



(19)

österreichisches
patentamt

(10)

AT 500 029 B1 2006-11-15

(12)

Patentschrift

- (21) Anmeldenummer: A 259/2004 (51) Int. Cl.⁸: G01N 21/63 (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2004-02-18 G01J 03/30 (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 2006-11-15

(56) Entgegenhaltungen:
US 2002/0149768A1
US 2002/0093653A1
US 6008897A

(73) Patentanmelder:
INNSITEC LASER TECHNOLOGIES
GMBH
A-4020 LINZ (AT)

(72) Erfinder:
GRUBER JOHANN
HOHENZELL (AT)

(54) **VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG VON FESTEN, FLÜSSIGEN ODER GASFÖRMIGEN STOFFEN**

(57) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein ersten optischen Achse auf eine Oberfläche des festen Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen, insbesondere Metallschmelzen, durch Laser-induzierte-Plasma-Spektroskopie. Um rasch, zuverlässig und in einfacher Weise sowie mit hoher Genauigkeit Veränderungen eines Abstands von Probenmaterial zu einer Fokussiereinrichtung für Laserlicht insbesondere auch bei metallischen Schmelzen beobachten zu können und damit Messfehler auszuschalten, wird eine Vorrichtung der genannten Art vorgeschlagen, welche eine Laserquelle zur Erzeugung von Laserlicht, wahlweise optische Komponenten und eine Fokussiereinrichtung, um das Laserlicht auf eine Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. in den gasförmigen Stoff zu führen und dort ein Plasma zu zünden, eine Analyseeinrichtung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Stoffes durch spektrale Analyse der vom Plasma emittierten Strahlung, und einen positionsempfindlichen Detektor für die vom Plasma emittierte Strahlung umfasst. Verfahrensmäßig wird vorgeschlagen, dass Laserlicht über eine Fokussiereinrichtung entlang einer

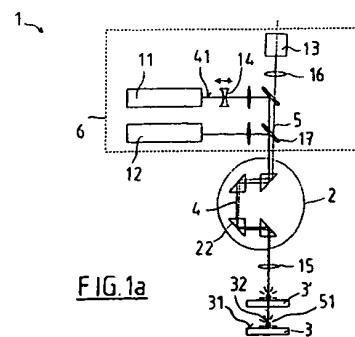


FIG. 1a

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen, insbesondere Metallschmelzen, durch Laser-induzierte-Plasma-Spektroskopie, umfassend eine Laserquelle zur Erzeugung von Laserlicht, wahlweise optische Komponenten, eine Fokussiereinrichtung, um das Laserlicht auf eine Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. in den gasförmigen Stoff zu führen und dort ein Plasma zu zünden und eine Analyseeinrichtung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Stoffes durch spektrale Analyse der vom Plasma emittierten Strahlung.

Weiters umfasst die Erfindung ein Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen, insbesondere Metallschmelzen, durch Laser-induzierte-Plasma-Spektroskopie, wobei Laserlicht über eine Fokussiereinrichtung entlang einer ersten optischen Achse auf eine Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. in den gasförmigen Stoff gelenkt und dort ein Plasma gezündet wird und wobei die vom Plasma emittierte Strahlung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung spektral analysiert wird.

In großtechnischen Prozessen kann eine chemische Analyse von Stoffen oder Materialien, welche an einer bestimmten Stelle im Prozessablauf vorliegen, für eine Prozesskontrolle und Prozesssteuerung wichtige Erkenntnisse wie Reaktionsumsatz, Reinheit eines Produktes oder Kinetik einer Reaktion liefern. Spezielle spektroskopische Verfahren, welche es ermöglichen, die chemische Zusammensetzung eines Materials genau zu bestimmen, werden heute dazu in vielen Bereichen der industriellen Chemie und Metallurgie eingesetzt.

Während es bei einer Prozesskontrolle viele Jahre üblich war, an verschiedenen Stellen eines Prozessablaufes Probenmaterial zu entnehmen und dieses anschließend zum Zwecke einer spektroskopischen Untersuchung in ein Labor zu bringen, geht nunmehr der Trend dahin, derartige Untersuchungen unmittelbar vor Ort durchzuführen, um eine Analysenzeit zu verkürzen und im Prozess auftretende Probleme allenfalls schneller erkennen zu können.

Eine spektroskopische Methode, die sich zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Stoffes an einer beliebigen Stelle eines Prozesses grundsätzlich besonders eignet, ist die Laser-induzierte-Plasma-Spektroskopie (kurz: LIPS). Mit dieser Methode lässt sich in kurzer Zeit mit vernachlässigbarem Verbrauch an Analysenmaterial die chemische Zusammensetzung eines Stoffes bestimmen. So kann beispielsweise die chemische Zusammensetzung einer in einem metallurgischen Gefäß befindlichen Metallschmelze und gegebenenfalls Zusammensetzungsänderungen der Schmelze prinzipiell rasch ermittelt bzw. verfolgt werden. Da die Messungen unmittelbar am bzw. im Falle eines Gases in dem zu untersuchenden Stoff durchgeführt werden können, ist eine Probenentnahme nicht notwendig. Deswegen können mit dieser spektroskopischen Methode Stoffe aller Aggregatzustände ohne nennenswerten Materialverlust untersucht werden.

Eine bekannte Vorrichtung zur Durchführung von Laser-induzierter-Plasma-Spektroskopie umfasst eine Laserquelle zur Erzeugung von Laserlicht und eine Fokussiereinrichtung mit welcher das erzeugte Laserlicht beispielsweise auf eine zu untersuchende Metallschmelze in Form eines Laserspots fokussiert wird. Erreicht die Leistung des auf das Material fokussierten Laserlichts einen Schwellwert, so wird an der Oberfläche der Metallschmelze im Bereich des Laserspots Material verdampft und ein Plasma gezündet. Dieses Plasma emittiert elektromagnetische Strahlung, welche für die chemische Zusammensetzung der Metallschmelze an der Stelle des Laserspots charakteristisch ist. Mit einer geeigneten Analyseeinrichtung, welche ein weiterer Bestandteil solcher Vorrichtungen ist, kann eine qualitative und quantitative spektrale Analyse der vom Plasma emittierten Strahlung durchgeführt werden und so eine chemische Zusammensetzung ermittelt werden. Je nach Lage und Entfernung von Laser und Analyseeinrichtung zum untersuchten Material können zusätzlich optische Komponenten vorgesehen sein, welche Laserlicht zum Material oder emittiertes Plasmalicht zur Analyseeinrichtung leiten.

Damit mittels Laser-induzierter-Plasma-Spektroskopie korrekte und reproduzierbare Aussagen über die chemische Zusammensetzung eines Stoffes gemacht werden können, ist es erforderlich, dass während einer Messung der Laserstrahldurchmesser bzw. die Leistungsdichte des Laserlichts an der untersuchten Probe konstant ist. Ist die Laserlichtleistung nicht konstant, so werden die Plasmaeigenschaften beeinflusst, wodurch es zu erheblichen Variationen von Analyseergebnissen kommen kann und die Reproduzierbarkeit negativ beeinflusst wird.

Das vorstehende Erfordernis ist bei Anwendung von LIPS in einer industriellen Umgebung selbstredend schwer zu erfüllen. Mechanische Störungen wie Erschütterungen und thermische Beanspruchungen sowie temporär auftretende Hindernisse in der optischen Wegstrecke für das Laserlicht wie aufgewirbelter Schmutz und Staub stellen nicht nur für die sensiblen optischen Geräte Schädigungsquellen dar, sondern können auch in unerwünschten Veränderungen der Laserlichtleistung während einer Messung resultieren, z.B. durch Verstellung der Position einzelner optischer Komponenten. Dies trifft insbesondere für Umgebungen zu, in denen die vorgenannten Belastungen und Beanspruchungen allesamt sehr hoch sind, wie in der Hüttenindustrie.

In diesem Zusammenhang ist besonders zu erwähnen, dass eine Hauptfehlerquelle für nicht korrekte Messergebnisse eine Variation des Abstandes von Fokussiereinrichtung zum zu untersuchenden Stoff bzw. Material darstellt. Ändert sich dieser Abstand, so ändert sich damit auch die Laserlichtleistung an einer Oberfläche bzw. im Material, was in der Folge eine Verfälschung von Analysenergebnissen bedingen kann.

Bei Untersuchungen von Metallschmelzen in Konvertern durch Unterbaddüsen ist dieses Problem in besonderem Maße ausgeprägt, weil zu den vorstehend angeführten Belastungen hinzukommt, dass auf Grund eines Abtrags von feuerfester Auskleidungsmasse ein Abstand der Fokussiereinrichtung zur Schmelzenoberfläche variabel ist. Speziell die Tatsache, dass sich ein Füllstand von Gefäßen im Zuge eines Produktionsprozesses auch ständig ändern kann, stellt ein Problem bei Messungen dar. Man ist daher bestrebt, möglichst exakt den erwähnten Abstand zu bestimmen, so dass Abweichungen von einem Sollwert registrierbar sind und gegebenenfalls korrigiert werden können.

In US 4,986,658 ist vorgeschlagen, bei einer LIPS-Vorrichtung einen Diodenlaser und einen mit diesem zusammenarbeitenden Phototransistor zur Ermittlung eines Abstandes einer Fokussiereinrichtung zu einer Metallschmelze einzusetzen. Dabei wird Laserlicht vom Diodenlaser in einem Einfallswinkel auf die Metalloberfläche gerichtet bzw. gelenkt, von dieser reflektiert und dem Phototransistor zugeleitet. Aus der mit dem Phototransistor gemessen Intensität des reflektierten Laserlichts soll der genannte Abstand bestimmbar sein. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass bei Bewegungen der Schmelzeoberfläche das einfallende Laserlicht unkontrolliert in verschiedene Richtungen reflektiert wird und in der Folge nicht, wie gewünscht und erforderlich, zum Phototransistor gelangt.

Bei anderen bekannten, zur Untersuchung von Metallschmelzen angeblich geeigneten LIPS-Vorrichtungen (US 2002/0093653, US 2002/0149768, US 6.008,897) sind die Probleme eines variierenden Abstandes einer Fokussiereinrichtung zur Oberfläche der Schmelze und dessen Korrektur weder angesprochen noch gelöst.

In der Praxis hat sich gezeigt, dass mit Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik eine genaue Ermittlung eines Abstandes von Fokussiereinrichtung zu einer untersuchten Probenstelle insbesondere bei in hohem Maße reflektierenden und gegebenenfalls in Bewegung befindlichen Proben wie metallischen Schmelzen Probleme bereitet, weshalb die Bestimmung einer chemischen Zusammensetzung von Stoffen mit Laser-induzierter-Plasma-Spektroskopie zu falschen Ergebnissen führen kann.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, diese Nachteile zu beseitigen und eine Vorrichtung der

eingangs genannten Art bereitzustellen, mit der rasch, zuverlässig und in einfacher Weise sowie mit hoher Genauigkeit Veränderungen eines Abstands von Probenmaterial zu Fokussiereinrichtung beobachtbar sind.

5 Weiters ist es Ziel der Erfindung, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit welchem rasch, zuverlässig und in einfacher Weise mit hoher Genauigkeit Veränderungen eines Abstands von Probenmaterial zu Fokussiereinrichtung bestimmt werden kann.

10 Die gestellte Aufgabe löst eine Vorrichtung nach Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen einer erfindungsgemäßen Vorrichtung sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 6.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass Veränderungen in der Position eines emittierenden Plasmas mittels eines positionsempfindlichen Detektors exakt beobachtbar sind. Dies trifft sowohl auf eine Änderung einer lateralen Position des Plasmas als auch auf eine Verschiebung des Plasmas entlang einer Richtung von einfallendem Laserlicht zu. Es ist nun auch möglich, rasch und zuverlässig den Abstand des Plasmas zur Fokussiereinrichtung festzustellen und bei einer Abweichung vom Sollwert diesen Abstand nachzusteuern; alternativ kann dazu die Laserleistung nachgeregelt werden, um eine Leistungsdichte des Laserlichts auf bzw. in der Probe konstant zu halten.

20 Von Vorteil ist weiters auch, dass durch einen erfindungsgemäß vorgesehenen positionsempfindlichen Detektor für eine vom Plasma emittierte Strahlung keine weiteren Einrichtungen für eine Abstandsmessung, vor allem auch keine weiteren eigens zur Abstandsmessung eingesetzten Laser, erforderlich sind und die Vorrichtung daher im Vergleich mit bekannten Vorrichtungen einfacher aufgebaut sein kann.

30 Insbesondere in Bezug auf metallische Schmelzen kommt als weiterer Vorteil zum Tragen, dass mit einer erfindungsgemäßen Vorrichtung eine Abstandsmessung durch Ermittlung der Position des Plasmas durchgeführt wird, weswegen ein hohes Reflexionsvermögen von Metallschmelzen im Hinblick auf eine Messung ohne Belang ist.

Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus dem Zusammenhang der Beschreibung und außerdem aus den anhand von Figuren erläuterten Ausführungsformen.

35 Es ist bevorzugt, wenn der positionsempfindliche Detektor ein Photodiodenarray oder ein Zeilenkamerasystem ist, weil derartige Detektoren robust und in Kleinbauweise einsetzbar sind und somit zu einem platzsparenden Aufbau einer Vorrichtung beitragen können.

40 Optische Komponenten einer Vorrichtung gemäß der Erfindung umfassen mit Vorteil Spiegel und/oder Prismen, um Laserlicht vom Laser auf bzw. in einen zu untersuchenden Stoff zu führen. Laserlicht kann in diesem Fall über weite Wegstrecken geleitet werden, ohne dass eine hohe Divergenz des Laserlichts auftritt und/oder große Intensitätsverluste gegeben sind. Im Vergleich dazu sind bei Lichtleitung über eine Glasfaseroptik Intensitätsverluste gegeben und es kann zu erheblichen Divergenzerscheinungen kommen. Es ist auch problematisch, hohe Laserleistungen über eine Glasfaser zu leiten. Überdies kann bei Leitung des Laserlichtes über Glasfaseroptik die Polarisation des Lichtes verloren gehen.

50 In einer vorteilhaften Ausbildung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung ist vom Plasma emittierte Strahlung über die optischen Komponenten zur Analyseneinrichtung zuführbar. Laserlicht und emittierte Strahlung können dann über dieselben optischen Komponenten gelenkt werden und ein Aufwand an optischen Komponenten ist gering.

55 Ähnlich ist es von Vorteil, wenn diffus reflektiertes Laserlicht über die optischen Komponenten einem Messgerät zuführbar ist. Es können dann weitere spektroskopische Informationen gewonnen werden, ohne dass zusätzliche Einrichtungen wie Glasfaserkabel notwendig sind.

Letzteres trifft insbesondere auch dann zu, wenn vom Plasma emittierte Strahlung über die optischen Komponenten zum Detektor zuführbar ist. In dieser Variante der Erfindung kann mit einer einzigen Anordnung optischer Komponenten Laserlicht vom Laser zur Probe und emittiertes Licht vom Plasma zum positionsempfindlichen Detektor geleitet werden.

Ist mittels optischer Komponenten einerseits entlang einer ersten optischen Achse Laserlicht vom Laser zur Probe und emittierte Strahlung vom Plasma zur Analyseneinrichtung leitbar und ist andererseits mit denselben optischen Komponenten emittierte Strahlung entlang einer zweiten optischen Achse einem positionssensitiven Detektor zuführbar, so können Laser und Untersuchungseinheiten in sicherer Distanz zum Messort bzw. zur Beprobungsstelle angeordnet sein, was insbesondere bei Gebrauch einer erfindungsgemäßen Vorrichtung in der Hüttenindustrie von großem Vorteil ist. Solchenfalls ist es auch möglich, die in Bezug auf Staub und Schmutz sensiblen optischen Geräte in einem einzigen Gehäuse unterzubringen und somit gegen allfällige Umwelteinflüsse wirkungsvoll zu schützen.

Hinsichtlich einer möglichst verlustfreien Leitung von Laserlicht vom Laser auf bzw. in eine Probe, hat es sich als sehr zweckmäßig erwiesen, wenn zumindest ein Teil der optischen Komponenten mit einer Antireflexschicht versehen ist. Andernfalls kommt es bei einem senkrechten Einfall von Laserlicht auf optische Komponenten zu Verlusten durch Reflexionen. Insbesondere wenn eine Vielzahl von optischen Komponenten vorgesehen ist, können die daraus resultierenden Verluste erheblich sein, weil sich beispielsweise in Luft und bei senkrechten Einfall von Laserlicht auf eine optische Komponente aus Glas Rückreflexionen von jeweils etwa 4 % ergeben. Durch Antireflexschichten ist nun weitgehend verhindert, dass Laserlicht in die Laserquelle zurück einkoppelt. Es versteht sich, dass in einer sehr günstigen Ausführungsform alle optischen Komponenten mit einer Antireflexschicht versehen sind.

Im Kontext damit ist es besonders vorteilhaft, wenn eine Antireflexschicht aus einer im Wellenlängenbereich von 120 nm bis 1500 nm strahlungsdurchlässigen Schicht besteht, weil in diesem Fall dieselben optischen Komponenten auch zur Leitung von Plasma emittierter Strahlung verwendet werden können.

Im weiteren Zusammenhang haben sich zur Lichtleitung Prismen aus Calciumfluorid besonders bewährt. Auf Prismen aus diesem Material können Fluoridverbindungen, welche bis in den UV-Bereich bis zu 120 Nanometer ausreichende Transparenz aufweisen, einfach und in hoher optischer Güte abgeschieden werden. Ein Vorteil einer Abscheidung von Fluoriden auf Calciumfluorid besteht darin, dass bei diesen Materialpaarungen eine große Haftfestigkeit der abgeschiedenen Schicht und eine hohe thermische und mechanische Stabilität von Prismen insgesamt erzielt werden kann.

Wenn die optischen Komponenten zumindest einen mit einer dielektrischen Schicht und einer metallischen Beschichtung versehenen Spiegel aufweisen, so kann einerseits mit Hilfe der metallischen Beschichtung Laserlicht und andererseits mit Hilfe der dielektrischen Schicht vom Plasma emittierte Strahlung effektiv in eine beliebige Richtung gelenkt werden.

Dabei ist ein Spiegel vorteilhaft auf einer Oberfläche mit einer metallischen Beschichtung und auf einer gegenüberliegenden Oberfläche mit einer dielektrischen Schicht versehen, wobei die dielektrische Schicht sowie die zwischen den Oberflächen befindlichen Teile des Spiegels im Wellenlängenbereich von 120 nm bis 1500 nm transparent sind. Durch eine solche Ausbildung wird ein Absplittern von dielektrischen Schichten bei Temperaturschwankungen verhindert, welches, wenn eine dielektrische Schicht unmittelbar auf einer metallischen Schicht aufgebracht ist, wegen deutlich unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schichten auftreten kann.

Wenn eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Kontrolle metallurgischer Prozesse eingesetzt werden soll, ist es günstig, wenn zumindest ein Teil der optischen Komponenten und die Fo-

kussiereinrichtung in einem einen Hohlraum aufweisenden Arm angeordnet sind. Die optischen Komponenten sind so in einfacher Weise vor Staub und Schmutz geschützt.

Eine hohe Flexibilität der Leitung von Laserlicht und allenfalls von vom Plasma emittierter Strahlung wird erreicht, wenn der Arm relativ zueinander verschiebbare und/oder drehbare Segmente aufweist.

Dabei ist es im Hinblick auf eine große Bewegungsfreiheit des Armes in allen Raumrichtungen bei gleichzeitig einfacher Lichtleitung günstig, wenn der Arm ein oder mehrere Gelenke aufweist und an den jeweiligen Gelenkstellen ein Spiegel oder Prisma zur Umlenkung von Laserlicht bzw. emittierter Strahlung vorgesehen sind.

Um allfällige Änderungen einer Laserintensität auf der Probe bzw. in der Probe kompensieren zu können, ist es vorteilhaft, wenn die Fokussiereinrichtung bewegbar, insbesondere verschiebbar, ist.

Bevorzugt ist, wenn eine Regeleinrichtung für eine Bewegung der Fokussiereinrichtung in Abhängigkeit einer vom positionsempfindlichen Detektor gemessenen Position oder Intensität der emittierten Strahlung oder in Abhängigkeit eines von der Analyseeinrichtung gemessenen Spektrums vorgesehen ist. Diese Ausgestaltung ermöglicht es, die Laserleistung auf bzw. in der Probe während eines Messung konstant zu halten.

Für den Fall, dass eine Fokussiereinrichtung ortsfest gehalten oder fixiert ist, ist es bevorzugt, wenn die Vorrichtung eine Korrekturereinrichtung zur Einstellung eines Strahldurchmessers von Laserlicht aufweist. Eine zusätzliche Regeleinrichtung zur automatischen Anpassung des Strahldurchmessers in Abhängigkeit einer vom positionsempfindlichen Detektor gemessenen Position oder Intensität der emittierten Strahlung oder in Abhängigkeit eines von der Analyseeinrichtung gemessenen Spektrums bietet während einer Messung den Vorteil geregelt konstanter Laserleistung auf bzw. in der Probe.

In einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung bilden die optischen Komponenten ein erstes Lichtleitsystem und weitere optische Komponenten zumindest ein zweites Lichtleitsystem, wobei die Vorrichtung eine Lichtweiche aufweist, durch welche Laserlicht und/oder emittierte Strahlung den jeweiligen Lichtleitsystemen bzw. von den Lichtleitsystemen der Analyseenrichtung und/oder dem Detektor wahlweise zuleitbar ist. Mit einer Vorrichtung gemäß dieser Variante können zum einen chemische Analysen rasch an verschiedenen Orten durchgeführt werden, was insbesondere für eine lückenlose Prozesskontrolle sehr wichtig sein kann. Zum anderen kann unabhängig vom Messort dieselbe Laserquelle und dieselbe Analyseenrichtung bzw. derselbe positionsempfindliche Detektor eingesetzt werden. Ein apparativer Aufwand ist daher minimiert.

Das verfahrensmäßige Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, dass bei einem Verfahren der eingangs genannten Art die Intensität von vom Plasma emittierter Strahlung an einer von der optischen Achse des Laserlichtes verschiedenen zweiten optischen Achse positionsempfindlich gemessen und daraus ein Abstand der Fokussiereinrichtung von der Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. eine Position des Plasmas im gasförmigen Stoff bestimmt wird.

Die verfahrensmäßig erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass Veränderungen im Abstand von Fokussiereinrichtung zum Plasma bzw. laterale Positionsänderungen des Plasmas einfach und rasch erkennbar sind und daher korrigierbar sind.

Das Verfahren ermöglicht es weiters, Positionsänderungen sehr genau festzustellen. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn zur Durchführung des Verfahrens eine Vorrichtung wie vorstehend beschrieben eingesetzt wird. In diesem Fall kann eine optische Wegstrecke vom Plasma zu einem positionsempfindlichen Detektor ein oder mehrere Meter betragen. Kleine Änderungen in

der Position des Plasmas ergeben dann große Verschiebungen am Detektor. Anders ausgedrückt: Eine Messung erfolgt mit besonderer Genauigkeit.

Ein weiterer Vorteil eines erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gegeben, dass Veränderungen einer Plasmaposition mit geringem apparativen Aufwand beobachtet werden können, weil Emissionen des für eine Analyse einer chemischen Zusammensetzung ohnehin notwendigen Plasmas ausgenutzt werden.

Ein Vorteil liegt insbesondere darin, dass ein Verfahren gemäß der Erfindung auch bei einer Untersuchung von metallischen Schmelzen anwendbar ist, bei denen herkömmliche Methoden einer Abstandsmessung unzuverlässig oder nicht anwendbar sind.

Hinsichtlich einer hohen Genauigkeit einer Messung und einer Ausschaltung möglicher Messfehler ist es günstig, wenn der Abstand der Fokussiereinrichtung von der Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. vom Plasma im gasförmigen Stoff kontinuierlich bestimmt und automatisch geregelt wird.

Besonders günstig ist es, wenn über die gemessene Intensität der vom Plasma emittierten Strahlung eine Korrekturseinrichtung zur Variation eines Strahldurchmessers des Laserlichts geregelt wird. In diesem Fall können Änderungen im Abstand von Plasma zu Fokussiereinrichtung und damit einhergehende Änderungen in der Laserleistung an der Probe durch Aufweitung oder Einengung des Laserstrahls kompensiert werden. Da eine Variation des Laserstrahldurchmessers unmittelbar nach Austritt des Laserlichts aus der Laserquelle möglich ist, kann die Laserlichtleistung weitab der Beprobungsstelle einfach nachjustiert werden. Die in Proben Nähe befindliche Fokussiereinrichtung kann ortfest gehalten werden.

Bevorzugt ist es verfahrensmäßig weiters, wenn das Laserlicht und die emittierte Strahlung zumindest teilweise über dieselben optischen Komponenten geführt werden. Einrichtungen wie Laserquelle, Analyseeinrichtung sowie Detektor können in diesem Fall in sicherer Entfernung zum Messort aufgestellt werden. Dies ermöglicht auch eine einfache Wartung bzw. gegebenenfalls Reparatur der genannten Einrichtungen.

In einer bevorzugten Variante des Verfahrens wird einfallendes Laserlicht über die Oberfläche gerastert bzw. über eine Fläche geführt. Dadurch wird bei einer Bestimmung einer chemischen Zusammensetzung, beispielsweise einer Metallschmelze, ein Mittelwert erhalten und Messverfälschungen, welche durch Inhomogenitäten an der Schmelzenoberfläche verursacht sind, reduziert. Ein Rastern kann in einfacher Weise durchgeführt werden, indem ein Spiegel oder Prisma im Strahlengang gedreht wird, wodurch das Laserlicht seine Richtung ändert.

Die Erfindung ist nachstehend anhand von beispielhaften Ausführungsformen noch weiter erläutert.

Es zeigen

- 45 Figur 1a eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung
- Figur 1b einen Arm zur Strahlführung
- Figur 1c eine schematische Darstellung der Feststellung einer Positionsänderung eines Plasmas
- Figur 2 ein beschichtetes Prisma
- 50 Figur 3a einen einseitig beschichteten Spiegel
- Figur 3b einen zweitseitig beschichteten Spiegel
- Figur 4 eine Strahlweiche mit mehreren Armen zur Strahlleitung
- Figur 5a eine Strahlweiche mit einem Drehgelenk
- Figur 5b die Strahlweiche aus Figur 5a in einer Seitenansicht
- 55 Figur 6 eine Strahlweiche mit verschiebbaren optischen Komponenten

Soweit Bezugzeichen verwendet sind, haben sie die in nachstehender Liste angegebene Bedeutung.

Liste der Bezugszeichen

| | |
|----|--|
| 5 | 1... LIPS-Vorrichtung |
| | 11... Laserquelle |
| | 12... Analyseneinrichtung |
| | 13... positionsempfindlicher Detektor |
| 10 | 13a, 13b... Photodiode |
| | 14... Zerstreuungslinse |
| | 15... Fokussiereinrichtung |
| | 16... Sammellinse |
| | 17... halbdurchlässiger Spiegel |
| 15 | 2, 2', 2"... Strahlführungssystem |
| | 21... Armssegmente |
| | 22... Prisma |
| | 22a... Prismagrundkörper |
| | 22b... Antireflexbeschichtung |
| 20 | 23... Spiegel |
| | 23a... Spiegelgrundkörper |
| | 23b... metallische Beschichtung |
| | 23c... dielektrische Beschichtung |
| | 3, 3'... Probe |
| 25 | 31... Probenoberfläche |
| | 32, 32'... Plasma |
| | 4... optische Achse Laser |
| | 41... Laserlicht |
| | 5... optische Achse emittierte Strahlung |
| 30 | 51... emittierte Strahlung |
| | 6... Gehäusebereich |
| | 7... Strahlweiche |
| | 71... Umlenkeinrichtung |
| | 8... Metallurgisches Gefäß |
| 35 | 81... Metallschmelze |
| | A, A', A"... Drehachse |

In Figur 1a ist eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung 1 gezeigt, welche sich besonders für eine Untersuchung von metallischen Schmelzen eignet.

40 In Figur 1a ist eine Laserquelle 11, geeignet um hochenergetisches Laserlicht 41 zu generieren, dargestellt. Die Laserquelle 11 kann ein gepulster Nd:YAG-Laser sein, dessen 1064 nm Laserlinie im weiteren Verlauf der Messung verwendet wird. Das Laserlicht 41 trifft auf eine Zerstreuungslinse 14, die im Strahlengang noch vor anderen optischen Komponenten angeordnet ist und mit welcher durch Verschiebung die Strahlparameter wie Durchmesser und Divergenz des Laserlichts eingestellt werden können. Im Anschluss durchläuft das Laserlicht 41 ein Strahlführungssystem 2, welches in mehrere relativ zueinander verschiebbare und/oder drehbare Segmente unterteilt ist und trifft auf eine Fokussiereinrichtung 15, mit welcher es auf eine Oberfläche 31 einer Probe 3 gebündelt bzw. fokussiert wird.

50 Das auf der Probe 3 gezündete Plasma 31 emittiert charakteristische Strahlung 51, welche über Strahlführungssystem 2 und entlang derselben optischen Achse 4 wie das Laserlicht 41 geführt und mit Hilfe eines halbtransparenten Spiegels 17 einer Analyseeinrichtung 12 zugeführt wird. Die Analyseeinrichtung 12 kann beispielsweise ein handelsübliches wellenlängendispersives Spektrometer sein.

Entlang einer zweiten optischen Achse 5 wird emittierte Strahlung zu einer Sammellinse 16 geleitet und auf einen positionsempfindlichen Detektor 13 gelenkt.

Die innerhalb eines Gehäusebereiches 6 liegenden Teile der Vorrichtung 1 können in einem einzigen Gehäuse untergebracht sein und somit fernab von der zu untersuchenden Probe 3 betrieben und gegebenenfalls gewartet werden.

Das Strahlungsführungssystem 2 ist in einer Ausführungsform in Figur 1b näher dargestellt. Einzelne Armsegmente 21 sind zu einem Arm verbunden, welcher innen hohl ist und in dessen Innerem Laserlicht 41 sowie von einem Plasma emittierte Strahlung 51 leitbar ist. Die Armsegmente 21 weisen eine Drehachse A, A' oder A'' auf, um welche sie gegeneinander drehbar sind. Prismen 22 befinden sich an Kreuzungspunkten der Drehachsen A, A' und A'' und drehen sich jeweils mit einem Armsegment 21 mit. Selbstverständlich können neben drehbaren Armsegmenten 21 auch ausziehbare und zusammenfahrbare Segmente vorgesehen sein, um einen Arm an eine Probe 3 anzunähern.

In Figur 1c sind die Auswirkungen einer Positionsänderung eines Plasmas 32 gezeigt. Ist zu Beginn einer Messung durch einen entlang einer optischen Achse einfallenden Laserstrahl 41 ein Plasma 32 auf einer Oberfläche einer Metallschmelze 81 gezündet, so emittiert dieses Strahlung, welche entlang einer zweiten optischen Achse mittels einer Linse auf einen positionsempfindlichen Detektor 13 wie ein Photodiodenarray fokussiert wird und dort mit Photodiode 13a detektiert wird. Steigt nun während einer Messung ein Pegel der Metallschmelze 81, so resultiert eine Emission des Plasmas 32' in einem Signal an Photodiode 13b. Die erkannte Änderung des Signals von Photodiode 13a nach Photodiode 13b kann genutzt werden, um den Abstand von Fokussiereinrichtung 15 zu Oberfläche der Metallschmelze 81 zu bestimmen und allenfalls nachzuregeln.

Figur 2 zeigt eine Ausgestaltung eines Prismas 22, wie es vorteilhaft in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung eingesetzt wird. Das Prisma 22 weist einen Prismagrundkörper 22a aus Calciumfluorid (CaF_2) auf, welcher sowohl für Laserlicht als auch für von einem Plasma 32 emittierte Strahlung 51 durchlässig ist. Auf dem Prismagrundkörper 22a sind Antireflexbeschichtungen 22b aus einem Fluorid aufgebracht, welche den Anteil von reflektiertem Laserlicht 41 herabsetzen. Dadurch kann unter anderem verhindert werden, dass signifikante Anteile von Laserlicht 41 in den Laser 11 zurück eingekoppelt werden, was zu Schäden bis hin zur Unbrauchbarkeit des Lasers 11 führen kann.

In den Figuren 3a und 3b sind Spiegel 23 dargestellt, welche sich vorzüglich zur Verwendung in einer Vorrichtung nach Figur 1 eignen. Wie in Figur 3a gezeigt, weist ein Spiegel 23 einen Spiegelgrundkörper 23a auf, auf welchem eine metallische Beschichtung 23b zur Reflexion von vom Plasma emittierter Strahlung 51 aufgebracht ist. Auf der metallischen Beschichtung 23b ist eine dielektrische Beschichtung 23c angebracht, welche Laserlicht 41 wirkungsvoll reflektiert, für emittierte Strahlung 51 jedoch transparent ist.

Eine alternative Anordnung von Beschichtungen auf dem Spiegelgrundkörper 23a ist in Figur 3b gezeigt. In dieser Alternative sind eine metallische Beschichtung 23b auf einer Seite des Spiegelgrundkörpers 23a und eine dielektrische Beschichtung 23c auf einer gegenüberliegenden Seite angebracht. Dies erweist sich als Vorteil, wenn eine erfindungsgemäße Vorrichtung 1 bei hohen Temperaturen zum Einsatz kommt, zum Beispiel bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Stahlschmelze. Metallische Beschichtung 23b und dielektrische Beschichtung 23c, welche deutlich unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen, sind dann voneinander isoliert. Deswegen kann sich die metallische Beschichtung 23b mit zunehmender Temperatur ohne Einfluss auf die dielektrische Beschichtung 23c ausdehnen.

Eine Strahlweiche 7, deren Wirkungsweise und diverse Ausgestaltungen sind in den Figuren 4 bis 6 illustriert.

Wie in Figur 4 dargestellt kann Laserlicht von einer Vorrichtung durch eine Strahlweiche 7 verschiedenen Strahlarmen 2, 2', 2'' zugeleitet werden, welche das Laserlicht zu in metallurgischen Gefäßen 8, 8', 8'' befindlichen Metallschmelzen 81, 81', 81'' leiten. Ebenso können Plasmaemissionen über Strahlarme 2 und Strahlweiche 7 zu einer Vorrichtung 1 geleitet und dort analysiert werden.

In der Strahlweiche 7 ist gemäß Figur 5a und 5b ein Prisma 22 vorgesehen, welches um eine Achse A drehbar ist und so Licht verschiedenen Strahlarmen 2 zuführen kann bzw. Licht von einzelnen Strahlarmen 2 einer Vorrichtung 1 zuführen kann.

Gemäß Figur 6 kann eine Strahlweiche 7 in einer Ausgestaltung auch ein linear verschiebbares Prisma 22 aufweisen, mit welchen individuellen Strahlarmen 2 Licht zuführbar bzw. von diesen abnehmbar ist.

15 Patentansprüche:

1. Vorrichtung (1) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen, insbesondere Metallschmelzen (81), durch Laser-induzierte-
20 Plasma-Spektroskopie, umfassend
eine Laserquelle (11) zur Erzeugung von Laserlicht (41),
wahlweise optische Komponenten,
eine Fokussiereinrichtung (15), um das Laserlicht (41) auf eine Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. in den gasförmigen Stoff zu führen und dort ein Plasma (32, 32') zu
25 zünden,
eine Analyseeinrichtung (12) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Stoffes durch spektrale Analyse der vom Plasma (32, 32') emittierten Strahlung (51),
dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung
30 einen positionsempfindlichen Detektor (13) für die vom Plasma (32, 32') emittierte Strahlung (51) aufweist.
2. Vorrichtung (1) nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Detektor (13) ein Photodiodenarray oder ein Zeilenkamerasystem ist.
3. Vorrichtung (1) nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass vom Plasma (32, 32') emittierte Strahlung (51) über die optischen Komponenten zum Detektor (13) zuführbar ist.
4. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Fokussiereinrichtung (15) bewegbar, insbesondere verschiebbar, ist und die Vorrichtung (1) eine Regeleinrichtung für eine Bewegung der Fokussiereinrichtung (15) in Abhängigkeit einer vom positionsempfindlichen Detektor (13) gemessenen Position oder Intensität der emittierten Strahlung (51) oder in Abhängigkeit eines von der Analyseeinrichtung (12) gemessenen Spektrums aufweist.
5. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorrichtung (1) eine Korrekturreinrichtung zur Einstellung eines Strahldurchmessers des Laserlichts (41) aufweist.
6. Vorrichtung (1) nach Anspruch 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorrichtung (1) eine Regeleinrichtung zur automatischen Anpassung des Strahldurchmessers in Abhängigkeit einer vom positionsempfindlichen Detektor (13) gemessenen Position oder Intensität der emittierten Strahlung (51) oder in Abhängigkeit eines von der Analyseeinrichtung (12) gemessenen Spektrums aufweist.

7. Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen, insbesondere Metallschmelzen, durch Laser-induzierte-Plasma-Spektroskopie, wobei Laserlicht über eine Fokussiereinrichtung entlang einer optischen Achse auf eine Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. in den gasförmigen Stoff gelenkt und dort ein Plasma gezündet wird und wobei die vom Plasma emittierte Strahlung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung spektral analysiert wird, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Intensität von vom Plasma emittierter Strahlung an einer von der optischen Achse des Laserlichtes verschiedenen zweiten optischen Achse positionsempfindlich gemessen und daraus ein Abstand der Fokussiereinrichtung von der Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. eine Position des Plasmas im gasförmigen Stoff bestimmt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Abstand der Fokussiereinrichtung von der Oberfläche des festen oder flüssigen Stoffes bzw. vom Plasma im gasförmigen Stoff kontinuierlich bestimmt und automatisch geregelt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass über die gemessene Intensität der vom Plasma emittierten Strahlung eine Korrekturereinrichtung zur Variation eines Strahl-durchmessers des Laserlichtes geregelt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Laserlicht und die emittierte Strahlung zumindest teilweise über dieselben optischen Komponenten geführt werden.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

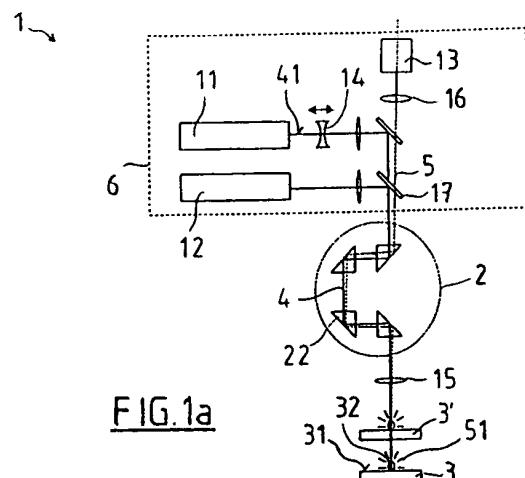


FIG. 1a

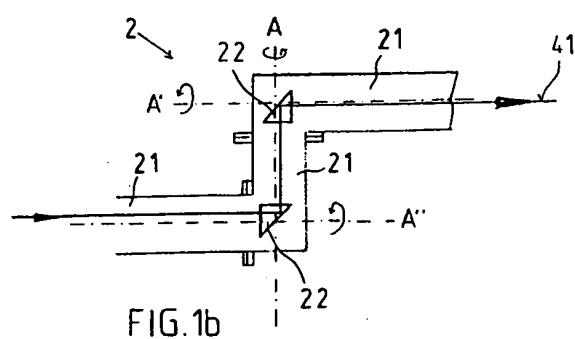


FIG. 1b

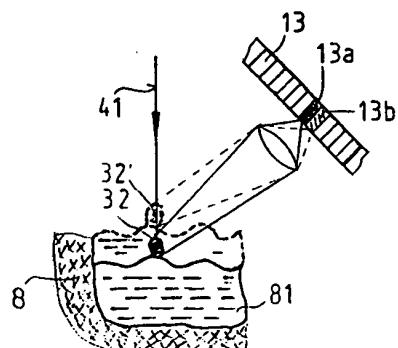


FIG. 1c

