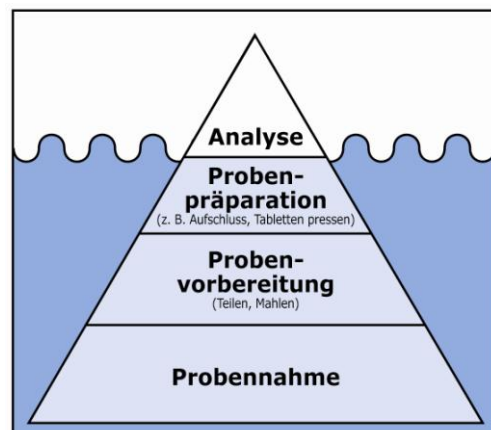


Repräsentative Analyseergebnisse durch richtiges Probenhandling

Folgende Situation ist in vielen Produktionsbetrieben alltäglich: Nach einer routinemäßigen Qualitätskontrolle wird die Produktion gestoppt oder eine bereits produzierte Charge gesperrt, da deren Analyseergebnisse außerhalb der festgelegten Grenzwerte liegen. Aber ist das getestete Produkt tatsächlich außerhalb der Spezifikation? Die Qualitätsabteilung ist davon überzeugt, da moderne Analysengeräte Ergebnisse mit sehr geringen Toleranzen erzeugen. Die betroffene Probe wurde mehrfach getestet und das Ergebnis konnte bestätigt werden. Es stellt sich die Frage, warum das Produkt plötzlich außerhalb der Spezifikation liegt, obwohl an den Produktionsparametern nichts geändert wurde.

Es ist nicht auszuschließen, dass das getestete Produkt tatsächlich fehlerhaft ist. Häufig ist jedoch nicht das Produkt selbst, sondern fehlendes Bewusstsein für die der Analyse vorgelagerten Tätigkeiten Ursache auffälliger Analyseergebnisse. Wie bei einem Eisberg im Wasser wird nur ein kleiner Teil der Fehlersumme wahrgenommen; der Großteil der potentiellen Fehler liegt außerhalb des



Betrachtungsspektrums (siehe Abbildung 1).

Dies kann unter anderem daran liegen, dass die bei modernen Analysesystemen angegebenen Fehlertoleranzen als Absolutfehler des gesamten Probenhandling wahrgenommen werden. Ein weiterer Grund kann sein, dass bei

Probennahme, Probenvorbereitung und Probenpräparation traditionelle Arbeitsmethoden zum Einsatz kommen, die oft schon so sehr in den Alltag der Probenanalyse eingebunden sind, dass über sie und ihre Auswirkungen nicht mehr nachgedacht wird. Wie aus Abb deutlich wird, kann der Anteil eines Fehlers in den genannten Arbeitsschritten am Gesamtergebnis der Analyse wesentlich größer sein als der Fehler, der letztendlich bei der Analyse selbst entsteht. Zudem summieren sich die Fehler jeder Stufe auf, wodurch der Folgefehler

Abb. 1: Fehlerpyramide bei der Probenanalyse.

Wie bei einem Eisberg nur ein geringer Teil über die Wasseroberfläche hinausragt, so wird nur ein geringer Teil der tatsächlichen Fehlerquellen bei der Probenanalyse wahrgenommen.

weiter anwächst (Fehlerfortpflanzung). Es stellt sich nun die Frage, wodurch solche Fehler entstehen und wie sie am besten minimiert werden können. Im Folgenden werden diese Fragen für die Probennahme, -vorbereitung und -präparation von Feststoffen diskutiert.

Probenhandling

Grundsätzlich gilt: Je heterogener eine Probe ist, desto wichtiger ist die korrekte Probenvorbereitung. Angenommen, es soll eine Probe aus einem Haufen Sand genommen werden. Wie groß muss diese Probe sein, damit Sie die Eigenschaften des gesamten Haufens repräsentiert? Ist es egal, an welchen Stellen diese Probe genommen wird? Aus Abbildung 2 lassen sich für beide Fragestellungen Antworten ableiten: es ist deutlich zu erkennen, dass in dem Haufen Sand die großen Steine und feinere Sandkörner gemischt vorliegen. Die großen Steine liegen oben, die feineren Sandkörner sind im unteren Bereich zu finden. Wird nun, wie in der Abbildung

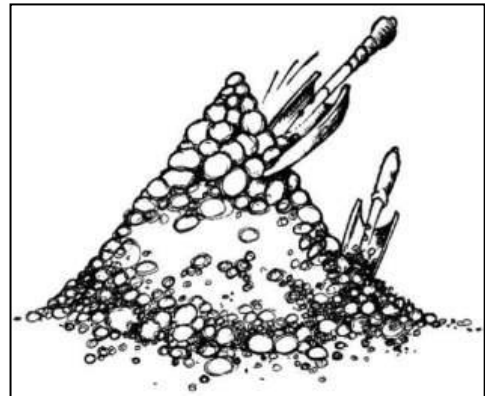


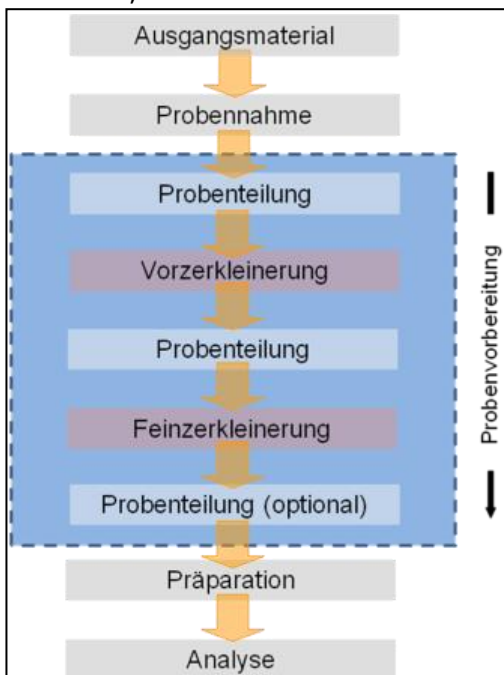
Abb. 2: Probennahme an einem Sandhaufen

gezeigt, nur im oberen oder nur im unteren Teil eine Probe entnommen, hat man entweder nur große Steine oder nur feinen Sand, die Probe ist deshalb nicht repräsentativ für den gesamten vorliegenden Haufen. Der beobachtete Effekt heißt Entmischung (Segregation) und tritt dann auf, wenn in einem Gemisch Teilchen mit unterschiedlichen Größen oder unterschiedlichen spezifischen Dichten vorliegen. Die Teilchengröße beeinflusst aber auch die Probenmenge: werden jeweils 100 g Probe genommen, ist offensichtlich, dass man wesentlich mehr feine Sandkörner benötigt als große Steine um die erforderliche Masse zu erhalten. Auch weniger offensichtliche Eigenschaften spielen hier eine Rolle: Lagerte der Sandhaufen im Freien, kann die Feuchtigkeit des Sandes an der Oberfläche des Haufens höher sein als in dessen Innerem. Die Eigenschaft „Feuchtigkeit“ ist also heterogen im Ausgangsmaterial verteilt. Da feuchter Sand schwerer als trockener Sand ist, enthalten 100 g Probe von der Oberfläche weniger Sandkörner als 100 g Probe, die aus dem Inneren des Haufens entnommen werden. In beiden Fällen variiert die benötigte Probenmenge aufgrund der Eigenschaften des Ausgangsmaterials. Die jeweils benötigte Probenmenge ist dabei abhängig von der Verteilungsbreite der Eigenschaften im

Ausgangsmaterial. Je breiter die Verteilung und je geringer die Häufigkeit von Eigenschaften in einer Probe ist, desto größer ist die benötigte Probenmenge. Dieses einfache Beispiel zeigt, dass das Vorgehen bei der Probenahme sowie beim gesamten Probenhandling stark durch die Eigenschaften des Ausgangsmaterials beeinflusst wird. Der Ablauf eines Probenhandling ist in Abbildung 3 dargestellt. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden im Hinblick auf aussagekräftige Analyseergebnisse besprochen.

Probenahme

Ist bekannt, welche Eigenschaften in der Analyse geprüft werden, beginnt das Probenhandling mit der Probenahme am Ausgangsmaterial. Wie im Beispiel gezeigt ist es hierbei wichtig, **repräsentative** Proben zu erhalten. Dies bedeutet, dass die Probe alle Eigenschaften des Ausgangsmaterials



„repräsentiert“, d.h. statistisch abgesichert abbildet. Für das oben beschriebene Beispiel bedeutet dies, dass an mehreren Stellen des Haufens eine Probe genommen werden muss, damit die Verteilung von großen und kleinen sowie von trockenen und feuchten Sandkörnern vollständig erfasst werden kann. Zudem sollte eine Probennahme **frei von zufälligen Fehlerquellen** sein, da diese die Repräsentativität der Probe negativ beeinflussen. Aus diesem Grund ist für viele Ausgangsmaterialien die Proben-

Abb. 3: Möglicher Ablauf des Probenhandlings

nahme in DIN-Normen geregelt, in denen auch die dafür geeigneten Werkzeuge

beschrieben sind. **Reproduzierbare** Analyseergebnisse sind nur möglich, wenn **repräsentative** Proben vorliegen, bei denen **zufällige Fehler** im Probenhandling minimiert wurden. Deshalb sollte beides bei jedem Schritt des Probenhandling (vgl. Abbildung 3) beachtet werden.

Probenvorbereitung

Wurde nun eine repräsentative Probe genommen, sollte sie dieselben Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial besitzen. Die Probe kann heterogen verteilte Eigenschaften oder Entmischungen aufweisen. So setzen sich beim Transport von Schüttgütern die großen Teilchen immer oben und die kleinen Teilchen immer unten ab. Das ist unproblematisch, wenn die Laborprobe vollständig für die Analyse genutzt wird. Häufig wird jedoch nur eine kleine Teilmenge der Laborprobe benötigt, eine Reduzierung der Probenmenge ist notwendig. Zur Gewinnung repräsentativer Teilproben gibt es in der Probenvorbereitung in erster Linie zwei Möglichkeiten: Probenteilung und Mahlen. Die Probenteilung stellt den eigentlichen Schritt zur Reduzierung der Probenmenge dar. Durch Mahlen werden die Mischeigenschaften der Probe verbessert und diese homogenisiert. Eine repräsentative Teilmenge kann auch durch Kombination der drei genannten Methoden erreicht werden. Die Kombination der Methoden ist dabei an den vorliegenden Produkteigenschaften und der folgenden Analyse auszurichten. Wichtig ist, dass die Eigenschaften der Laborprobe durch die Maßnahmen der Probenvorbereitung nicht verändert werden. Auch dies lässt sich am Beispiel gut erkennen: Soll die Korngrößenverteilung der Sandprobe ermittelt werden, darf diese nicht gemahlen werden. Wird die Feuchtigkeit analysiert, darf die Probe nicht erhitzt werden, da sonst das enthaltene Wasser verdunstet. Im Folgenden werden die zwei Methoden der Probenvorbereitung näher diskutiert.

Probenteilung

Sind in einer Laborprobe alle Eigenschaften homogen verteilt und kommt keine Entmischung vor, kann einfach eine kleine Menge der Probe z.B. mit Hilfe eines Löffels entnommen werden. Wesentlich häufiger sind die Eigenschaften jedoch heterogen verteilt oder die genaue Verteilung der Eigenschaften ist unbekannt. Eine simple Entnahme der Teilmenge ist in diesem Fall repräsentativ

kaum möglich. In solchen Fällen können standardisierte Teilungsmethoden wie Kegeln und Vierteln oder die Nutzung von

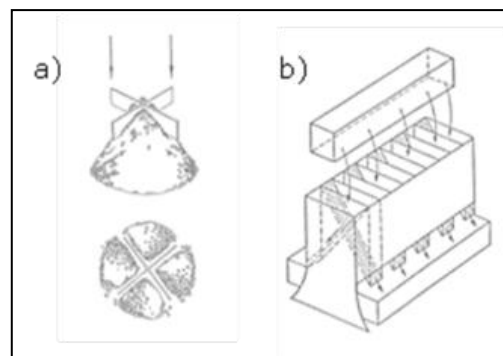


Abb. 4: Funktionsprinzip von a) Kegeln und Vierteln und b) Riffelteiler

Riffelteilern oder Drehprobenteilern hilfreich sein. Beim Kegeln und Vierteln (Abbildung 4a) wird die Laborprobe zu einem gleichmäßigen Kegel angehäuft und anschließend mit Hilfe eines Teilkreuzes in vier gleich große Teile geteilt. Zwei gegenüberliegende Viertel werden dann wieder vereint und anschließend so lange geviertelt, bis eine für die Analyse geeignete Menge vorliegt. Abbildung 4b zeigt die Funktionsweise eines Riffelteilers. Im Riffelteiler befindet sich eine gerade Anzahl gleich großer Rinnen, die abwechselnd einen Auslass nach links und rechts haben. Die Probe wird von oben in den Riffelteiler geschüttet. Da alle Rinnen gleich groß sind und jeweils die gleiche Anzahl an Auslässen auf jeder Seite vorhanden ist, wird die Laborprobe in zwei gleich große Teile geteilt. Durch die erneute Teilung einer Hälfte kann die Teilmenge weiter verringert werden.

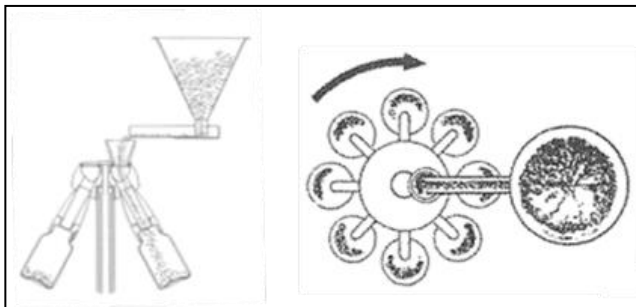


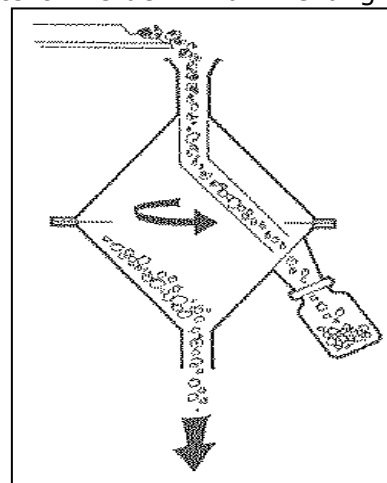
Abb. 5: Funktionsprinzip eines Drehprobenteilers

Bei einem Drehprobenteiler wird die zu teilende Probe über eine Dosierrinne einer sich gleichmäßig drehenden Teilkrone zugeführt (Abbildung 5). Die Laborprobe wird dabei in einen Trichter gegeben und automatisch über die Rinne zur Teilkrone transportiert. Am

Ende der Rinne fällt die Probe auf die sich drehende Teilkrone, die den Probenstrom abhängig von der Anzahl der Teilausgänge in sechs, acht oder zehn Teilproben aufteilt. Nach der Teilung können mehrere Teilproben zusammengefasst oder eine Teilprobe weiter geteilt werden. Zur Teilung größerer Probemengen eignet sich ein Drehrohrprobenteiler (Abbildung 6). Anders als beim Drehprobenteiler dreht sich hier das Zuteilrohr, über das die Probe in das Gerät geleitet wird. Durch diese Drehung wird die Öffnung des Rohrs mit jeder Umdrehung über ein Auffanggefäß für die Teilprobe geführt. Es wird also nicht der gesamte

Probenstrom geteilt, sondern eine Probe

Abb. 6: Funktionsprinzip eines Drehrohrprobenteilers



aus diesem entnommen.

Wie wirken sich diese verschiedenen Teilungsmethoden auf das Analyseergebnis aus? Es wurde erläutert, dass reproduzierbare

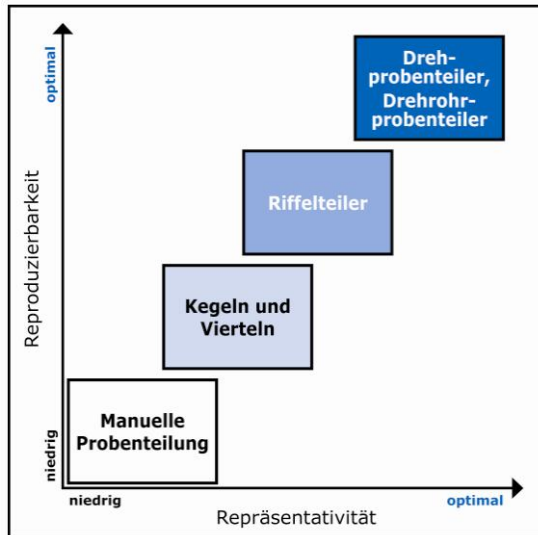


Abb. 7: Die Reproduzierbarkeit von Analyseergebnissen nimmt mit der Repräsentativität einer Teilprobe zu. Automatisierte Teilmethoden reduzieren die Wahrscheinlichkeit zufälliger Fehler und erhöhen somit die Repräsentativität einer Teilprobe.

Analyseergebnisse nur dann möglich sind, wenn die Analysenproben repräsentativ für das gesamte Ausgangsmaterial sind. Diese Repräsentativität wird maßgeblich durch den zufälligen Fehler beeinflusst. Die Art der Probenteilung wirkt sich dabei auf die Größe des zufälligen Fehlers aus. Die zufällige Entnahme einer Probe, so wie sie im Beispiel eingangs beschrieben wurde, ist nicht

identisch wiederholbar, der zufällige Fehler ist also groß. Beim Kegeln und Vierteln wird der zufällige Fehler kleiner, da zur Teilung das feststehende Teilkreuz verwendet wird.

Durch das manuelle Aufhäufen der Probe kann jedoch keine gleichmäßige Verteilung der Eigenschaften im Kegel gewährleistet werden. Besonders eine mögliche Entmischung während des Schüttvorgangs der Laborprobe wirkt hier störend. Ein besseres Ergebnis liefert der Riffelteiler, da bei diesem die Teilung durch ein fest definiertes Gerät erfolgt. Die Aufgabe der zu teilenden Probe erfolgt jedoch auch hier manuell, was fehlerbehaftet ist. Bei Drehprobenteiler und Drehrohrprobenteiler erfolgt sowohl die Aufgabe der zu teilenden Probe als auch die Teilung automatisiert. Findet die Teilung mit konstanten Parametern (Drehgeschwindigkeit, Zuführgeschwindigkeit) statt, werden die Probe und damit auch ihre Eigenschaften gleichmäßig auf die Probengefäße verteilt. Die Teilprobe repräsentiert die ursprüngliche Probe. Wird die Teilung mit identischen Parametern wiederholt, liefert sie ein vergleichbares Ergebnis, und somit ist auch die Analyse reproduzierbar. Alle vorgestellten Teilungsmethoden liefern bessere Ergebnisse als die manuelle Probenteilung mit einem Löffel. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 7 grafisch dargestellt.

Mahlen

Viele Laborproben weisen Eigenschaften auf, die eine direkte Analyse verhindern. Besonders störend sind große Partikel und eine Entmischung aufgrund unterschiedlicher Partikelgrößen. Bei großen Partikeln können mit den meisten Analysemethoden nur die Eigenschaften der Oberfläche eines Partikels gemessen werden, das Innere bleibt unbekannt. Die Effekte von Entmischung wurden bereits oben beschrieben. Eine Vermahlung der Probe kann in diesen und anderen Fällen hilfreich sein. Die größeren Partikel werden dadurch zerkleinert und auch ihr Inneres für die Analyse zugänglich. Heterogen verteilte Eigenschaften werden im Idealfall zudem durch die Vermahlung homogen verteilt. In Abbildung 8 sind die Effekte einer Vermahlung grafisch dargestellt. Im Folgenden wird erläutert, wie eine richtig durchgeführte Probenteilung helfen kann, die Repräsentativität und Reproduzierbarkeit einer Teilprobe bei einer Vermahlung zu gewährleisten.

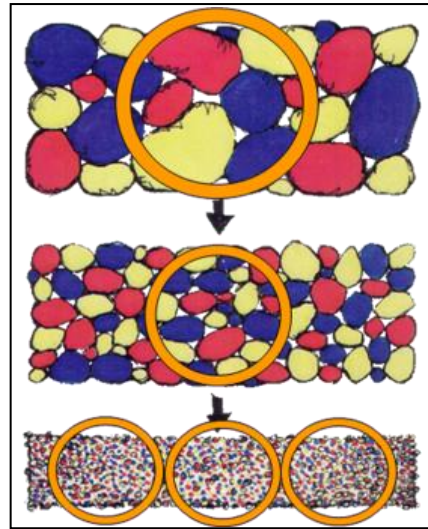


Abb. 8: Unter Vermahlung wird die Korngrößenreduktion eines Partikelkollektives im Rahmen der repräsentativen Probenvorbereitung und der analysengerechten Homogenisierung verstanden.

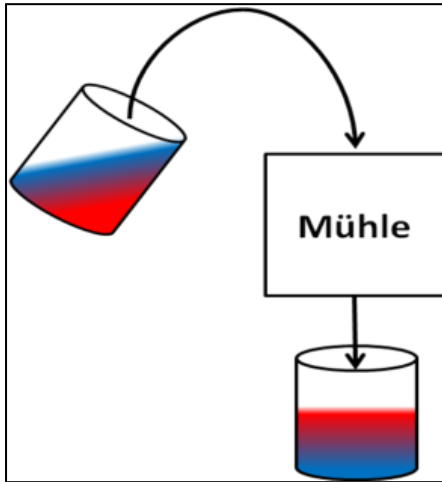


Abb. 9: Die Probeneigenschaften vermischen sich während des Mahlens im kontinuierlichen Prozess kaum. Eigenschaften, die vorher oben in der Probe waren sind nun unten und umgekehrt.

Im Rahmen des Probenhandling für eine nachfolgende Analyse können meist nur begrenzte Volumina vermahlen werden. Daher wird häufig eine Probenteilung vor der Zerkleinerung durchgeführt. Zerkleinert wird dann nur noch die wesentlich kleinere, repräsentative Teilprobe. Durch eine solche Vorgehensweise können die Bearbeitungszeit einer Probe reduziert und somit letztendlich Kosten gespart werden. Auch nach einer Vermahlung ist Probenteilung sinnvoll. Eine vollständige Homogenisierung der Eigenschaften findet beim Vermahlen nur im Idealfall statt, in der Realität wird dies durch verschiedene Effekte behindert. So findet bei kontinuierlichen Mahlprozessen kaum

Vermischung statt: Wird eine entmischte Probe in die Mühle gegeben, finden sich die vorher getrennten Eigenschaften in umgekehrter Reihenfolge im Mahlgut wieder (vgl. Abbildung 9). Durch eine an die Vermahlung anschließende Probenteilung mit Hilfe eines Probenteilers können die Eigenschaften solcher Proben gleichmäßig auf die Teilproben verteilt werden, die Repräsentativität einer Teilprobe bleibt bestehen.

Präparation

Für viele Analysen muss die Probe einen bestimmten Zustand aufweisen. Unter Probenpräparation werden die Tätigkeiten zusammengefasst, die die Probe in einen solchen Zustand überführen. Das kann beispielsweise durch einen Säureaufschluss geschehen, andere Proben werden zu Tabletten gepresst oder konzentriert. Welche Art der Präparation benötigt wird, ist von der jeweiligen Analyse abhängig.

Fazit

Eine fehlerfreie und vergleichbare Analyse ist eng verbunden mit einem sorgfältigen Probenhandling. Nur eine zum Ausgangsmaterial repräsentative Probe kann aussagekräftige Analyseergebnisse liefern. Dreh- und Drehrohrprobenteiler helfen, die Repräsentativität einer Probe und somit die Reproduzierbarkeit einer Analyse zu gewährleisten. Bei richtigem Probenhandling sinkt also die Wahrscheinlichkeit, dass fehlerhafte Analyseergebnisse zu einem wie eingangs beschriebenen Produktionsstopp führen. Richtiges Probenhandling ist somit der Schlüssel für eine effektive Qualitätskontrolle.

Retsch GmbH

Retsch-Allee 1-5, D-42781 Haan,

Telefon: 021 04/23 33- 100

Telefax: 021 04/23 33 - 199

E-Mail: info@retsched.com