

Kädessä pidettävien XRF ja LIBS laitteiden testaus ja metallinäytteiden mittaus

Timo Santa-Nokki, Erityisasiantuntija, SAMK

Taustaa

Tämän kokeilun tarkoituksena oli testata kädessä pidettävien XRF ja LIBS mittalaitteiden soveltuvuutta NdFeB magneettilaatujen erotteluun sekä erilaisten metallilaatujen analysointiin. Tutkimus tehtiin 24.3.2023 SAMK:n RoboAI Green laboratoriossa yhteistyössä Holger Hartmann Oy:n kanssa, joka toimitti tutkimuksessa käytetyt mittalaitteet ThermoFisher Scientific:n Niton XL3t XRF-analysaattorin ja Rigaku:n KT-100 LIBS-analysaattorin. Vastaavanlaisia laitteita on aiemmin kokeiltu muun muassa akkujen ja akkumateriaalien tunnistamiseen. Tällöin käytössä oli Rigakun sijaan Oxford Instruments:n LIBS-käsimittalaite. (1)

Tämä selvitys on tehty osana Teknologiametallien kiertotalouden osaamiskeskittymä -hanketta, joka on rahoitettu REACT-EU-välineen määrärahoista osana Euroopan unionin COVID-19-pandemian johdosta toteuttamia toimia.

Mittausjärjestelyt

Kuvassa 1 on esitetty näissä mittauksissa käytetyt käsimittalaitteet. Rigaku:n KT-100 analysaattori perustuu LIBS-menetelmään. Tässä laitteessa laserpulssin energia on $150\mu\text{J}$ ja laserin toistotaajuus on 150Hz. Laserpulssin energia on siis 30-kertaa pienempi kuin SAMK:n LIBS-laitteen. Mittalaite mittaa useita kertoja yhden painalluksen aikana ja laskee keskiarvon saaduista tuloksista. Laserin aallonpituus on 1064nm ja laitteen spektrometri perustuu CCD-kennoon. Spektrometrin aallonpituusalue on 220nm:stä 450nm:iin.

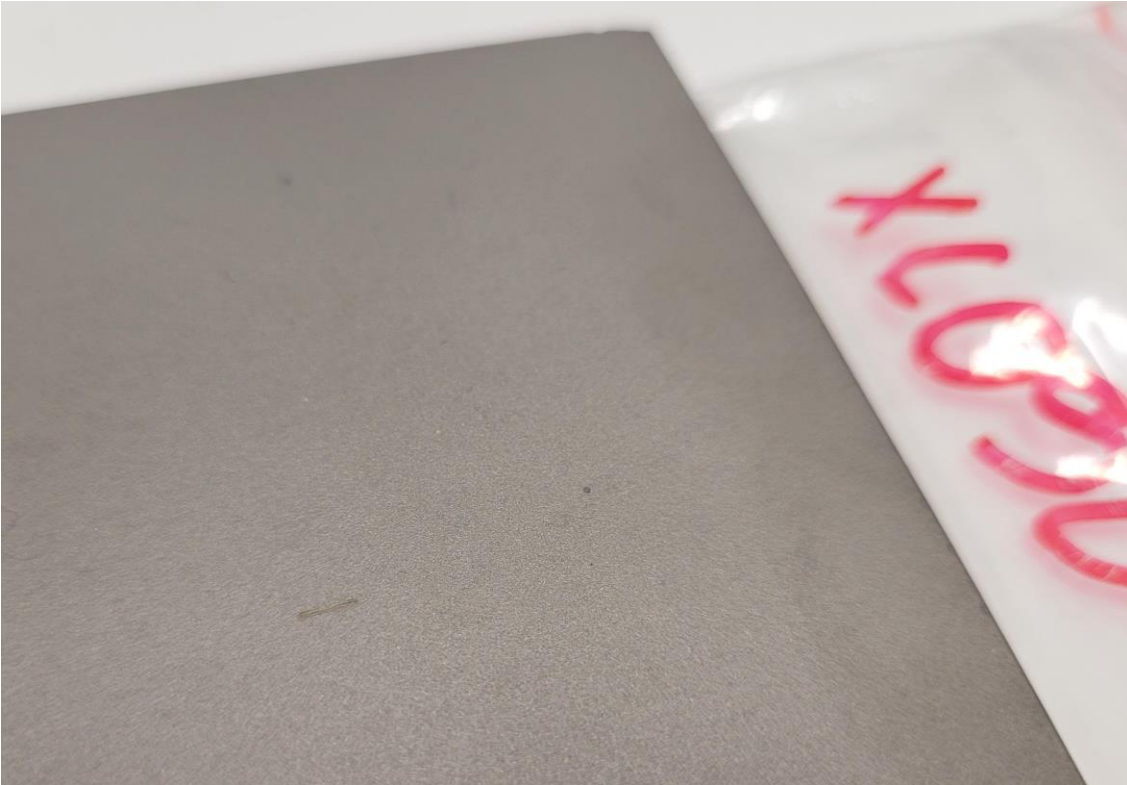


Kuva 1 Yllä on kuvattu kädessä pidettävät ja käytetyt mittalaitteet. Vasemmanpuoleisessa kuvassa on Rigakun KT-100 LIBS-menetelmään perustuva analysaattori ja oikeanpuoleisessa kuvassa on ThermoFisher Scientific:n Niton XL3t XRF-analysaattori.

Kuvan 1 oikeanpuoleisessa kuvassa näkyy mittauksissa käytetty ThermoFisher Scientific:n Niton XL3t XRF-mittalaite. Röntgenputken kiihdytysjännite on 50kV ja se pystyy tuottamaan maksimissaan 200 μ A elektronivirran.

XRF-mittauksen tarkkuus paranee mittausajan pidentyessä ja tässä tutkimuksessa mittausaikana pidettiin noin 20s. Laitteella pystytään mittaamaan 25 alkuainetta rikistä (S) uraaniin (U). Kevyemmät alkuaineet Mg, Al, Si ja P voidaan mitata heliumkaasua käyttäen.

Rigakun käsikäyttöisestä LIBS-mittauksesta muodostuu näytteen pinnalle noin 4mm:n pituinen jana, joka on nähtävissä kuvassa 2 NdFeB-magneettimateriaalin pinnalla.



Kuva 2 Yllä olevassa kuvassa näkyy Rigaku KT-100 mittalaitteen jättämä noin 4mm:n pituinen jälki laserablaatioista.

Näyttemateriaaleja mittautettiin myös Top Analytica Oy:llä. Kuvassa 3 on esitetty heidän käyttämiään mittalaitteita. Metalliseokset ST2, ST13 ja P2 on mitattu Malvern Panalytical Epsilon 3XL XRF-mittalaitteella. NdFeB-näytteet on mitattu Bruker:n mittalaitteella, joka hyödyntää materiaalin analysoinnissa QUANTAX Micro-XRF- ja XFlash6/60 EDS-analysaattoreita. (2)

Kaikki mittaustulokset on esitetty massaprosentteina. Top Analytican mittauksissa on luotettu mittausasiantuntijan asiantuntemukseen ja parhaaseen sovitukseen datan analysoinnissa.



Kuva 3 Yllä olevissa kuvissa on esitetty Top Analytican laboratoriotasoiset XRF-mittalaitteet. Vasemmanpuoleisessa kuvassa on Malvern Panalytical Epsilon 3XL mittalaite ja oikeanpuoleisessa on havainnekuva XRF- ja EDS-mittaustavat yhdistävästä laitteesta. Tässä XRF ja EDS mittauspäät ovat Bruker Quantax Micro-XRF ja Bruker Nano XFlash 6/60 EDS.

Materiaalit

Taulukossa A on esitetty mitatut materiaalit ja tässä tutkimuksessa käytetyt materiaalimerkinnot. Huomioita sarakkeessa on esitetty materiaalien ohjeelliset koostumukset. (3)

Taulukko A Alla olevassa taulukossa on esitetty käytetyt näytemerkinnät ja materiaalit. (TRE = transition rare-earth elements).

Näyte	Materiaali	Huomioita
ST2	C36000	Cu 60-63%, Pb 2,5-3,0%, Fe 0,35%, Zn remain
ST13	C11000	Cu min. 99,90%
P2	UNS G15220	Fe 98,27-98,72%, Mn 1,1-1,4%, C 0,18-0,24%, S 0,05%, P 0,04%
NdFeB_1	XC090-80280	TRE 32,3%, Dy 9,0%, Tb 0%
NdFeB_2	XT075-93440	TRE 32%, Dy 2,5%, Tb 2,5%
NdFeB_3	XT045-94530	TRE 32%, Dy 0%, Tb 2,5%
NdFeB_4	XC040-89834	TRE 32%, Dy 3,8%, Tb 0%
NdFeB_5	XC010-93920	TRE 31%, Dy 1%, Tb 0%
NdFeB_6	XK010-94060	TRE 31%, Dy 0%, Tb 0,5%

Kuvassa 4 on esitetty mittausten erityiskohteena olevat NdFeB-magneettimateriaalinäytteet. Näytteiden merkintä NdFeB_1:stä NdFeB_6:een etenee kuvan oikeasta laidasta vasempaan mittaussjärjestyksen mukaisesti.



Kuva 4 Yllä olevassa kuvassa on esitetty NdFeB-magneettinäytteet. Näytteiden numerointi 1:stä 6:een menee oikealta vasemmalle.

Tulokset

Käsimittalaitteiden tulokset

Alla olevassa taulukossa B on vertailtu messinkinäytteen ST2 tuloksia eri mittalaitteilla. Nimellisesti Cu pitoisuus pitäisi olla välillä 60–63%, mikä vastaa hyvin laboratoriotasoisien Malvern Panalytical XRF-laitteen ja käsikäyttöisen Rigaku LIBS-laitteen tuloksia. Tuloksissa on eroa näiden kahden laitteen välillä vain yhden painoprosentin verran. Samoin Zn pitoisuus eroaa vain 1%:n verran. Kun LIBS-laite antoi kuparille yhden prosenttiyksikön suuremman kuin kyseinen XRF-laite, niin sinkin tapauksessa LIBS-laite antoi vastaavasti yhden prosenttiyksikön verran pienemmän tuloksen.

XRF Niton -käsikäyttöisen laitteen antamat tulokset poikkesivat edellä mainittujen alkuaineiden osalta merkittävästi. Verrattuna laboratoriotasoiseen XRF-laitteeseen Niton:n antama Cu-pitoisuus oli noin 4% yksikköä pienempi ja vastaavasti Zn-pitoisuus 2%-yksikköä suurempi.

Muiden alkuaineiden osalta pitoisuudet olivat melko lähellä toisiaan ja kaikki laitteet tunnistivat samat alkuaineet. Kolmanneksi suurimman seosaineen osalta Pb-pitoisuudet muutamana prosenttiyksikön kymmenyksen sisällä. Lyijyn nimellinen pitoisuus oli 2,5-3,0%. Raudan nimellinen pitoisuus oli 0,35% ja laitteiden antama arvo vaihteli 0,17% ja 0,60% väliltä.

Taulukko B Alla olevassa taulukossa on esitetty mittaustulokset ST2 CuZn-seokselle.

ST2	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	XRF Malvern Panalytical Epsilon 3XL
alkuaine	wt. %	wt. %	wt. %
Fe	0,17	0,60	0,28
Ni	0,06	0,08	0,12
Cu	62,75	57,36	61,61
Zn	34,15	37,09	35,10
As			
Mo			
Ag			0,22
Sn	0,21	0,27	0,24
Pb	2,75	2,85	2,43

Taulukossa C on esitetty mittaustulokset puhtaalle kuparinäytteelle ST13, jonka Cu-pitoisuus on suurempi kuin 99,90%. Käytetyt mittalaitteet antoivat hyvin lähelle tämän tuloksen. LIBS-laitteen tulos oli 99,8%, Niton 99,1% ja Malvern 99,6%. Näytteen fosfori pitoisuuden oli pitänyt olla välillä 0,015-0,040%, mutta vain Malvern mittalaite havaitsi tämän alkuaineen ja antoi P-pitoisuudeksi 0,012%.

Piini osalta kaikki mittalaitteet antoivat tuloksen vaihdellen välillä 0,05%-0,11%. Vastaavasti sinkin Zn osalta käsikäyttöiset mittalaitteet antoivat tulokset 0,11% ja 0,16%. Alumiinin Al osalta käsikäyttöinen Niton antoi jokseenkin merkittävän 0,74% pitoisuuden, jota voidaan pitää virhearvona.

Taulukko C Alla olevassa taulukossa on esitetty mittaustulokset ST13 Cu-näytteelle.

ST13	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	XRF Malvern Panalytical Epsilon 3XL
alkuaine	wt. %	wt. %	wt. %
Al		0,74	0,05
Si	0,05	0,09	0,11
P			0,01
Cu	99,80	99,10	99,64
Ag			0,18
In			0,00
Sn			0,01
Zn	0,16	0,11	

Taulukossa D on esitetty mitatut tulokset matalaseosteiselle rakenneteräsnäytteelle P2, jonka nimelliset pitoisuudet raudan Fe osalta pitäisi olla välillä 98,27-98,72%. Seosaineiden vastaavat pitoisuudet pitäisivät olla: Mn 1,1-1,4%, C 0,18-0,24%, S 0,05%, P 0,04%.

Raudan osalta käsikäyttöiset LIBS ja XRF antoivat vain hiukan nimellisarvoa pienemmät tulokset 98,1% ja 98,0% ja mangaaninkin osalta tulokset olivat hyvin lähellä viitearvoja eli 1,07% ja 1,35%. Mavern Panalytical laitteen vastaavat arvot olivat hiukan yllättäen Fe 99,4% ja Mn 0,11%. Hiilen pitoisuutta ei XRF-laitteilla saada määritettyä.

Taulukko D Alla olevassa taulukossa on esitetty mittaustulokset P2 rakenneteräsnäytteelle.

P2	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	XRF Malvern Panalytical Epsilon 3XL
alkuaine	wt. %	wt. %	wt. %
Al			0,03
Si			0,08
Cr	0,04	0,07	0,04
Mn	1,07	1,35	0,11
Fe	98,10	98,00	99,40
Ni			0,08
Cu	0,14	0,08	0,04
Zn			0,03
Mo	0,08	0,04	0,01
Ag			0,18

Seuraavaksi mitattiin kuuden eri NdFeB magneettilaadun pitoisuuksia. Laitteita ei ole varsinaisesti kalibroitu mittaamaan näitä materiaaleja. Harvinaisten maametallien osalta XRF-laitteella voidaan nähdä vain ns. L-piikit, koska sisimpien elektronien irrottamiseen tarvittava energia on liian suuri. Yleisesti voidaankin sanoa, että korkean Z-luvun alkuaineella, esim. Ba, Hg, Pb, ei nähdä K-piikkejä edellä kuvatun tilanteen takia. Vastaavasti kevyillä alhaisen Z-luvun alkuaineilla, esim. Cl, Ar, K, Ca, ei nähdä karakteristisia L-piikkejä, koska näihin liittyvien siirtymien fotonien energia on niin alhainen, etteivät läpäise ilmaa eikä niitä voida nähdä perinteisillä Si-pohjaisilla detektoreilla. (4)

Erityisesti NdFeB-magneettien kohdalla ongelmaksi muodostuu mm. terbiumin Tb ja dysprosiumin Dy havaitseminen, koska näiden alkuaineiden pääpiikit $L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$ ovat 6,27keV, 6,98keV ja 6,50keV, 7,25keV, mitkä osuvat lähes päällekkäin Fe:n pääpiikien $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$ kanssa, jotka ovat 6,40keV ja 7,06keV. (5)

Alla olevissa taulukoissa on vertailu käsikäyttöisten LIBS ja XRF-laitteiden sekä Top Analytica Oy:n XRF/EDS-yhdistelmäanalyysointilaitteiden tuloksia eri NdFeB-magneettilaaduista.

Taulukossa E on vertailu NdFeB_1 näytteen tuloksia. Magneettimateriaalin TRE alkuaineiden pitoisuus on 32,3%, Dy pitoisuus 9% ja Tb 0%. Raudan pitoisuus pitäisi siis olla 66,7%. Nd ja Pr yhteenlaskettu pitoisuus olisi vastaavasti 23,4%. Laboratoriotasoisien mittalaitteen antamat tulokset poikkeavat Fe ja Dy osalta 1,1%- ja 2,5%-yksikköä. TRE-alkuaineiden osuus oli vastaavan mittauksen mukaan 30,2% eli 2,1%-yksikköä pienempi kuin ilmoitettu arvo. Käsimitalaitteiden tulokset poikkesivat erittäin paljon todellisista arvoista. Kumpikaan mittalaite ei edes havainnut Nd:ä.

Taulukko E Alla olevassa taulukossa on esitetty käsikäyttöisten LIBS ja XRF -laitteiden sekä Top Analytica Oy:n mittaustulokset tutkituille NdFeB_1-magneettinäytteille.

	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	EDS: Bruker Nano GmbH, XFlash6/60 EDS-detektori
	NdFeB_1	NdFeB_1	XRF: Bruker QUANTAX Micro-XRF
alkuaine	wt. %	wt. %	NdFeB_1
			wt. %
Al			0,37
Si		2,64	0,29
Ti		0,73	0,05
V	0,20	3,04	
Cr	0,17	4,71	
Fe	88,10	78,40	67,80
Co		1,84	0,80
Cu	0,31	0,11	0,07
Zn		0,34	
Ga			0,06
Sb			
La			0,32
Pr			3,84
Nd			14,43
Tb			
Dy			11,54
Ho			0,43
Lu			
W			

Alla olevassa taulukossa F on esitetty NdFeB_2 näytteen mittaustulokset. Tässä näytteessä TRE-alkuaineiden määrä on 32,0%. Dy ja Tb pitoisuus on kummallakin 2,5%. Bruker XRF/EDS mittaustuloksissa Dy pitoisuus on 2% pienempi ja Tb pitoisuus 0,6%-yksikköä suurempi kuin pitäisi. Kokonaisuudessaan TRE-alkuaineiden pitoisuus mittauksissa oli 26,3%-yksikköä, mikä on selvästi vähemmän kuin ilmoitettu 32% arvo. Käsimittalaitteiden mittaustulokset ovat erittäin kaukana todellisista arvoista aivan kuten aiemmallakin NdFeB_1 -näytteellä.

Taulukko F Alla olevassa taulukossa on esitetty käsikäyttöisten LIBS ja XRF -laitteiden sekä Top Analytica Oy:n mittaustulokset tutkituille NdFeB_2-magneettinäytteelle.

	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	EDS: Bruker Nano GmbH, XFlash6/60 EDS-detektori
	NdFeB_2	NdFeB_2	NdFeB_2
alkuaine	wt. %	wt. %	wt. %
Al			0,18
Si		4,92	0,21
Ti		0,89	0,04
V	0,24	3,56	
Cr	0,25	5,82	
Fe	84,50	73,82	71,22
Co		2,43	1,53
Cu	0,22	0,25	0,14
Zn		0,09	
Ga			0,19
Sb			
La			0,08
Pr			4,45
Nd			18,12
Tb			3,10
Dy			0,49
Ho			
Lu			0,11
W			0,14

Alla olevassa taulukossa G on esitetty NdFeB_3 magneettimateriaalin mittaustulokset. Käsimittalaitteiden tulokset ovat yhtä epämääräisiä kuin aiemmillakin näytteillä. LIBS ja XRF-käsimittalaitteilla Fe pitoisuudessa oli aiemmillä näytteillä 10%-yksikön ero. NdFeB_3 näytteellä vastaava ero oli 6%-yksikköä, mutta edelleen LIBS-laite antoi korkeamman Fe pitoisuuden kuin käsikäyttöinen XRF Niton-mittalaite. LIBS Rigaku laitteen antamat tulokset hyvin samankaltaisia kuin aiemmillakin näytteillä. Fe pitoisuus on noin 84-88% ja V, Cr sekä Cu pitoisuudet ovat noin 0,2%-0,3%, eikä laite havainnut muita alkuaineita. Vastaavasti XRF Niton-laitteella Fe pitoisuus on vaihdellut 74-78% välillä ja Si, V, Cr sekä Co pitoisuudet ovat vaihdelleet vastaavasti 0%-5%, 3%-4%, 5%-6% ja 1,8%-2,4% välillä.

NdFeB_3 näytteen TRE alkuaineiden pitoisuus oli pitänyt olla 32% ja vastaavasti Dy ja Tb pitoisuuksien olisi pitänyt olla 0% ja 2,25%. Bruker-mittalaitteiden antamat arvot olivat kuitenkin TRE 27,5%, Dy 1,16% ja Tb 2,28%. Aiempiin näytteisiin verrattuna myös Bruker:n XRF/EDS-laite on antanut Co:n pitoisuudeksi 1%-1,5%, mitä voi pitää merkittävänä ja samansuuntaisena käsimittalaitteen havaitseman kanssa.

Taulukko G Alla olevassa taulukossa on esitetty käsikäyttöisten LIBS ja XRF-laitteiden sekä Top Analytica Oy:n mittaustulokset tutkituille NdFeB_3-magneettinäytteelle.

	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	EDS: Bruker Nano GmbH, XFlash6/60 EDS-detektori
			XRF: Bruker QUANTAX Micro-XRF
	NdFeB_3	NdFeB_3	NdFeB_3
alkuaine	wt. %	wt. %	wt. %
Al			0,19
Si			0,30
Ti		0,90	0,09
V	0,20	4,14	0,04
Cr	0,30	6,21	
Fe	83,90	77,91	70,07
Co		2,11	1,41
Cu	0,23	0,28	0,16
Zn		0,04	
Ga			0,21
Sb			0,01
La			
Pr			6,08
Nd			18,12
Tb			2,18
Dy			1,16
Ho			
Lu			
W		0,11	

Taulukossa H on esitetty NdFeB_4 kestopagneettimateriaalin mittaustulokset. Tulokset ovat samankaltaisia kuin aiemmilla näytteillä. NdFeB_4 näytteen pitäisi sisältää TRE alkuaineita 32% ja Dy 3,8%. Laboratoriolaitteilla vastaavat mitatut arvot olivat TRE 26,9% ja Dy 2,9%. Kyseiset arvot poikkeavat noin 16% ja 25%, mitä voi pitää merkittävänä poikkeamana. Prosenttiyksiköinä vastaavat erot ovat 5,1% ja 0,9%.

Taulukko H Alla olevassa taulukossa on esitetty käsikäyttöisten LIBS ja XRF-laitteiden sekä Top Analytica Oy:n mittaustulokset tutkituille NdFeB_4-magneettinäytteille.

	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	EDS: Bruker Nano GmbH, XFlash6/60 EDS-detektori
	NdFeB_4	NdFeB_4	XRF: Bruker QUANTAX Micro-XRF NdFeB_4
alkuaine	wt. %	wt. %	wt. %
Al			0,22
Si		1,43	0,30
Ti		0,89	0,08
V	0,22	4,00	
Cr	0,29	6,00	
Fe	84,20	76,80	70,78
Co		1,89	1,39
Cu	0,16	0,17	0,08
Zn		0,15	
Ga			0,17
Sb			
La			
Pr			5,68
Nd			18,41
Tb			
Dy			2,85
Ho			
Lu			
W			0,04

Taulukossa I on esitetty NdFeB_5 näytteen mittaustulokset. NdFeB_5 näytteen pitäisi sisältää TRE alkuaineita 31%, josta Dy olisi 1%. Eli arviolta Fe ja B pitoisuudet olisivat 68% ja 1%. Boori B on kuitenkin niin kevyt alkuaine, ettei sitä havaita XRF-menetelmällä. Bruker XRF/EDS-laitteistolla määritetyt pitoisuudet olivat Fe 70,6% ja TRE 27,0%, josta Dy 0%. Kuten aiempienkin näytteiden kohdalla, niin tässäkin mitattu TRE alkuaineiden määrä oli muutaman prosenttiyksikön verran pienempi kuin piti ja vastaavasti Fe osuus oli suurempi. Samalla tavalla mitatun Co pitoisuus oli 1,5%, mikä myös toistuu aiempien NdFeB-näytteiden kohdalla. Käsimittalaitteiden mittaustarkkuus vastaa aiempia mittauksia.

Taulukko I Alla olevassa taulukossa on esitetty käsikäyttöisten LIBS ja XRF-laitteiden sekä Top Analytica Oy:n mittaustulokset tutkituille NdFeB_5-magneettinäytteille.

	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	EDS: Bruker Nano GmbH, XFlash6/60 EDS-detektori
	NdFeB_5	NdFeB_5	XRF: Bruker QUANTAX Micro-XRF
alkuaine	wt. %	wt. %	NdFeB_5
			wt. %
Al			0,12
Si		3,64	0,22
Ti		1,12	0,05
V		5,29	
Cr	1,90	8,06	
Fe	71,55	69,57	70,64
Co	4,08	1,70	1,48
Cu	0,08	0,13	0,13
Zn		0,06	
Ga			0,21
Sb			
La			0,08
Pr			6,69
Nd			19,81
Tb			
Dy			
Ho			0,51
Lu			
W		0,08	0,06

Taulukossa J on esitetty viimeisen NdFeB_6 magneettimateriaalinäytteen tulokset. Kyseisen näytteen pitäisi sisältää TRE alkuaineita 31%, josta Tb osuus on 0,5%-yksikköä. Vastaavat mitatut arvot Bruker XRF/EDS-laitteistolla olivat TRE 26,5% ja Tb 0%. Aiemmissä mittauksissa Tb määrä on saatu melko tarkasti ja suurin ero oli NdFeB_2-näytteellä, kun odotettu arvo oli Tb 2,5% ja mitattu arvo oli Tb 3,1%. Raudan määrä olisi pitänyt olla edelleen 68%, mutta mitattu arvo oli taas suurempi eli 71,4%. Ja vastaavasti Co osuus oli taas 1,4%, mikä on samaa suuruusluokkaa edellisen näytteen kanssa.

Käsimittalaitteiden tulokset vastaavat aiempia tuloksia ja ovat kaukana todellisista arvoista.

Taulukko J Alla olevassa taulukossa on esitetty käsikäyttöisten LIBS ja XRF-laitteiden sekä Top Analytica Oy:n mittaustulokset tutkituille NdFeB_6-magneettinäytteelle.

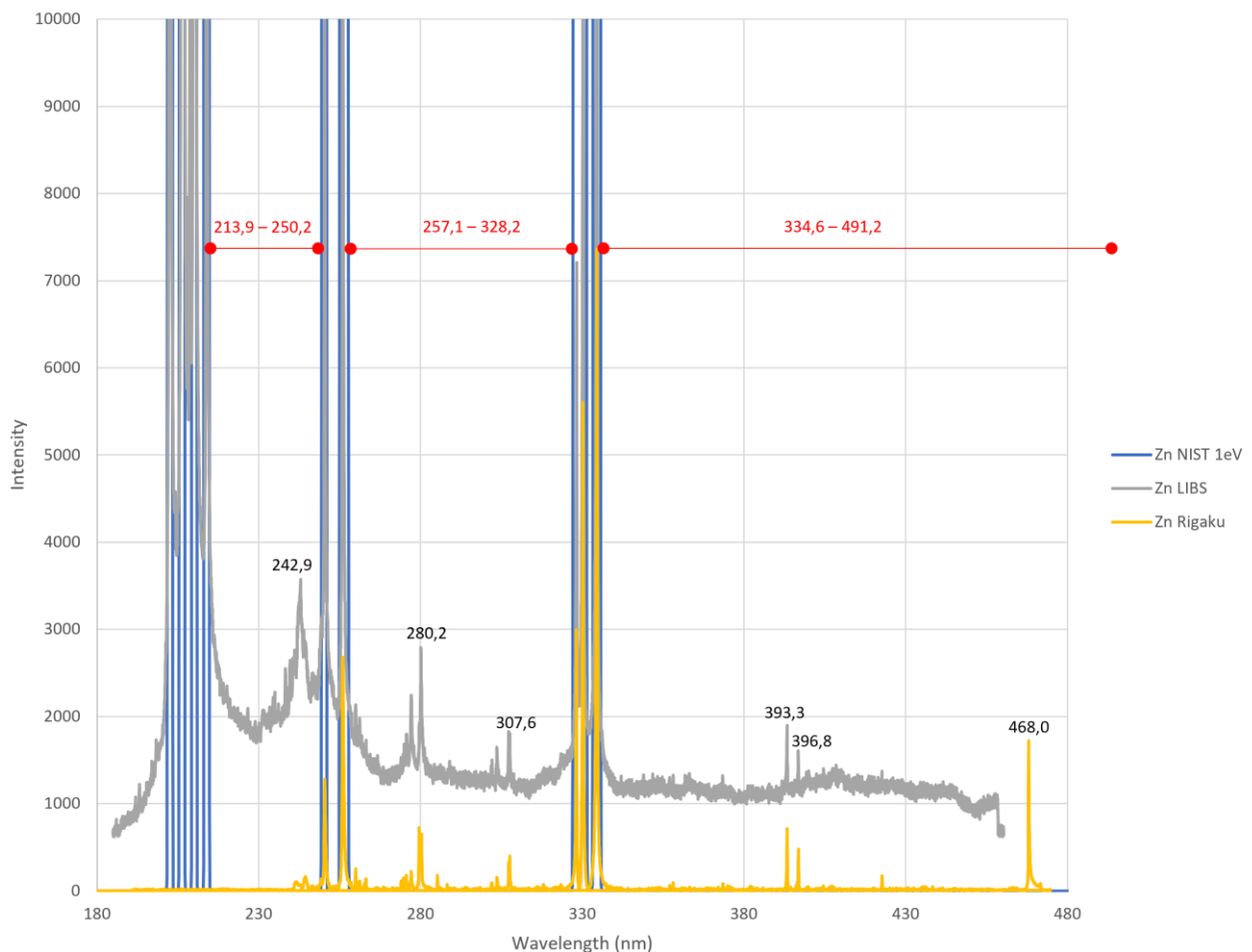
	LIBS Rigaku	XRF Niton XL3t	EDS: Bruker Nano GmbH, XFlash6/60 EDS-detektori
	NdFeB_6	NdFeB_6	NdFeB_6
alkuaine	wt. %	wt. %	wt. %
Al			0,13
Si		3,53	0,24
Ti		0,92	0,04
V	0,21	4,38	
Cr	0,29	6,83	0,14
Fe	85,15	73,52	71,42
Co		1,60	1,42
Cu	0,15	0,19	0,11
Zn			
Ga			0,18
Sb			
La			
Pr			6,43
Nd			19,89
Tb			
Dy			
Ho			
Lu			
W			

LIBS spektrien vertailu

Kuvassa 5 on esitetty Zn karakteristinen spektri. ”Zn NIST 1eV” vastaa NIST:n dataa ja teoreettista spektriä, kun plasman lämpötila on 1eV eli 11605K astetta. ”Zn LIBS” vastaa taas SAMK:n LIBS-laitteistolla mitattu raakadata, jonka lämpötila on myös noin 1eV. ”Zn Rigaku” vastaa Rigakun käsikäyttöisellä LIBS-laitteella mitattua puhdasta Zn-näytettä. Rigakun plasman lämpötila on ollut 0,63eV ja spektristä voidaan helposti havaita, että siitä on poistettu taustakohinaa. SAMK:n ja Rigakun mittaukset on tehty eri näytteillä.

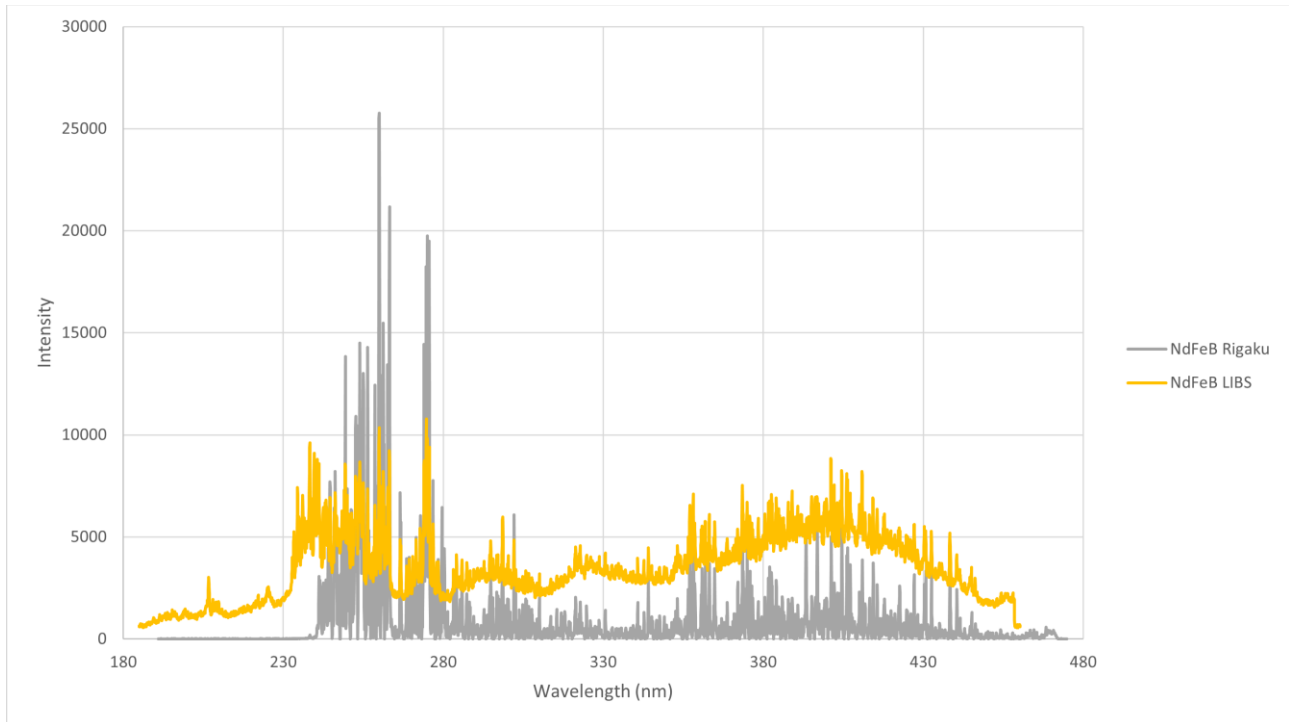
Kuvaajan on merkitty punaisella viivalla alueet, joissa ei NIST datassa esiinny lainkaan karakteristisia piikkejä, vaikka kokeellisissa mittauksissa havaitaan selkeästi tietyt hyvin määriteltävissä olevat siirtymät.

Näiden piikkien puuttuminen johtuu NIST:n käyttämästä datasta, josta puuttuu näihin tiettyihin siirtymien liittyvät siirtymätodennäköisyyskertoimet A_{ij} .



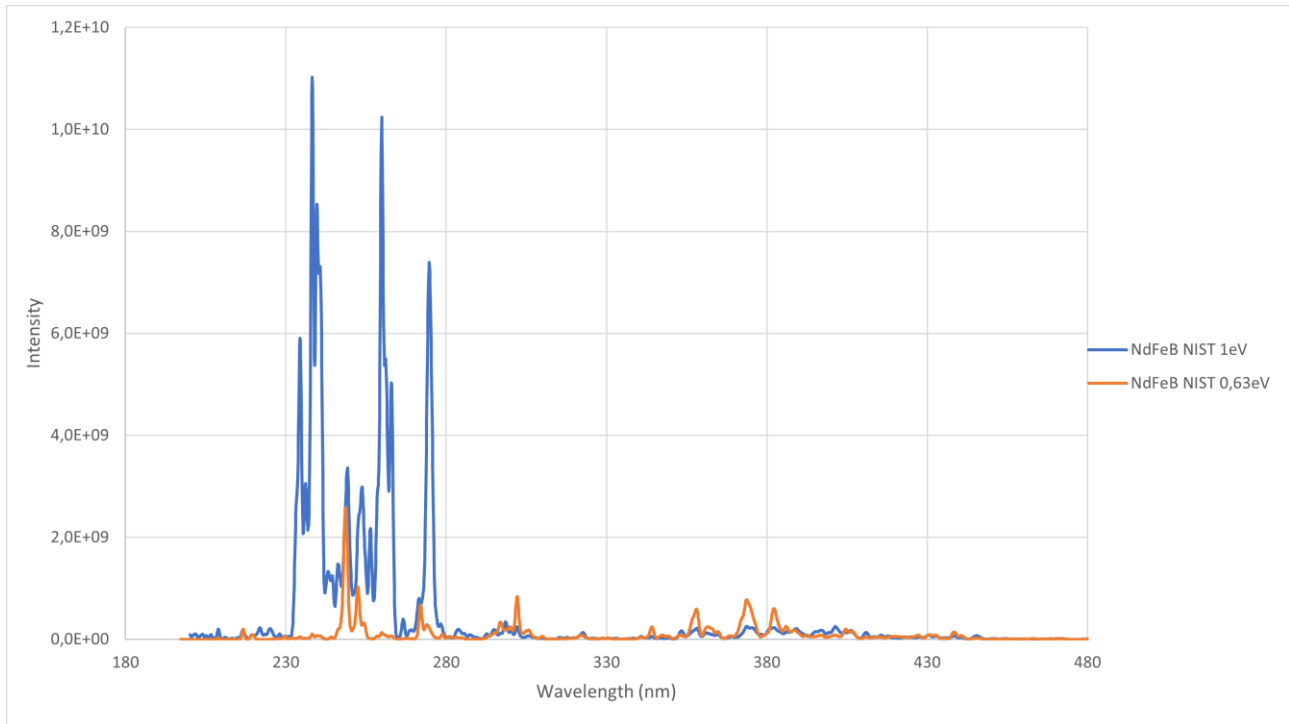
Kuva 5 Yllä olevassa kuvassa on esitetty NIST:n tarjoama teoreettinen spektri Zn:lle sekä SAMK:n LIBS laitteen mitaama raakadata ja Rigaku käsilaitteen mitausdata.

Kuvassa 6 on esitetty SAMK:n LIBS-laitteistolla mitattu spektri NdFeB magneettimateriaalinäytteestä P4, jossa Dy pitoisuus on 3,8%, sekä vastaava spektri, joka mitattu Rigakun käsikäyttöisellä LIBS-laitteella. Spektreissä voidaan nähdä useita karakteristisia piikkejä. Useimmat helposti havaittavat liittyvät neutraaliin Fe atomiin tai Fe-ioniin, johtuen raudan huomattavasti korkeammasta pitoisuudesta. Spektrien lämpötilat poikkeavat laitteiston takia hieman toisistaan.



Kuva 6 Yllä olevassa kuvassa on esitetty SAMK:n LIBS-laitteen mittaama raakadata P4 näytteelle, joka sisältää Dy 3,8%. Rigakun spektri on NdFeB_4 näytteestä, jossa on samanlainen Dy-pitoisuus.

Kuvassa 7 on esitetty NIST:n NdFeB_4-näytettä vastaava teoreettinen spektri kahdella eri plasman lämpötilalla. Korkeammassa lämpötilassa korostuvat selkeästi korkeaenergiset lyhyemmän aallonpituuden siirtymät. Teoreettisesta spektristä on helposti nähtävissä, että useat siirtymät ovat lähellä toisiaan ja yhdistyvät samaan havaittavaan piikkiin.



Kuva 7 Yllä olevassa kuvassa on esitetty NIST:n tarjoama teoreettinen spektri NdFeB_4-näytteelle kahdella eri plasman lämpötilalla $T=1\text{eV}$ ja $T=0,63\text{eV}$.

Niton Apollo käsikäyttöisen LIBS-laitteen tarkkuus

Taulukoissa K, L ja M on esitetty heikosti seostettujen hiiliteräsnäytteiden analysointia Niton Apollo LIBS-laitteella. Esitetyillä mittauksilla on pyritty tarkastelemaan kyseisen LIBS-laitteen toistotarkkuutta. Mittaukset on tehty 12 eri laitteella ja tulokset on esitetty eri riveillä. Yksittäinen pitoisuustulos on 6 mittauksen keskiarvo. Mittaukset ovat laitevalmistajan ThermoFisher Scientific tekemiä. (6)

Taulukossa K on esitetty SPL-LA-2d näytteen mittaustulokset. Seosaineista nikkelin osuus on suurin 2% ja hiilen on pienin 0,065%. Tässä mittauksessa piin Si määräyksessä esiintyi suurinta vaihtelua suurimman arvon ollessa 1,61% ja pienimmän arvon ollessa 1,44%. Vaihteluvälin suuruus oli siis 0,170%. Keskimäärin kaikkien mitattujen pitoisuuksien vaihteluväli oli 0,081%. Pienin vaihteluväli esiintyi alumiinin Al määräyksessä 0,025%.

Taulukon alin rivi Avg Rc % kuvaa eri laitteilla määritetyn pitoisuuden keskiarvon ja todellisen arvon suhdetta. Hiilen C tapauksessa määritetty arvo poikkeaa todellisesta arvosta 6,8%.

Taulukko K Niton Apollo käsikäyttöisen LIBS-laitteen mittaustarkkuus. Alla olevat tulokset ovat 12 eri mittalaitteelle. Jokainen mittaustulos on 6 mittauksen keskiarvo.

Sample SPL-LA-2d

Instrument	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Si	V
1	0,074	0,254	0,118	2,020	0,535	0,539	0,171	1,500	0,275
2	0,069	0,251	0,156	2,000	0,574	0,542	0,169	1,440	0,284
3	0,080	0,253	0,124	1,890	0,502	0,586	0,154	1,540	0,265
4	0,063	0,235	0,162	2,040	0,524	0,533	0,168	1,610	0,252
5	0,079	0,252	0,127	1,870	0,575	0,545	0,179	1,540	0,293
6	0,083	0,262	0,125	1,930	0,568	0,562	0,170	1,610	0,274
7	0,078	0,256	0,117	1,980	0,525	0,542	0,165	1,520	0,259
8	0,055	0,251	0,114	1,850	0,568	0,525	0,155	1,470	0,290
9	0,060	0,234	0,122	2,080	0,545	0,583	0,173	1,470	0,283
10	0,070	0,249	0,131	1,970	0,575	0,511	0,169	1,590	0,284
11	0,056	0,221	0,114	2,030	0,552	0,522	0,174	1,490	0,280
12	0,066	0,243	0,122	2,030	0,545	0,525	0,175	1,500	0,293
Average	0,069	0,247	0,128	1,974	0,549	0,543	0,169	1,523	0,278
Certified	0,065	0,260	0,135	2,000	0,570	0,530	0,180	1,480	0,300
Avg Rec %	1,068	0,949	0,946	0,987	0,963	1,024	0,936	1,029	0,926

Taulukossa L on esitetty CrMo-teräsnäytteen mittaustulokset. Seosaineista kromin Cr ja molybdeemin Mo osuudet ovat suurimmat 3,27% ja 1,43%. Vastaavasti alumiinin Al ja kuparin Cu pitoisuudet ovat pienimmät 0,016% ja 0,081%. Tässä tapauksessa kromin määrityksessä vaihteluväli oli suurin 0,41%, mutta suhteellisesti tarkastellen vanadiinin V määritetty arvo oli 13,9% suurempi kuin todellinen arvo. Keskimääräinen vaihteluväli kaikille pitoisuusmäärityksille oli 0,188%-yksikköä.

Taulukko L Niton Apollo käsikäyttöisen LIBS-laitteen mittaustarkkuus. Alla olevat tulokset ovat 12 eri mittalaitteelle. Jokainen mittaustulos on 6 mittauksen keskiarvo.

**Sample
IARM 259a**

<i>Instrument</i>	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Si	V
1	0,477	0,436	3,040	0,193	1,360	0,081	0,018	0,441	0,294
2	0,476	0,424	3,360	0,212	1,500	0,086	0,018	0,443	0,303
3	0,505	0,491	3,410	0,211	1,570	0,071	0,014	0,478	0,304
4	0,504	0,384	3,330	0,219	1,310	0,083	0,018	0,467	0,264
5	0,496	0,423	3,120	0,191	1,450	0,080	0,010	0,459	0,319
6	0,468	0,423	3,150	0,207	1,410	0,092	0,017	0,503	0,283
7	0,517	0,423	3,100	0,188	1,390	0,079	0,022	0,462	0,280
8	0,449	0,434	3,370	0,181	1,440	0,080	0,017	0,481	0,294
9	0,515	0,409	3,290	0,204	1,480	0,087	0,019	0,453	0,309
10	0,513	0,419	3,280	0,190	1,350	0,078	0,019	0,474	0,299
11	0,484	0,426	3,450	0,224	1,300	0,083	0,015	0,438	0,251
12	0,501	0,417	3,090	0,204	1,440	0,081	0,015	0,452	0,299
<i>Average</i>	0,492	0,426	3,249	0,202	1,417	0,082	0,017	0,463	0,292
<i>Certified</i>	0,479	0,399	3,270	0,194	1,430	0,081	0,016	0,440	0,256
Avg Rec %	1,027	1,067	0,994	1,041	0,991	1,009	1,052	1,051	1,139

Taulukossa M on esitetty CrMn-teräsnäytteen mittaustulokset. Tässäkin tapauksessa suurin vaihteluväli havaittiin kromin määrittämisessä 0,24%. Vaihteluväli on pienempi kuin edellä, mutta niin on myös kromin pitoisuuskin. Keskimäärin kaikkien mitattujen alkuaineiden vaihteluväli oli 0,088%-yksikköä.

Taulukko M Niton Apollo käsikäyttöisen LIBS-laitteen mittaustarkkuus. Alla olevat tulokset ovat 12 eri mittalaitteelle. Jokainen mittaustulos on 6 mittauksen keskiarvo.

**Sample
BS 70b**

Instrument	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Si
1	0,415	1,020	1,090	0,270	0,216	0,122	0,021	0,251
2	0,363	0,908	1,060	0,261	0,240	0,131	0,021	0,254
3	0,413	0,888	1,080	0,248	0,198	0,125	0,018	0,275
4	0,442	0,852	1,150	0,253	0,203	0,121	0,016	0,275
5	0,420	0,951	0,910	0,239	0,243	0,118	0,020	0,271
6	0,390	0,965	1,080	0,252	0,226	0,140	0,026	0,294
7	0,429	0,950	1,050	0,238	0,210	0,126	0,013	0,258
8	0,344	0,988	1,010	0,210	0,246	0,124	0,017	0,266
9	0,405	0,935	1,060	0,260	0,205	0,131	0,020	0,274
10	0,417	0,975	1,060	0,229	0,251	0,114	0,021	0,269
11	0,417	0,916	1,040	0,262	0,221	0,122	0,017	0,265
12	0,400	0,862	1,030	0,245	0,212	0,124	0,021	0,262
<i>Average</i>	0,405	0,934	1,052	0,247	0,223	0,125	0,019	0,268
<i>Certified</i>	0,400	0,900	1,000	0,250	0,205	0,130	0,024	0,270
Avg Rec %	1,011	1,038	1,052	0,989	1,086	0,960	0,802	0,992

Jatkokehitys

Tässä esitellyt mittaustulokset toimivat pitkälti vertailukohtana SAMK LIBS-laitteiston kehittämisessä. Käsimittalaitteiden toistotarkkuusmittausten määritysvaihteluväliä voi hyvin pitää ensimmäisenä vertailukohtana. Esitetyissä mittauksissa alkuaineen pitoisuuden vaihteluväli oli noin 0,1%-yksikköä. Mittauksen on toki suoritettu ja julkaistu kyseisen laitevalmistajan puolesta, mutta tehokkaammalla laboriolaserilla tulisi päästä vähintään samaan mittaustarkkuuteen. Valmistajan ilmoittamat pitoisuuksien havaitsemisrajat (LOD) olivat mm. Al 400ppm, Cr 200ppm, Mn 500ppm ja Ni 700ppm.

SAMK:n LIBS-laitteiston kehittämisessä tullaan panostamaan alkuaineille karakterististen piikkien automaattiseen tunnistamiseen ja tekoälyn hyväksikäyttöön mm. olosuhteiden tunnistamisessa ja erilaisten mittaustietojen, kuten laserin tehomittauksen ja mitatun spektrin, yhdistämisessä.

SAMK:n LIBS-laitteistoa tullaan kehittämään myös mittausten simuloinnin avulla, missä teoreettista spektriä voidaan helposti varioida erilaisilla elektronitiheyksillä ja plasman lämpötiloilla ja näin voidaan luoda myös opetusdataa spektrien analysointiin kehitettävälle tekoälylle. Kokeellisessa mittauksessa spektri, elektronitiheys ja lämpötila muuttuvat mittauksen aikana. Myös tähän spektrin aikakehitykseen päästään käsiksi simulointien avulla. NIST tarjoaa erittäin kattavan datan alkuaineiden fysikaalisista ominaisuuksista, mutta SAMK:n LIBS-laitteistolla voitaisiin tuottaa lisätietoa NIST-datarakenteeseen erityisesti puuttuvien siirtymätodennäköisyyskertoimien Aij osalta. Mittausdatan tuottamiseksi laitteiston mittaustuloksia pitää verrata aiempiin mittalaitteisiin ja tunnettuihin materiaaleihin.

NdFeB kestopermanenttimateriaalien LIBS-analysoinnissa vaikeuttavat tuottavat raskaat alkuaineet, joiden elektronikuorirakenne on laajempi kuin yleisesti tutkittujen kevyempien alkuaineiden tuottaen hienorakenteisemmän spektrin ja karakteristiset piikit.

Käsimittalaitteilla, LIBS tai XRF, NdFeB-materiaalien analysointi ei onnistu. Laboratoriotasoisella XRF-laitteella tulosten analysointi pitää suorittaa harvinaisten maametalleja varten kalibroidulla sovituksella, koska raudan K-piikit peittävät alleen mm. dysprosiumin ja terbiumin L-piikit.

Metallinäytteillä käsikäyttöinen LIBS-laitteisto antoi paremmin yhteensopivia tuloksia laboratoriotasoisesta XRF-mittalaitteesta. Määritetyt pitoisuuserot olivat messinkin tapauksessa suurimmillaan 1%-yksikön suuruusluokkaa. Vastaavasti käsikäyttöisen XRF-laitteen pitoisuudet poikkeisivat 2-4%-yksikköä.

Lähteet

1. **Pekka Suominen, Timo Santa-Nokki.** *Pienakkujen purkuseelvitys.* s.l. : Prizztech Oy, 2021.
2. **Bruker.** [Online] <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/eds-wds-ebds-SEM-Micro-XRF/quantax-micro-xrf.html>.
3. **AZO Materials.** [Online] [Viitattu:] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6607>.
4. **California State University.** Interpretation of XRF Spectra. [Online] [Viitattu: 19. 10 2023.] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Introduction_to_XRF_-_An_Analytical_Perspective/2._Interpretation_of_XRF_Spectra](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Introduction_to_XRF_-_An_Analytical_Perspective/2._Interpretation_of_XRF_Spectra).
5. **NIST - Physical Measurement Laboratory .** X-Ray Transition Energies Database. [Online] [Viitattu: 19. 10 2023.] <https://physics.nist.gov/cgi-bin/XrayTrans/search.pl?element=Fe&element=Tb&element=Dy&trans=KL3&trans=KM3&trans=L2M4&trans=L3M5&lower=&upper=&units=eV>.
6. **ThermoFisher Scientific.** *Low alloy and carbon steel performance characteristics using the Niton Apollo handheld LIBS analyzer.* 2022. PC-APOLLO-0722 v02.