



Rekalibrierproben (R)

Bei der Rekalibrierung von Spektrometern (OES, XRF) mit Kalibrierproben (zertifizierten, secondhand) werden Rekalibrierproben (Einstellproben, Setting-up-samples) mehrmals gemessen, um einen sicheren, zur Kalibrierung passenden Nominalwert (Sollwert) zu erhalten. Die anschliessend auftretenden additiven und/oder multiplikativen Änderungen der Intensitäten des Spektrometers bewirken Verschiebungen der Kalibrierkurve im linearen Maßstab des Koordinatensystems. Zur Rückführung (Rechnung) der aktuellen Intensitäten zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt auf die bei der Kalibrierung vorhandenen nominellen Intensitäten werden je nach Analysekanal eine tiefe Intensität (Tiefpunkt TP) und eine hohe Intensität (Hochpunkt HP) benötigt. Die Tiefpunkte aller Analysenkanäle werden bei Metallanalysen oft mit dem reinen Grundmetall (Fe, Al, Cu etc.) gemessen, was auch Nachteile hat.

Die Hochpunkte werden meistens mit synthetisch zusammengesetzten Proben grosser Homogenität und Präzision mit möglichst vielen Elementen gemessen. Es wird eine ungefähre Zusammensetzung angegeben. Die Proben liegen oft nicht auf den Kalibrierkurven.

Der mathematische Vorgang der Rekalibrierung, der bei Spektrometern heute automatisch erfolgt, lautet:

$$\begin{aligned} \text{LP nom} &= a + b \text{ LP act} \\ \text{HP nom} &= a + b \text{ HP act} \end{aligned}$$

Aus diesen beiden linearen Gleichungen werden a und b berechnet und folgend auf die gemessene Intensität I_{act} der Analyse-Probe angewendet:

$$I_{\text{nom}} = a + b I_{\text{act}}$$

Bei Einsatz von Rekalibrierproben ist selbst bei gleicher Probennummer nicht immer gewährleistet, dass die neue Probe exakt der zu ersetzenden Probe entspricht. Es empfiehlt sich deshalb, beim Kauf eines Spektrometers gleich drei Sätze Rekalibrierproben zu beschaffen. Sollen Rekalibrierproben durch solche gleicher Bezeichnung ersetzt werden, sind neue nominelle Rekalibrierwerte am Spektrometer wie folgt zu bestimmen:

Mit den in Gebrauch befindlichen Proben, die zu ersetzen sind, wird eine gewissenhafte Rekalibrierung (neues Schleifpapier, sauberer Schleifstein, scharfer Drehstahl bzw. Wendeplatten etc.) mit vielen Abfunkungen (mindestens sechs, besser mehr) gemacht. Dann werden im Programm „rekalibrierte Intensitätsverhältnisse“ die neuen Rekalibrierproben mit vielen Abfunkungen (mindestens sechs, besser mehr) gemessen. Die erhaltenen Werte sind die neuen, nominellen Rekalibrierwerte. Sie müssen in die entsprechende Tabelle eingegeben und gespeichert werden.

Sollen Rekalibrierproben durch solche anderer Bezeichnung ersetzt werden (z.B. C und D durch Rfe C und Rfe D), so ist zur Bestimmung der Nominalwerte der neuen Probe wie oben beschrieben zu verfahren.

Die Häufigkeit der Rekalibrierung ist Geräte- und Anwendungsspezifisch.



Gerätespezifisch besagt, dass bei Geräten gleicher Bauart und gleicher Anwendung (und Stabilitätsgrenzen) verschieden häufig rekaliert werden muß. (Überwiegend aufgrund unterschiedlich stabiler Fotoröhren, auf die der Hersteller des Spektrometers nur durch Selektion Einfluss hat)

Anwendungsspezifisch besagt, dass bei gleicher Stabilität die Häufigkeit der Rekaliierung von vorgegebenen Qualitätsgrenzen abhängt. So werden die Grenzen bei Metallherstellern enger sein (z.B. man möchte bei teuren Legierungselementen am unteren Gehaltbereich einstellen), als bei Metallverarbeitern, die oft lediglich die Werkstoffnummer ermitteln wollen.

Es gelingt heute, Rekaliierungsproben exakt gleicher Zusammensetzung (für eine begrenzte Menge) herzustellen. Dann kann eine „rollende Rekaliierung“ erfolgen, was die Langzeitgenauigkeit des Spektrometers signifikant verbessert.

Rekaliierungsproben für mobile Spektrometer

Mobile Spektrometer werden im allgemeinen zu Identitätsprüfungen „vor Ort“ eingesetzt. Zur Identitätsprüfung genügen meistens die Legierungselemente. Begleit- und Spurenelemente sind in der Regel nicht gefragt.

Stationäre Spektrometer werden im allgemeinen zur Analyse aller relevanten Elemente eingesetzt, und zwar auch solcher Begleit- und Spurenelemente, die laut Qualitätsnorm oder Vereinbarung zwischen Hersteller und Anwender maximale Gehalte nicht überschreiten dürfen.

Dementsprechend ist die Zahl der Elemente in Rekaliierungsproben für mobile Spektrometer geringer als für stationäre. Dies besagt nicht, dass Homogenität und Präzision schlechter sein dürfen. Besonders dann nicht, wenn es sich um Rekaliierungsproben für mobile Spektrometer mit SDAR (Spark Discharge in Argon = Funkenentladung in Argon) handelt.

Da die zu prüfenden Legierungselemente für mobile und stationäre Spektrometer gleich sind, sollen auch die Gehalte dieser Elemente gleich sein.

Es wurden (vorerst für NI-Stahl und Al-Grundmetall) von den für stationäre Spektrometer benötigten Rekaliierungsproben solche für mobile Spektrometer „abgeleitet“.

Probenart	Stationär	Mobil
NI-Stahl	RN 13 + RN 14	RN 16 + RN 17
Al-basis	RA 18 + RA 19	RA 16 + RA 17



Fe-Vergleichsproben für mobile Spektrometer

Mobile Spektrometer, besonders solche mit Bogen- oder Funkenentladungen in Luft, werden meistens zur Identitätsprüfung von Metallen eingesetzt. Dabei wird oft keine Analyse der chemischen Elemente im üblichen Sinn über Kalibrierkurven durchgeführt, sondern die spektralen Intensitäten der Prüflinge mit denen von Vergleichsproben (innerhalb vorgegebener Toleranzen) für die Legierungselemente verglichen. Liegen sie innerhalb der Toleranzen, handelt es sich um dieselbe Qualität wie die der Vergleichprobe.

Zusammensetzung der Vergleichsproben:

Fe - Basis		Ni - Basis		Cu - Basis		Al - Basis	
1.0580	St 52	2.4608	LC-Ni 99	2.0070	E-Cu	3.3525	AlMg 2 Mn 0,3
1.5415	15 Mo 3	2.4360	Monel 400	2.1090	RG 7	3.1645	AlCuMgPb
1.7131	16 MnCr 5	2.4858	Icoloy 825	2.0401	CuZn 39 Pb 3	3.2315	AlMgSi 1
1.7225	42CrMo 4	2.4663	Inconel 617	2.1052		3.4345	
1.2080	X 210 Cr 12	2.4665	Hastelloy X				
1.4034	X 46 Cr 13						
1.4305	X 10 CrNiS 18 9						
1.4306	X 2CrNi 19 11						
1.4571	X 6 CrNiMoTi 17 12 2						
1.4876	X 10 NiCrAlTi 32 20						
1.3243	EMo 5 Co 5						
1.0737	9 SMnPb 36						
1.2067							
1.2379							
1.2842							
1.0503							