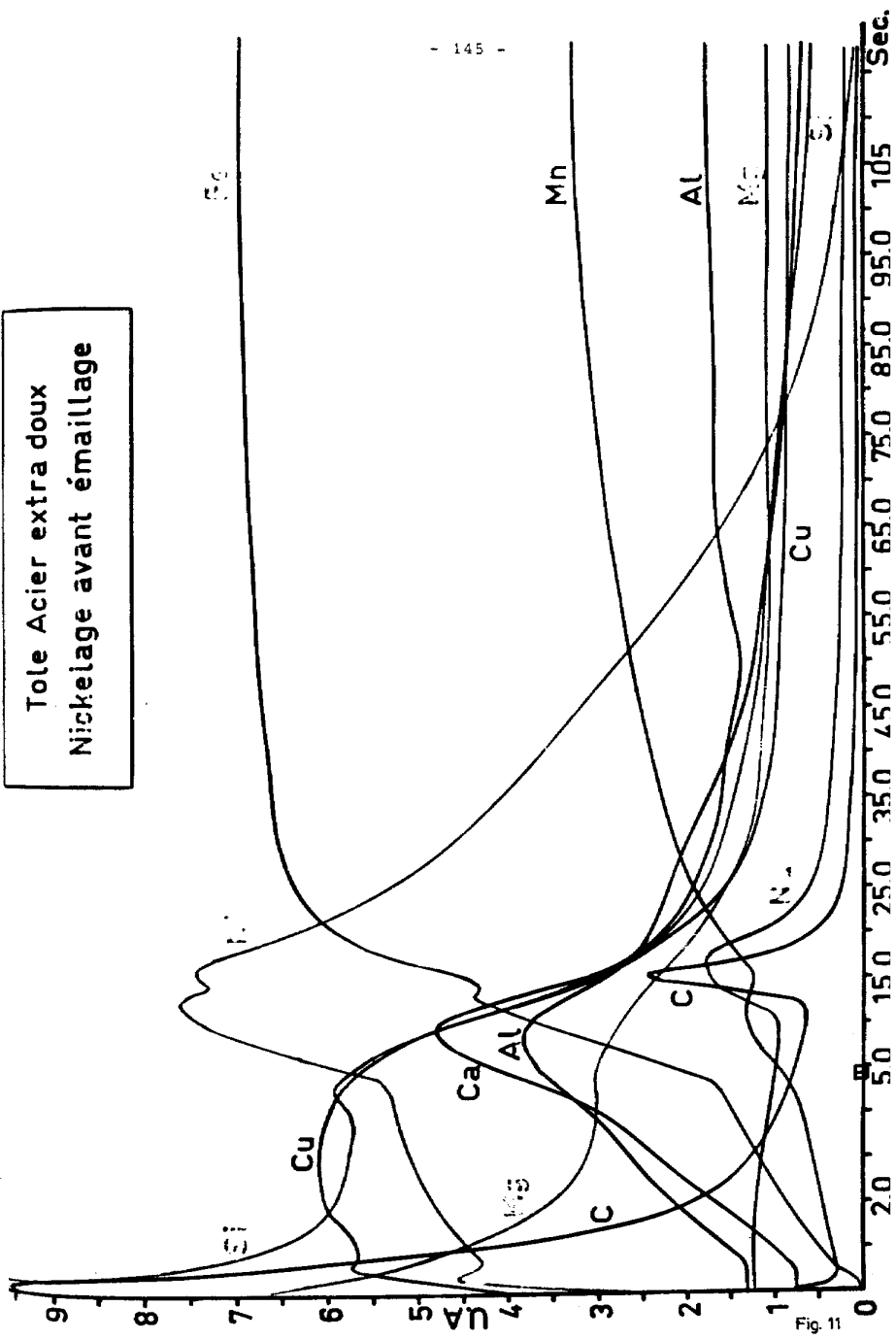
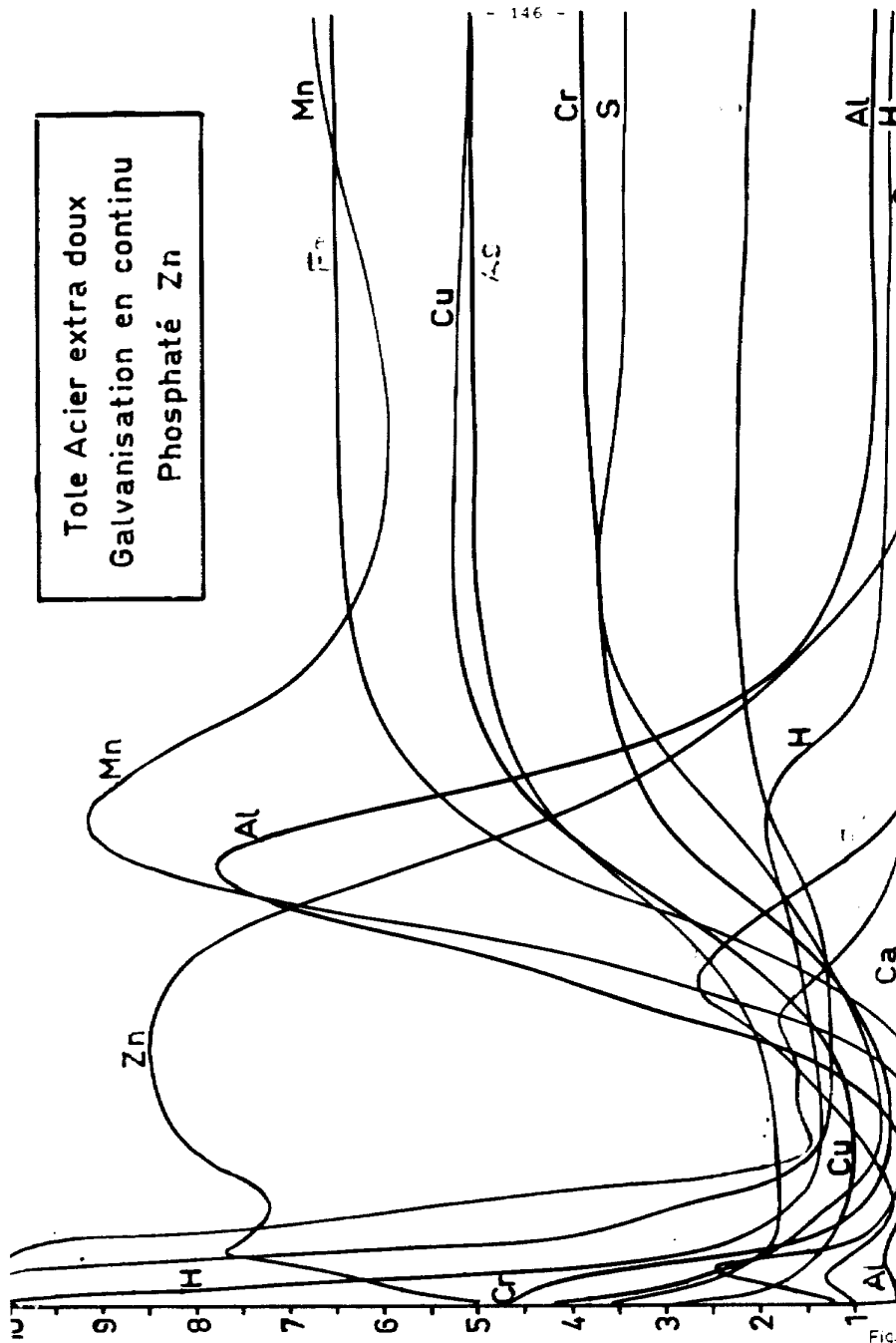


Fig. 11

Tôle Acier extra doux
Galvanisation en continu
Phosphaté Zn



Tôle étamée

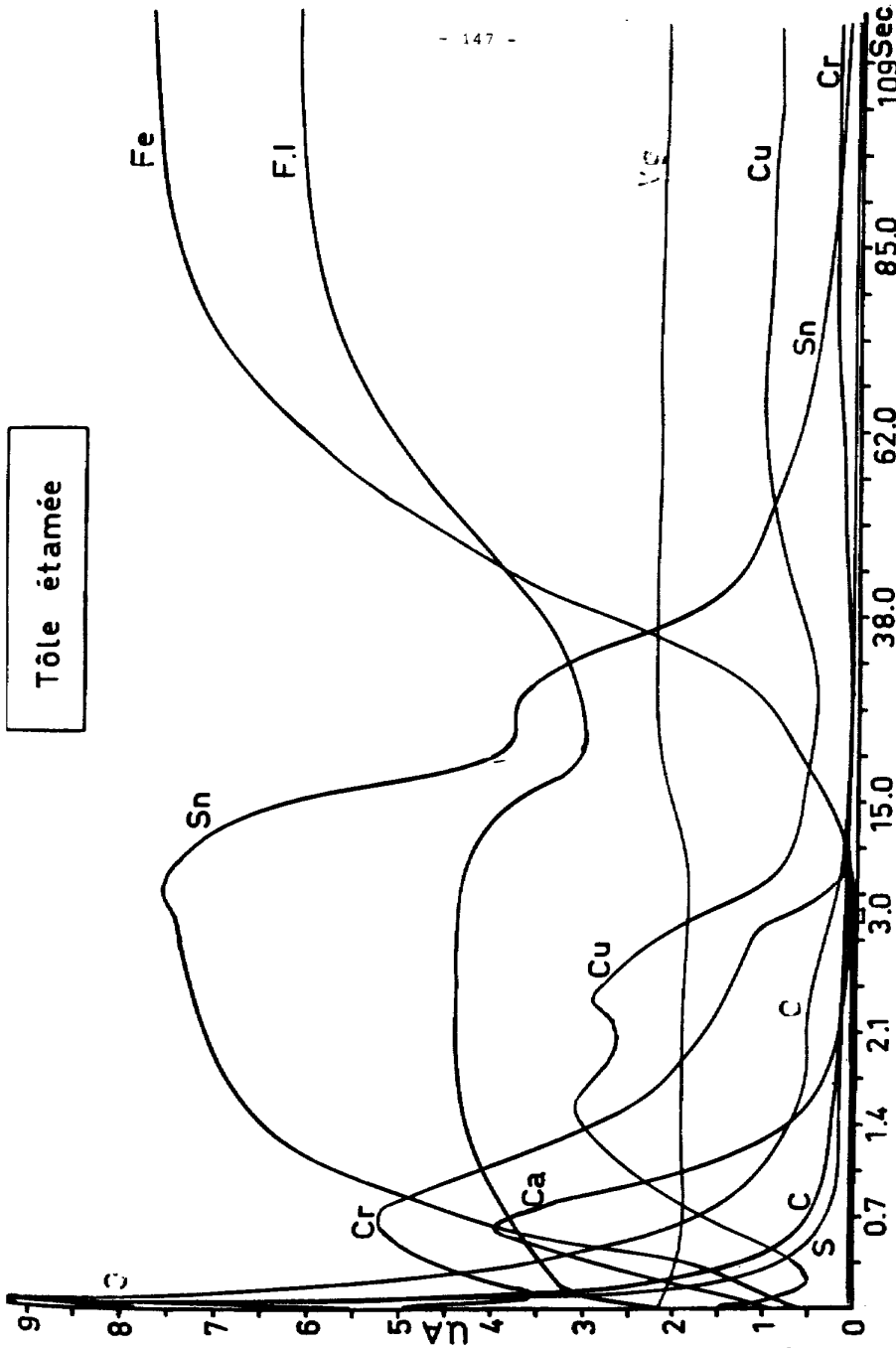
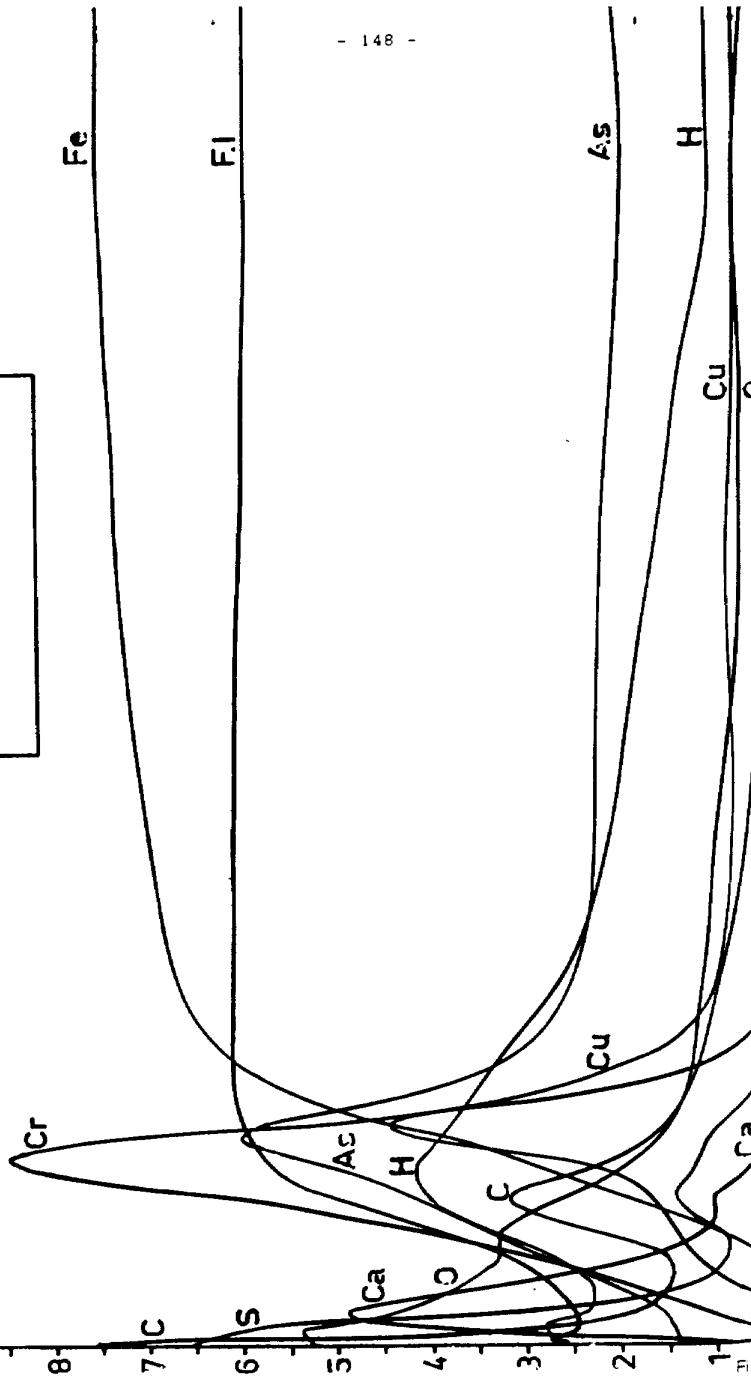
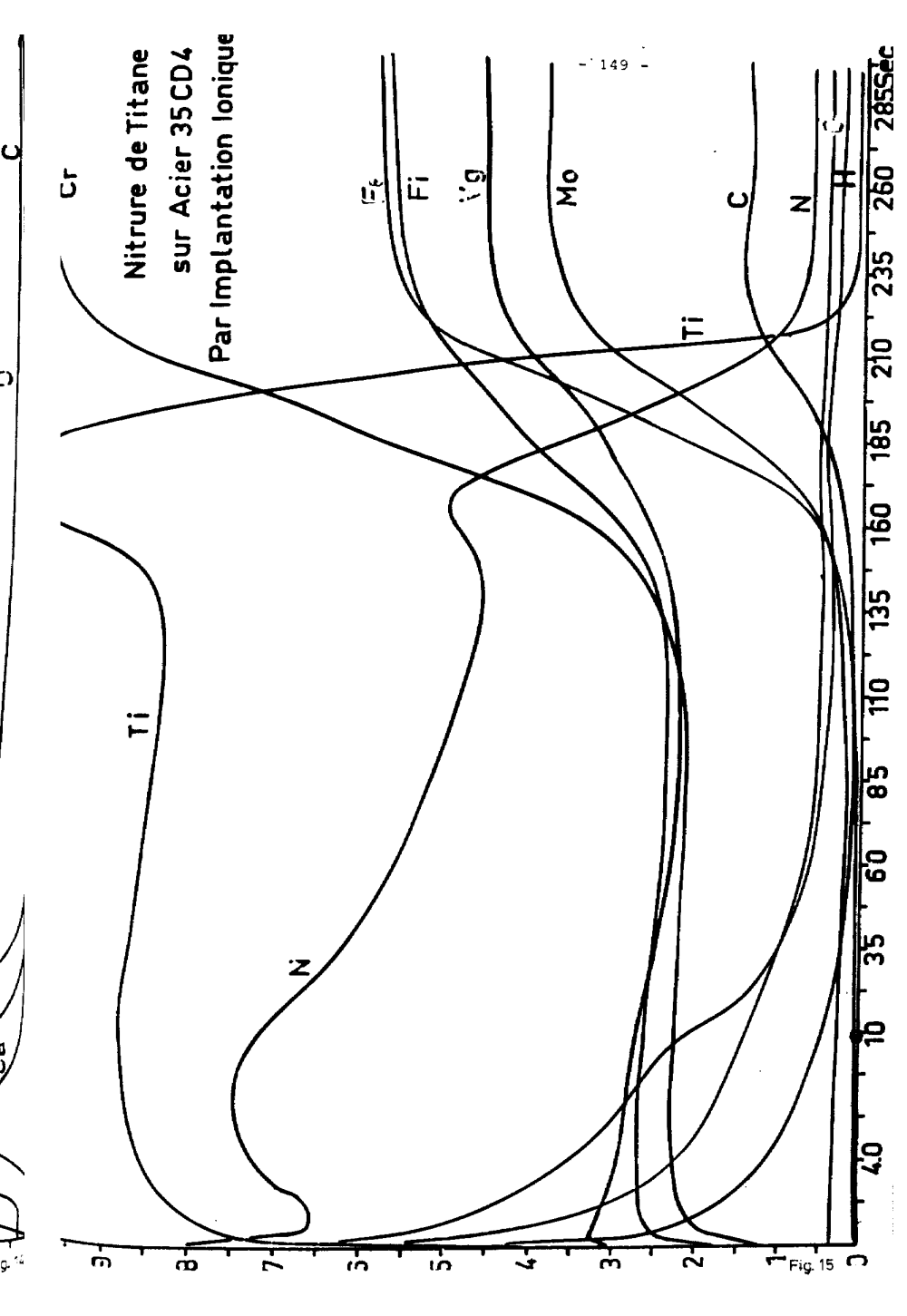


Fig 13

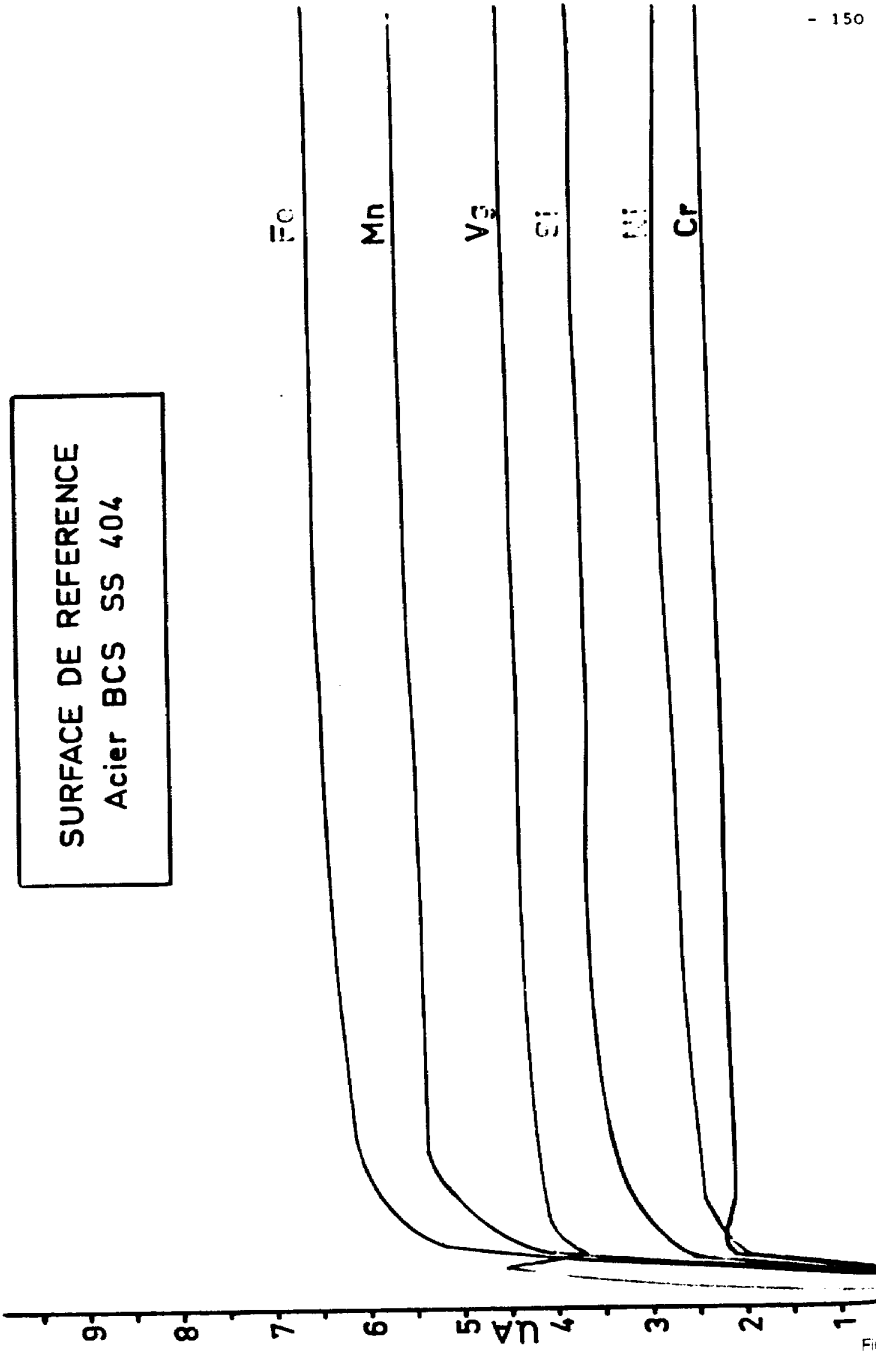
U.A.

FER NOIR
Chromé - Chromaté





SURFACE DE REFERENCE
Acier BCS SS 40%



PAS 4
INOX 316
Polissage papier 1200
Passivé HNO₃

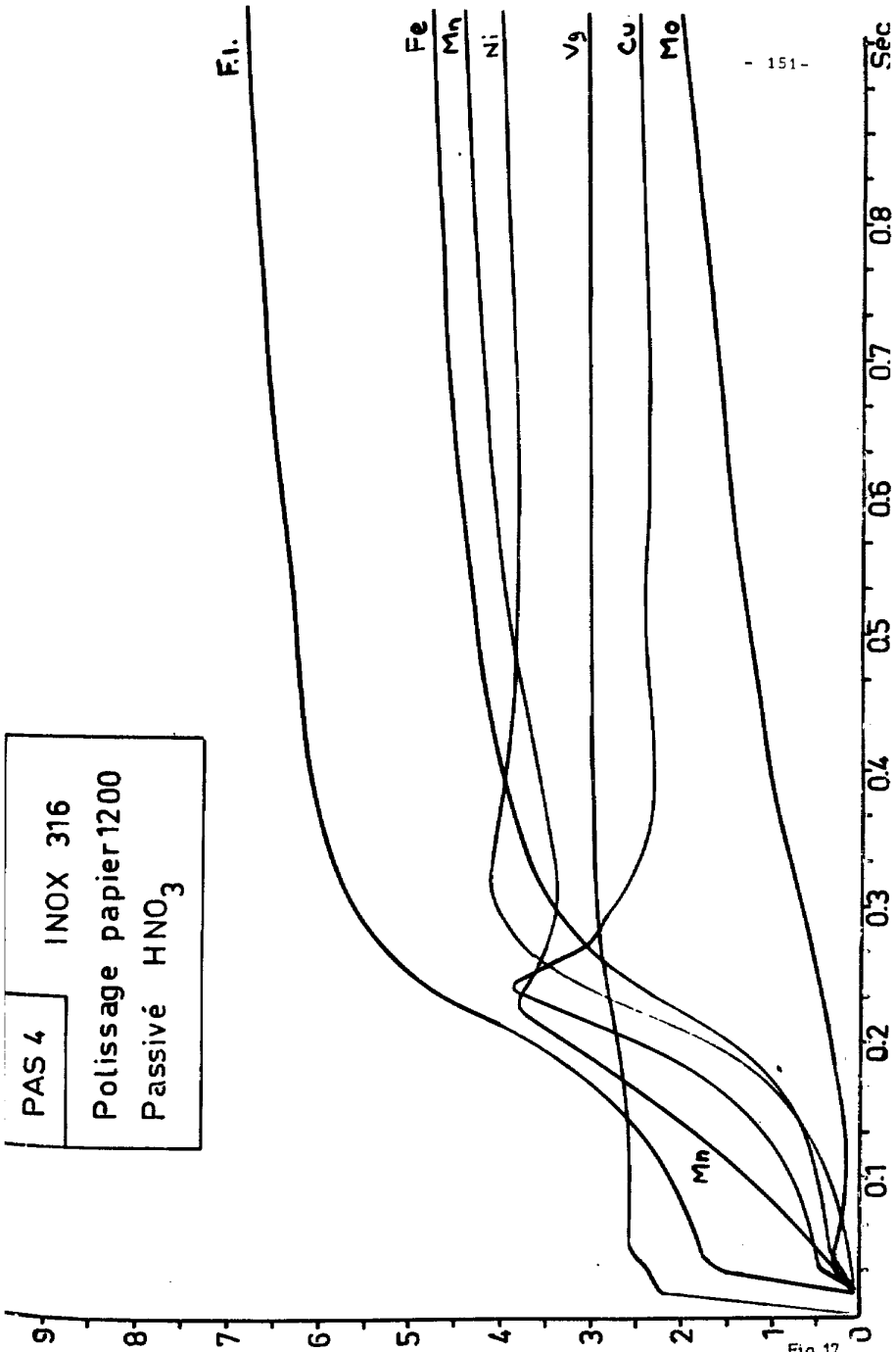
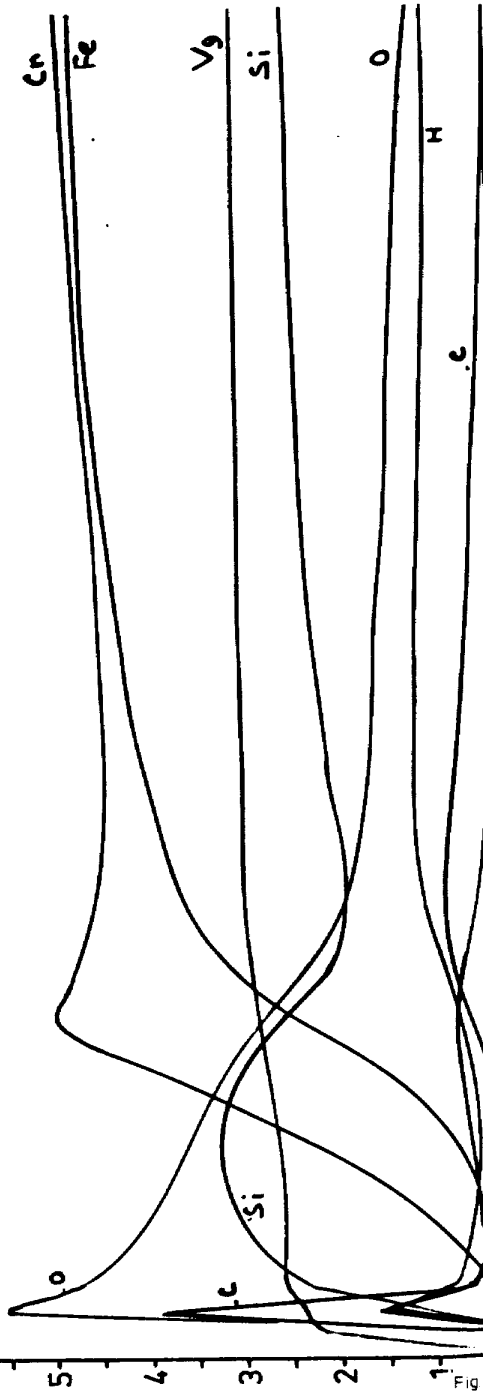


Fig. 17

U.A.

PAS4
INOX 316
Polissage papier 1200
Passivé HNO₃



Fig

PAS 6 INOX 316

Polissage électrolytique

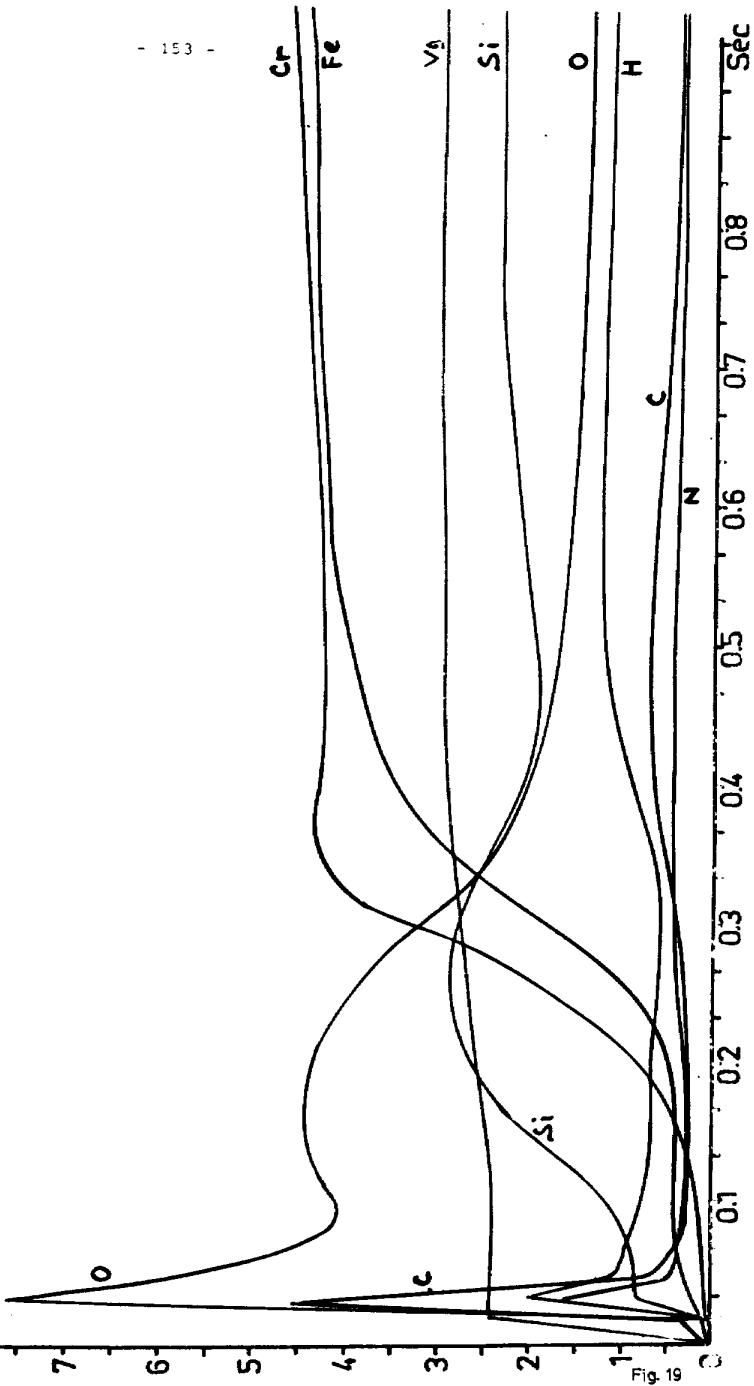


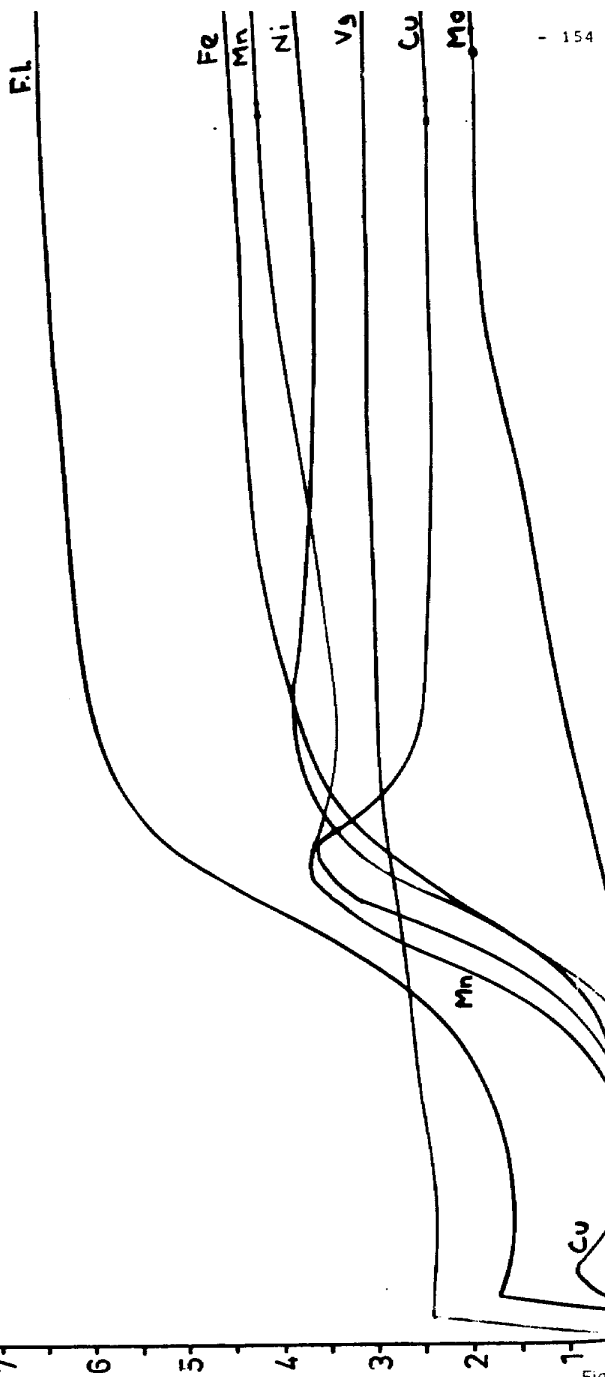
Fig. 19

U.U.A.

PAS 6

INOX 316

Polissage électrolytique



Literaturverzeichnis

- (1) Jäger, H. und Butler, L.R.P.: The glow discharge-source applied to the analysis of Gold
Proc. CSI XVI, S. 204, Heidelberg (1971)
- (2) Jäger, H.: The use of a glow-discharge lamp as a light source in the spectrometric analysis of gold
Anal. Chim. Acta, 58, 57 - 64 (1972)
- (3) Jäger, H.: Spectrometric determination of the fineness of gold
Anal. Chim. Acta, 60, 303 - 308 (1972)
- (4) Jäger, H.: Further investigations of the spectrometric analysis of raw gold by glow discharge excitation
Anal. Chim. Acta, 71, 43 - 51 (1974)
- (5) Butler, L.R.P.: Analyse von Ag, Au und Pt mit der Glimmlampe
RSV-Colloquium, Herrsching (März 1977)
- (6) Butler, L.R.P. et al.: A study of internal standardization in the analysis of fine gold with the glow-discharge source
Anal. Chim. Acta, 104, 11 - 19 (1979)
- (7) Ferreira, N.P. und Butler, L.R.P.: Emission spectrometric analysis of silver using a glow-discharge source
Analyst 103, 607 - 612 (1978)
- (8) Edelmetall-Taschenbuch, Degussa, Frankfurt/Main (1967)
- (9) Dähne, W. und Krone, E.: Recycling von Edelmetallen
Chemiker Zeitung 101, 421 - 425 (1977)
- (10) Cornelius, G.: Aufarbeitung von sekundären Rohstoffen zur Rückgewinnung von Gold und Silber
Erzmetall 32, 467 - 506 (1979)
- (11) Lüscho, H.-M.: Probenahme von Edelmetallen
9. Metallurgisches Seminar 1979, Tagungsband "Probenahme", Heft 36 der GDMB-Schriftenreihe, Verlag Chemie (1980)
- (12) Ko, J.B. und Laqua, K.: Ein Beitrag zur Analyse von Kupfer-Nickel-Legierungen mit Hilfe einer Glimmentladungslampe nach Grimm
12. Spektrometertagung, Salzburg 1978, (Kurzzreferate S. 65)
- (13) Spectrochemical Computation in "Methods for Emission Spectrochemical Analysis" herausgegeben von ASTM-Committee-EZ, S. 129 - 130 (1971)
- (14) Lüscho, H.-M.: Beitrag zur Bestimmung von Edelmetallspuren in Feinsilber und Silbersalzen durch Atomabsorption (in Vorbereitung)

- (15) Diehl, W.: Die quantitative Bestimmung der Verunreinigungen in Ag, Au, Pd, Pt und Rh mit einem 3,4 m-Gitterspektrographen Metall 23, 587 (1969)
- (16) Herzberg, G.: Molecular spectra und Molecular Structure, Band 1: Spectra of Diatomic Molecules. Von Nostrand Company (1955)
- (17) El Alfy, S.: Untersuchungen über Nachweisvermögen, Genauigkeit und Richtigkeit spektrochemischer Analyseverfahren für nichtmetallische pulverförmige Proben mit einer Glimmentladungslampe als Anregungsquelle Dissertation Dortmund (1978)
- (18) RSV Glimmlampenprospekt 1981 deutsch/english/français Physik der Glimmlampe, Applikationsbeispiele, Pressen von Presslingen, Oberflächenanalyse, Literaturverzeichnis, Lieferumfang, Aufstellbedingung kann kostenlos bei RSV abgerufen werden
- (19) RSV, Ein neues Rechenverfahren zum Eichen und Messen mit der RSV-Glimmentladungslampe 1978 kann bei RSV kostenlos abgerufen werden deutsch/english/français

