

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Mai 2020 (22.05.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/099569 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01N 21/71 (2006.01) G01J 3/443 (2006.01)
G01N 21/67 (2006.01) G01N 21/33 (2006.01)
G01N 21/15 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/081335

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. November 2019 (14.11.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 128 754.2
15. November 2018 (15.11.2018) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E. V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

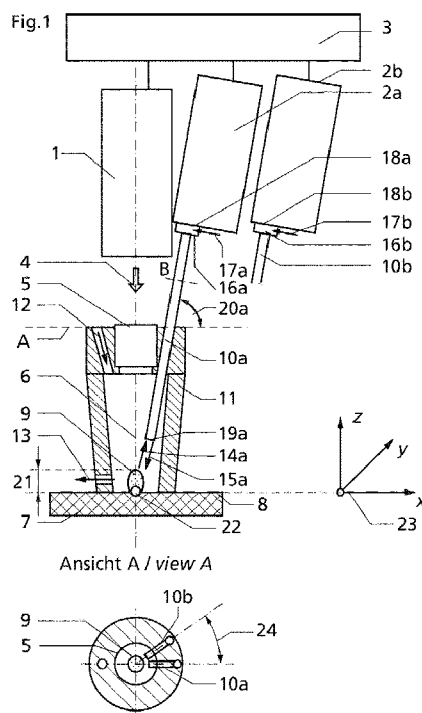
(72) Erfinder: **STURM, Volker**; c/o Fraunhofer-Institut für La-
sertechnik ILT, Steinbachstr. 15, 52074 Aachen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR ELEMENT ANALYSIS OF MATERIALS BY MEANS OF OPTICAL EMISSION SPEC-
TROSCOPY

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR ELEMENTANALYSE VON MATERIALIEN MITTELS
OPTISCHER EMISSIONSSPEKTROSKOPIE



(57) Abstract: The invention relates to a device for element analysis of materials by means of optical emission spectroscopy, particularly by means of laser-induced plasma spectroscopy, said device having: means (1) for exciting a plasma (9) from a partial quantity of a measurement object (7) made of the material to be analyzed; means (2a, 2b) for detecting and for spectral analysis of optical radiation (14a) emitted from the plasma (9); beam guidance means for guiding at least a part of the optical radiation (14a) emitted from the plasma (9) to the means (2a, 2b) for detecting and spectral analysis; and means for flushing at least one partial region of the device with an inert gas, wherein the beam guidance means are at least one capillary tube (10a, 10b), which additionally serves to guide the inert gas. The application further relates to a method for element analysis of materials by means of optical emission spectroscopy using the device.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Elementana-
lyse von Materialien mittels optischer Emissionsspektroskopie, insbesondere mit-
tels laserinduzierter Plasmaspektroskopie mit Mitteln (1) zur Anregung eines Plas-
mas (9) von einer Teilmenge eines Messobjekts (7) aus dem zu analysierenden Ma-
terial, Mitteln (2a, 2b) zum Erfassen und spektralen Auswerten von von dem Plasma
(9) ausgehender optischer Strahlung (14a), Strahlführungsmitteln zum Führen zu-
mindest eines Teils der von dem Plasma (9) ausgehenden optischen Strahlung (14a)
zu den Mitteln (2a, 2b) zum Erfassen und spektralen Auswerten, und Mitteln zum
Spülen zumindest eines Teilbereichs der Vorrichtung mit einem Schutzgas, wobei
es sich bei den Strahlführungsmitteln um mindestens ein Kapillarrohr (10a, 10b)
handelt, das außerdem zur Führung des Schutzgases dient. Die Anmeldung betrifft
ferner ein Verfahren zur Elementanalyse von Materialien mittels optischer Emis-
sionsspektroskopie unter Nutzung der Vorrichtung.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Patentanmeldung:

VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR ELEMENTANALYSE VON MATERIALIEN MITTELS OPTISCHER EMISSIONSSPEKTROSKOPIE

Anmelderin:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

- 5 Die Anmeldung betrifft eine Vorrichtung zur Analyse der chemischen Element-Zusammensetzung, kurz Elementanalyse, von Materialien mittels optischer Emissionsspektroskopie mit Mitteln zur Anregung eines Plasmas von einer Teilmenge eines Messobjekts aus dem zu analysierenden Material, Mitteln zum Erfassen und spektralen Auswerten von von dem Plasma ausgehender optischer Strahlung und
- 10 Strahlführungsmitteln zum Führen zumindest eines Teils der von dem Plasma ausgehenden optischen Strahlung zu den Mitteln zum Erfassen und spektralen Auswerten. Die Anmeldung betrifft ferner ein Verfahren zur Elementanalyse von Materialien mittels optischer Emissionsspektroskopie unter Nutzung der Vorrichtung.
- Bei der bekannten optischen Emissionsspektroskopie, auch genannt chemische
- 15 Emissionsspektralanalyse, mit Anregung eines Plasmas durch elektrischen Funken oder Laserstrahlung wird ein kleiner Teil, etwa im Bereich einiger μg , des zu analysierenden Materials zur Strahlungsemission angeregt. Je nach Anregungsart wird die Methode auch Funkenspektroskopie oder laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. auch: Laser-induced breakdown spectroscopy, abgekürzt „LIBS“) genannt.
- 20 Die Materialmenge wird verdampft und Atome der enthaltenen chemischen Elemente werden zur Emission von Linienstrahlung angeregt. Diese Strahlung wird für jedes Messobjekt als kontinuierliche Spektren oder Teilspektren in einem Spektrometer detektiert. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit wird in der Regel über eine Vielzahl von Strahlungsereignissen gemittelt. Die Wellenlänge der Spektrallinien ist eindeutig den
- 25 Elementen zugeordnet, sodass eine qualitative Analyse bereits aus den Spektren möglich ist. Die Intensität der spektralen Emission ist ein Maß für den Massenanteil des Elementes im Messobjekt und wird zur chemischen Analyse der Bestandteile des Messobjekts

genutzt. Nach Kalibration mit Referenzproben bekannter Zusammensetzung ist eine quantitative chemische Analyse möglich.

In H. Balzer et al., New approach to online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanised sheet steel using LIBS, Anal. Bioanal. Chem. 385, 225-233 (2006) ist eine Ausführungsform eines konventionellen LIBS-Aufbaus beschrieben. Dazu wird ein in der Regel gepulster Laserstrahl auf die zu analysierende Probe gerichtet und mit einer Linse darauf fokussiert. Im Bedarfsfall wird ein Autofokus-System eingesetzt, das den Abstand zur Oberfläche des Messobjekts misst und die Fokussierung in Abhängigkeit des gemessenen Abstands nachregelt. Im Fokus wird eine geringe Materialmenge ablatiert und ein laserinduziertes Plasma (LIBS Plasma) erzeugt, dessen emittierte Strahlung mit einer aus einer Linse bestehenden Lichtsammelunit in eine optische Lichtleitfaser (Stufenindexfaser) eingekoppelt und zur spektral aufgelösten Messung zum Spektrometer geführt wird. Das Spektrometer kann entweder zeitintegriert über einen oder mehrere Laserpulse messen oder nur in einem Zeitfenster kurz nach dem oder den Laserpulsen, sogenanntes Gating. Die Intensitäten der element-spezifischen Spektrallinien werden – nach Kalibration – zur Bestimmung der Elementgehalte verwendet.

Das Verfahren erfordert eine ausreichende spektrale Auflösung. Als kompakte Spektrometer kommen Spektrometer mit Festkörperdetektoren, wie CCD- oder CMOS-Detektoren, in Frage. Da der Wellenlängenbereich eines Spektrometers bei gleichzeitig ausreichender spektraler Auflösung begrenzt ist, sind je nach Anwendung mehrere Spektrometer erforderlich, um den erforderlichen Wellenlängenbereich abzudecken.

In K. Y. Yamamoto et al., Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument, Appl. Spectroscopy 50, 222-233 (1996) ist ein LIBS-Aufbau für ein portables Gerät mit handgeführtem Messkopf beschrieben. Hier wird eine optische Lichtleitfaser mit einem Ende nahe an die vom Plasma emittierte Strahlung herangeführt, um die Strahlung ohne optische Abbildung direkt einzusammeln und zum Spektrometer zu transportieren, das dann auch weiter entfernt angeordnet sein kann. Das Faserende wird zum Schutz vor Verschmutzung mit einem austauschbaren Fenster aus Quarzglas bedeckt.

Es besteht jedoch das Problem, dass einige Elemente mit Geräten nach dem heutigen Stand der Technik nicht oder nur mit vergleichsweise hohem Aufwand messbar sind. Ein Grund dafür ist, dass wichtige Emissions-Spektrallinien dieser Elemente bei sehr kurzen Wellenlängen im sogenannten Vakuum-Ultraviolett-Wellenlängenbereich, abgekürzt
5 VUV-Bereich, mit Wellenlängen unterhalb 200 nm liegen.

In diesem Wellenlängenbereich nimmt die Transmission von Luft und von optischen Materialien wie beispielsweise Quarzglas, CaF₂ oder MgF₂ stark ab, was die Empfindlichkeit bei einer Messung verringert. Die Transmission hängt kritisch von der Qualität der Materialien und der optischen Länge ab. Die Transmission über längere
10 Lichtleitfasern ist in der Regel zu gering, bei kurzen Längen kann sie noch ausreichend sein, je nach Qualität und optischer Länge.

Die Abnahme der Transmission von Luft wird überwiegend durch Absorption der Strahlung durch den Sauerstoff in der Luft verursacht und ist bei der C-Wellenlänge von 193 nm und kürzeren optischen Weglängen noch relativ gering, nimmt aber stark zu bei
15 kürzeren Wellenlängen.

Der VUV-Wellenlängenbereich ist wichtig, beispielsweise in der Analyse von Metallen und der Agrartechnologie.

Besonders wichtige Emissionslinien für die Stahlanalyse sind im VUV-Bereich die Linien von Phosphor (P) bei 178 nm und Schwefel (S) bei 180 nm sowie Kohlenstoff (C) bei 193
20 nm. Weitere Elemente mit wichtigen Spektrallinien in diesem Wellenlängenbereich sind Bor (B) bei 182 nm und Arsen (As) bei 189 nm. Für diese Emissionslinien gibt es praktisch keine gleichwertigen alternativen Linien im langwelligeren Spektralbereich, da diese Spektrallinien entweder deutlich unempfindlicher oder durch andere Störelemente so stark überlagert sind, dass eine brauchbare Analyse im interessierenden
25 Konzentrationsbereich nicht möglich ist.

Auch in anderen Matrices, wie Aluminium, gibt es Emissionslinien im VUV-Bereich.

In der Agrartechnologie spielt Phosphor eine wichtige Rolle, um beispielsweise den Düngezustand von Böden zu messen.

Die genannten Elementlinien liegen in einem Wellenlängen-Bereich, für den es in einem gewissen Umfang noch transmittierende Optikmaterialien gibt. Bei noch kürzeren Wellenlängen muss auf Spiegeloptiken mit entsprechenden Oberflächenanforderungen übergegangen werden. Hier sind Emissionslinien von Stickstoff bei 149 nm, Sauerstoff bei 130 nm oder Wasserstoff bei 121 nm zu nennen.

Bei größeren Geräten für den Laborbereich sind Linien im VUV-Bereich mit nicht-kompakt auszuführenden Probenkammern und Optikanordnungen mit entsprechendem Aufwand messbar. Es ist bekannt, größere Spektrometer für den VUV-Bereich mit transparentem Gas, z.B. Argon oder Stickstoff, zu befüllen oder als Vakuumspektrometer auszuführen. Bei stationären Laborsystemen oder auch größeren portablen Geräten wird mit Gas-gespülten Probenständen oder Messkammern gemessen. Bei kompakten Geräten ist dies aufgrund der Restriktionen hinsichtlich des Bauraums und der Versorgungsmedien so nicht lösbar und einige Elemente sind mit Geräten nach dem heutigen Stand der Technik nicht messbar

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Elementanalyse von Materialien mittels optischer Emissionsspektroskopie zur Verfügung zu stellen, womit die Detektion von Emissionslinien im VUV-Bereich auf einfache Weise möglich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 15 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Patentansprüchen angegeben oder lassen sich aus der nachfolgenden Beschreibung entnehmen.

Erfindungsgemäß erfolgt eine Spülung mit Schutzgas, wobei die Strahlführung und die Gasführung in einem Element integriert sind. Zu diesem Zweck wird mindestens ein Kapillarrohr vorgesehen, das beide Funktionen übernimmt. Das ermöglicht einen kompakten Aufbau und eine Reduzierung des Verbrauchs an Schutzgas. Die Spülung des der Strahlführung dienenden Kapillarrohrs mit Schutzgas, die vorzugsweise von der dem Messobjekt abgewandten zu der dem Messobjekt zugewandten Seite erfolgt, sorgt für eine hohe Transmission im VUV-Bereich, günstige Eigenschaften für die Plasmaanregung

und eine Vermeidung von Kontaminationen durch abgetragenes Material. Die Entstehung von sogenannten Toträumen, die nicht von Schutzgas durchspült werden und in denen sich Restsauerstoff hält, der die Analyse unkontrollierten Schwankungen unterwerfen kann, wird begrenzt.

- 5 Als Schutzgas können aufgrund ihrer Eigenschaften und aus Kostengründen insbesondere Argon oder Stickstoff verwendet werden, wobei Argon in der Regel günstiger für die Plasmaanregung ist und höhere Intensitäten der Emissionslinien aufweist.

- 10 Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung dient das Kapillarrohr auch als Lichtsammereinheit. Ein zur Analyse vorgesehener Teil der vom Plasma ausgehenden Strahlung gelangt also ohne Zwischenschaltung eines weiteren optischen Elements direkt in das Kapillarrohr. Dazu ist sein dem Messobjekt zugewandtes Ende in einem Abstand zum Plasma angeordnet, der vorzugsweise zwischen 1 mm und 15 mm beträgt. Der Verzicht auf ein optisches Element zur Einkopplung von vom Plasma ausgehender
- 15 Strahlung in Strahlungsführungsmittel hat den Vorteil, dass das Kapillarrohr nahe an das Plasma herangebracht werden kann, ohne dass eine Beeinträchtigung der Messung durch Verschmutzung eines optischen Elements zu befürchten ist. Außerdem weist die Linsen-Abbildung der Plasmastrahlung gerade bei kurzen Wellenlängen einen starken Anstieg der chromatischen Fehler auf, sodass die Abbildung stark wellenlängenabhängig
- 20 ist. Dieses Problem wird durch Verzicht auf eine Linse vermieden.

- Die Länge des Kapillarrohres liegt vorzugsweise im Bereich von 5 mm bis 200 mm. Ein geeigneter Innendurchmesser des Kapillarrohrs liegt im Bereich von 0,01 mm bis 3 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,2 mm bis 1 mm. Das Kapillarrohr ist vorteilhafterweise als Glaskapillare mit einer glatten inneren Oberfläche ausgebildet. Es sind jedoch auch
- 25 andere Ausführungsformen, wie beispielsweise innenverspiegelte dünne Kapillaren, denkbar. Das Kapillarrohr kann gerade oder gekrümmt ausgebildet sein.

Die Mittel zum Erfassen und spektralen Auswerten von von dem Plasma ausgehender optischer Strahlung umfassen vorzugsweise mindestens ein Spektrometer, wobei jedem Spektrometer mindestens ein eigenes Kapillarrohr zugeordnet ist. Dadurch kann die

Position jedes Kapillarrohrs im Hinblick auf das zugehörige Spektrometer optimiert werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das Kapillarrohr mittels einer Halterung direkt an das Spektrometer gekoppelt. Es wird also völlig auf optisches

- 5 Material entlang des Propagationsweges der Strahlung vom Plasma zum Spektrometer verzichtet, so dass kein durch optische Materialien im VUV-Bereich verursachter Transmissionsabfall auftritt. Außerdem ist es vorteilhaft, dass in diesem Fall nur Strahlung aus einem konstanten Teilbereich des emittierenden Plasmas ohne optische Abbildung zum Spektrometer geführt wird.

- 10 Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das Kapillarrohr mittels einer ein weiteres optisches Element enthaltenden Halterung an das Spektrometer gekoppelt.

Gemäß weiterer alternativer bevorzugter Ausgestaltungen der Erfindung ist das Kapillarrohr mittels einer Halterung entweder direkt oder über ein weiteres optisches

- 15 Element an eine optische Faser gekoppelt, die an das Spektrometer angeschlossen ist. Bei der Faser handelt es sich vorzugsweise um eine Stufenindexfaser. Die Verwendung einer Faser hat den Vorteil, dass man flexibler in der Anordnung des Spektrometers ist, da eine Faser stärker gekrümmt werden kann als ein Kapillarrohr.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist zur Erhöhung der

- 20 Intensität der erfassten optischen Strahlung mindestens einem Spektrometer eine Mehrzahl von dicht nebeneinander angeordneten Kapillarrohren zugeordnet.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist mindestens ein Kapillarrohr so angeordnet, dass unter einem flachen Winkel, vorzugsweise unter einem Winkel von 1° bis 20° , von dem Plasma ausgehende optische Strahlung erfasst wird.

- 25 Dabei handelt es sich um den Winkel zwischen der Richtung der ausgehenden optischen Strahlung und der Oberfläche des Messobjekts. Dies hat den Vorteil, dass der Analyse dienende Spektrallinien besser beobachtet werden können, da diese Spektrallinien im Außenbereich des Plasmas nicht so stark von anderen Spektrallinien überdeckt werden. Bei der Analyse von Stahl treten beispielsweise viele Fe-Linien auf, die im Zentrum des

Plasmas besonders stark sind und dort die zur Analyse verwendeten Spektrallinien überdecken.

Die Vorteile der Erfindung kommen besonders bei einer handgeführten Vorrichtung zum Tragen, bei der eine kompakte Bauweise nötig ist. Außerdem müssen handgeführte

- 5 Geräte mit einem begrenzten Gasvorrat auskommen. Eine Gasspülung eines größeren Messkammervolumens mit hohem Gasdurchsatz wie bei größeren Laborgeräten ist aus Platzgründen und wegen des hohen Gasverbrauchs praktisch nicht möglich. Daher ist hier der sich durch die Spülung des Kapillarrohres mit Schutzgas ergebende sparsame Gasverbrauch von besonderer Bedeutung.

- 10 Die im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen und Vorteile gelten, soweit anwendbar, auch für das erfindungsgemäße Verfahren.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der

- 15 Zeichnungen.

Es zeigen:

Figur 1 eine Vorrichtung gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung in einem Längsschnitt sowie in einem Querschnitt entlang der gestrichelten Linie A;

- Figur 2 einen Querschnitt entlang der gestrichelten Linie B aus Figur 1 durch ein
20 erfindungsgemäßes Kapillarrohr;

Figur 3 eine Vorrichtung gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung in einem Längsschnitt sowie in einem Querschnitt entlang der gestrichelten Linie A;

- Figur 4 eine Detailansicht der Ankopplung eines Kapillarrohres an ein Spektrometer gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung in einem Längsschnitt sowie in einem
25 Querschnitt entlang der strich-punktierten Linie I in Richtung der Pfeile III betrachtet;

Figur 5 eine Detailansicht der Ankopplung eines Kapillarrohrs an ein Spektrometer gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung in einem Längsschnitt sowie in einem Querschnitt entlang der strich-punktierten Linie I in Richtung der Pfeile III betrachtet;

5 Figur 6 eine Detailansicht der Ankopplung eines Kapillarrohrs an eine Stufenindexfaser gemäß noch einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung in einem Längsschnitt sowie in einem Querschnitt entlang der strich-punktierten Linie I in Richtung der Pfeile III betrachtet und einem Querschnitt entlang der strich-punktierten Linie II in Richtung der Pfeile IV betrachtet;

10 Figur 7 eine Detailansicht der Ankopplung eines Kapillarrohrs an eine Stufenindexfaser gemäß noch einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung in einem Längsschnitt sowie in einem Querschnitt entlang der strich-punktierten Linie I in Richtung der Pfeile III betrachtet und einem Querschnitt entlang der strich-punktierten Linie II in Richtung der Pfeile IV betrachtet;

15 Figur 8 eine Detailansicht der Ankopplung eines Kapillarrohrs an eine Stufenindexfaser gemäß noch einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung in einem Längsschnitt;

Figur 9 eine Detailansicht der Ankopplung eines Kapillarrohrs an eine Stufenindexfaser gemäß noch einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung in einem Längsschnitt sowie in einem Querschnitt entlang der strich-punktierten Linie I in Richtung der Pfeile III
20 betrachtet und einem Querschnitt entlang der strich-punktierten Linie II in Richtung der Pfeile IV betrachtet;

Figur 10 eine Vorrichtung gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung in einer Schnittansicht;

Figur 11 mit einer Vorrichtung gemäß dem Ausführungsbeispiel von Figur 1 gemessene
25 Emissionsspektren an Silikatglas-Proben als Messobjekte;

Figur 12 Massenanteile der Silikatglas-Proben; und

Figur 13 mit einer Vorrichtung gemäß dem Ausführungsbeispiel von Figur 1 gemessene Emissionsspektren an Stahl.

Figur 1 zeigt ein erstes Beispiel für den schematischen Aufbau einer Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Vorrichtung weist im Fall eines laserangeregten Plasmas eine Laserstrahlquelle 1 zum Emittieren von Laserstrahlung 4 und Erzeugen eines Plasmas 9, eine Abbildungsoptik 5 zum Fokussieren der Laserstrahlung 4 auf ein Messobjekt 7, beispielsweise eine Probe aus einem zu analysierenden Material, sowie ein oder mehr Spektrometer 2a, 2b zum Analysieren von von dem Plasma 9 ausgehender Strahlung 14a und eine Versorgungs- und Steuer-Einheit 3 auf. Die Versorgungs- und Steuer-Einheit 3 ist gemäß bekanntem Stand der Technik aufgebaut und enthält Batterie, Steuerung, Elektronik, Auswerteelektronik, Rechner zur Datenverarbeitung, Gasbehälter, Lasersteuerung, Spektrometersteuerung, Triggerung, Gassteuerung und gegebenenfalls Autofokussierung. Das erzeugte LIBS-Plasma 9 hat eine Ausdehnung 21 in z-Richtung. Das entsprechende Koordinatensystem 23 mit Ursprung 22 im Schnittpunkt von Laserstrahlachse 6 und Messobjekt-Oberfläche 8 ist in Figur 1 dargestellt.

Jedem Spektrometer 2a, 2b ist jeweils ein Kapillarrohr 10a, 10b zugeordnet, das einen Teil der vom Plasma 9 ausgehenden Strahlung aufnimmt und dem jeweiligen Spektrometer 2a, 2b zuführt. Das Kapillarrohr 10a ist unter einem Winkel 20a zu der Oberfläche 8 des Messobjekts 7 so angeordnet, dass sich das objektseitige Ende 19a des Kapillarrohres 10a bei den Koordinaten $[x(19a); y(19a); z(19a)]$ mit einem Abstand von etwa 1 bis 15 mm zum strahlungsemittierenden Bereich, bei dem es sich in diesem Fall um ein laserinduziertes Plasma 9 handelt, befindet und auf dieses oder Teilbereiche davon ausgerichtet ist. Ein Querschnitt durch ein Kapillarrohr ist in Figur 2 dargestellt mit der Rohrwand 25, dem hohlen inneren Bereich 26, dem Innendurchmesser 27 und dem Außendurchmesser 28. Die Länge der Kapillarrohre liegt vorteilhafterweise im Bereich 5 bis 200 mm.

Das Kapillarrohr 10a ist mit einer Halterung 16a an einem Eingang 18a des Spektrometers 2a befestigt. Die Halterung weist einen Einlass für ein Gas 17a auf, durch den das Kapillarrohr 10a in Richtung des Messobjekts durchspült werden kann. Die Ankopplung des Kapillarrohres 10a in der Ausführungsform in Figur 1 erfolgt direkt an das Spektrometer 2a ohne eine transmittierende Optik im gesamten

Strahlführungsbereich. Sie hat damit den Vorteil, dass von daher keine Einschränkungen in der Transmission vorliegen. Weiterer Vorteil bezüglich der Spektralanalyse ist, dass nur Strahlung 14a aus einem konstanten Teilbereich des emittierenden Plasmas 9 ohne optische Abbildung zum Spektrometer 2a geführt wird. Entsprechendes gilt für das
5 Kapillarrohr 10b.

Objektseitig ist das Kapillarrohr 10a in einer Messkammer 11 befestigt. Die Messkammer 11 wird zur Messung auf das Messobjekt 7 aufgesetzt. Sie ist – wie in konventionellen Anordnungen - mit einem Gas-Einlass 12 und einem Gas-Auslass 13 versehen, sodass das Innere zusätzlich mit einem Gas gespült wird, was sowohl zum Schutz der
10 Abbildungsoptik 5 dient als auch die Reinheit der Gasatmosphäre weiter erhöht. Die Messkammer 11 dient auch als Strahlungsschutz gegen die emittierte Laserstrahlung. Die Verwendung des Kapillarrohres 10a hat zusätzlich den Vorteil, dass bei Bedarf zur Erweiterung des spektralen Bereiches weitere Spektrometer in einfacher Weise hinzugefügt werden können. Das dem Spektrometer 2b zugeordnete Kapillarrohr 10b
15 kann mit einem Winkelversatz 24, wie in der Ansicht A in Figur 1 dargestellt, angekoppelt werden. Das objektseitige Ende 19b (in Figur 1 nicht dargestellt) kann in für den Spektralbereich des Spektrometers 2b optimierter Position bei den Koordinaten $[x(19b); y(19b); z(19b)]$ montiert werden. Diese getrennte Optimierung ist mit konventionellen Anordnungen in so kompakter Weise nicht möglich oder grundsätzlich
20 ausgeschlossen, wenn die Aufteilung auf mehrere Spektrometer konventionell mit einem Faserbündel erfolgt. In analoger Weise kann die Anordnung um weitere Spektrometer erweitert werden.

Zur Analyse kann es vorteilhaft sein, den Winkel 20a so zu verringern, dass eine seitliche Beobachtung unter flachem Winkel im Bereich von etwa 1 bis 20 Grad erfolgt und nur
25 ein Teilbereich des emittierenden Bereichs erfasst wird. Sofern die Anordnung des Spektrometers seitlich möglich ist, kann weiterhin ein gerades Kapillarrohr 10a verwendet werden. Vorteil der vorgeschlagenen Anordnung ist, dass im Vergleich zu herkömmlicher Optik sehr flache Winkel möglich sind.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die von der Laserstrahlquelle
30 1 emittierte Laserstrahlung 4 durch die Abbildungsoptik 5 entlang der Laserstrahlachse 6 auf das Messobjekt 7 fokussiert. Der Fokus wird auf die Messobjekt-Oberfläche 8 oder

sehr nahe dazu einjustiert. Änderungen des Abstandes von der Abbildungsoptik 5 zur Messobjekt-Oberfläche können bei zu geringer Schärfentiefe der Laserfokussierung zu einer Änderung der Laserintensität im Fokus und damit zu Änderungen der Messsignale führen. Daher kann, gegebenenfalls eine automatische Fokuseinstellung wie aus H.

- 5 Balzer et al., New approach to online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanised sheet steel using LIBS, Anal. Bioanal. Chem. 385, 225-233 (2006) bekannt, erforderlich sein, um den Abstand möglichst konstant zu halten. Dazu wird der Abstand der Abbildungsoptik 5 zur Messobjekt-Oberfläche gemessen und bei Abweichungen von der Sollposition der Abstand auf einen konstanten Wert geregelt, indem beispielweise
10 die z-Position der Abbildungsoptik 5 in Bezug auf die Messobjekt-Oberfläche nachgeführt wird.

- Die Detektion eines Teils der emittierten Plasmastrahlung 14a erfolgt mit dem Spektrometer 2a, das so ausgebildet ist, dass es den VUV-Wellenlängenbereich abdeckt. Der auf den Querschnitt des Kapillarrohres 10a auftreffende Anteil der emittierten
15 Strahlung 14a wird entweder direkt oder über Reflexion an der Kapillarrohrwand zum Spektrometereingang 18a geführt. Durch den streifenden Einfall und bei Ausführung der Kapillarrohre mit glatter innerer Oberfläche ist der Reflexionsgrad an der Kapillarrohrwand sehr hoch. Da kein optisches Material entlang des Propagationswegs vorhanden ist, entfällt der entsprechende Transmissionsabfall im VUV-Bereich. Durch den
20 Gas-Einlass in der Halterung 16a wird ein Gasstrom 17a in das Kapillarrohr 10a eingebracht, der am objektseitigen Ende 19a des Kapillarrohres 10a austritt und den Weg bis zum strahlungsemittierenden Plasma spült. Die Plasmastrahlführung erfolgt in nahezu vollständiger Überdeckung mit dem sehr reinen Gasstrom im Kapillarrohr 10a und vom objektseitigen Ende 19a zum strahlungsemittierenden Bereich 9. Damit wird
25 eine sehr reine Gasatmosphäre ohne Toträume für die Analyse erzielt, sodass eine hohe VUV-Transmission gewährleistet ist. Der aus dem Kapillarrohr 10a austretende Gasstrom 15a transportiert vom Messobjekt abgetragenes Material in idealer Weise von der optischen Detektion weg. Zusätzlich verhindert er das Eindringen und die Ablagerung von Kontaminationen auf der Innenwand des Kapillarrohres 10a, sodass das objektseitige
30 Ende 19a vergleichsweise nahe an den strahlungsemittierenden Bereich 9 herangeführt werden kann und die Strahlungseinkopplung erhöht werden kann. Die Detektionsoptik

wird damit in einer Weise von Verschmutzung freigehalten und eine konstant bleibende Transmission gewährleistet, wie sie mit konventioneller Anordnung kaum möglich ist.

- Die kompakten Abmessungen der Anordnung im Vergleich zu konventioneller Abbildungsoptik und Gasführung sind grundsätzlich von Vorteil, ermöglichen sie doch
- 5 eine integrierte VUV-taugliche Strahlungs- und Gasführung mit verringertem Gasverbrauch und geringen Toträumen. Beschränkungen im Wellenlängenbereich durch transmittierende Optikmaterialien und durch Luftabsorption entfallen oder sind deutlich verringert. Entscheidenden Vorteil bietet sie beim Einsatz in kompakten, sogenannten Handheld-LIBS-Geräten, abgekürzt HHL-Geräten, mit entsprechenden Bauraum- und
- 10 Gasverbrauchs-Einschränkungen.

Die Anforderungen an die Gasspülung 12,13 der Messkammer 11 hinsichtlich des Gasdurchsatzes und Vermeidung von Toträumen sind außerdem deutlich verringert durch die Kapillarrohrströmung, die den entscheidenden Weg der Strahlungsemission zum Spektrometer nahezu vollständig abdeckt.

- 15 Je nach Laserparametern, Messobjekt und Aufgabenstellung der Analyse hinsichtlich der Genauigkeitsanforderungen, Messzeit und der Beschaffenheit des Messobjekts, wie beispielsweise Homogenität der Zusammensetzung, Verschmutzung der Oberfläche oder nicht zu analysierende Deckschichten, kann die Messung an einer oder an mehreren Positionen des Messobjekts erfolgen. An einer Position besteht eine typische
- 20 Messsequenz an Stahl zum Beispiel aus einer Anzahl von Vorpulsen N_{VP} , z.B. $N_{VP} = 20$, zum Reinigen der Messobjekt-Oberfläche und einer Anzahl von nachfolgenden Messpulsen, $N_{MP} = 50$ bis 1000, mit Aufnahme der Messsignale, siehe zum Beispiel Sturm et al, Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet, Appl. Spectroscopy 54, 1275-1278 (2000), Seite 1277. Wie dem Fachmann
- 25 bekannt ist, kann die Aufnahme der Messsignale zeitintegriert über einen oder mehrere der Laserpulse oder in kurzen Zeitfenstern nach einem oder nach mehreren der Laserpulse erfolgen. Zusätzlich wird in den meisten Anwendungen über die Anzahl der Messpulse gemittelt. Zur weiteren Erhöhung der Messgenauigkeit oder bei inhomogenen Messobjekten kann die Messung an mehreren Messobjektpositionen durchgeführt
- 30 werden. Dazu werden Messobjekt 7 und Laserstrahlachse 6 gegeneinander versetzt und

die Messung an den neuen Messobjektpositionen wiederholt. Dies wird an mehreren, zum Beispiel drei bis fünf, Messobjektpositionen durchgeführt und die Ergebnisse werden gemittelt.

Figur 3 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung mit ein oder zwei Spektrometern 2a, 2b für den Fall, dass eine seitliche Beobachtung der vom Plasma 9 ausgehenden Strahlung durch das Spektrometer 2a gewünscht ist, aber eine seitliche Anordnung des Spektrometers 2a nicht möglich ist. Dazu weist die Vorrichtung ein gekrümmtes Kapillarrohr 29 auf, das dem Spektrometer 2a zugeordnet und mit einer Halterung 16a an einem Eingang 18a des Spektrometers 2a befestigt ist. Da die Transmission des Kapillarrohres 29 mit der Krümmung abfällt, darf die Krümmung nicht zu stark ausgeführt sein. Das objektseitige Ende des Kapillarrohres 29 ist in einem Winkel 34a von etwa 1 bis 20 Grad und einem Abstand 35a zur Messobjekt-Oberfläche 8 angeordnet. An der Spektrometer-Halterung 16a wird das Gas 17a eingeströmt und erzeugt am Ende des Kapillarrohres 29 einen Gasstrom 32a zum emittierenden Bereich 9. Das Kapillarrohr 29 erfasst die emittierte Strahlung 31a und führt gekrümmt zum Spektrometer 2a. Ein weiteres Spektrometer 2b kann wie in Figur 1 angekoppelt werden, indem ein diesem zugeordnetes Kapillarrohr 10b unter einem Winkelversatz 36 angeordnet wird.

In Figur 4 ist die Ankopplung eines Kapillarrohres 10a, 10b oder 29 der Länge 39 an das jeweilige Spektrometer 2a oder 2b in einer Ausführungsform dargestellt. Am Eingang des Spektrometers 2a, 2b wird die Halterung 16a, 16b montiert, die das spektrometerseitige Ende 38 des Kapillarrohres 10a, 10b, 29 aufnimmt und in einem Abstand 41 positioniert. Durch einen seitlichen Gasanschluss 40 tritt das Gas 17a, 17b am Querschnitt 38 in das Kapillarrohr ein und strömt am objektseitigen Querschnitt 37 als Gasstrom 15a, 15b, 32a aus. Die aus dem Kapillarrohr 10a, 10b oder 29 austretende Strahlung 42 fällt direkt auf den Eingang 18a, 18b des Spektrometers 2a, 2b.

Eine alternative Ausführung der Ankopplung eines Kapillarrohres 10a, 10b oder 29 der Länge 39 an das jeweilige Spektrometer 2a oder 2b zeigt Figur 5. Hier ist zusätzlich eine Linse 43 im Abstand 44 vom Kapillarrohrende 38 und im Abstand 45 zum Spektrometereingang 18a, 18b eingesetzt, durch die die aus dem spektrometerseitigen Ende 38 des Kapillarrohres 10a, 10b oder 29 austretende Strahlung 42 auf den

Spektrometereingang 18a, 18b abgebildet wird. Wenn die Verringerung der Transmission durch die Linse 43 nur geringfügig ist, kann diese Ausführung vorteilhaft sein, um die Intensität der vom Spektrometer erfassten Strahlung zu erhöhen. Im Gegensatz zu einer direkten Linsenabbildung ohne Kapillarrohr wird dabei nur das

5 spektrometerseitige Ende 38 des Kapillarrohres 10a, 10b, 29 durch die Linse abgebildet und somit weiterhin nur die vom objektseitigen Ende 37 des Kapillarrohres 10a, 10b, 29 erfasste Strahlung aus einem konstanten Teilbereich des emittierenden Plasmas in das Spektrometer eingekoppelt.

Figur 6 zeigt eine Ausführungsform, bei der ein Kapillarrohr 10a, 10b, 29 mit einer

10 kurzen Stufenindexfaser 46 der Länge 49 durch direkte Kopplung im Abstand 56 verbunden ist. Die Stufenindexfaser weist einen Kern 50 mit einem Durchmesser 57, einen Mantel 51 mit einem Durchmesser 54 und eine äußere Hülle aus einer Schutzbeschichtung 52 mit einem Durchmesser 53 auf. Analog zu den in den Figuren 4 und 5 dargestellten Ausführungsformen ist hier ebenfalls in einer Halterung 58 ein

15 seitlicher Gasanschluss 60 vorgesehen, durch den ein Gasstrom 59 eintritt. Die Stufenindexfaser 46 ist mit einem Ende 48 in herkömmlicher Weise an ein Spektrometer angeschlossen. Die Transmission einer optischen Faser 46 kann ausreichen, wenn kurze optische Weglängen vorliegen und das Spektrometer ausreichend hohe Empfindlichkeit aufweist. Dies gilt für Längen 49 hochqualitativer UV-Fasern 46, beispielsweise aus

20 hochreinem Quarzglas, etwa im Bereich 5 bis 15 cm und bei Wellenlängen bis etwa 178 nm für P. Der Vorteil dabei ist, dass eine Stufenindexfaser 46 stärker gekrümmt werden kann, sodass die Ankopplung eines geraden Kapillarrohres 10a, 10b unter flachem Winkel möglich ist und die Krümmung zu einem rückseitigen Spektrometer wie in dem Ausführungsbeispiel aus Figur 3 durch die Stufenindexfaser 46 ermöglicht wird. Ein

25 weiterer Vorteil ist, dass die Justierung des Kapillarrohres weniger von der Spektrometerjustierung abhängt.

Figur 7 zeigt eine weitere Ausführungsform der Faserankopplung, wobei im Unterschied zu der in Figur 6 gezeigten Ausführung noch zusätzlich eine Linse 61 im Abstand 64 vom Kapillarrohrende 38 und im Abstand 65 zum Ende 47 der Stufenindexfaser 46 eingesetzt

30 ist.

Noch eine weitere Ausführungsform der Faserankopplung ist in Figur 8 gezeigt. Bei dieser Ausführung ist im Unterschied zu der in Figur 6 gezeigten Ausführung noch zusätzlich ein Spiegel 66 zwischen dem Kapillarrohrende 38 und dem Ende 47 der Stufenindexfaser 46 angeordnet. Dadurch erfolgt eine 90°-Umlenkung der Strahlung, sodass diese Ausführungsform für den Einsatz des Kapillarrohres 10a, 10b, 29 unter flachem Winkel vorteilhaft ist, wenn das Spektrometer nicht seitlich angebracht werden kann. Statt der Stufenindexfaser 46 in Figur 8 kann an dieser Stelle auch ein Kapillarrohr verwendet werden, wenn die Transmission der Faser nicht ausreicht.

Figur 9 zeigt eine weitere Alternative zu der in Figur 6 dargestellten Ausführungsform. Statt eines seitlichen Gasanschlusses in der das Kapillarrohr mit der Faser verbindenden Halterung, wie er in Figur 6 gezeigt ist, weist die Stufenindexfaser 46 hier in einem dem Kapillarrohr zugewandten Abschnitt 71 freigelegte Bereiche 72 in ihrer äußeren Hülle 52 auf, durch die Gas einströmen kann. Bei der in Figur 9 dargestellten Ausführungsform ist der Abschnitt 71 bis zu einer Länge 70 in das der Faser 46 zugewandte Ende des Kapillarrohrs eingesteckt. Diese Ausführungsform ist vorteilhaft in Bezug auf die einfache Montage und intrinsische Justierung der angekoppelten Faser.

Figur 10 zeigt eine schematische Ansicht einer Vorrichtung gemäß eines weiteren Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung. Die Intensität der detektierten Strahlungsemission kann erhöht werden, wenn mehrere Kapillarrohre 10a-1, 10a-2, 10a-3 in dichter Anordnung 73a nebeneinander und längs eines Eintrittsspalt 74a des Spektrometers 2a angeordnet werden.

Erste Versuche zeigen, dass mit der Ausführungsform nach Figur 1 Spektren im VUV-Bereich detektiert und für eine chemische Emissionsspektralanalyse verwendet werden können. Spektrallinien für P, B und As sind deutlich sichtbar für die als Messobjekt verwendeten Silikatglasproben BR-C3, BR-E2 und BR-F2, wie in Figur 11 zu sehen ist. Die Spektrallinien sind in den Spektren in Figur 11 mit ihren Emissions-Wellenlängen beschriftet. Ihre Intensität steigt mit zunehmendem Massenanteil, wie in Figur 12 dargestellt. Auch für die Messung an Stahlproben als Messobjekte zeigt Figur 13 für eine Reineisen-Probe (durchgezogene Linie) und eine Probe mit 0.84 % P und 0.068 % S (strich-punktierte Linie), dass die Spektrallinien von P und S im VUV-Bereich klar

detektiert werden. Für alle Messungen wurde ein Kapillarrohr mit einem Innendurchmesser von 0,45 mm und einer Länge von 50 mm verwendet.

Die vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispiele der Erfindung beziehen sich alle auf Geräte zur LIBS-Messung, die Laserstrahlung zur Erzeugung eines Plasmas verwenden.

- 5 Die Erfindung ist aber ebenso auf Vorrichtungen anwendbar, bei denen das Plasma durch Funkenanregung erzeugt wird. In diesem Fall entfallen die Laserstrahlquelle 1, die emittierte Laserstrahlung 4, die Abbildungsoptik 5 und die Laserstrahlachse 6. Im Fall der Funkenanregung sind nur elektrisch leitende Messobjekte messbar, da das Messobjekt eine Elektrode darstellt. Ihm gegenüber ist eine weitere Elektrode angeordnet, an die im
- 10 Betrieb eine ausreichend hohe elektrische Spannung angelegt wird und dadurch ein Plasma 9 erzeugt wird. Die Steuereinheit enthält die für den Betrieb einer Funkenanregung erforderlichen Versorgungs- und Steuerelemente anstelle der Lasersteuerung. Die grundsätzliche Technik der Funkenanregung ist dem Fachmann hinreichend bekannt. Die vorangehend ausgeführte Beschreibung der Strahlungs- und
- 15 Gasführung mittels Kapillarrohr lässt sich in diesem Fall ebenso vorteilhaft einsetzen wie bei laserangeregtem Plasma.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Elementanalyse von Materialien mittels optischer Emissionsspektroskopie, insbesondere mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie, umfassend:
 - 5 Mittel zur Anregung eines Plasmas von einer Teilmenge eines Messobjekts aus dem zu analysierenden Material;
 - Mittel zum Erfassen und spektralen Auswerten von von dem Plasma ausgehender optischer Strahlung; und
 - 10 Strahlführungsmittel zum Führen zumindest eines Teils der von dem Plasma ausgehenden optischen Strahlung zu den Mitteln zum Erfassen und spektralen Auswerten;

dadurch gekennzeichnet, dass

die Vorrichtung außerdem Mittel zum Spülen zumindest eines Teilbereichs der Vorrichtung mit einem Schutzgas aufweist und

 - 15 es sich bei den Strahlführungsmitteln zumindest um ein Kapillarrohr handelt, das außerdem zur Führung des Schutzgases dient.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 20 das Kapillarrohr auch als Lichtsammereinheit dient und sein dem Messobjekt zugewandtes Ende ohne Zwischenschaltung eines weiteren optischen Elements in einem Abstand zum Plasma angeordnet ist, der vorzugsweise zwischen 1 mm und 15 mm beträgt.
- 3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 25 das Kapillarrohr einen Innendurchmesser aus einem Bereich von 0,01 mm bis 3 mm, bevorzugt aus einem Bereich von 0,2 mm bis 1 mm, aufweist und/oder das Kapillarrohr eine Länge aus einem Bereich von 5 mm bis 200 mm aufweist.
- 4. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 30 die Mittel zum Erfassen und spektralen Auswerten von von dem Plasma

ausgehender optischer Strahlung mindestens ein Spektrometer umfassen, wobei jedem Spektrometer mindestens ein eigenes Kapillarrohr zugeordnet ist.

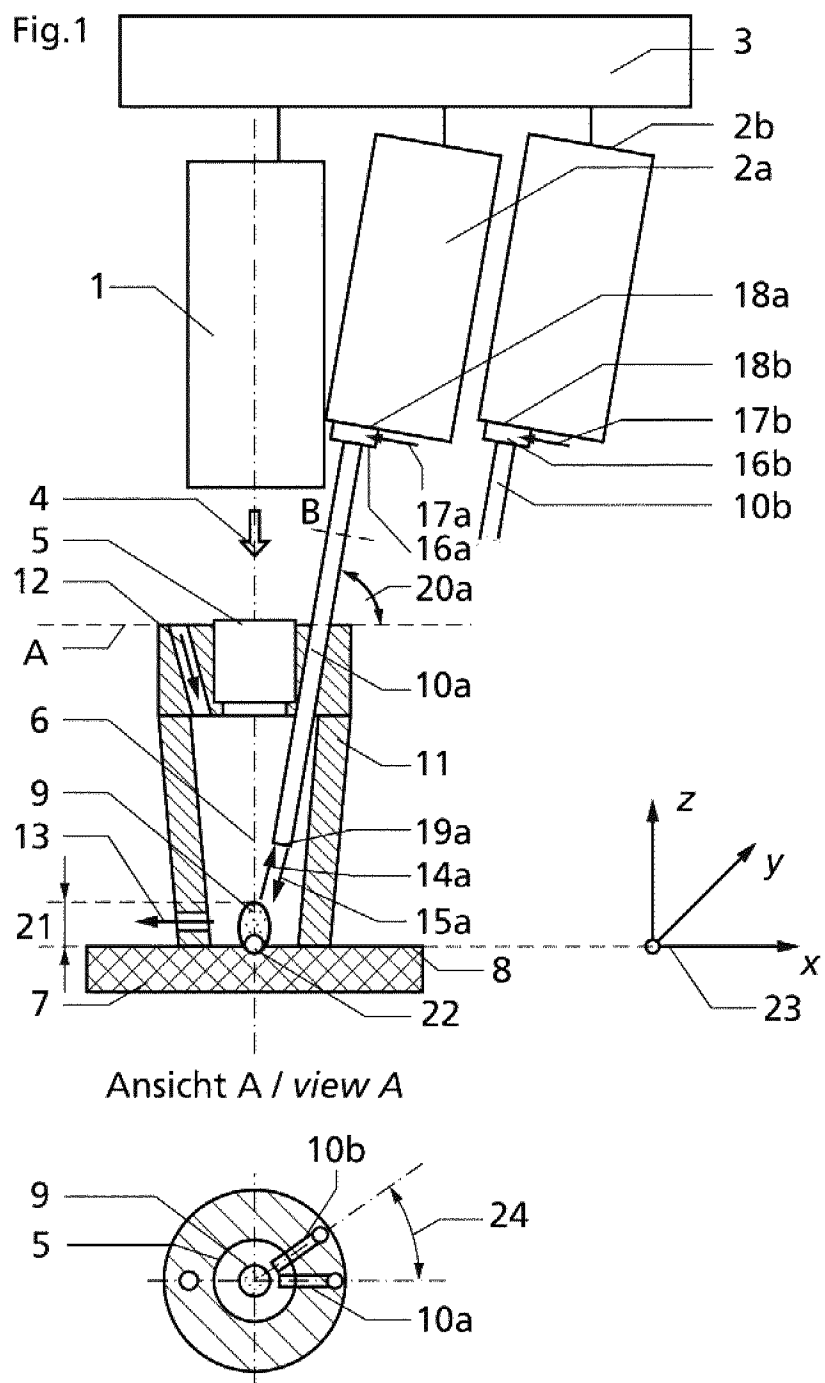
5. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 das Kapillarrohr mittels einer Halterung direkt an das Spektrometer gekoppelt ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Kapillarrohr mittels einer ein weiteres optisches Element enthaltenden Halterung an das Spektrometer gekoppelt ist.
- 10 7. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Kapillarrohr mittels einer Halterung direkt an eine Faser gekoppelt ist, die an das Spektrometer angeschlossen ist.
- 15 8. Vorrichtung nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Kapillarrohr mittels einer ein weiteres optisches Element enthaltenden Halterung an eine Faser gekoppelt ist, die an das Spektrometer angeschlossen ist.
- 20 9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Halterung einen seitlichen Gasanschluss zum Einbringen des Schutzgases in das spektrometerseitige Ende des Kapillarrohres aufweist
- 25 10. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Teil einer äußeren Hülle der Faser freigelegt ist, um ein Einbringen des Schutzgases in das spektrometerseitige Ende des Kapillarrohres zu ermöglichen.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass

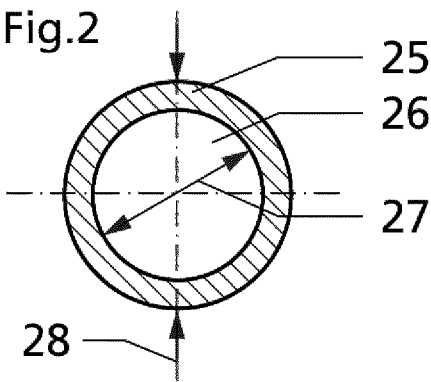
zur Erhöhung der Intensität der erfassten optischen Strahlung mindestens einem Spektrometer eine Mehrzahl von dicht nebeneinander angeordneten Kapillarrohren zugeordnet ist.

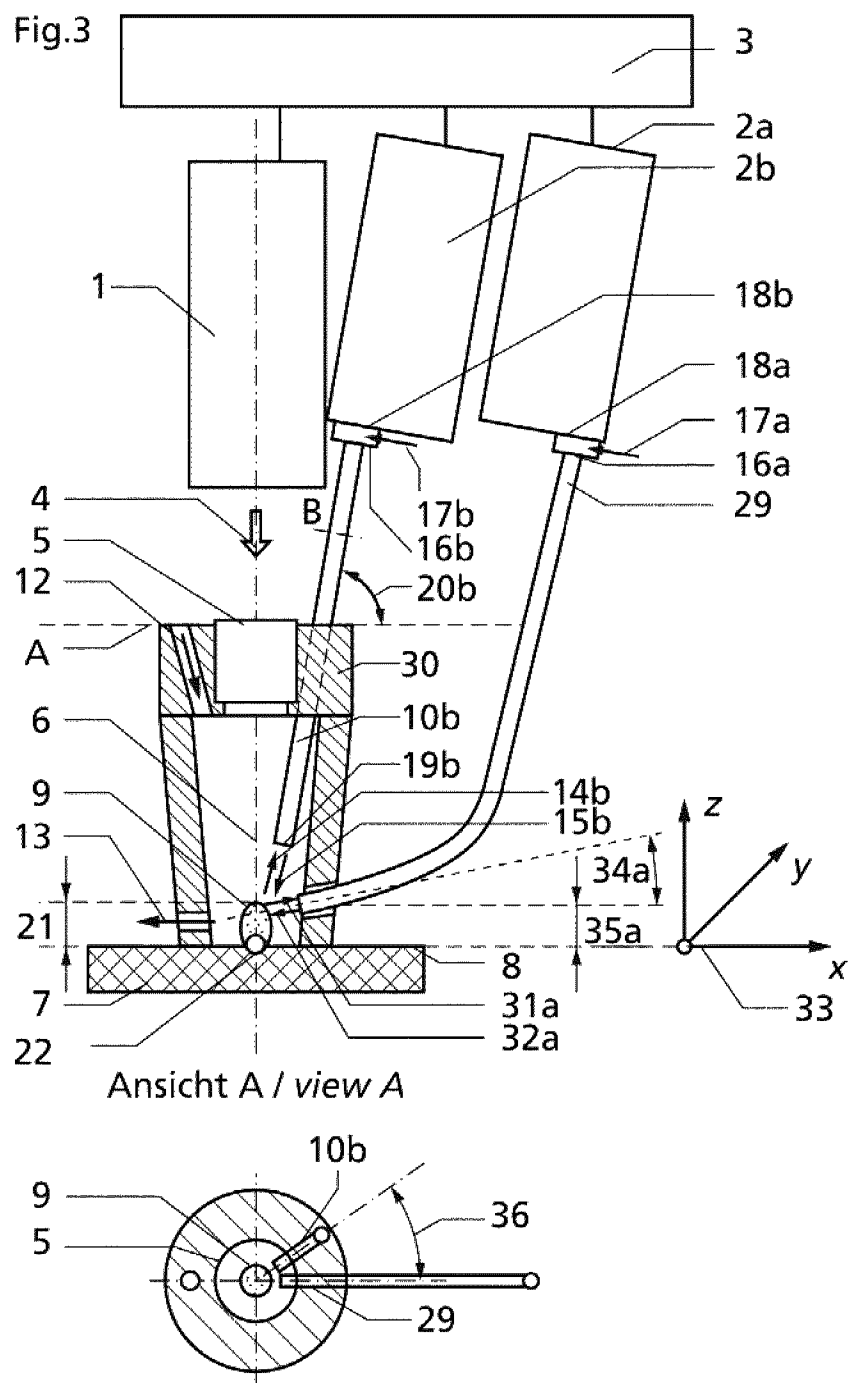
- 5 12. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 mindestens ein Kapillarrohr so angeordnet ist, dass unter einem flachen Winkel, vorzugsweise unter einem Winkel von 1° bis 20° , von dem Plasma ausgehende optische Strahlung erfasst wird.
- 10 13. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 es sich bei der Vorrichtung um eine handgeführte Vorrichtung handelt.
- 15 14. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 die Vorrichtung zur Detektion von optischer Strahlung mit Wellenlängen unterhalb von 200 nm geeignet ist.
- 20 15. Verfahren zur Elementanalyse von Materialien mittels optischer Emissionsspektroskopie, insbesondere mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie, umfassend folgende Schritte:
 Anregung eines Plasmas von einer Teilmenge eines Messobjekts aus dem zu analysierenden Material;
 Führen zumindest eines Teils von von dem Plasma ausgehender optischer Strahlung zu zum Erfassen und spektralen Auswerten der optischen Strahlung vorgesehenen Mitteln; und
 Erfassen und spektrales Auswerten der zugeführten optischen Strahlung;
25 **dadurch gekennzeichnet, dass**
 außerdem ein Schutzgas zugeführt wird; und
 das Zuführen des Schutzgases und die Strahlführung durch ein und dasselbe Kapillarrohr erfolgen.

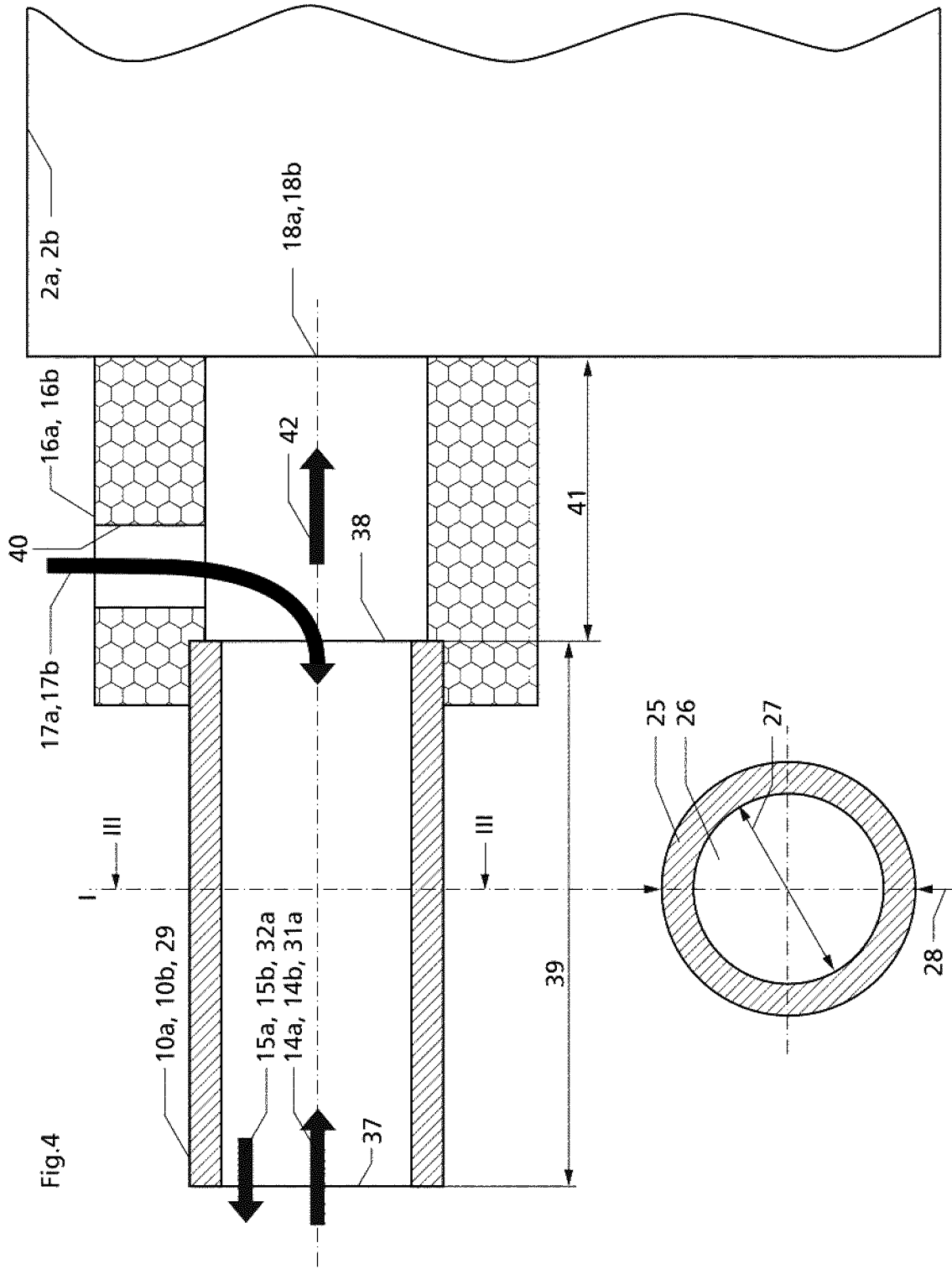
16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Kapillarrohr auch als Lichtsammereinheit dient.
- 5 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Schutzgas in das Kapillarrohr an seinem dem Messobjekt abgewandten Ende
eingespeist wird.
- 10 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Verfahren zur Detektion von optischer Strahlung mit Wellenlängen unterhalb
von 200 nm geeignet ist.

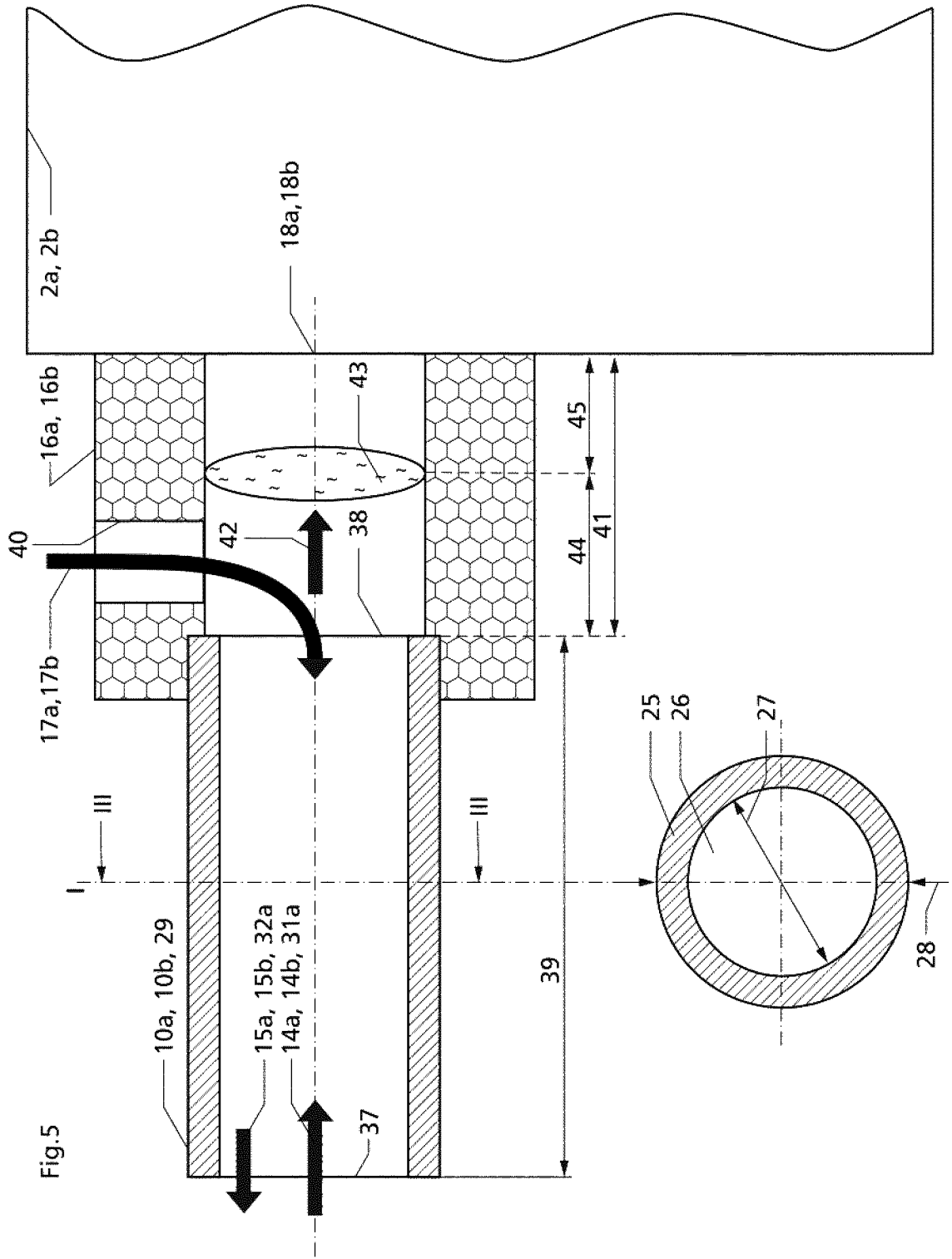
1/12

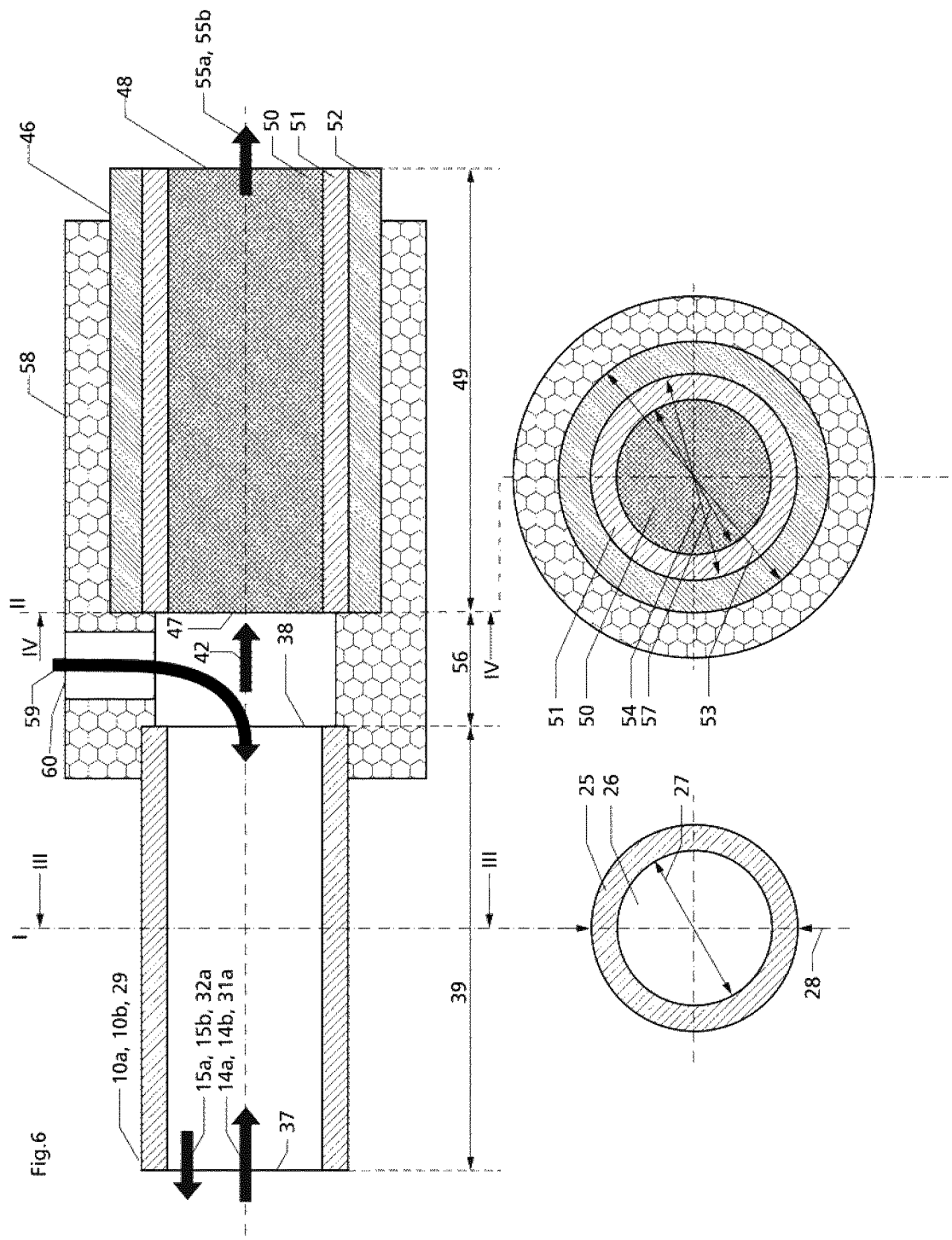


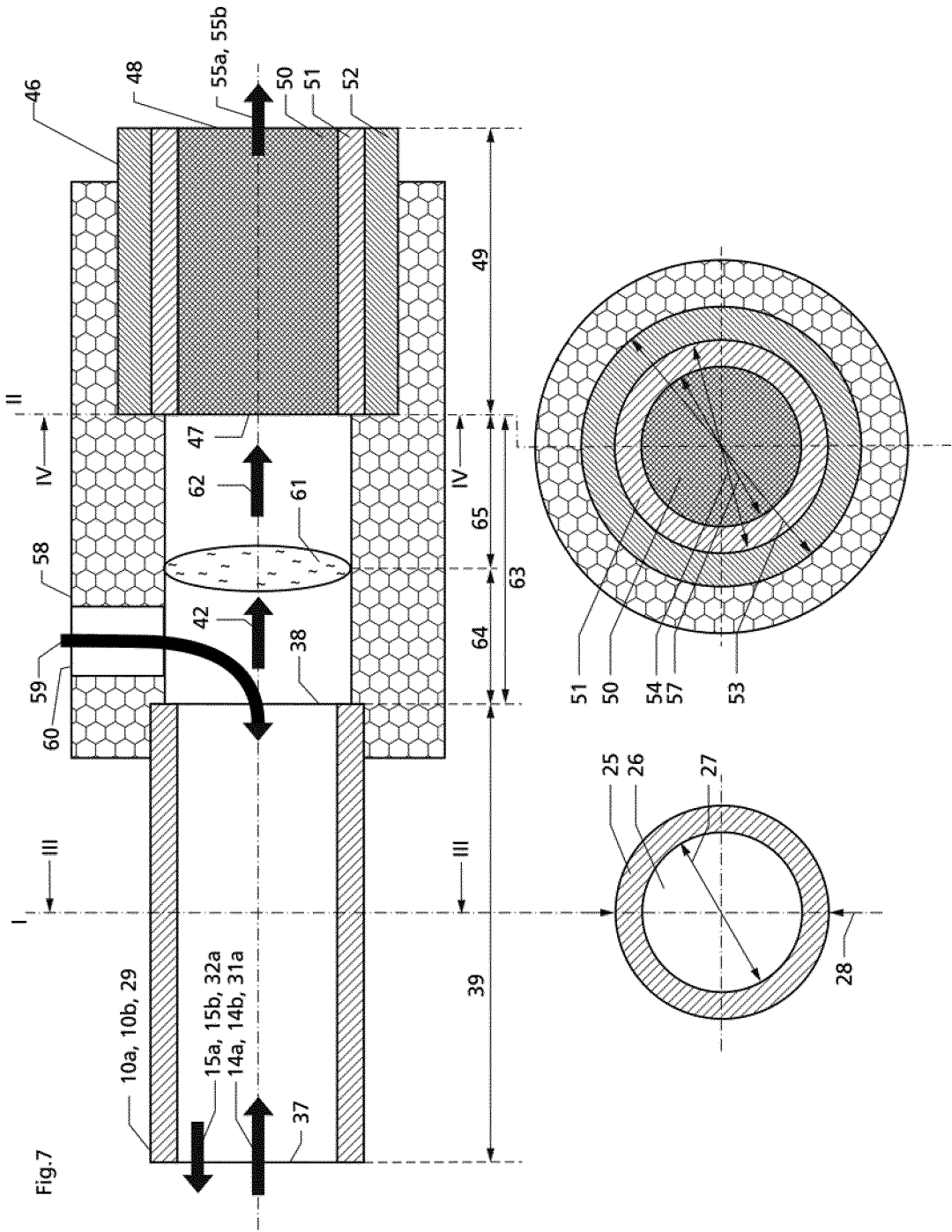


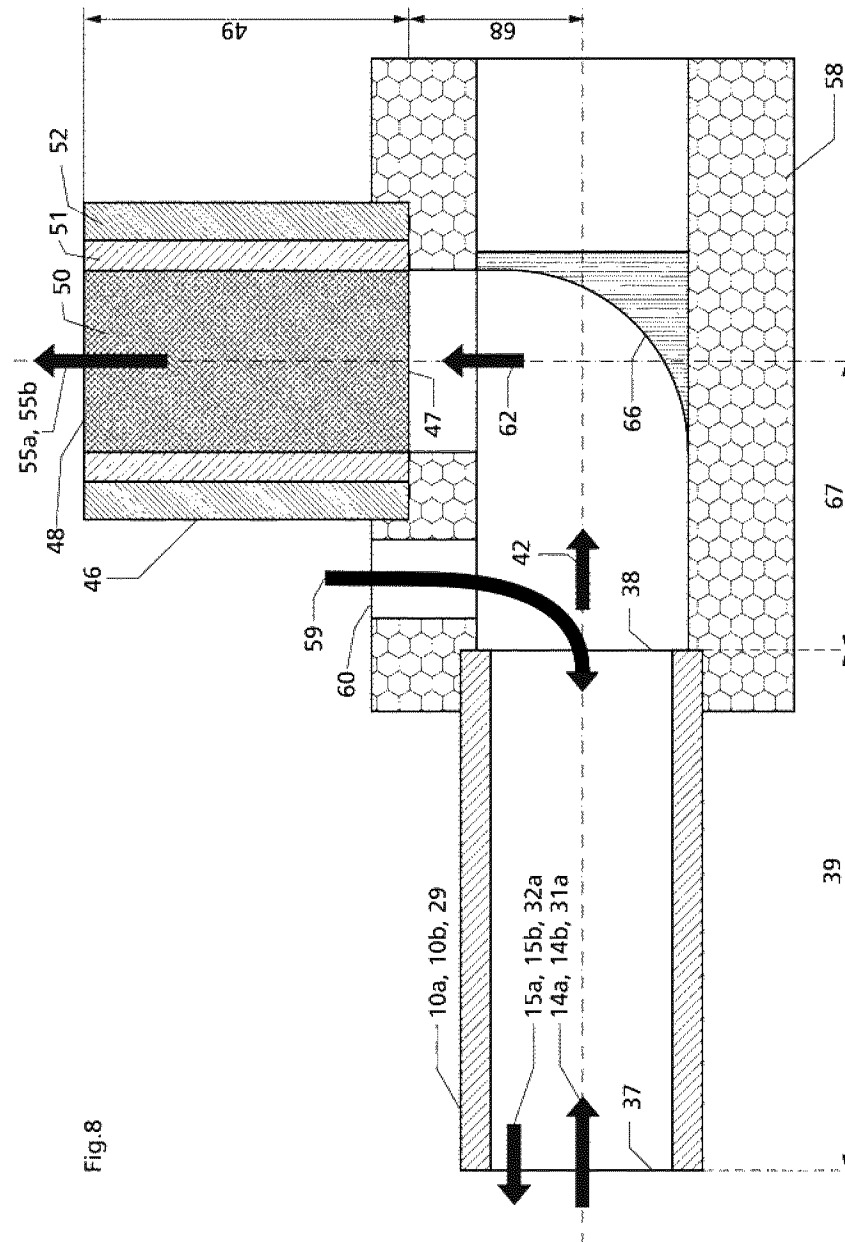




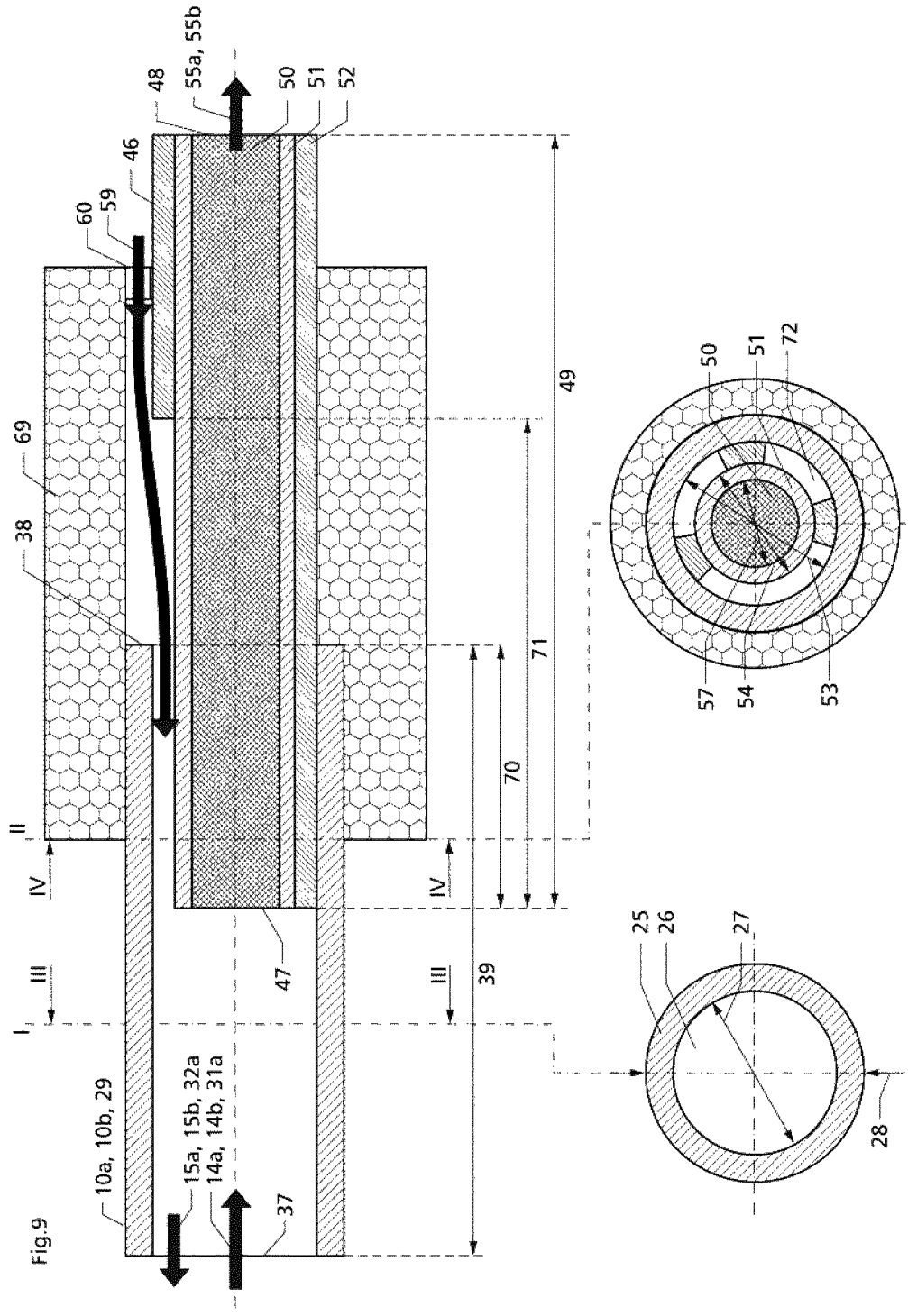


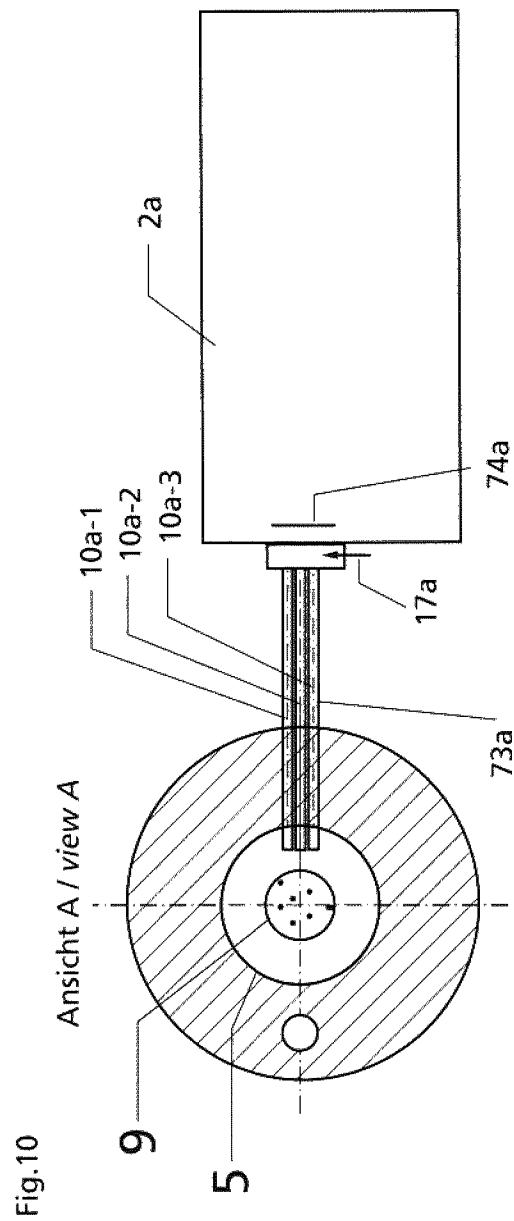






85.





11/12

Fig. 11

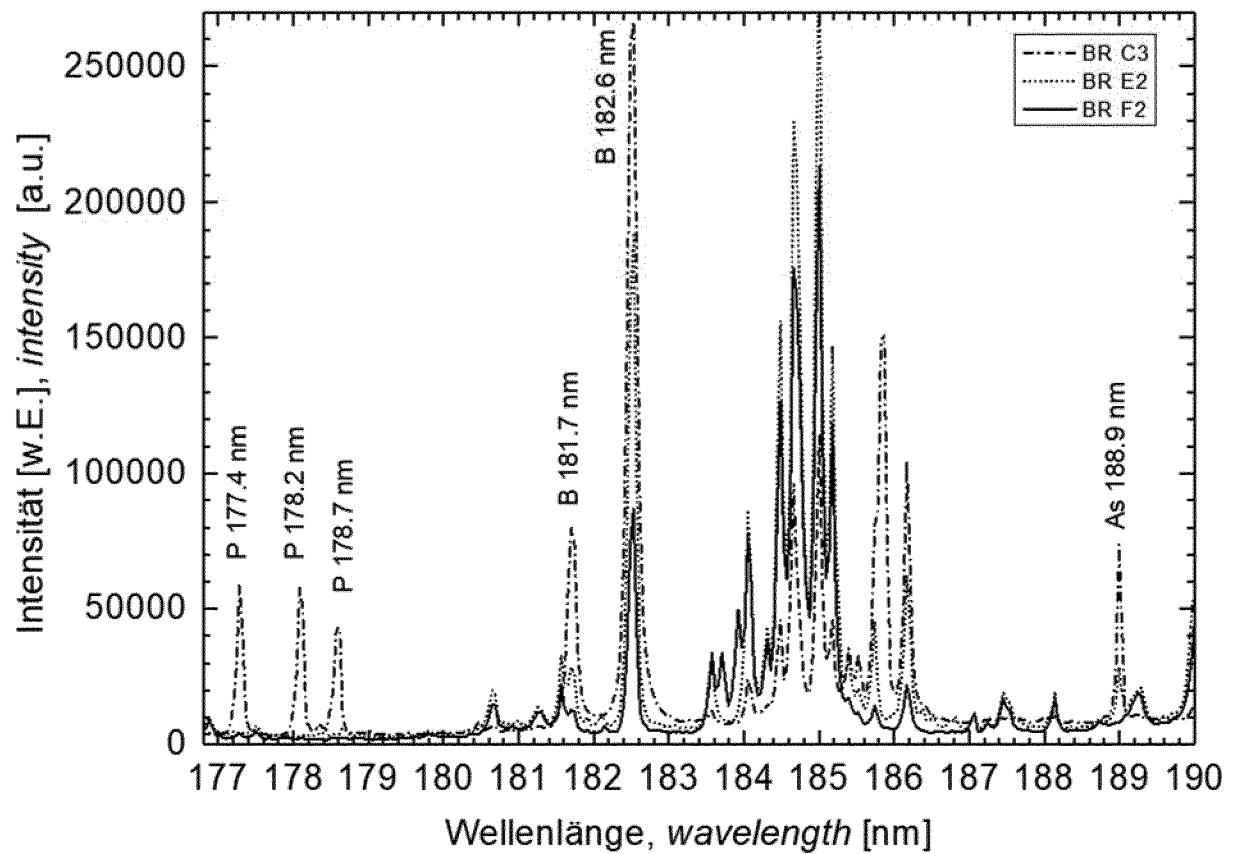
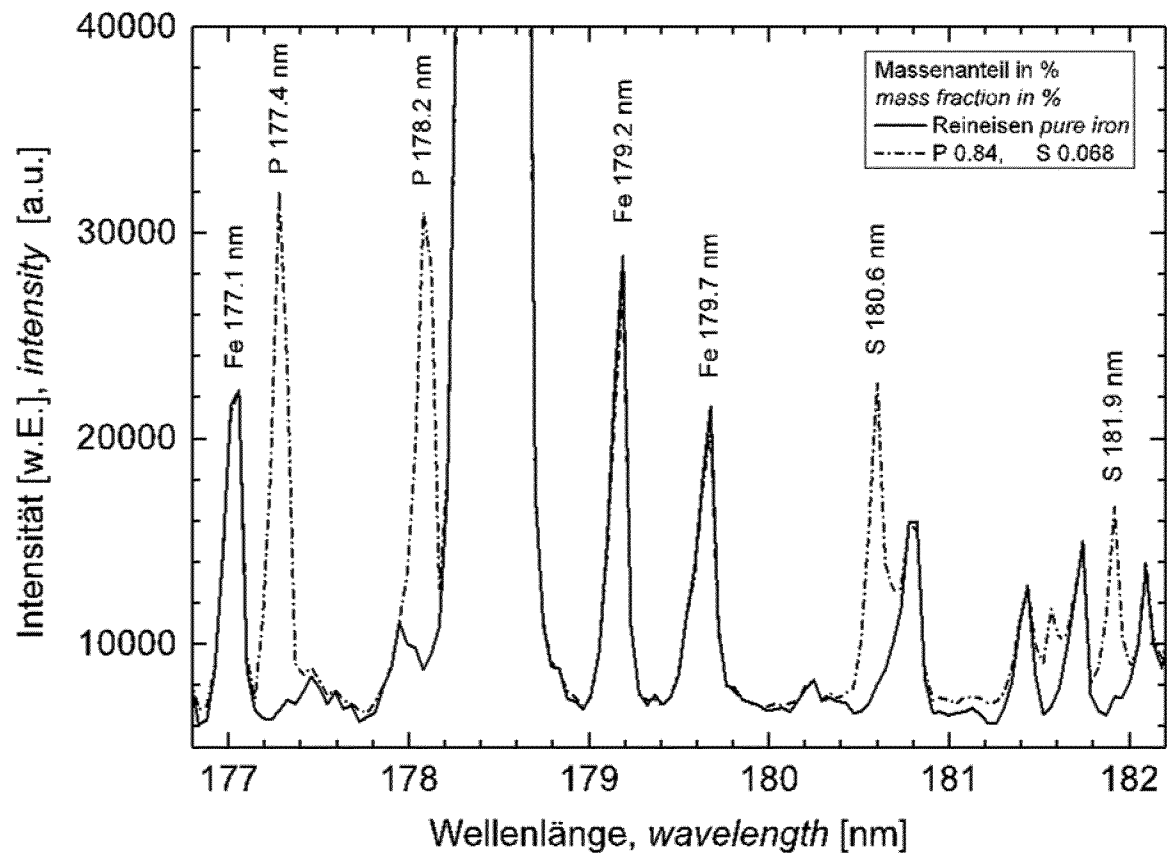


Fig. 12

Name	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	As ₂ O ₃
BR C3	19.1	15.6	0.78
BR E2	4.0		0.44
BR F2	2.0		

12/12

Fig. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/081335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 21/71**(2006.01)i; **G01N 21/67**(2006.01)i; **G01N 21/15**(2006.01)i; **G01J 3/443**(2006.01)i; **G01N 21/33**(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N; G01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 4443407 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 14 June 1995 (1995-06-14)	1,3-5,7-9,14,15,17,18
Y	column 1, lines 2-15	13
A	column 5, lines 57-63	10-12
	column 7, lines 50-68	
	column 8, lines 24-31	
	column 10, line 48 - column 11, line 28	
	figure 2	
X	US 4645342 A (TANIMOTO WATARU [JP] ET AL) 24 February 1987 (1987-02-24)	1,2,4,6,9,14-18
Y	column 4, lines 36-40	13
	column 6, lines 4-6	
	column 8, lines 23-47	
	figure 15	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2019

Date of mailing of the international search report

08 January 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Hoogen, Ricarda

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/081335

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DAY D ET AL. "A full featured handheld LIBS analyzer with early results for defense and security" <i>VISUAL COMMUNICATIONS AND IMAGE PROCESSING</i>; 20-1-2004 - 20-1-2004; <i>SAN JOSE</i>, Vol. 9482, 2015, pages 948206-948206 DOI: 10.1117/12.2177565 ISBN: 978-1-62841-730-2. XP060054411 pages 1-2	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/081335

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	4443407	A1	14 June 1995	NONE			
US	4645342	A	24 February 1987	BR	8406819	A	08 July 1986
				CA	1220643	A	21 April 1987
				DE	3481642	D1	19 April 1990
				EP	0176625	A2	09 April 1986
				JP	S6186636	A	02 May 1986
				US	4645342	A	24 February 1987

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N21/71 G01N21/67 G01N21/15 G01J3/443
 ADD. G01N21/33

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01N G01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 43 407 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 14. Juni 1995 (1995-06-14)	1,3-5, 7-9,14, 15,17,18
Y	Spalte 1, Zeilen 2-15	13
A	Spalte 5, Zeilen 57-63	10-12
	Spalte 7, Zeilen 50-68	
	Spalte 8, Zeilen 24-31	
	Spalte 10, Zeile 48 - Spalte 11, Zeile 28	
	Abbildung 2	

X	US 4 645 342 A (TANIMOTO WATARU [JP] ET AL) 24. Februar 1987 (1987-02-24)	1,2,4,6, 9,14-18
Y	Spalte 4, Zeilen 36-40	13
	Spalte 6, Zeilen 4-6	
	Spalte 8, Zeilen 23-47	
	Abbildung 15	

	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/01/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoogen, Ricarda

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DAY D ET AL: "A full featured handheld LIBS analyzer with early results for defense and security", VISUAL COMMUNICATIONS AND IMAGE PROCESSING; 20-1-2004 - 20-1-2004; SAN JOSE,, Bd. 9482, 2015, Seiten 948206-948206, XP060054411, DOI: 10.1117/12.2177565 ISBN: 978-1-62841-730-2 Seiten 1-2 -----	13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/081335

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4443407	A1	14-06-1995	KEINE

US 4645342	A	24-02-1987	BR 8406819 A 08-07-1986
		CA 1220643 A 21-04-1987	
		DE 3481642 D1 19-04-1990	
		EP 0176625 A2 09-04-1986	
		JP S6186636 A 02-05-1986	
		US 4645342 A 24-02-1987	
