



## Spektrometer - Kontrollproben ( C )

Im Rahmen der in zunehmendem Maße geforderten Qualitätssicherung (Stichwort ISO 9000), ist auch die Sicherstellung spektrometrischer Analysen erforderlich. Es besteht oft die Meinung, dass die Funktionstüchtigkeit von Spektrometern mit zertifiziertem Referenzmaterial (CRM) zu prüfen ist. Die Funktionstüchtigkeit eines Spektrometers ist das wiederholte Auffinden desgleichen Analysewertes, innerhalb der durch Drift und Präzision vorgegebenen Grenzen (z. B. 2s der Präzision).

Die Kalibrierung eines Spektrometers wird mit einer grossen Zahl Referenzproben durchgeführt, von denen eine Anzahl CRM sein sollten. Die Prüfung der Kalibrierung eines Spektrometers mit denselben Referenzproben oder sogar denselben CRM ist einfach, denn sie ist ja mit diesen Proben erstellt.

Es ist empfehlenswert, eine große Zahl Referenzproben (Betriebsproben), welche die Qualitäten der Analyseproben repräsentativ vertreten, in die Kalibrierung des Spektrometers einzubeziehen; ist doch die OE - Spektrometrie bis heute ein relatives Messverfahren mit Matrix- und spektralen Störungen. CRM sind meistens synthetisch aufgebaut und entsprechen nicht der Matrix der Analyse- (Betriebs-)proben und zwar weder bezüglich Zusammensetzung noch Probenstruktur (Vorgeschichte) (siehe DIN 51009, S. 17, Entwurf 1995). Deshalb können CRM systematisch von der für die Analyseproben gültigen Kalibrierkurve abweichen, so dass die Prüfung der Kalibrierung von OE - Spektrometern mit CRM nur dann uneingeschränkt erlaubt ist, wenn sichergestellt wird, dass ihre Stoffeigenschaften mit denen der Analyseproben übereinstimmen. Dies ist sehr schwierig - wenn nicht gar unmöglich - zu gewährleisten, es sei denn durch Verwendung zur gemeinsamen Kalibrierung.

Bei CRM versucht man in einem Satz mit möglichst wenigen Proben (z. B. fünf Stück) viele Elemente über möglichst große Gehaltbereiche unterzubringen. Dadurch kann der Unterschied in der Zusammensetzung gegenüber Analyseproben besonders bei hochlegierten Qualitäten groß sein, so dass die Kalibrierkurven nicht immer identisch sind.

Zur Sicherstellung der Funktionstüchtigkeit von OE - Spektrometern sind Spektrometer-Kontrollproben zu verwenden (siehe E DIN 51008 - 1, S. 38, Entwurf 1995). Die einzige Forderung an sie ist eine mit Rekalibrierproben vergleichbare Präzision. Ihre Zusammensetzungen sind nicht gefragt. Sie sollten aber durch „Anbinden an die Kalibrierung“ bestimmt werden, wodurch sie selbst zu Referenzproben werden.

Spektrometer - Kontrollproben haben im Gegensatz zu Rekalibrierproben Zusammensetzungen, welche denen der Analyse- (Betriebs-)proben entsprechen oder derart niedriglegiert sind, dass sie auf den mit Referenzproben erstellten Kalibrierkurven liegen. Spektrometer - Kontrollproben haben im Gegensatz zu CRM (Höhe < 20 mm) Abmessungen, wie sie für den Routineeinsatz bei OE - Spektrometern optimal sind (Höhe 40 - 60 mm, Durchmesser 40 - 50 mm). Sie sind bei zwei- bis dreifacher Höhe zwei- bis dreimal billiger als CRM, so dass ihr Preis- / Leistungsverhältnis 5 - 10 fach günstiger ist. Der Aufwand (Arbeit + Zeit = Preis) für CRM ist nicht angemessen, wenn mit ihnen ausschliesslich die Funktionstüchtigkeit von Spektrometern geprüft werden soll.



Die Kontrolle der Funktionstüchtigkeit des Spektrometers mit Spektrometer - Kontrollproben kann mit Intensitäten oder Gehalten erfolgen. Der Übersichtlichkeit halber erfolgt sie meistens mit Gehalten wie folgt:

Nach der Kalibrierung des Spektrometers mit Referenzproben werden die Spektrometer - Kontrollproben unmittelbar oder später (in einem sicher rekaliertem Zustand) mehrfach analysiert (mindestens sechsfach), d.h. an die mit Referenzproben erstellte Kalibrierung „angebunden“, wodurch sie selbst zu Referenzproben werden.

Mit den Spektrometer-Kontrollproben kann die Funktionstüchtigkeit des Spektrometers geprüft werden:

- a) zur SPC - Qualitätssicherung
- b) wenn die spektrometrische Analyse einer Analyse - (Betriebs-)probe hinterfragt wird
- c) in regelmässigen Zeitabständen oder zu bestimmten Stadien im Betriebsablauf (z. B. Fertigprobe der Schmelze, jedes 100. Stück eines Produktes...)
- d) zur Kontrolle der Notwendigkeit einer Rekaliierung. Dann wird die Spektrometer-Kontrollprobe auch Spektrometer-Drift-Kontrollprobe genannt („Rollende Rekaliierung“ siehe Rekaliierungsproben)

Methode d) ist besonders zu empfehlen, wenn mit dem Spektrometer nur Proben gemessen werden, die wenigen Qualitätsgruppen angehören (z. B. nur niedriglegierter und CrNi - Stahl, nur GG und GGG, nur AlMgSi, nur CuZn, nur Zamak etc.)

Den Elementen der Spektrometer-Kontrollprobe(n) sind sinnvolle Toleranzgrenzen vom spektrometrisch ermittelten Wert zuzuordnen.

Die mit Rekaliierungsproben ermittelten Kalibrier-Ist-Werte und die mit Spektrometer - Kontrollproben ermittelten Kontroll-Ist-Werte sollen erfasst und nach statistischen Methoden beurteilt werden. Das führt

- zu einer grösseren Betriebsicherheit des Spektrometers
- gibt Auskunft über die tatsächliche Stabilität und
- die Häufigkeit der Rekaliierung
- spart Material der Rekaliierungsproben



## **Anmerkung zum „Anbinden von Spektrometer - Kontrollproben an die Kalibrierung“**

Die Kalibrierkurve wird mit einer Vielzahl (z. B. 30 - 50) Referenzproben erstellt, deren (wahrer oder wahrscheinlicher) chemischer Analysewert nach allen Regeln der analytischen Kunst erstellt wurde.

Betrachtet man die aus vielen (mindestens zehn) dafür ausgesuchten Laboratorien bei einem Ringversuch für ein CRM erhaltenen Analysewerte, so ergeben diese nicht identische Wert. Bei genügend großer Zahl Analysewerte ergeben diese eine Normal- (Gauss-) Verteilung mit einer Standardabweichung, die in günstigsten Fällen bei ca. 1 % vom Mittelwert liegt. Eine Gusseisenprobe mit 3,50 % C als Mittelwert weist eine einfache Standardabweichung von  $\pm 0,035$  % C (1s) auf. Bei 1s liegen 68 % der Werte im Intervall. Nimmt man, wie es bei Angaben zur Richtigkeit üblich ist, 2s - Werte, so dass 96 % der Werte innerhalb dieses Intervalls liegen, so entspricht dies für die Gusseisenprobe:  $(3,50 \pm 0,07)$  % C oder  $(3,43 - 3,57)$  % C.

Alle innerhalb dieses Intervalls von einer einzelnen Prüfung (Labor, Prüfraum etc.) gefundenen Werte sind statistisch möglich und somit vergleichsweise richtig.

Häufig liegen Referenzproben nicht alle fehlerlos auf der Kalibrierkurve. Deshalb nimmt man zur Kalibrierung viele Referenzproben, damit eine Ausgleichkurve (= mittlere Wahrheit) ermittelt werden kann. Somit ist auch nicht davon auszugehen, dass eine einzelne Spektrometer - Kontrollprobe mit ihrem (wahrscheinlichen) Analysewert auf dieser Kalibrierkurve liegt.

Angenommen eine Gusseisenprobe habe einen (wahrscheinlichen) Sollwert von 3,50 % C. Die Analyse am Spektrometer, an dem sie als Spektrometer - Kontrollprobe eingesetzt werden soll, ergibt 3,45 % C.

Was ist zu tun?

Auf keinen Fall darf die Lage der Kalibrierkurve (z. B. durch Veränderung des Hochpunkt - Sollwertes) geändert werden! Diese ist mit einer grossen Zahl Referenzproben erstellt worden, die ihrerseits bis zu  $\pm 0,07$  % C von der Ausgleichkurve (Kalibrierkurve) liegen können!

Der Wert von 3,45 % C ist (da er mit dem Sollwert von 3,50 % innerhalb von  $\pm 0,07$  % C (2s) übereinstimmt) als Sollwert für die Kontrolle der Funktionstüchtigkeit des Spektrometers zu verwenden. Diesem (spektrometrischem) Sollwert sind (entsprechend Präzision und Stabilität des Spektrometers) erlaubte Toleranzen zuzuordnen, z. B.  $3,45 \pm 0,03$  % C bei min. 6 Messungen. Liegt der Kontrollwert (Istwert) innerhalb 3,42 - 3,48 % C ist die Funktionstüchtigkeit des Spektrometers sichergestellt.

Anmerkung:

Als spektrometrische Toleranz (im Beispiel oben  $\pm 0,03$  % C) wird oft  $\pm 2s$  der Präzision angenommen.