
Zeitintegrierende laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie – effiziente inline-Oberflächenanalyse

Dr. Jens Bublitz, SYSTEKTUM GmbH, Flensburg
Dr. Heribert Hohmann, SYSTEKTUM GmbH, Datteln

Motivation:

Bei der Analyse von Produktoberflächen ist neben der Kontrolle und Bewertung von Beschichtungsparametern, insbesondere auch die Überwachung der Oberflächenreinheit von elementarem Interesse. Eine Optimierung von Beschichtungs- und Reinigungsprozessen in unterschiedlichsten Produktionsbereichen stellt in den meisten Fällen ein wesentliches Kriterium im Hinblick auf eine verlässliche Qualität des Endproduktes dar. Doch häufig sind die Anforderungen, die ein weiterführender Produktionsschritt an die Beschaffenheit einer Oberfläche stellt, gar nicht ausreichend bekannt, da diese mit den bisher gängigen Labormethoden nur bedingt und stichprobenartig bestimmt werden können. Eine effiziente inline Prozessanalytik kann daher wesentlich zur Vermeidung von Fehlproduktionen sowie zu einer nachhaltigen Ressourceneinsparung beitragen und damit die Wertschöpfung eines Produktionsprozesses effektiv steigern.

Neben den indirekten Methoden, wie der Überwachung der Qualität von Wasch- oder Beschichtungsbädern, der chemischen Analyse von Testreinigern sowie der thermischen Behandlung von Produktproben mit einer anschließenden gravimetrischen oder CO₂-Analyse (TOC-Analyse), gibt es eine Reihe von direkten Nachweisverfahren zur Untersuchung von Oberflächen. Diese sind zur Realisierung einer zeitnahen, prozessanalytischen Erfassung und Beurteilung der Eigenschaften einer Produktoberfläche aber auch nur bedingt oder gar nicht einsetzbar, bzw. adaptierbar. Hierzu gehören unter anderem Benetzungsverfahren, Einsatz von Testtinten und elektrochemische Messmethoden, für die stets ein direkter Kontakt mit der zu untersuchenden Oberfläche notwendig ist. Bei den gängigen Teilchenverfahren, wie der Auger-Elektronen-, der Plasma- oder der Massenspektroskopie, handelt es sich um vakuumbasierte Methoden, bei denen überwiegend auch eine invasive Wechselwirkung mit der jeweiligen Oberfläche stattfindet.

Optische Methoden haben dagegen den großen Vorteil der berührungslosen Analyse. Jedoch sind die meisten der bisher angewandten Verfahren, wie die Röntgen-, Infrarot-, Raman- und diffuse Reflektionsspektroskopie, auf relativ konstante Reflektionseigenschaften der zu untersuchenden Produktoberfläche angewiesen. Die Ellipsometrie zum Beispiel, liefert nur für einheitlich spiegelnde Oberflächen sehr geringer Rauigkeit reproduzierbare Analyseergebnisse. Darüber hinaus sind die Verfahren der optischen Spektroskopie bisher hauptsächlich nur bei Laboranwendungen etabliert und weit verbreitet und können überwiegend nur von qualifiziertem Fachpersonal durchgeführt werden; ihr Einsatz ist inzwischen aber vielfach auch bei der Untersuchung von prozessanalytischen Fragestellungen möglich. Die Fluoreszenzspektroskopie nimmt dabei im Vergleich mit den anderen optischen Verfahren in Bezug auf die Nachweisempfindlichkeit sowie die Möglichkeit der Ortsauflösung eine Sonderstellung ein. Im Gegensatz zum klassischen Einsatz, beispielsweise von UV- oder Infrarotstrahlung, bei der eine Konzentrationsbestimmung aus dem Transmissions- bzw. Absorptionsverhalten abgeleitet wird und damit immer eine Anfangsintensität als Bezugsgröße einbezogen werden muss, arbeitet die Fluoreszenzspektroskopie auf der Grundlage der Registrierung einer direkten Strahlungsemission.

Mit der zeitintegrierenden laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie LIF(t) steht ein prozessanalytisches, berührungsloses Verfahren zur Verfügung, das eine unmittelbare zerstörungsfreie Analyse der Oberflächenreinheit direkt in der Produktion erlaubt. Darüber hinaus lassen sich auch gezielt aufgebrachte Beschichtungen durch die inline Überwachung qualitativ und quantitativ erfassen. Nach erfolgter Systemadaptierung und -kalibrierung ist für den Anwender des Verfahrens lediglich eine kurze Einweisung in vergleichsweise einfache Handhabung erforderlich.

Der folgende Beitrag gibt einen Überblick sowohl über die physikalischen Grundlagen des Verfahrens, als auch eine Reihe konkreter Anwendungsbeispiele aus dem Bereich der inline-Oberflächenanalyse des unter den Produktnamen KONTAVISOR / LUBRIVISOR vertriebenen Analysesysteme.

Physikalisch technische Grundlagen:

Grundprinzip der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie ist die Absorption der anregenden Laserstrahlung durch die nachzuweisende Substanz. Die dabei von den Molekülen aufgenommene Strahlungsenergie wird nach einer kurzen Verzögerungszeit im Nanosekundenbereich (10^{-9} s) wiederum in Form von Licht, der sogenannten Fluoreszenz, emittiert. Diese Wechselwirkung erfolgt, in Abhängigkeit von den beteiligten Substanzen und Untergrundmedien, mit messbar unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Eine statistische Registrierung der einzelnen Lichtereignisse (Photonen) ermöglicht dabei im Vergleich zu anderen spektroskopischen Methoden den Nachweis sehr geringer Stoffmengen mit einer besonders hohen Empfindlichkeit.

Durch die Verwendung von Anregungswellenlängen im ultravioletten Spektralbereich werden in vielen Anwendungen neben den gewünschten Fluorophoren zusätzlich auch Moleküle der umgebenden Matrix, wie zum Beispiel Kunststoffe oder andere organische Substanzen, zur Fluoreszenz angeregt. Eine Registrierung ausschließlich der spektralen Intensitätsverteilung der Fluoreszenz würde daher in vielen Fällen nicht unbedingt zu einer signifikanten Trennung der Spektren der nachzuweisenden Substanzen vom störenden Untergrundsignal führen. Deshalb wird in dem hier vorgestellten Verfahren eine zeitintegrierende Messung des Abklingverhaltens der Fluoreszenzsignale in einem geeignet gewählten Wellenlängenbereich durchgeführt.

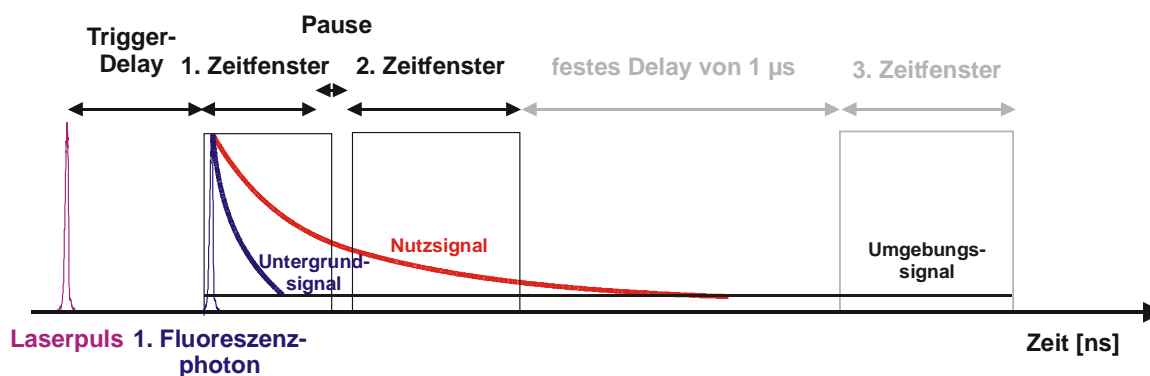


Bild 1 : Prinzip der zeitintegrierenden Fluoreszenzspektroskopie.

Nach jeder Anregung mit einem einzelnen Laserpuls für eine Dauer von ca. 1 ns wird dabei das Abklingverhalten der Fluoreszenzstrahlung in zwei geeignet positionierten Messfenstern zeitintegriert als Intensitätswerte I_1 und I_2 erfasst (siehe Bild 1). Neben den absoluten Intensitäten hängt insbesondere der Verhältnisswert der beiden Größen I_2/I_1 empfindlich von der Menge (Konzentration, Schichtdicke, usw.) der nachzuweisenden Substanz auf der jeweiligen Oberfläche ab und ermöglicht gleichzeitig eine signifikante Trennung von störenden Untergrundsignalen. Darüber hinaus hat die Auswertung dieses differentiellen Wertes den Vorteil, dass Störungen oder systembedingte Schwankungen, die sich auf das gesamte Abklingverhalten der Fluoreszenzintensität in gleicher Weise auswirken, keinen Einfluss auf das Analyseergebnis haben.

Die optische Anregung erfolgt mit einem speziell entwickelten passiv-gütesgeschalteten UV-Microchiplaser, der mit einer Wiederholfrequenz im Bereich von 10 kHz einzelne Laserpulse mit einer Emissionswellenlänge von 266 nm bzw. 355 nm und einer mittleren optischen Ausgangsleistung von typisch 250 μ W erzeugt. Diese werden über eine Quarzglasfaser von bis zu 30 m Länge und einen Messkopf direkt in den Prozess übertragen. Über eine zweite Quarzglasfaser erfolgt die Aufnahme und Übertragung der Fluoreszenzsignale zum Detektor. Der jeweilige Messkopf enthält also keinerlei aktive Bauelemente und ist damit für den Einsatz in rauen bzw. anspruchsvollen Umgebungsbedingungen, speziell auch in explosionsgefährdeten Bereichen, geeignet. Falls erforderlich, erfolgt eine spezifische Anpassung der Messkopfgeometrie und -eigenschaften, entsprechend der jeweiligen Prozessbedingungen. Wenn die Möglichkeit einer Verschmutzung der Faseroptik besteht, kann eine automatisierte Reinhaltung im kontinuierlichen Betrieb zum Beispiel

durch den Einsatz einer Druckluft- oder Gasspülung oder geeignete Ultraschalltechniken gewährleistet werden. Bild 2 zeigt beispielhaft drei verschiedene Konfigurationen für unterschiedliche Anwendungen der inline-Oberflächenanalyse.

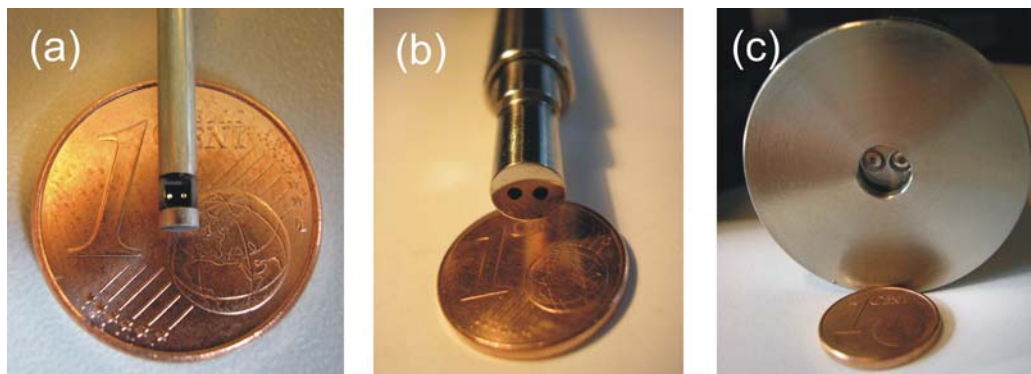


Bild 2 : Verschiedene Messkopfkongfigurationen zur Oberflächenanalyse:
(a) 90°-Anordnung zur Untersuchung von Wandungen in Bohrungen mit > 2 mm Durchmesser.
(b) Standardanordnung mit 6 mm Durchmesser
(c) Druckluftgespülte Anordnung zur automatischen Reinhaltung der Faseroptik (39 mm Durchmesser).

Über die Wahl der Konfiguration sowie die Positionierung des Messkopfes (Abstand und Winkel) in Bezug auf die jeweilige Probenoberfläche kann die Größe der zu untersuchenden Fläche optimal an die Prozessanforderungen angepasst werden. Da die Fluoreszenz intrinsische Signale liefert, arbeitet das Verfahren dabei weitgehend unabhängig von der Geometrie und Oberflächenrauigkeit der zu untersuchenden Oberflächen. Außerdem können, anders als bei Reflektionsverfahren, möglicherweise auftretende störende Reflektionen durch die geeignete Positionierung des Messkopfes wirksam eliminiert werden.

Das Detektorsystem besteht aus einem Photomultiplier, der über eine entsprechend der jeweiligen Anwendung ausgewählten Kombination optischer Filter wellenlängenselektiv die einzelnen Fluoreszenzsignale registriert. Mittels eines statistischen Zählverfahrens, abgesichert durch Einzelphotonennachweis, werden die Detektorpulse entsprechend der beschriebenen Methode zeitintegriert ausgewertet, über eine Kalibrierfunktion in die jeweilige Messgröße umgerechnet und typischerweise im Sekundentakt ausgegeben.

Ausgewählte Beispiele von Prozessanwendungen:

1. Oberflächenreinheit

Im Bereich der Produktionstechnik werden große Mengen an Fertigungshilfsstoffen, wie z.B. Kühlschmierstoffe, zur Gewährleistung der Prozesssicherheit umformender und zerspanender Fertigungsverfahren eingesetzt. Rückstände dieser Beschichtungen verbleiben als Kontaminationen auf der Werkstückoberfläche und werden so zwangsläufig in nachfolgende Prozesse übernommen. Als Folge können bestimmte Bearbeitungsabläufe nicht mehr unter definierten Bedingungen stattfinden, da der Einfluss dieser Rückstände auf die Folgeprozesse oftmals nur unzureichend bekannt ist. Bei reinheitssensitiven Weiterverarbeitungsprozessen, wie z.B. Härten, Kleben, Beschichten, Lackieren usw., wird deswegen eine Reinigung der Werkstücke vor der Weiterbearbeitung durchgeführt; hierzu erfolgt der Einsatz einer Vielzahl verschiedener Reinigungsverfahren sowie deren Kombinationen.

Eines der wesentlichen Anwendungsgebiete in der Oberflächenanalyse ist daher die kontinuierliche Überwachung und Beurteilung von Bauteilen auf Rückstände der Bearbeitungshilfsstoffe, aber auch der eingesetzten Reinigungsmedien. Die Einsatzbereiche sind hier sehr vielfältig und erstrecken sich über viele Industriebereiche und Branchen, von der verarbeitenden chemischen Industrie über Automotive bis hin zur Medizintechnik.

Beispielhaft wird dieses in Bild 3 anhand der Analyse von Kontaminationen an Bearbeitungsölen auf Nichteisenblechoberflächen nach der Behandlung in einem Entfettungsbad gezeigt.

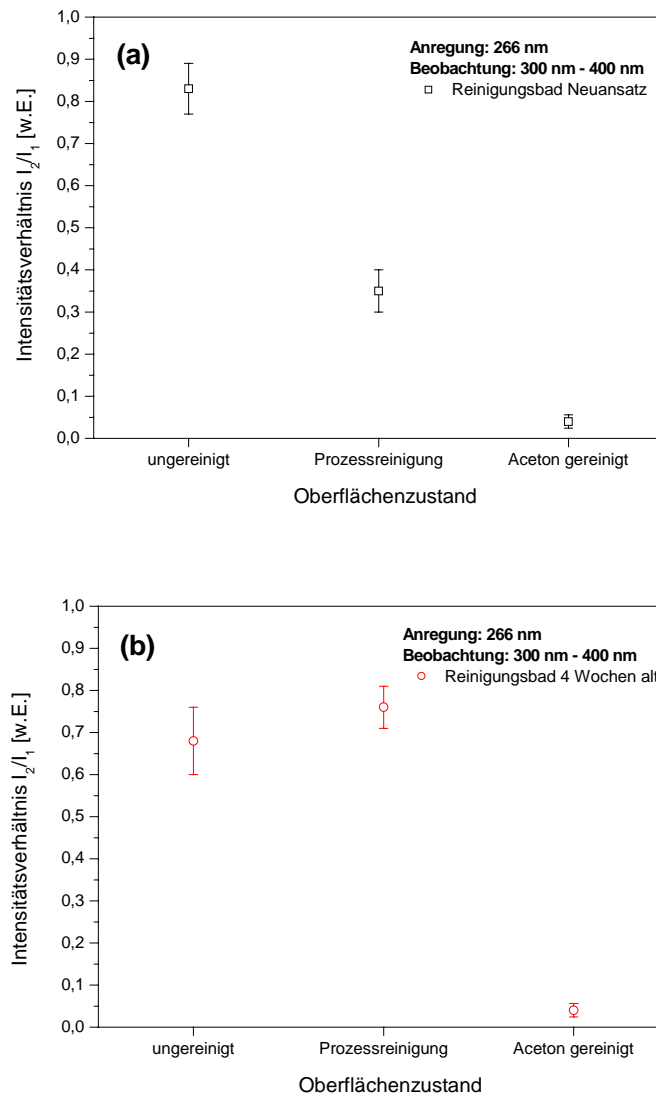


Bild 3 : Ergebnisse der fluoreszenzspektroskopischen Oberflächenanalyse von Bearbeitungsölen auf Nichteisenblechen.

Die gezeigten Ergebnisse machen deutlich, dass zunächst die Verunreinigung der Blechoberflächen mit den Bearbeitungsölen signifikant nachgewiesen werden kann. Die Streuung der einzelnen Messwerte ist auf die inhomogene Verteilung der Ölreste an den zufällig ausgewählten Oberflächenpositionen zurückzuführen. Sehr deutlich zeichnet sich der Einfluss des Zustandes bzw. des Alters, des für die Reinigung der Nichteisenbleche eingesetzten Entfettungsbades ab. Während in einem frisch angesetzten Bad eine gute Reinigungswirkung erzielt wird (siehe Bild 3(a)), führt die Behandlung mit dem bereits mehrere Wochen im Umlauf befindlichen Entfettungsbad zu einer Verstärkung der Verunreinigung der Nichteisenbleche, ohne jeglichen Reinigungseffekt (siehe Bild 3(b)). Eine auf den jeweiligen Blechproben nachträglich durchgeführte Abreinigung der Oberflächen mit Aceton bewirkt in beiden Fällen einen optimalen Reinigungserfolg.

Dieses Beispiel macht deutlich, dass durch die inline-Oberflächenanalyse nicht nur der Reinheitsgrad des jeweils untersuchten Nichteisenbleches bestimmt werden kann, sondern gleichzeitig damit eine Prozesskontrolle der Effektivität des eingesetzten Entfettungsbades erzielt wird.

2. Kontrolle von Beschichtungsprozessen

Neben der Bestimmung der Reinheit ist die Kontrolle von Beschichtungsprozessen von Produktoberflächen ebenfalls ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet der Oberflächenanalytik. Hierbei steht nicht nur einer qualitativer, sondern überwiegend der quantitative Nachweis einer gezielt z.B. zum Schutz vor Korrosion aufgetragenen Substanzschichten die Hauptrolle. Darüber hinaus können anhand einer fluoreszenzspektroskopischen Analyse auch Aussagen über Materialeigenschaften, wie z.B. den Polymerisationsgrad von bestimmten Kunststofflacken oder -filmen, getroffen werden.

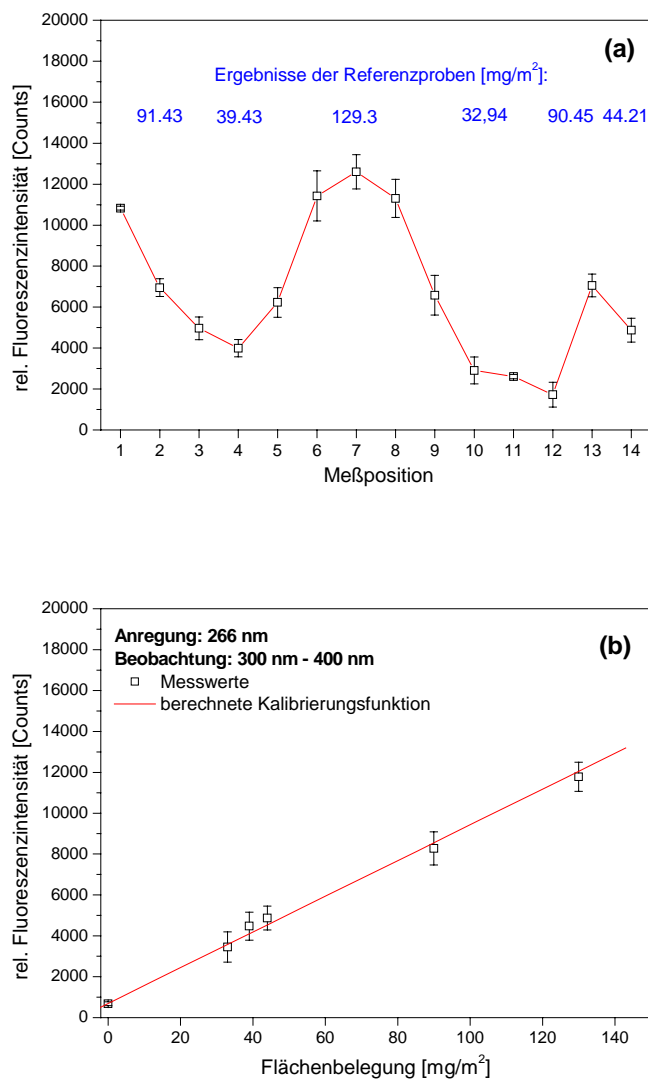


Bild 4 : Ergebnisse der fluoreszenzspektroskopischen Oberflächenanalyse von Korrosionsschutzschichten auf Aluminiumblechen.

Als Beispiel für eine orts aufgelöste Schichtdickenanalyse ist hier der Nachweis einer Korrosionsschutzschicht auf Aluminiumblech gezeigt. Die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung erfolgte an einer Blechprobe, die eine unterschiedliche Verteilung der aufgetragenen Schutzschicht aufwies. Anschließend wurden in einer Referenzanalyse einzelne Blechabschnitte herausgetrennt und in einem thermischen Behandlungsverfahren der absolute Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC, total organic carbon) bestimmt. Im Bild 4(a) sind die Ergebnisse der ortsaufgelösten Fluoreszenzmessung mit den aus dem Referenzverfahren bestimmten Flächenbelegungen gegenübergestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung des registrierten Schichtdickenprofils mit den Referenzwerten. In Bild 4(b) ist die sich daraus ergebende

Kalibrierungsfunktion dargestellt, auf deren Basis eine quantitative Analyse der Flächenbelegung mit dem Korrosionsschutzmittel auf dem Aluminium direkt in der Produktion möglich wurde.

3. Beölung von Blechen im Walzprozess

Ein weiteres interessantes und vielfältiges Anwendungsfeld aus dem Bereich der Beschichtungsanalyse ist die gezielte Beölung oder Aufbringung von Prozesshilfsstoffen auf jeder Art von Blechen oder Platten in der verarbeitenden Industrie. Diese Verfahrensschritte dienen zur Vorbereitung des Materials für funktionelle Beschichtungen oder zur Verschleißminimierung an Maschinen und Anlagen. Sie stellen somit nicht selten ein sehr wesentliches Qualitätskriterium im Hinblick auf das Endprodukt dar.



Bild 5 : Traversierende Messkopfeinheiten zur gleichzeitigen Oberflächenanalyse der Ober- und Unterseite von Blechen im Walzprozess.

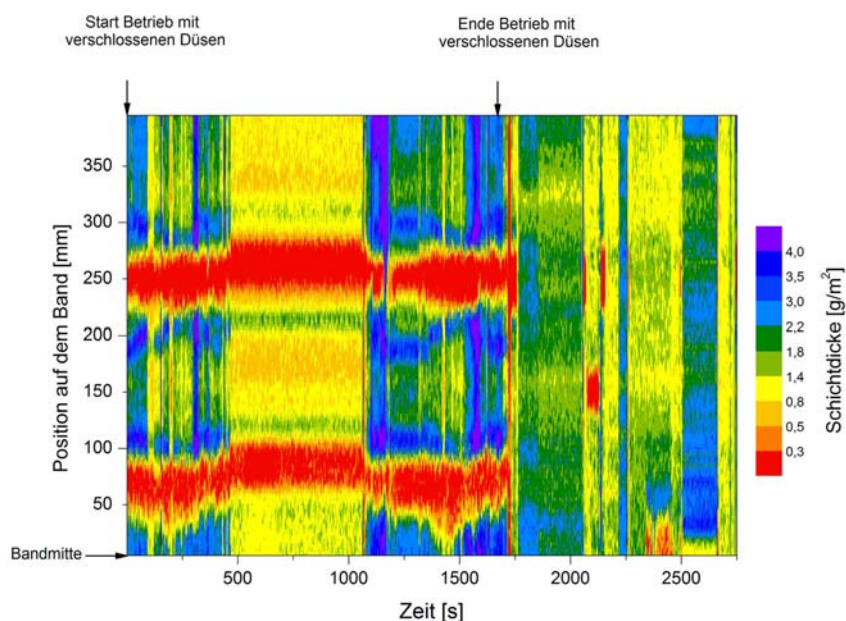


Bild 6 : Ergebnisse der quantitativen Beölungsanalyse einer Blechoberfläche direkt im Walzprozess.

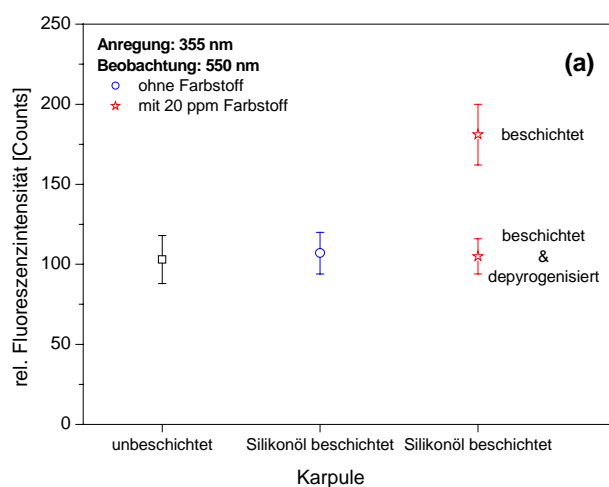
In Walzprozessen wird zur Schmierung und Kühlung ein Öl oder eine Emulsion auf das Walzgut aufgesprüht. Wichtig ist hierbei eine gleichmäßige Verteilung, aber nicht übermäßige oder zu geringe Beölung. Das Walzblech mit Breiten von bis zu 1,6 m wird dabei mit Geschwindigkeiten von bis zu 1000 m/min durch die Walzstraße befördert. Gleichzeitig erfolgt die Traversierung des Messkopfes mit Geschwindigkeiten von 0,5 - 1 m/s über die gesamte Breite des Bleches (siehe Bild 5).

Bei dieser Anordnung wird nicht nur die An- bzw. Abwesenheit des Ölfilms detektiert, sondern darüber hinaus auch die aktuelle Schichtdicke bestimmt. Die Ergebnisse werden typischerweise alle 10 ms erfasst und können in einer 2D-Graphik dargestellt werden. Bei dem im Bild 6 gezeigten Anwendungsfall wurde ein Teil der Beölungsdüsen zu Testzwecken verschlossen und die dadurch auf dem Blech entstehenden trockenen Bereiche signifikant (siehe rote Streifen) nachgewiesen. Speziell diese Möglichkeit der automatischen inline Detektion von unbeöhlten Bereichen, die durch eine rein visuelle Kontrolle kaum erkennbar sind, stellt eine entscheidende Verbesserung gegenüber dem bisherigen Prozessstandard und der damit erzielbaren Produktqualität dar.

4. Einsatz von Farbstoffen

Zur gezielten Analyse von Oberflächenkontaminationen oder -beschichtungen, die sich aufgrund ihrer Molekülstruktur nicht direkt zur intrinsischen Fluoreszenz anregen lassen, kann in den meisten Fällen eine gezielte Markierung mit einem geeignet gewählten Fluoreszenzfarbstoff vorgenommen werden. Dabei müssen natürlich die chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Konzentration des eingesetzten Tracers auf die zu markierenden Substanzen in der jeweiligen konkreten Anwendung abgestimmt werden.

Im Folgenden wird hierzu ein Beispiel aus dem Bereich der Pharmaindustrie präsentiert. Bei der Produktion von Einmalspritzen aus Glas werden die Innenseiten der zur Herstellung benötigten Glaszylinder (Karpulen) mit einem Film aus Silikonöl bzw. einer Silikonölemulsion beschichtet. Durch Verstopfen der Einsprühdüsen kann es dazu kommen, dass nicht immer alle Karpulen ausreichend mit dem Gleitmittel benetzt werden. Zielsetzung war es daher, die Benetzung durch eine geeignete inline Analyse zu prüfen. Da sich reines Silikonöl nicht zur intrinsischen Fluoreszenz anregen lässt, erfolgte die Beimischung eines geeigneten Farbstoffes in einer Konzentration von 20 ppm zu der eingesetzten Silikonölemulsion. Bei der Auswahl des Farbstoffes war in diesem Fall insbesondere die toxikologische Unbedenklichkeit von entscheidender Bedeutung, da die Einmalspritzen später mit Arzneimitteln, wie zum Beispiel Insulin, befüllt werden. Mit einer speziellen organischen Verbindung, die vom menschlichen Körper generell benötigt wird und die Eigenschaften eines Fluoreszenzmarkers besitzt, konnten die speziellen Anforderungen dieser Anwendung erfüllt werden.



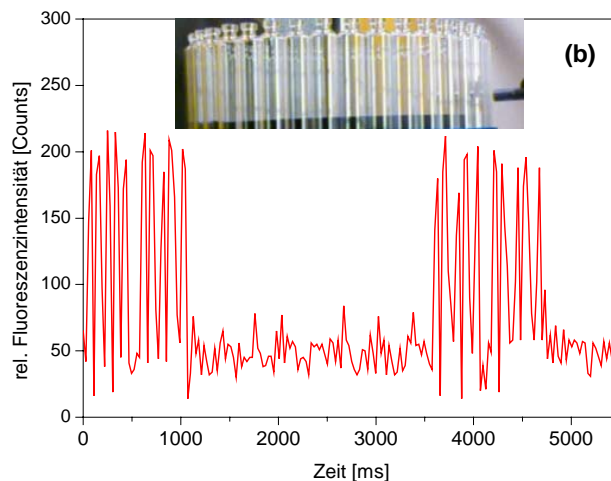


Bild 7 : Ergebnisse zum Nachweis von Silikonölbeschichtungen in Karpulen durch Markierung mit 20 ppm eines speziellen Fluoreszenzfarbstoffes .

Bild 7(a) verdeutlicht die Vorteile, die sich aus dem Einsatz des Tracers ergeben. Während sich die Silikonölbeschichtung bei der gewählten Analysekonfiguration nicht von einer sauberen Karpule trennen lässt, führt die Farbstoffmarkierung zu einem signifikanten Fluoreszenzsignal. Durch die anschließende Depyrogenisierung/Sterilisierung bei ca. 300 °C wird der Farbstoff aus der Silikonölemulsion verdampft, so dass dieser beim späteren Befüllen der Karpule mit Arzneimitteln überhaupt keine Störung mehr darstellt.

Für den Einsatz in der Produktion war darüber hinaus die Einhaltung eines Prozesstaktes mit der Analyse von 10 Karpulen pro Sekunde notwendig. Dieses wurde zunächst durch eine Karussellanordnung unter Laborbedingungen geprüft. In Bild 7(b) sind die Analysenergebnisse für eine Anordnung von fünf beschichteten, einer unbeschichteten, weiteren fünf beschichteten und im Folgenden fünf und zwanzig unbeschichteten Karpulen gezeigt. Es ist ein eindeutiger Nachweis der Silikonölbeschichtungen in dieser Sequenz mit der geforderten Geschwindigkeit von unter 100 ms pro Messungen möglich.

Fazit:

Die zeitintegrierende laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie LIF(t) stellt eines der empfindlichsten berührungslosen optischen Nachweisverfahren dar, das sich sehr gut für die schnelle inline-Oberflächenanalyse eignet. Dabei stehen insbesondere der Spurennachweis zur Bestimmung der Reinheit von Oberflächen sowie die qualitative und quantitative Analyse von Beschichtungen bzw. Beölungen im Vordergrund. Ein gezielter Nachweis lässt sich neben den gezeigten Analysen auf Festkörperoberflächen ebenfalls auf flüssigen Phasen (z.B. Ölfilme auf Wasser) oder auf bzw. an Pulvern, Granulaten, Fasern usw. erzielen. Hierzu wurden schon verschiedenste prozessanalytische Anwendungen aus den unterschiedlichsten Industriebereichen untersucht und damit entscheidende Beiträge zur Steigerung der Produktqualität und Wertschöpfung geleistet.

Obwohl Erfahrungen aus der langjährigen Beschäftigung mit der Fluoreszenzspektroskopie zu einem tiefen und praxisnahen Verständnis über die molekularen Voraussetzungen hierfür geführt haben, ist eine sichere Vorhersage darüber, in welchen Grenzen ein zu untersuchender Stoff analytisch und signifikant zugänglich ist, nicht in allen Fällen immer leicht zu treffen. Deshalb bietet SYSTEKTUM allen Interessierten die Durchführung einer kostenlosen Machbarkeitsstudie an. Hierbei werden die Anregungswelle und optimale Beobachtungsparameter festgelegt und geprüft, ob der Einsatz unter diesen Bedingungen anhand möglichst prozessnaher Proben, d.h. im Idealfall unter Einbeziehung aller bekannten Prozesseinträge, möglich ist.