

Auswahl einer geeigneten Methode zur Elementaranalytik

# Effektive Qualitätskontrolle von Stahl- und Eisenprodukten mittels Verbrennungsanalytik

Der Elementgehalt von Kohlenstoff, Schwefel, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Eisenprodukten, wie z. B. Stahl, hat entscheidenden Einfluss auf Materialeigenschaften wie Duktilität, Sprödigkeit oder Härte. Die zuverlässige Bestimmung der Gehalte dieser Elemente ist daher eine Routineaufgabe in der Qualitätskontrolle in der Stahl- und Eisenproduktion. Dieser Beitrag untersucht, welche Einsatzmöglichkeiten und Vorteile Elementaranalysesysteme, die auch als Verbrennungsanalytoren bezeichnet werden, in diesem Bereich haben.



In modernen Konverterstahlwerken spielt die Messanalytik eine entscheidende Rolle bei der Überwachung der Produktion anspruchsvoller Stahlsorten

ständiger (totaler) Elementanalyse und Schichten- bzw. Oberflächenanalytik. Die nachfolgenden Ausführungen beleuchten in erster Linie den Unterschied zwischen Funkenspektrometrie und Verbrennungsanalytik, da dies zwei etablierte und weit verbreitete Analyseverfahren für die Elemente C, H, N, S, O sind. Eine weitere Gemeinsamkeit besteht darin, dass beide Verfahren trotz eines hohen Verbreitungsgrades in Labor und Produktion wenig Beachtung in allgemeinen Lehrbüchern der analytischen Chemie finden [2...4].

Andre Klostermeier

## Elementaranalysatoren

Mit spektrometrischen Verfahren (z. B. Funkenspektrometrie) können theoretisch beliebig viele Elemente des Periodensystems analysiert werden. Verbrennungsanalytoren hingegen sind spezialisiert auf die Quantifizierung der Elemente C, H, N, S, O. Die Beschränkung auf diese Elemente ist mit einigen Vorteilen verbunden. So lassen sich Feststoffproben untersuchen, die z. B. für Funkenspektrometer aufgrund ihrer Geometrie (Pulver, Späne, Folien, Stäbe), Beschaffenheit (Koks, Öle) oder des zu bestimmenden Elements (z. B. Wasserstoff) gar nicht

Die Anzahl und Bandbreite der in der Stahl- und Eisenindustrie eingesetzten analytischen Verfahren ist sehr breit und vielfältig [1]. Lässt man dabei die Analyse physikalischer Parameter wie Härte oder Zugfestigkeit außer Acht und beschränkt sich auf die chemische Analytik, kann man diese in verschiedene Kategorien aufteilen,

zum Beispiel nach der verwendeten Messmethode (AAS, OES, Photometrie, Massenspektrometrie etc.). Ebenso üblich ist eine Unterscheidung von nasschemischen Verfahren, die einen Aufschluss der Probe erfordern (z. B. ICP-OES), von direkten Analysen aus dem Feststoff (Funkenspektrometrie, Verbrennungsanalytik). Eine weitere mögliche Unterteilung beruht auf der Trennung zwischen voll-



**1**  
**Der Kohlenstoff-/ Schwefelanalysator Eltra CS-800 ist ein Elementaranalysator, der eine Kombination von Probenaufschluss (Verbrennung) und Messung der freigesetzten Gase in Infrarot- oder Wärmeleitzellen darstellt**

Zu analysierendes Element	Probenmatrix	Ofentyp, Verbrennungstemperatur	Benötigte Zuschläge
C, S	Stahl, Eisen	Induktion, > 2 000 °C	Wolfram, Eisen
C, S	Kohle, Koks	Widerstandsofen (Keramik), bis 1 550 °C	Keine
N, O, H	Eisen, Stahl, Keramiken	Elektrodenofen, > 3 000 °C	Nickel, Zinn
H	Stahl	Widerstandsofen (Quarz), bis 1 000 °C	Keine

**2**  
**Übersicht Verbrennungsanalytoren**

Element	Probenmatrix	Beispiele für Fraktionen	Mit Elementaranalysatoren bestimmbar
C	Böden, Abfall, Zement	Organisch (TOC), Anorganisch (TIC)	Ja
C	Stahl	Oberflächenkohlenstoff	Ja
H	Stahl	Diffusibel, Residual	Ja
N	Stahl, Eisen	Oberflächenstickstoff, z. B. nach Carbonitrierung	Nein
O	Eisen, Stahl	Verschiedene Bindungsformen von O in Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; O in Gangart oder Eisen gebunden	Prinzipiell ja, bedingt für Routineanalytik geeignet

**3**  
**Beispiele für fraktionierte Analytik mit Verbrennungsanalytoren**

Element	Norm	Matrix und Geltungsbereich	Verwendete Kalibrierungsmaterialien
C, S	EN ISO 15350	C: 0,0005 – 4,3 % S: 0,0005 – 0,33 %	(Zertifizierte) Referenzmaterialien
C	EN ISO 9556	C: 0,0003 – 4,5 %	Bariumcarbonat, Natriumcarbonat, Saccharose
C	EN ISO 15349-2: 2003	C: 0,0003 – 0,010 %	Saccharose, Calciumcarbonat
O	ISO 17053:2005	O: 0,00075 – 0,01 %	Kaliumnitrat
	EN 10276-2:2003	O: 0,0005 – 0,01 %	(beide Normen)
N	EN ISO 15351: 2010	N: 0,002 – 0,6 %	(Zertifizierte) Referenzmaterialien

**4**  
**Normen für die Arbeit mit Verbrennungsanalytoren**

oder nur eingeschränkt geeignet sind. Es gibt im Markt jedoch keinen universellen Verbrennungsanalysator, der alle Elemente abdeckt. Hier muss bei den Geräten weiter differenziert werden, und zwar nach der chemischen Natur der Probe. Die Unterteilung erfolgt in organische Proben mit hohem Kohlenstoffgehalt wie Kohle oder Koks und anorganische Proben wie Stahl, Eisen oder Kupfer. Weiterhin wird differenziert zwischen C/S- sowie C/H/N/O/S-Analytik in organischen Proben und C/S- sowie N/O/H- bzw. H-Analytik in anorganischen Proben, d. h., unterschiedliche Analysatoren decken unterschiedliche Anforderungen ab. Allen Elementaranalysatoren gemein ist die Kombination von Probenaufschluss (Verbrennung) und Messung der freigesetzten Gase in Infrarot- oder Wärmeleitzellen (z. B. im CS-800 von Eltra, Bild 1). Eine Übersicht über Analyseysteme, Reaktionsgase, Temperaturen und benötigte Zuschläge findet sich in Bild 2.

Eine Besonderheit von Elementaranalysatoren ist die Möglichkeit der sogenannten fraktionierten Analytik, die mit spektrometrischen Methoden nicht bzw. nur eingeschränkt zur Verfügung steht. Fraktionierte Analytik meint hier die Bestimmung der Elementkonzentration in Abhängigkeit der chemischen und/oder physikalischen Bindung im Werkstoff. Festen Eingang in die Routineanalytik haben z. B. TOC (Total Organic Carbon)-Analyse, fraktionierte Wasserstoffbestimmung oder die Messung des Oberflächenkohlenstoffs gefunden, Bild 3.

Die Oberflächenkohlenstoffbestimmung mit Elementaranalysatoren unterscheidet sich signifikant von der Schichtenanalytik mit spektroskopischen Methoden (z. B. mit GD-OES). Mithilfe von Verbrennungsanalytoren wird selektiv der aufgetragene Kohlenstoff, der z. B. aus Ölen oder Prozesswasser stammt, erfasst. Gebundener Kohlenstoff, z. B. aus einer Carbonitrierung, ist mit dieser Technik nicht zugänglich.

Technisch möglich ist eine Differenzierung von unterschiedlich gebundenem Sauerstoff (z. B. aus Eisen oder Gangart), das Verfahren ist aber wegen zahlreicher Einflussparameter wenig für die Routineanalytik geeignet.

## Anforderungen an Verbrennungsanalysatoren

Die C, H, N, S, O-Analyse mit Verbrennungsanalysatoren ist in verschiedenen Normen geregelt, Bild 4. Die Übersicht zeigt nur einen repräsentativen Ausschnitt, da weitere ISO- oder ASTM-Normen (z. B. ASTM E1019) je nach Region relevant sein können.

In den Normen finden sich Vorgaben bezüglich des zugelassenen Messbereichs für das zu bestimmende Element, der zugelassenen Kalibriermaterialien und deren Anwendung sowie ggf. zu Verfahren der Probenahme und Probenvorbereitung. Technische Anforderungen an die Analysatoren werden in den Normen kaum spezifiziert. Für die Sauerstoff- und Stickstoffmessung sind lediglich handelsübliche Laborgeräte genannt, während für die Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung standardisierte Bauteile von handelsüblichen C/S-Analysatoren, wie z. B. Gasreinigung, Staubfalle oder Induktionsofen, Erwähnung finden. Demnach genügen alle gängigen C/S- und O/N/H-Analysatoren den normativen Anforderungen.

Obwohl Funkenspektrometer und Verbrennungsanalysatoren die gleiche Matrix analysieren und vergleichbare Werte ermitteln, ergeben sich bei Probenvorbereitung, Kalibrierung, Messablauf und Messbereich signifikante Unterschiede, die nachfolgend kurz dargestellt werden.

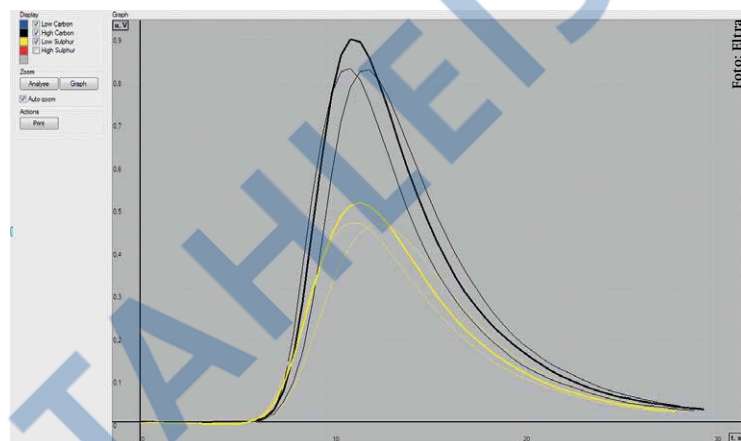
## Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung für die Verbrennungsanalytik ist mit wenig Aufwand verbunden. Es ist lediglich sicherzustellen, dass eine repräsentative Analysenprobe in einer Menge vorliegt, die der ein-



5

Eltra CS-2000 für organische und anorganische Proben



6

Messung einer Stahlprobe im Verbrennungsanalysator

gesetzte Tiegel aufnehmen kann. Üblich sind Einwaagen zwischen 250 und 1000 mg. Für Elementaranalysatoren ist die Probengeometrie (Späne, Pulver, Drähte etc.) nicht von Bedeutung. Bei der O/N/H-Analytik muss lediglich sichergestellt sein, dass die Probe in einer Schleuse von umgebender Atmosphäre frei gespült wird. Bei kompakten Einzelproben ist dies problemlos möglich, Pulver oder Späne hingegen sollten entweder in speziellen Schleusen oder unter Verwendung von luftdichten Zinn- oder Nickelkapseln analysiert werden. Oberflächenkontaminationen, z. B. mit Öl, lassen sich mithilfe eines organischen Lösungsmittels wie Aceton entfernen.

Für die Funkenspektrometrie benötigt man Proben mit einer planen Oberfläche, einer gewissen Dicke, um den Durchschlag des anregenden Funkens zu verhindern und einer entsprechenden elektrischen Leitfähigkeit. Kontaminationen an der Oberfläche können durch das „Vorfunkeln“ verringert werden. Für eine spektrometrische Elementanalytik von nichtleitenden Proben kommt z. B. eine hochfrequenzinduzierte Glimmentladung in Frage.

## Messablauf und Kalibrierung

Beim eigentlichen Messablauf zur Bestimmung der Elemente C, H, N, O, S gibt es bei der Funkenspektro-

metrie keine Unterschiede bezüglich des zu messenden Elements. Alle Elemente werden simultan erfasst. Die Probe wird dem Funkenspektrometer zugeführt, ggf. vorgefunkt, und anschließend wird mit den Messfunken die Intensität der emittierten Strahlung gemessen.

Zwingende Voraussetzung für die spektroskopische Erfassung von Sauerstoff und Stickstoff ist jedoch die Verwendung eines Spektrometers mit einem geeigneten Wellenlängenbereich (z. B. 130 – 780 nm) [5]. Die Kalibrierung findet üblicherweise seitens des Herstellers statt, der Anwender muss lediglich eine Driftkorrektur mit geeigneten Kontroll- und Rekalibrierproben durchführen. Hierfür wird i. d. R. zertifiziertes Referenzmaterial eingesetzt, das die zu messenden Elemente im gewünschten Konzentrationsbereich enthält. Die Kalibrierung ist üblicherweise auf einen engen Konzentrationsbereich abgestimmt, wobei jede Matrix (z. B. Roheisen, verschieden legierte Stähle, Reineisen etc.) eine individuelle Messmethode und Kalibrierung benötigt. Insgesamt besteht bei diesem Verfahren eine große Abhängigkeit von den erforderlichen Referenzmaterialien.

Bei der Messung von C, H, N, S, O mit Verbrennungsanalysatoren wird zwischen der C/S- und der N/O/H-Analyse unterschieden. Als Kalibrierungsmaterialien eignen sich für beide Verfahren chemische Reinsubstanzen, Referenzmaterial oder alternativ reine Gase. Für die Kalibrierung mit Gasen wird ein definiertes Volumen (z. B. an CO<sub>2</sub>) eingebracht und unter Umgehung des Ofenbereiches direkt in die Messeinheit geleitet. Beide Verfahren können tagesaktuell kalibriert bzw. die bestehende Kalibrierung kann mit einem Tagesfaktor angepasst werden. Im Gegensatz zur Funkenspektrometrie ist keine strenge Matrixabhängigkeit bei der Analyse gegeben. Die verwendeten Standards können vom Anwender problemlos gegen andere ausgetauscht werden. Bei der C/S-Analyse wird die zu messende Probe mit Zu-

schlägen (Wolfram, Eisen) versehen, dem Induktionsofen zugeführt, im Sauerstoffstrom verbrannt und die Reaktionsgase CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> werden in Infrarotzellen detektiert. Eine Kombination von induktiver Verbrennung und Widerstandsofen bietet z. B. der CS-2000 von Eltra, Bild 5.

Bei der O/N/H-Analyse mit einem Elektrodenofen wird die Probe in einer Schleuse von umgebender Atmosphäre befreit und fällt in einen heißen Grafittiegel. Die Probe schmilzt, Wasserstoff und Stickstoff treten in elementarer Form aus, während der in der Probe enthaltene Sauerstoff mit dem Grafittiegel reagiert. Je nach Gerätehersteller gibt es unterschiedliche Konzepte zur Quantifizierung der freigesetzten Gase. In den Normen werden keine Beschränkungen hinsichtlich der Methode erwähnt. Eine typische C/S-Analyse dauert ca. 45 s, eine O/N-Analyse 2 bis 3 min. Die längere Analysenzeit ist durch die integrierte Vorreinigung des Grafittiegels bedingt. Während ein Funkenspektrometer bei der Messung zeitlich konstante Signale verarbeitet, entstehen bei Verbrennungsanalysatoren transiente Signale, Bild 6, die durch die Software integriert werden. Dies wirkt sich nicht negativ auf die Präzision und Richtigkeit der Messwerte aus.

Ein Sonderfall ist die Wasserstoffanalytik in anorganischen Proben. Während für die Analyse von C, N, S, O unabhängig vom Verfahren vergleichbare Werte gemessen werden, sind verfahrensbedingte Unterschiede bei der Wasserstoffbestimmung durchaus üblich. Die höchsten Werte werden i. d. R. mit dem Schmelzaufschluss im Elektrodenofen erzielt. Die hier ange-

wandten Temperaturen von maximal 3 000 °C schmelzen die Probe vollständig auf, sodass der enthaltene Wasserstoff komplett ausgetrieben wird. Für dieses Verfahren stehen entsprechende Elementaranalysatoren ebenso zur Verfügung (z. B. ONH-2000 von Eltra) wie für die Messung mittels Heißauslagerung bis maximal 1 000 °C (z. B. H-500 von Eltra). Auch Analysatoren für den bei Raumtemperatur gemessenen diffusiblen Wasserstoff sind erhältlich.

### Arbeitsbereich und Präzision von Messergebnissen

Die Definition des Arbeitsbereichs für ein Funkenspektrometer hängt von der Matrix (Eisen, Stahl, Aluminium), den verwendeten Kalibrierungsstandards und den spektrometrischen Parametern (u. a. Leistung, Optik) ab und lässt sich daher nur schwer allgemein definieren. Verbrennungsanalysatoren hingegen weisen einen über verschiedenste Probenmatrizes hinweg einheitlichen Arbeitsbereich auf. So lässt sich z. B. ein Kohlenstoffgehalt von 7 % mit einem Induktionsofen bestimmen – unabhängig davon, ob er aus Eisen, Titan, Marmor oder einer Keramik stammt. Der Arbeitsbereich ist meistens definiert auf eine nominelle Einwaage von 1 000 mg. Durch Anpassung der Einwaage lassen sich auch deutlich höhere Gehalte messen. Die untere Bestimmungsgrenze wird, vergleichbar mit den spektrometrischen Methoden, durch das Signal-Rausch-Verhältnis limitiert, kann aber durch Erhöhung der Einwaage, Reinigung von Tiegeln und Zuschlägen sowie katalytische

Parameter	Wert
Nachweisgrenze Funken-OES 1	0,0002 %
Standardabweichung Funken-OES bei 0,01 % C 2	0,0003 %
Nachweisgrenze Eltra CS-800 2	0,0001 %
Kohlenstoffgehalt des Standards NIST SRM2165 3; gemessen mit Verbrennungsanalysatoren	0,0059 %
Wiederholpräzision der Verbrennungsanalytik von NIST SRM 2165 3	0,00055 %

#### 7

#### Nachweisgrenzen und Präzision für die Kohlenstoffanalytik

# BERÜHRUNGSLOS MESSEN MIT MEHR PRÄZISION

**BANDDICKE-  
& PROFIL**  
laser-optisch mit  
thicknessCONTROL



**GESCHWINDIGKEIT  
& LÄNGE**  
optisch mit  
ASCOSpeed



[www.micro-epsilon.de](http://www.micro-epsilon.de)

Micro-Epsilon Messtechnik  
94496 Ortenburg | Tel. 0 85 42/168-0  
info@micro-epsilon.de

Trägergasvorreinigung noch optimiert werden. Ein genereller Vergleich der Nachweisgrenzen und Präzision der beiden Verfahren ist schwierig, da Rahmenbedingungen wie Probenhomogenität oder Geräteausstattung berücksichtigt werden müssen. Einen rudimentären Vergleich zeigt Bild 7. Die in der Norm 15350 angegebene Wiederholpräzision ist zwar wenig vergleichbar mit der allgemein angegebenen Standardabweichung von Spektrometern, spiegelt aber eine Tendenz wider. Spektrometer scheinen vor allem bei homogenen Proben präziser zu messen, während die Verbrennungsanalytik auch bei verschiedenen Analysatoren und Anwendern eine sehr gute Wiederholbarkeit liefert.

## Fazit

Bei der Auswahl der geeigneten Methode zur Elementaranalytik sind sowohl wirtschaftliche als auch analytische Faktoren zu berücksichtigen. Wirtschaftlich betrachtet, leisten z. B. Funkenspektrometer einen sehr wichtigen Beitrag zur schnellen Analytik in der Stahl- und Eisenproduktion. Durch die zuverlässige Bestimmung der klassischen Verbrennungselemente C, N, S und O bieten sie die Möglichkeit zur Kostenersparnis im analytischen Routinebetrieb. Dieser Vorteil ist jedoch gegen die hohen Investitionskosten, insbesondere bei automatisierten Anlagen, abzuwägen.

Vom analytischen Standpunkt betrachtet, sind Verbrennungsanalysatoren sehr leistungsfähige Geräte, die dem Anwender wichtige Zusatznutzen bieten. Sie ermöglichen die sichere Analyse von Proben mit kohlenstoffhaltigen Einschlüssen, liefern eine matrixunabhängige, zuverlässige Analytik über einen weiten Konzentrationsbereich sowie die Möglichkeit der fraktionierten Analyse. Da die Messergebnisse zudem auf Primärsubstanzen wie Chemikalien oder Reinstgase zurückgeführt werden können, ist die Verbrennungsanalytik extrem zuverlässig und solide. Da die Geräte dank geringerer Anschaffungskosten und langer Lebensdauer ein sehr gutes Preis-Leistungs-Verhältnis aufweisen, sichert ihr Einsatz auch ein hohes Maß an Wirtschaftlichkeit.

[a.klostermeier@eltra.com](mailto:a.klostermeier@eltra.com)

Dr. Andre Klostermeier, Produktmanager,  
Eltra GmbH, Haan.

## LITERATUR

- [1] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 1, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2009.
- [2] Cammann, K.: Instrumentelle Analytik, Spektrum Verlag, Heidelberg, 2001, S. 4-1/101.
- [3] Kellner, R.; Mermel, J.-M.; Otto, M.; Widmer, H. M.: Analytical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, S. 433/64.
- [4] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; Niessner, R. [Hrsg.]: Instrumentelle Analytik, 6. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, 2013, S. 830.
- [5] Herstellerangaben, z. B. OBLF, Thermo Scientific.

## Produkte

## Kompakte digitale Hochgeschwindigkeitskamera

Die steigenden Ansprüche der industriellen Bildverarbeitung in der Automatisierung und Qualitätssicherung erfordern zunehmend Kameras mit höchster Auflösung, schneller Bildrate und Global Shutter. Die neue kompakte digitale 25-Megapixel-Hochgeschwindigkeitskamera Eosens 25CXP der Mikrotron GmbH, Unterschleißheim, mit leistungsstarker Coaxpress-Echtzeit-Datenschnittstelle



Die kompakte digitale Hochgeschwindigkeitskamera mit Echtzeit-Datenschnittstelle erfüllt die hohen Anforderungen von High-End-Applikationen

erfüllt durch hohe Leistungsmerkmale die Anforderungen von High-End-Applikationen.

Die Schnittstelle bietet mit einadrigem Kabel eine Datenübertragungsrate bis 6,25 Gbit/s und mit vier Adern bis zu 25 Gbit/s. Über nur ein Kabel erfolgt der Datentransfer, die Kommunikation und Kontrolle zum PC als auch die Stromversorgung der Kamera, und das mit Übertragungstrecken von über 100 m. So gelingt nach Unternehmensangaben die einfache Integration in den Prozess.

Bei einer Auflösung von 5 120 · 5 120 Pixel gewährleistet die Kamera eine Bildrate von 80 fps, bei Full-HD-Format 880 fps und bei reduzierter Auflösung bis zu 100 000 fps. Der integrierte Global Shutter ermöglicht die Belichtung aller Pixel zum gleichen Zeitpunkt für höchste Abbildungsqualität. swz  
Mikrotron GmbH  
[info@mikrotron](mailto:info@mikrotron)