



WERKSTOFFSERVICE

MATERIAL ENGINEERING COMPETENCE

MATERIAL ENGINEERING COMPETENCE



Grundlagen der Spektrometrie

Schwerpunkt:

Messunsicherheiten in der Spektrometrie

Geschichte der Spektrometrie

Inhalt:

- Messunsicherheiten in der Spektrometrie
- Geschichte der Spektrometrie



Messunsicherheiten in der Spektrometrie



Es gibt keine Messung mit 100%iger Genauigkeit !

Bei jeder Messung treten (z.T. winzige) Schwankungen / Messabweichungen auf:

- Bei der Probennahme (z.B. Probenlage)
- Durch Inhomogenitäten in der Probe (z.B. **Seigerungen**)
- Bei der Probenpräparation (z.B. Eintrag winziger **Verunreinigungen**)
- Bei den **Referenzproben**, mit denen man das Messgerät kalibriert
- Bei der Messung (z.B. **Schwankungen in der Elektronik**, Genauigkeit des Messgerätes)
- Durch Luftfeuchtigkeits- und **Temperatureinflüsse** (z.B. Signaldrift)
- Durch das Messgerät selbst (z.B. Genauigkeit des Messgerätes, Sauberkeit)
- Durch **menschliche Einflüsse** (z.B. Ablesefehler, Sehfehler, nicht routinierte Abläufe)

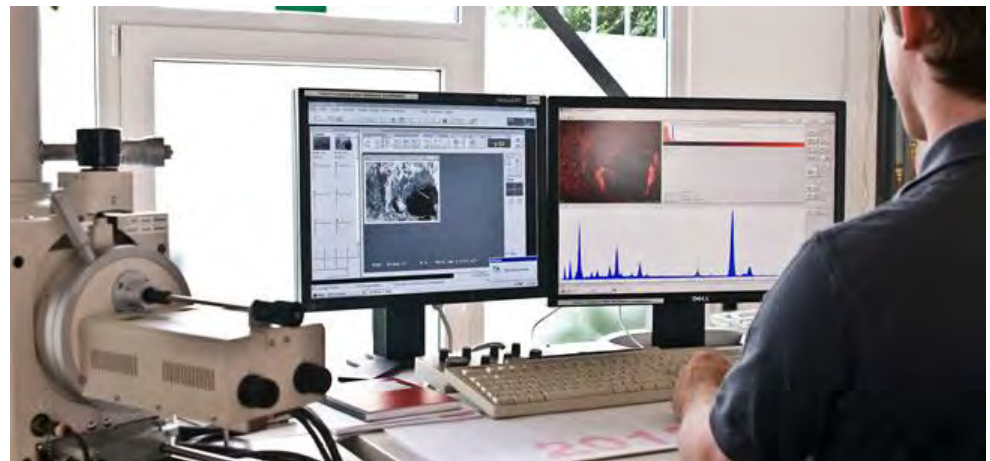
Aus diesem Grunde gehört zu einer „guten Messung“

- die Angabe des Messwertes
- die Angabe der Messunsicherheit



Messunsicherheiten

- ⇒ Kenntnisse über Messunsicherheiten sind ein Baustein guter Laborpraxis (defacto anerkannte Regel der Technik) nach DIN EN ISO/IEC 17025
- ⇒ „Gute Laborpraxis“ ist defacto gleich zu setzen mit anerkannter Regel der Technik
- ⇒ **DIN EN ISO/IEC 17025: „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf und Kalibrierlaboratorien“**
- ⇒ Hinweis: DIN EN ISO/IEC 17025 ist nicht beschränkt auf akkreditierte Labore, sondern gilt allgemein !



DIN EN ISO/IEC 17025 (Anforderungen an Kalibrier- und Prüflabore):

- ⇒ Ein Kalibrierlaboratorium oder ein Prüflaboratorium, das **interne Kalibrierungen** durchführt, muss über ein Verfahren zur Schätzung der Messunsicherheit für alle Kalibrierungen und alle Arten von Kalibrierungen verfügen und dieses anwenden
- ⇒ Prüflabore müssen über **Verfahren für die Schätzung** der Messunsicherheit verfügen und diese anwenden
- ⇒ Der **Grad der Strenge**, die bei der Schätzung der Messunsicherheit erforderlich ist, hängt von Faktoren ab wie z. B.:
 - ⇒ die Anforderungen der Prüfmethode
 - ⇒ die Anforderungen des Kunden
 - ⇒ das Vorhandensein enger Grenzen für die Entscheidung bezüglich der Einhaltung einer Spezifikation
- ⇒ Bei **Konformitätsaussagen** muss die Messunsicherheit berücksichtigt werden



Prüfungen können nie hundertprozentig genau sein!

→ **Welche Auswirkungen haben Schwankungen im Prüfprozess auf Prüfergebnisse?**

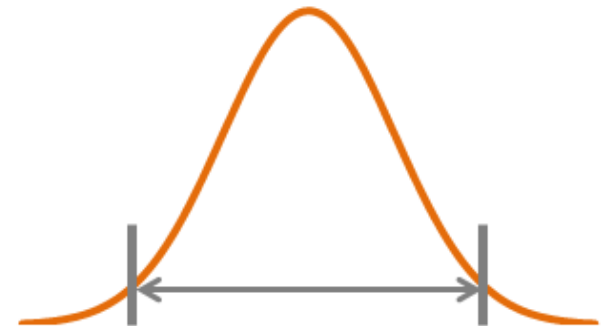
Der „wahre Wert“ einer physikalischen Größe kann aus wirtschaftlichen Gründen nie exakt ermittelt werden (dafür müsste die Grundgesamtheit vollständig analysiert werden)!

→ **Wie gut repräsentieren kleine Stichproben die „wahren“ Werte?**

Messunsicherheit:

- Größe eines Intervalls (Vertrauensintervall), in dem sich der Mittelwert der Stichprobe befindet
- und in dem mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit (Vertrauensniveau) auch der „wahre“ Wert liegt.

Die Messunsicherheit ist ein Maß für die Präzision der Prüfung, wobei die Richtigkeit der Prüfung im allgemeinen vorausgesetzt wird.



Richtigkeit R

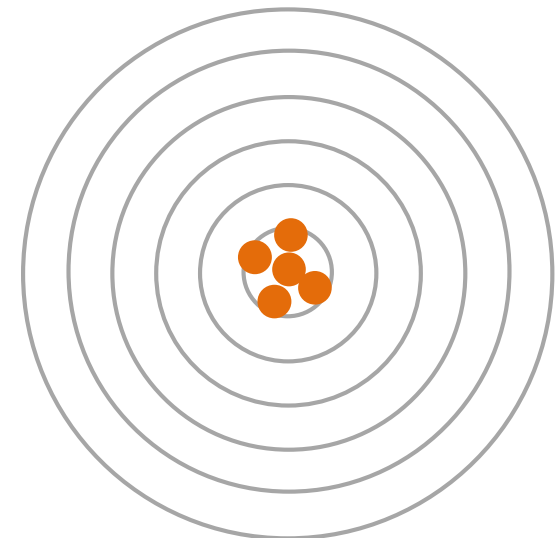
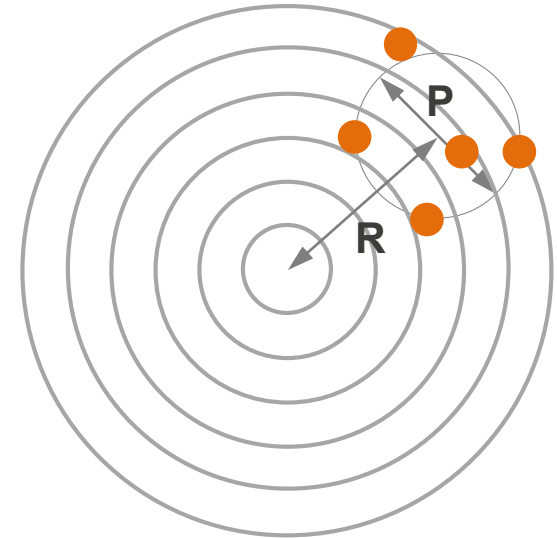
- Grad der Übereinstimmung des Schätzwertes mit dem „wahren“ Wert
- Mittelwerte bildet die Grundlage für die Schätzung der Richtigkeit
- Je geringer die Differenz zwischen Mittelwert der Stichprobe und „wahrem“ Mittelwert, desto größer die Richtigkeit
- Die Differenz zwischen dem Mittelwert der Stichprobe und dem „wahren“ Mittelwert beschreibt systematische Abweichungen

Präzision P

- Grad der Übereinstimmung von Messergebnissen, der bei wiederholter oder vergleichender Messung
- Standardabweichungen beschreiben zufällige Abweichungen der Messwerte und bilden die Grundlage für die Schätzung der Präzision
- Je geringer die Streuung der Messwerte, desto höher ist die Präzision

Genauigkeit

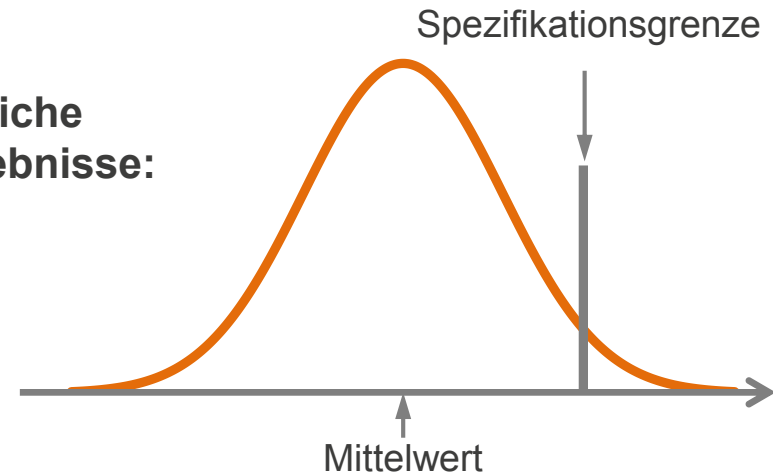
- kennzeichnet die Präzision und Richtigkeit einer Messung.
- Messungen mit hoher Präzision und Richtigkeit sind genau



Die Größe der Messunsicherheit hat erhebliche Auswirkungen auf die Qualität der Prüfergebnisse:

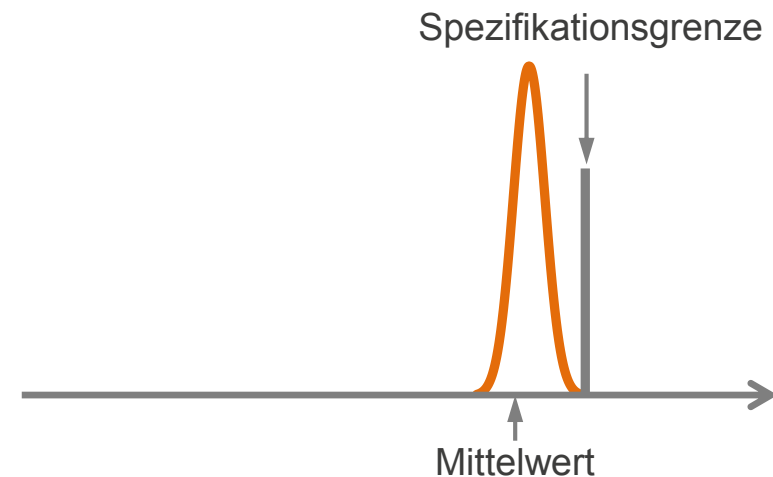
Oben:

- Mittelwert der Messung deutlich entfernt von der Spezifikationsgrenze
- Messunsicherheit (Präzision) sehr groß
- Risiko einer nicht-konformen Eigenschaft



Unten:

- Mittelwert der Messung nahe an der Spezifikationsgrenze
- Messunsicherheit (Präzision) sehr gering
- Praktisch kein Risiko einer nicht-konformen Eigenschaft



Messunsicherheiten u_i können ermittelt werden

- Durch Berechnung mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz (Verfahren B nach GUM)
- Durch Schätzung unter Zuhilfenahme von Streuungen s_i von Messwerten (Verfahren A nach GUM = **G**uide to the Expression of **U**ncertainty in **M**easurement)
- Durch eine Kombination beider vorhergehender Punkte
- Auf der Basis der Ergebnisse von Ringversuchen
- Gesamtunsicherheit ist
$$u = t \cdot \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots}$$
- t wird bestimmt durch das Vertrauensniveau und die Zahl der Messwerte
- In einer einfachen Vorgehensweise ist $t = K = 2$ (95% Vertrauensniveau)

Bestimmung der Messunsicherheit für spektrometrische Verfahren mit Verfahren B (Mathematik - Rechnen) praktisch unmöglich. Daher Anwendung von Verfahren A (Statistik - Schätzen)



Konkrete Vorgehensweise für die Einpunkt-Methode:

- ⇒ Ermittlung der Streuung s_{Zert} der der n Zertifikatswerte
- ⇒ Ermittlung der Streuung s_{Ref} bei n Messungen am Referenzmaterial
- ⇒ Ermittlung der Streuung s_{Prob} bei n Messungen an der Probe
- ⇒ Ermittlung des t-Faktoren (Student-Faktor) für die n Messungen und das gewünschte Vertrauensniveau
- ⇒ Berechnung der Messunsicherheit u_c für die Konzentration c nach der Formel:

$$u_c = \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{s_{\text{Zert}}^2 + s_{\text{Ref}}^2 + s_{\text{Prob}}^2}$$

- ⇒ Die Multiplikation mit einem Erweiterungsfaktor $k = 2$ für erweiterte Messunsicherheit entfällt in diesem Falle (t beinhaltet diese Erweiterung!)



Bedeutung von Messunsicherheiten am Beispiel:

Konformitätsbewertung für den Cr-Gehalt:

- Lieferant misst Cr-Konzentrationen im Bereich um 10% mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,3$ Gew.%
- Kunde misst Cr-Konzentrationen im Bereich um 10% mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,2$ Gew.%
- Lieferant soll Stähle mit mindestens 10,5 Gew.% Cr liefern



- Lieferant muss mindestens 10,8 Gew.% liefern (Mittelwert), um Reklamationen auszuschließen
- Kunde kann erst reklamieren, wenn er weniger als 10,3 Gew.% Cr (Mittelwert) nachweist



Geschichte der Spektrometrie

Spektrometrie ist Analyse der

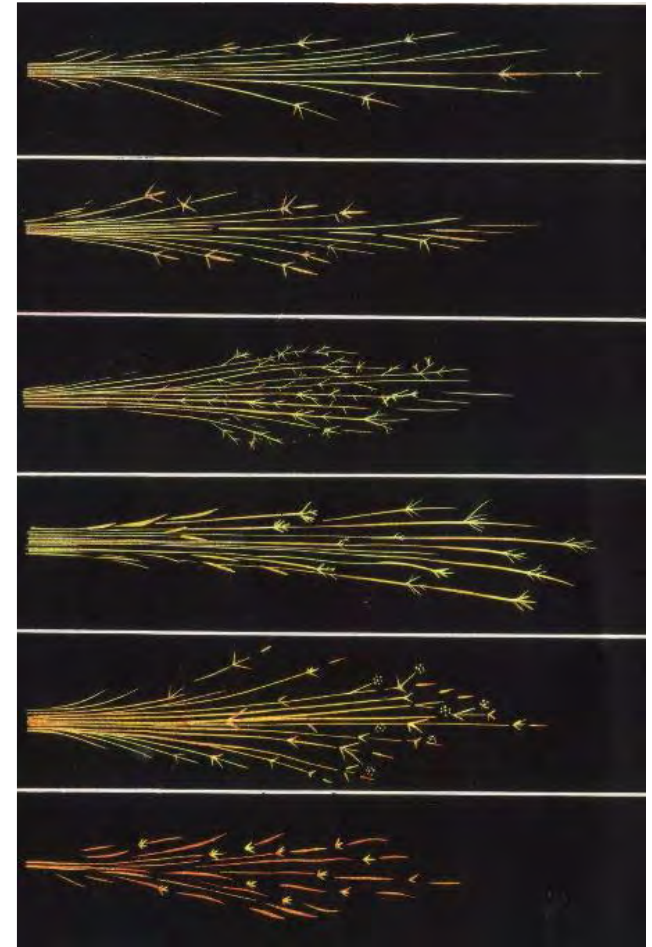
- Position
- Anzahl
- Intensität
- Form
- ...

von Spektrallinien bzw. Spektralverteilungen

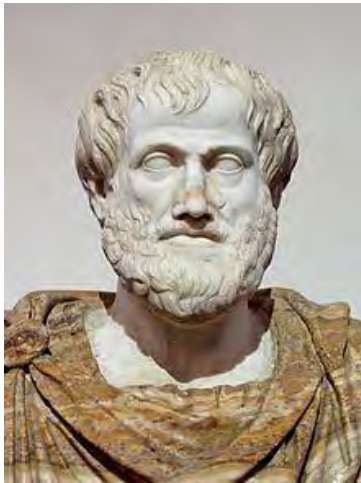
Spektrometrie liefert Informationen über

- Physik / Struktur
- Chemie / Zusammensetzung
- Temperatur
- Schwingungsverhalten
- Geschwindigkeit
- Elektrischer und magnetischer Zustand
- ...

von Objekten „beliebiger“ Größe



Quelle für das Bildmaterial und Text
des Vortrages u.a.: www.wikipedia.org



Aristoteles

Ca. um 330 v.u.Z.:

Licht existiert unabhängig vom menschlichen Auge.



al-Shirazi

Ca. um 1290 u.Z.:

Erklärung des Regenbogen aus Analogien zu Regentropfen und zu wassergefüllten Glaskugeln mit Hilfe von Brechung und Reflexion.





I. Newton

Im 17. Jahrhundert führte Isaac Newton die Teilchentheorie für die Ausbreitung des Lichts ein (Bewegung von kleinen Teilchen).

In 1666 nutzte er das Wort Spektrum für die Beschreibung des Regenbogens (er fand 6 Farben, „erhöhte“ später auf 7).



Ch. Huygens

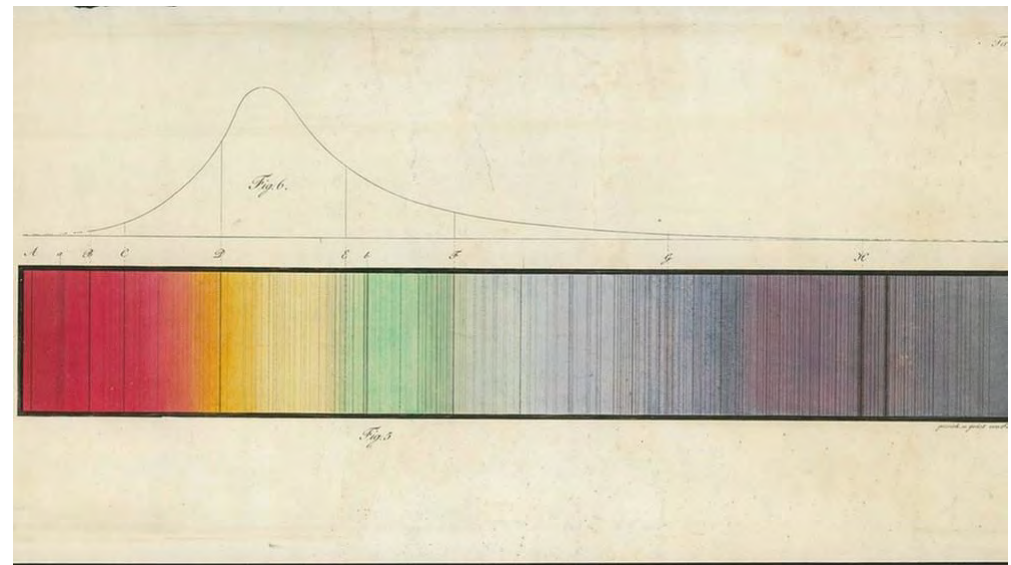
Huygens ist der Begründer der Wellentheorie des Lichts.

Er bemerkte um 1650, dass die Lichtausbreitung analog zu Ausbreitung von Wasserwellen erklärt werden kann (siehe auch Konzept des Äthers).





J. v. Fraunhofer



Absorptionsspektrum der Sonne

Entdeckte 1814 die nach ihm benannten Linien im Sonnenspektrum.

Er erfand 1814 das Spektroskop.

Führte als erster Experimente zur Beugung von Licht an optischen Gittern durch (Fraunhofer'sche Beugung) und bestimmte so die Materialeigenschaften (Brechungsindex) optischer Gläser.



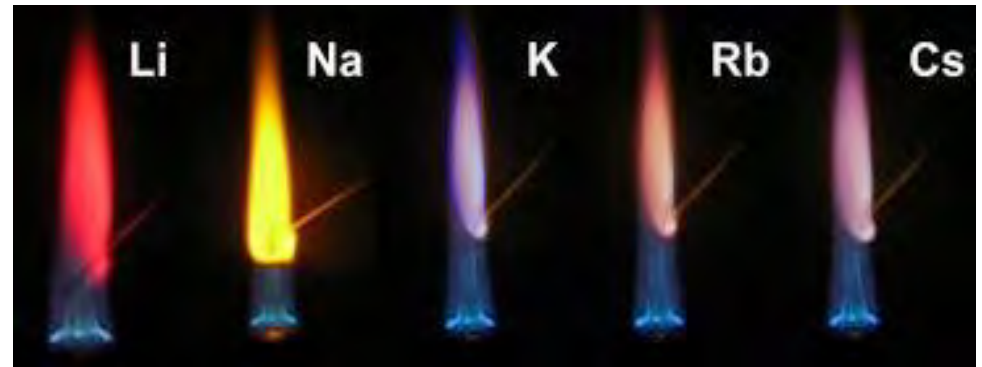
J.v.F. zeigt Spektrometer



R. Bunsen



G.R. Kirchhoff



Entdeckten 1861 gemeinsam bei der Spektralanalyse von Mineralwasser die Elemente Caesium und Rubidium.

Waren in der Lage die Fraunhofer-Linien zu erklären und legten so eine wesentliche Grundlage der modernen Spektrometrie.

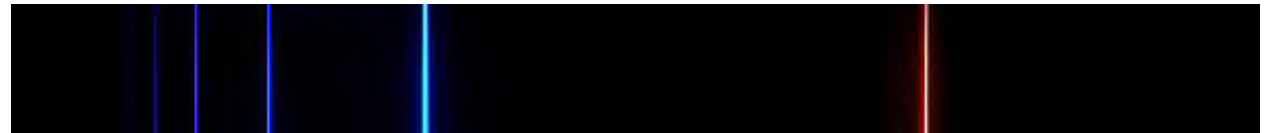
Später entdeckten sie, dass jedes chemische Element mit einer spezifischen Anzahl und Anordnung von Spektrallinien verbunden war.





J. J. Balmer

Emissionsspektrum des Wasserstoffs

Wellenlänge λ

$$\lambda = A \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right) = A \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right).$$

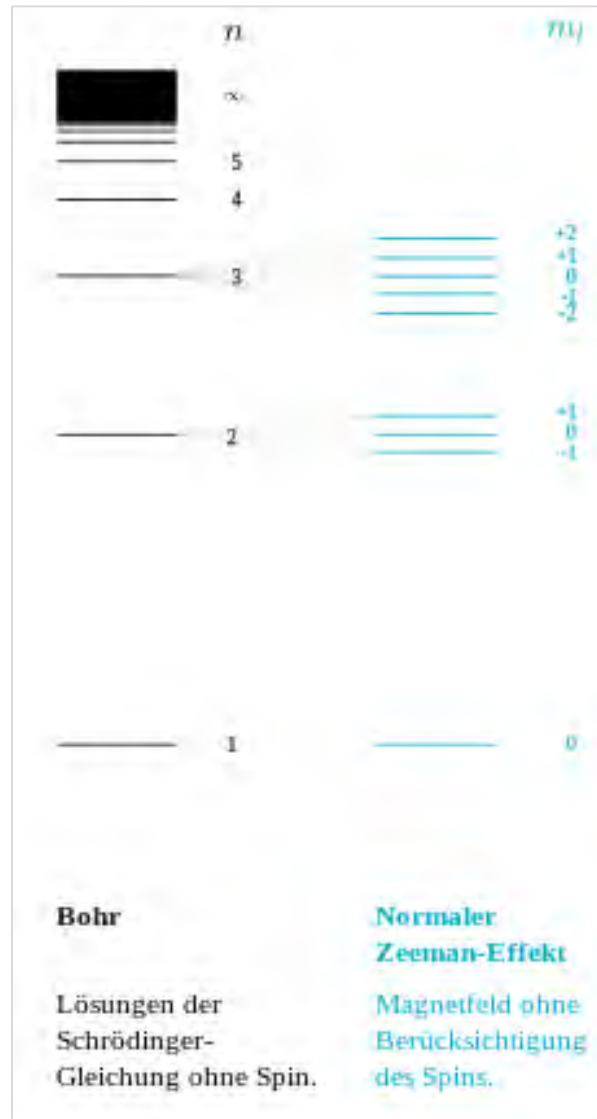
Johann Jakob Balmer konnte 1885 die Linienserie im optischen Bereich des Wasserstoffs mathematisch korrekt beschreiben (**Balmer-Formel**)

Konnte diese Anordnung und seine Formel aber nicht physikalisch erklären





P. Zeeman



Entdeckte 1896 den **Zeeman-Effekt** (Die Aufspaltung von Spektrallinien durch ein Magnetfeld).

1899 gelang seinem Lehrer H. A. Lorentz eine Erklärung unter der Annahme, dass sich im Atom Elektronen bewegen (Drehimpuls der Elektronen).

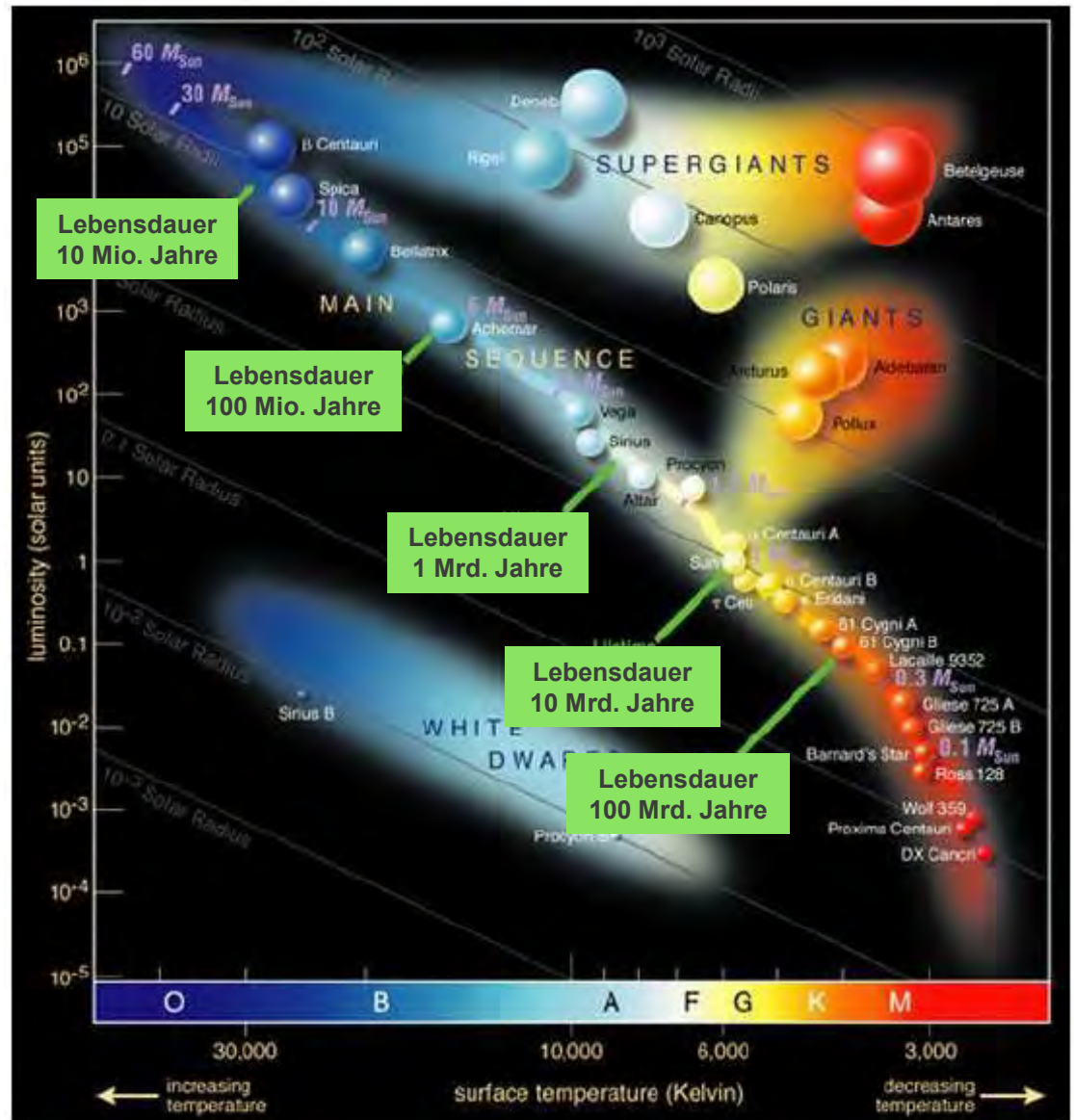
1902 erhielten Zeeman und Lorentz den Physik-Nobelpreis.



H. N. Russell

Entwickelte 1913 das Hertzsprung-Russell-Diagramm (HRD) auf Basis von Arbeiten von E. Hertzsprung.

HRD repräsentiert den Spektraltyp von Sternen in Beziehung zu ihrer absoluten Helligkeit und zeigt so die Entwicklungsverteilung der Sterne.

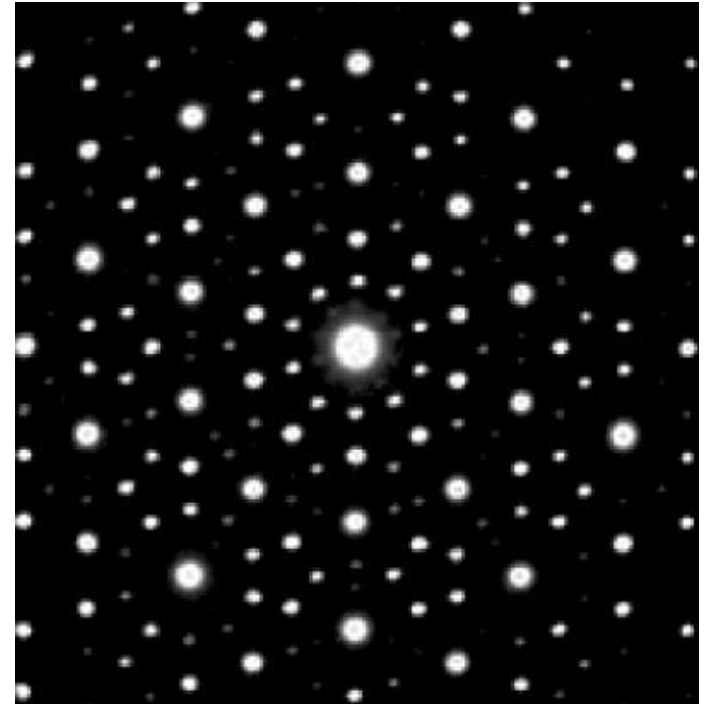




M. Von Laue

Erhielt 1914 den Nobelpreis für seine Arbeiten zur Kristallstrukturanalyse

Kristallstrukturanalyse erforscht den atomaren Aufbau eines Kristalls durch Beugung monochromatischer Strahlung am Kristallgitter.



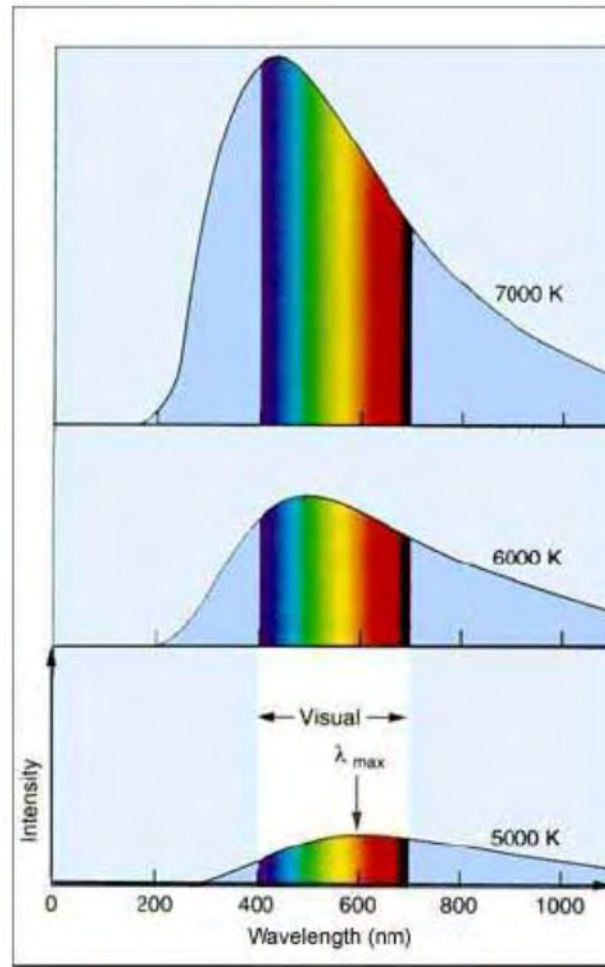
Laue-Aufnahme eines Quasi-Kristalls

Nobelpreis 2011 für die Entdeckung der Quasikristalle an D. Shechtman





M. Planck



Entdeckte 1900 das Strahlungsgesetz für den schwarzen Strahler

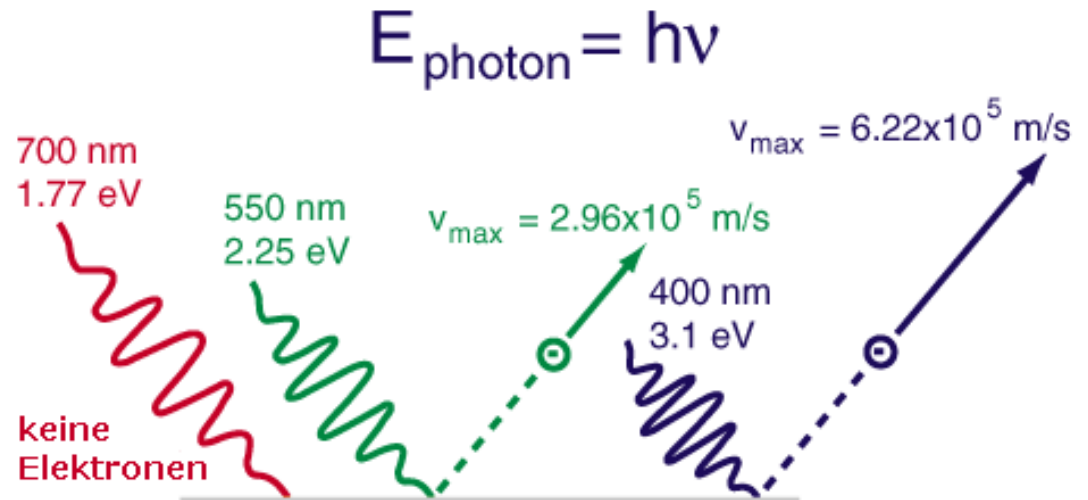
Herleitung war aber nicht im Rahmen der klassischen Physik möglich (Energieaustausch zwischen Oszillatoren und elektromagnetischen Feld nicht kontinuierlich, sondern in Form kleinster Energiepakete (Quanten))

1919 Nobelpreis für Physik für die Entdeckung des planckschen Wirkungsquantums (die wohl bedeutendste Naturkonstante, die wir kennen)

$$M_{\lambda}^{\circ}(\lambda, T) dA d\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1} dA d\lambda$$



A. Einstein



Kalium - 2eV benötigt, um Elektronen auszulösen

Photoelektrischer Effekt

Erhielt 1921 den Nobelpreis für die Erklärung des photoelektrischen Effektes - einer der „Schlüsseffekte“ der Spektrometrie und der Quantenphysik).

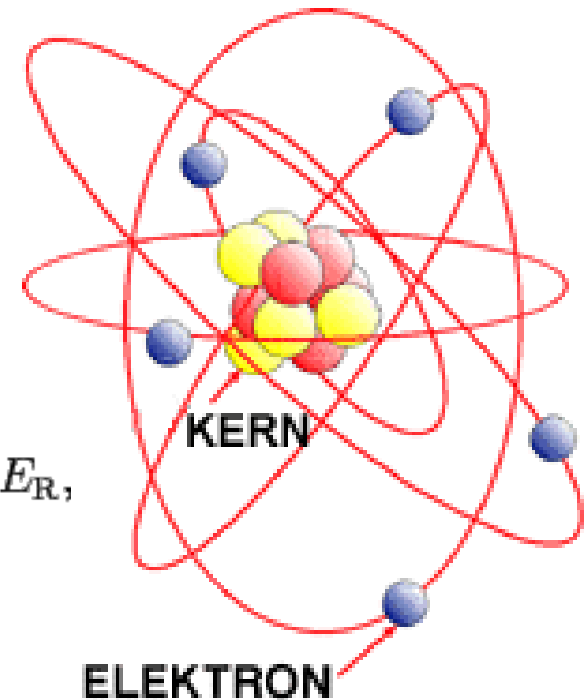
Photoelektrischer Effekt ist Baustein für die Erklärung des Welle-Teilchen-Dualismus elektromagnetischer Strahlung.



N. Bohr

Nobelpreis für Physik 1922 für seine Verdienste um die Erforschung der Struktur der Atome und der von ihnen ausgehenden Strahlung

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) E_R,$$



Bohrsche Postulate:

- Dem Elektron stehen nur **ausgewählte Umlaufbahnen** zu, auf denen es keine Energie verliert (keine elektromagnetische Welle erzeugt)
- Elektron kann von einem stationären Zustand in einen anderen **springen**. Beim Sprung zwischen stationären Zuständen mit verschiedener Energie wird Licht emittiert oder absorbiert.
- Die **Frequenz** der erzeugten oder absorbierten Lichtwelle nähert sich der Umlauffrequenz des Elektrons an, wenn sich das Elektron im Anfangszustand nur langsam bewegt und in den energetisch nächstgelegenen Zustand springt



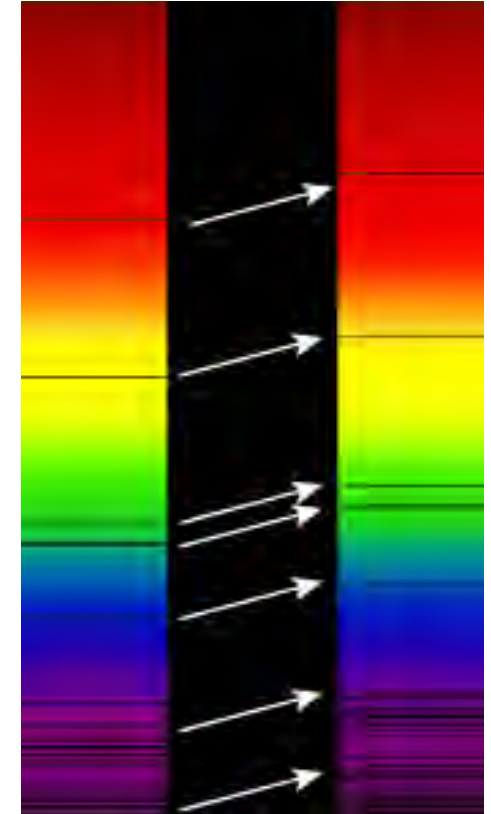


E. Hubble



Hubble entdeckte 1929 den Zusammenhang von Rotverschiebung und Entfernung der Galaxien

Führte den Zusammenhang auf eine kosmologische Expansion zurück.



Rotverschiebung der Spektrallinien eines Galaxienhaufens (r) im Vergleich zur Sonne (I)



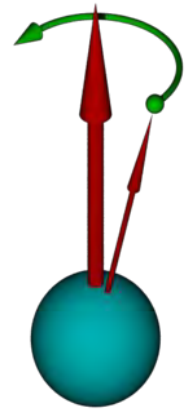


F. Bloch



E.M. Purcell

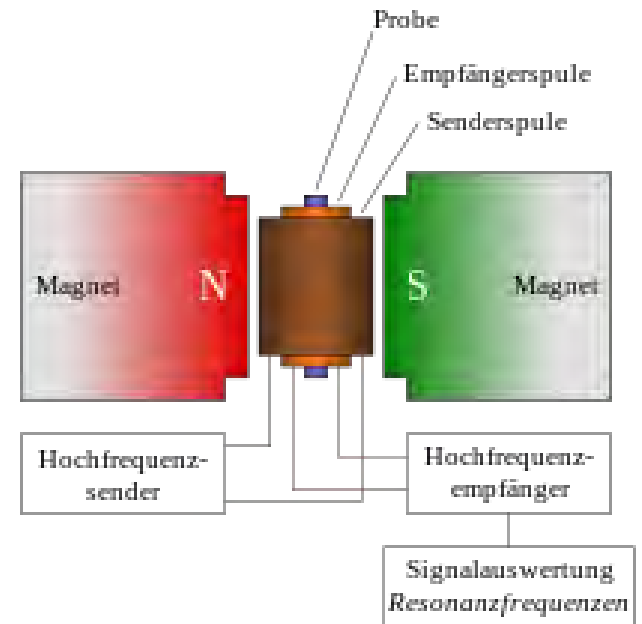
Nobelpreis 1952 für den Nachweis der magnetischen Kernresonanz (Grundlage der Kernspinspektroskopie und der Kernspintomographie).



Probe ist von einem homogenen magnetischen Feld und von einer Induktionsspule umgeben, die hochfrequentes el.-mag. Wechselfeld senkrecht zum Hauptmagnetfeld erzeugt.

Stärke des Hauptmagnetfeldes oder Frequenz des Wechselfeldes werden variiert, bis Resonanz eintritt.

Im Resonanzfall (Probe nimmt Energie aus dem Wechselfeld auf) verändert sich die Stromstärke, die zum Aufbau des Wechselfeldes benötigt wird. Diese wird gemessen.





K.M.B. Siegbahn



Nobelpreis 1981 für seinen Beitrag zur Entwicklung der hochauflösenden Elektronenspektroskopie.

Photoelektronen-Spektroskopie (PES) beruht auf äußerem Photoeffekt. Der Prozess der Photo-Emission erfolgt in drei Schritten:

- Anregung des Elektrons durch einfallendes Photon
- Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche
- Austritt des Photoelektrons aus der Oberfläche

Austrittsrichtung und die kinetische Energie der Elektronen erlauben Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Beschaffenheit des untersuchten Festkörpers.





S. Perlmutter



B. Schmidt

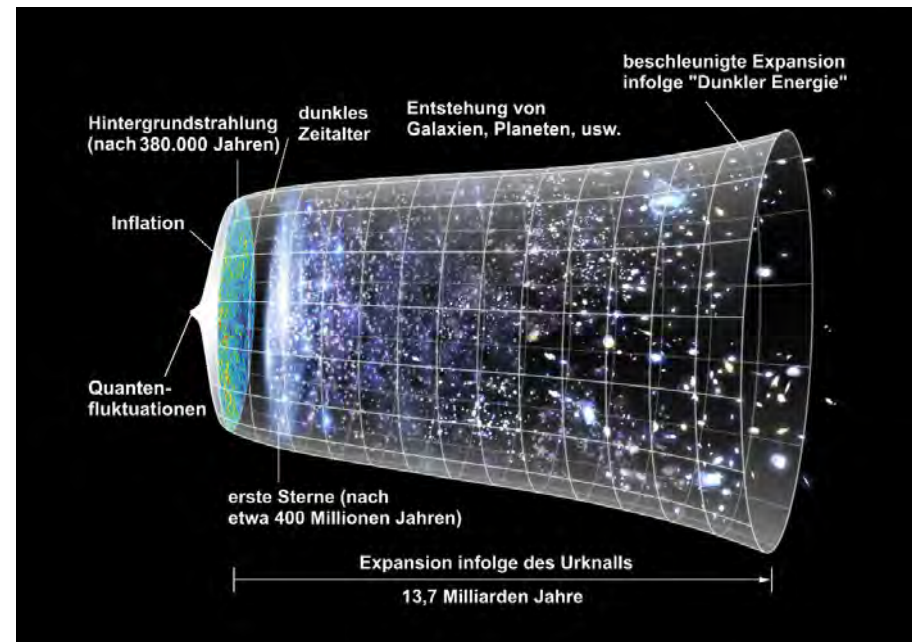


A. Riess

Nobelpreis 2011 für den Nachweis, dass die Expansion des Universums (zumindest heute) beschleunigt abläuft

Wichtig dabei sind Supernovae Typ Ia

- Bei deren Aufleuchten zeigen sie in ihren Spektren keine Anzeichen von Wasserstoff oder Helium, aber mit starken Absorptionslinien des Siliziums.
- Supernovae vom Typ Ia sind die „Standardkerzen“ zur Entfernungsbestimmung im Universum



Vielen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit



WERKSTOFFSERVICE

MATERIAL ENGINEERING COMPETENCE



W.S. Werkstoff Service GmbH
Katernberger Str. 107 | 45327 Essen
T. +49 201 316844-0 | F. +49 201 316844-29
info@werkstoff-service.de | www.werkstoff-service.de