

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 901797 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 901797

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
G01N 21/62

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 09.04.1990

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 09.04.1990

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 13.10.1990

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

12.04.1989 DE 3911965

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Fried. Krupp Gesellschaft mit, Altendorfer Strasse 103, 4300 Essen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Carlhoff, Christoph, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Lorenzen, Claus-Jürgen, Germany, SAKSA, (DE)

3 •Nick, Klaus-Peter, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä aineen kahden alkuaineen konsentraatiosuhteiden määrittämiseksi näiden alkuaineiden kahden spektriviivan
voimakkuussuhteesta tämän aineen plasmassa**

**Förfarande för bestämmande av konsentrationsförhållandet hos två element av ett ämne från intensitetsförhållandet hos två
spektrallinjer av dessa element i plasmat av detta ämne**

Menetelmä aineen kahden alkuaineen konsentraatiosuhteiden määrittämiseksi näiden alkuaineiden kahden spektriviivan voimakkuussuhteesta tämän aineen plasmassa

Keksintö koskee menetelmää aineen kahden alkuaineen a, b konsentraatiosuhteen C_{ab} määrittämiseksi näiden alkuaineiden kahden spektriviivan voimakkuussuhteesta I_{ab} tämän aineen plasmassa, ottamalla huomioon alkuaineen c, jolla on erilaiset herätysenergiat E_1 ja E_2 , kahden viivan 1 ja 2 voimakkuuksien suhde $I_{c1,2}$.

Edellytyksenä sille, että tällaisella menetelmällä saadaan käyttökelpoisia tuloksia, ovat referenssinäytteiden identtiset mittausolot; ts. suuruuden ja lämpötilajakautuman plasmassa on oltava olennaisesti sama. Tämä pystytään saavuttamaan vain likimain, jos tutkittavat aineet eivät häiritse kantajaplasmaa tai plasman muodostus ei riipu näytteen tyy-
pistä.

EP-julkaisusta 0 176 625 A2 on tullut tunnetuksi lajimääritelmän mukainen menetelmä, jota käytetään teräksen spektroskooppiseen analyysiin ottamalla huomioon alkuaineen kahden muun viivan voimakkuussuhde. Menetelmä on tällöin siten suunniteltu, että mittausarvot otetaan ylös tai niitä jatkokäsitellään vasta sitten kun tällä voimakkuussuhteella on tietty arvo. Menetelmän suorittamiseen tarvittava plasma synnytetään käyttämällä teräspintaan kohdistettua pulssilaseria. Kun tulokset poikkeavat ennaltamäärätyistä arvosta, ei mittausta oteta huomioon, minkä seurauksena muuttuneista herätysoloista johtuvat vaihtelut voidaan kompensoida; tämä johtaa tietyissä oloissa kuitenkin siihen, että mittausarvo- ja menee hukkaan tai käyttökelpoisten mittausarvojen saamiseen tarvittava mittausaika pitenee.

EP-julkaisussa 0 184 590 A1 on kuvattu menetelmä, jolla voidaan pulssilaseria käyttämällä jatkuvasti analysoida nesteytettyä ainetta.

EP-julkaisussa 0 293 983 A1 on kuvattu menetelmä metalli-osasten analysoimiseksi niiden kemiallisen koostumuksen selvillesaamiseksi, jossa tutkittava kohta höyrytetään pulssitetulla lasersäteellä osittain plasmaksi, ja määrättyjen poissuodatettujen spektriviivojen voimakkuussuhteiden perusteella säädettäviin raja-arvoihin vertaamalla saadaan erotelusignaali. Voimakkuussuhteiden muutoksesta johdetaan siten tavanomaisella tavalla konsentraatiosuhde.

DE-hakemusjulkaisussa 25 13 266 on kuvattu mahdollisuus tutkia tutkittavien lejeerinkikomponenttien spektriviivoja niiden spektriviivojen voimakkuusvertailulla, jotka esiintyvät kyseisen lejeerinkiosuuden tietyssä konsentraatiossa. Voimakkuussuhdetta käytetään tällöin ainoastaan välittömään konsentraatiomäärittelyyn, ts. mittausrarvo ilmoitetaan vain silloin kun tutkittavan lejeerinkikomponentin koostumus poikkeaa ennaltamäärittystä pitoarvosta.

Keksintö perustuu tehtävään aikaansaada lajimääritelmän mukainen menetelmä siten, että tuntemattoman aineen konsentraatiosuhteen määrittäminen voidaan suorittaa on-line riippumatta referenssinäytteilistä, jolloin voidaan saada myös erilaisten plasmaolojen mittausrarvot.

Tehtävä ratkaistaan vaatimuksen 1 mukaisesti siten, että analysoitavan aineen plasmasta mitataan toisaalta alkuaineiden a ja b kahden spektriviivan voimakkuussuhde I_{ab} herätysenergioilla E_a ja E_b ja toisaalta alkuaineen c kahden spektriviivan 1 ja 2 voimakkuussuhde $I_{c1,2}$ erilaisilla herätysenergioilla E_1 ja E_2 , ja määritetään sitten yhtälön 1

$$C_{ab} = K \cdot I_{ab} \cdot (I_{c1,2})^{\frac{E_a - E_b}{E_2 - E_1}}, \quad (1)$$

mukaisesti konsentraatiosuhde C_{ab} . Vakio K lasketaan edel-

täkäsinkin vastaavan aineen alkuaineiden a ja b tunnetusta konsentraatiosuhteesta C'_{ab} ja vastaavasta plasmaspektristä mitatuista voimakkuussuhteista I'_{ab} , herätysenergioilla E_a ja E_b , ja viivojen 1 ja 2 $I'_{c1,2}$, herätysenergioilla E_1 ja E_2 , yhtälön 2 mukaisesti, joka on johdettu yhtälöstä 1.

$$K = \frac{C'_{ab}}{I'_{ab}} \cdot (I'_{c1,2})^{-\frac{E_a - E_b}{E_2 - E_1}} \quad (2)$$

Yhtälö pätee kuitenkin vain silloin kun arvot I_{ab} , $I_{c1,2}$ ja C_{ab} ovat arvoalueella, jolla, kun $I'_{c1,2}$ on vakio, I'_{ab} on läheisesti verrannollinen C'_{ab} :n kanssa ja lisäksi vakiolla konsentraatiosuhteella C'_{ab} pätee likipitään:

$$\log(I'_{a,b}) = \log\left(\frac{C'_{ab}}{K}\right) - \frac{E_a - E_b}{E_2 - E_1} \cdot \log(I'_{c1,2}) \quad (3)$$

Vakiolla konsentraatiosuhteella C'_{ab} on yhtälön 3 mukaisesti, joka saadaan yhtälön 2 muunnoksella, voimakkuussuhteen I'_{ab} logaritmi lineaarisesti riippuvainen voimakkuussuhteen $I'_{c1,2}$ logaritmista. Vakio K on silloin konsentraatiosuhteesta C'_{ab} riippumaton.

Erityisen edullista on, jos vakio K määritetään lineaarisen regression menetelmällä vakiossa konsentraatiosuhteessa C'_{ab} erilaisille voimakkuussuhteille I'_{ab} ja $I'_{c1,2}$. Tässä tapauksessa synnytetään samassa näytteessä plasmoja, joilla on erilaiset keskimääräiset plasmalämpötilat.

Kun vakio K on tunnettu, voidaan konsentraatiosuhteen C_{ab} määrittäminen tuntemattomasta aineesta suorittaa referenssinäytteistä riippumatta. Siten voidaan esimerkiksi referenssinäytteiden K määrittää laboratoriossa ja K:n ollessa tunnettu tuntemattoman aineen voimakkuussuhteet I_{ab} , $I_{c1,2}$ suoraan mittauspaikalla, jolloin tällä tavalla saadaan

etsitty konsentraatiosuhde C_{ab} on-line ilman referenssinäytteitä. Tämä konsentraatiosuhde on yhtälöä 1 vastaten määrättyssä keskimääräisessä plasmalämpötilassa, joka saadaan suhteesta $I_{Cl,2}$, lineaarisesti voimakkuussuhteesta I_{ab} riippuvainen.

Analysoitava aine voi olla kiinteää, nestemäistä, kaasumaista tai näiden olotilojen seosta.

Plasma synnytetään edullisesti pulssilaserilla, ja voimakkuudet I_{ab} ja $I_{Cl,2}$ mitataan välittömästi laserpulssin jälkeen termalisaatiovaiheessa.

Erityisen edullista on, jos tuntematon aine on nestemäistä, sulaa, ja tunnetut aineet, referenssinäytteet, ovat kiinteässä muodossa. Siten voidaan esim. tuntemattoman aineen konsentraatiosuhde C_{ab} määrittää sulasta ja vakio K kiinteistä näytteistä. Tämä menetelmä sopii siten erityisen hyvin metallilejeeringeille, joiden sulaa analysoidaan. Eri-tyisen merkityksellisiä ovat tällöin taas teräslejeeringit.

Menetelmällä saadaan erityisen hyviä tuloksia silloin, kun alkuaineen c herätysenergiat E_1 ja E_2 ovat vahvasti erilaisia.

Keksinnöllisen ajatuksen puitteissa voi alkuaine c olla myös alkuaine a tai b .

Seuraavaksi keksintöä kuvataan yksityiskohtaisesti sen suoritusesimerkkiin liittyen.

Määritettävänä on kromin konsentraatiosuhde rautaan $C_{Cr,Fe}$ nestemäisestä teräsnäytteestä. Tässä tapauksessa vastaa Cr alkuainetta a , alkuaineet b ja c ovat samoja, tässä tapauksessa rautaa. Koska alkuaineet b ja c ovat samoja, on havaittava vain kolme viivaa, kromiviiva ja kaksi rautaviivaa (kts. taulukko 1).

Alku- aine	Spektriviivan aallonpituus (nm)	Herätysenergia (/cm)
Cr	434,5	31.106 (E_a)
Fel	437,0	47.453 ($E_b = E_1$)
Fe2	437,6	22.846 (E_2)

Taulukko 1: Tarkkailtujen spektriviivojen aallonpituudet ja herätysenergiat kromilla ja raudalla.

Yhtälöä 2 vastaava eksponentti on tässä esimerkissä - 0,66. Vakion K määrittämiseksi määritetään laboratoriossa kokeellisesti kulloinkin erilaisilla voimakkuussuhteilla $I_{Fe1,2}$ voimakkuussuhteen $I_{Cr,Fe}$ riippuvuus konsentraatiosuhteista $C_{Cr,Fe}$. Tulokset ovat suoria, kuten kuvasta 1 nähdään. Kuvassa 1 on merkitty muutamia mittauspisteitä niiden hajonnan havainnollistamiseksi esimerkinomaisesti. Koordinaattien nollapiste on yhteinen mittauspiste. Käyrä, jossa $I_{Cr,2} = 1,33$, on mitattu nestemäisellä näytteellä, muut kaksi käyrää kiinteällä näytteellä.

Kromin kiinteällä konsentraatiosuhteella rautaan $C_{Cr,Fe}$, joka on esim. 0,03, määritetään voimakkuussuhde $I_{Cr,Fe}$ $I_{Fe1,2}$:sta riippuen kuvasta 1. Silloin pätee yhtälöä 2 vastaten:

$$I_{Cr,Fe} = \frac{0,03}{K} \cdot (I_{Fe1,2})^{-0,66} \quad (4)$$

Taulukossa 2 on esitetty kolme arvoa. Kuvassa 2 on yhtälö 4 esitetty kaksoislogaritmisessa muodossa yhtälöä 3 vastaten.

$I_{Cr,Fe}$	$I_{Fe1,2}$
2,20	0,81
1,85	1,33
1,40	1,74

Taulukko 2: Kuvasta 1 saadut arvot K:n määrittämiseksi kun $C_{Cr,Fe} = 0,03$

Kuvasta 2 saadaan lineaarista regressiota käyttämällä $K = 0,014$. Yhtälöksi 1 tulee tällöin tässä konkreettisessa tapauksessa

$$C_{Cr,Fe} = 0,014 \cdot I_{Cr,Fe} \cdot (I_{Fe1,2}) + 0,66 \quad (5)$$

Kun tuntemattoman sulan kromiviivan ja kummankin rautaviivan kolme viivavoimakkuutta on määritetty, voidaan ilmoittaa arvot $I_{Cr,Fe}$:lle ja $I_{Fe1,2}$:lle, ja sitten voidaan yhtälön 5 mukaisesti määrittää konsentraatiosuhde $C_{Cr,Fe}$.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä aineen kahden alkuaineen a, b konsentraatiosuhteen C_{ab} määrittämiseksi näiden alkuaineiden kahden spektriviivan voimakkuussuhteesta I_{ab} tämän aineen plasmassa, kun herätysenergiat ovat E_a ja E_b , ottamalla huomioon alkuaineen c, jolla on erilaiset herätysenergiat E_1 ja E_2 , kahden viivan 1 ja 2 voimakkuuksien suhde $I_{c1,2}$ samanlaisessa plasmassa, t u n n e t t u siitä, että

$$C_{ab} = K \cdot I_{ab} \cdot (I_{c1,2})^{\frac{E_a - E_b}{E_2 - E_1}}, \quad (1)$$

jolloin vakio K määritetään mittaamalla vastaavan aineen voimakkuussuhteet I'_{ab} ja $I'_{c1,2}$ tunnetulla konsentraatiosuhteella C'_{ab} , jolloin

$$K = \frac{C'_{ab}}{I'_{ab}} \cdot (I'_{c1,2})^{-\frac{E_a - E_b}{E_2 - E_1}} \quad (2)$$

ja arvot I_{ab} , $I_{c1,2}$ ja C_{ab} ovat arvoalueella, jolla, kun $I'_{c1,2}$ on vakio, I'_{ab} on läheisesti verrannollinen C'_{ab} :n kanssa ja lisäksi vakiolla konsentraatiosuhteella C'_{ab} pätee likipitään:

$$\log(I'_{a,b}) = \log(C'_{ab}/K) - \frac{E_a - E_b}{E_2 - E_1} \cdot \log(I'_{c1,2}) \quad (3)$$

2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että plasma synnytetään pulssilaserilla ja voimakkuudet I_{ab} ja $I_{c1,2}$ mitataan termalisoitumisvaiheessa.

3. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä konsentraatiosuhteen C_{ab} määrittämiseksi, t u n n e t t u siitä, että vakio K

määritetään lineaarisen regression menetelmällä vakiolla konsentraatiosuhteella C'_{ab} useista voimakkuussuhteista I'_{ab} ja $I'_{c1,2}$ yhtälöstä

$$\log (I'_{a,b}) = \log \left(\frac{C'_{ab}}{K} \right) - \frac{E_a - E_b}{E_2 - E_1} \cdot \log (I'_{c1,2}) \quad (3)$$

4. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä kahden alkuaineen a, b konsentraatiosuhteen C_{ab} määrittämiseksi,
t u n n e t t u siitä, että tuntematon aine on nestemäistä ja tunnettu aine on kiinteää.

5. Vaatimuksien 1 tai 4 mukainen menetelmä kahden alkuaineen a, b konsentraatiosuhteen C_{ab} määrittämiseksi,
t u n n e t t u siitä, että aine on kiinteää tai nestemäistä metallilejeerinkiä.

6. Vaatimuksen 5 mukainen menetelmä kahden alkuaineen a, b konsentraatiosuhteen C_{ab} määrittämiseksi,
t u n n e t t u siitä, että metallilejeerinki on teräslejeerinkiä.

