

Schnell und selektiv

Materialerkennung in Echtzeit mithilfe von Laserspektroskopie



Christian Bohling, Andreas John

Bei der Sortierung in Recyclingprozessen werden hohe Anforderungen in Bezug auf die Sortenreinheit des Recyclingguts gestellt. Gleichzeitig wird eine hohe Flexibilität der Sortieranlage bei der Differenzierbarkeit von verschiedenartigen Schüttgütern gefordert. Besonders vielversprechend ist hier der Einsatz laserbasierter Analyseverfahren in Verbindung mit modernen und automatisierten Auswertalgorithmen.

Autoren: Dr. Christian Bohling, Andreas John, Secopta GmbH, Berlin

Die Laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS) ist eine laserspektroskopische Methode zur Bestimmung der atomaren Zusammensetzung einer Probe. Obwohl schon Mitte der 60er-Jahre des letzten Jahrhunderts zum ersten Mal durchgeführt, konnte sich die Untersuchungsmethode bisher nicht als universeller Sensor in industriellen Anwendungen durchsetzen. Dabei ist das Feld möglicher Anwendungen aufgrund der Universalität des Messprinzips extrem weit: Nahezu jedes Probenmaterial, ob fest, flüssig oder gasförmig, lässt sich ohne vorherige Probenaufbereitung bezüglich seiner stöchiometrischen Zusammensetzung, also der Konzentration der Elemente in der Probe, charakterisieren. Die Messung erfolgt in Echtzeit ohne Probenahme und ist somit insbesondere für die Inline-Prozessanalytik geeignet.

Grundprinzip der LIBS

Das Grundprinzip der LIBS ist einfach. Ein kurzer Laserpuls wird auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Bei Leistungsdichten von einigen hundert GW/cm^2 wird ein Teil des Probenvolumens auf Temperaturen über $10\,000\text{ °C}$ erhitzt. Dabei werden molekulare Bindungen aufgebrochen, das Probenvolumen verdampft und Atome werden durch Freisetzen der äußeren Elektronen ionisiert. Es bildet sich ein sogenanntes Plasma – zu beobachten als kleiner Blitz – über der Probe aus. In der folgenden Abkühlphase rekombinieren die Elektronen mit den positiv geladenen Ionen. Dabei kommt es zur Emission von elektromagnetischer Strahlung im Spektralbereich vom Ultravioletten über das Sichtbare bis hin zum nahen Infraroten. Während bei der Rekombination der ungebundenen Elektronen zunächst ein kontinuierliches Spektrum zu beobachten ist, wird im weiteren Verlauf der Plasmaabkühlung elementspezifische Strahlung emittiert (**Bild 1**). Die Emission kann durch eine Beobachtungsfaser in einem Gitterspektrometer spektral charakterisiert werden. Die Auswertung der Intensitäten des so entstandenen Linienspektrums ermöglicht Rückschlüsse auf die atomare Zusammensetzung der Probe.

Zwei Gründe standen in der Vergangenheit einem Einsatz außerhalb von Labors und Forschungseinrichtungen entgegen. Zum einen werden kompakte, wartungsfreundliche und kostengünstige Strahlquellen mit sehr hohen Pulsspitzenleistungen benötigt, zum anderen werden zur vollau-

tomatisierten Datenanalyse große Anforderungen an die Hardware und die verwendeten Softwarealgorithmen gestellt. Auf beiden Gebieten wurden in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt, sodass nunmehr ein Einsatz von LIBS für schnelle industrielle Anwendungen praktikabel wird. Die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Strahlquellen in den vergangenen Jahren, insbesondere im Bereich der diodengepumpten Festkörperlaser, ermöglicht nun die Bereitstellung kostengünstiger, langzeitstabiler LIBS-Systeme für den industriellen Einsatz. Im Gegensatz zu blitzlampengepumpten Festkörperlasern, die sich in der Vergangenheit einer großen Beliebtheit als LIBS-Strahlquellen erfreuten, lassen sich mit diesen Lasern hohe Wiederholraten erzielen. Auch die Langzeitstabilität ist gegeben, da der Tausch der Blitzlampe entfällt.

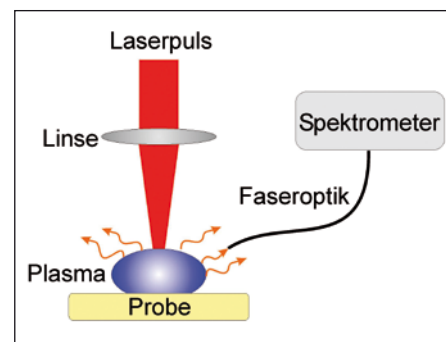


Bild 1: Schema der LIBS: Ein kurzer Laserpuls erzeugt ein Mikroplasma auf der zu analysierenden Probe



Bild 2: Industrielles LIBS-System auf Basis eines Mikrochiplasers

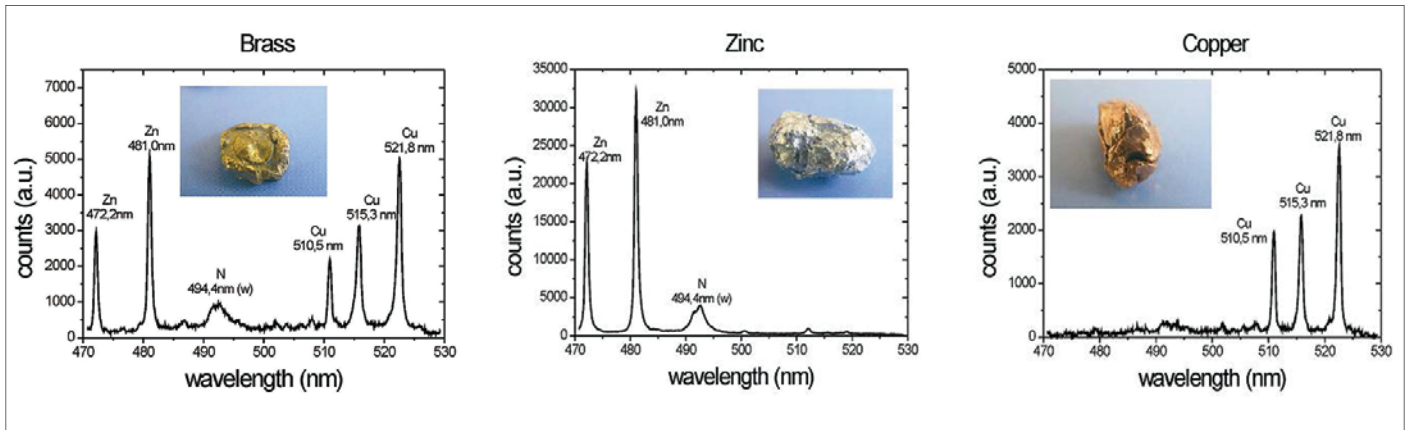


Bild 3: LIBS-Spektren verschiedener Altmetallpellets: (a) Messing, (b) Kupfer, (c) Zink

So werden bei heutigen diodengepumpten Lasern 10 000 Stunden und mehr im Dauerbetrieb vom Hersteller garantiert.

Mikrochip-laser

Besonders geeignet für die Realisierung kompakter LIBS-Sensoren sind passiv gütegeschaltete Mikrochip-laser, die aufgrund ihres monolithischen Aufbaus besonders an den Einsatz in rauen Industrieumgebungen angepasst sind. Geringes Gewicht, kleine Abmessungen und günstige Preise sind weitere Vorzüge der Mikrochip-lasertechnologie. Die in den LIBS-Systemen der Secopta eingesetzten Mikrochip-laser mit einer Pulsenergie $E_p > 2,5$ mJ, einer Pulsdauer $t_p < 1,5$ ns und einer extrem guten Strahlqualität ermöglichen Fokusdurchmesser $d < 20$ μm und somit Intensitäten von mehr als 500 GW/cm^2 im Fokus. Repetitionsraten von bis zu 100 Hz bei vorgenannten Parametern bzw. bis zu einigen kHz bei geringerer Pulsenergie ermöglichen hohe Messraten. In Bild 2 ist das Mikrochip-laser basierte LIBS-System „LIBS-Sort“ der Secopta GmbH abgebildet. Das System erlaubt 100 Materialerkennungen (Laseranregung und Klassifizierung) pro Sekunde. Werden nur geringe Anregungsenergien benötigt, etwa bei Metallen, lässt sich die Laserstrahlung auch auf mehrere Messkanäle aufteilen.

Die zweite Bedingung für einen Einsatz der LIBS-Technik in einem industriellen Umfeld ist die vollautomatisierte Auswertung der gemessenen Spektren. Der Anwender soll die Sensorik ohne Kenntnis von Lage einzelner Spektrallinien oder den Details der Physik hinter dem Messverfahren selbstständig an neue Aufgabenstellungen anpassen können.

Ein gutes Beispiel ist hier der Betrieb einer Sortieranlage in der Recyclingwirtschaft. Die Sortieranlage muss flexibel für neue Schüttgutgemische ausgelegt sein. Um diese Flexibilität zu erreichen, lassen sich softwarebasierte, selbstlernende Systeme, sogenannte Expertensysteme, einsetzen. Auf Basis neuronaler Netze können solche Algorithmen für die Spektrenauswertung realisiert werden. In Kombination mit Methoden der Chemometrie, mit der

zunächst eine deutliche Datenreduktion unter Beibehaltung des wesentlichen Informationsgehaltes einer Messung erfolgt, wird eine einfache zu bedienende Software zur automatisierten Materialerkennung bereitgestellt. Bei Vorliegen einer neuen Messaufgabe werden zunächst von allen Proben Spektren aufgenommen und in einer Datenbank hinterlegt. Ein selbstkontrollierter Lernalgorithmus erzeugt auf Basis dieser Daten ein neuronales Netz. Mit diesem Netz lassen sich nun unbekannte Proben hinsichtlich ihrer Ähnlichkeit zu den zuvor gelernten Objekten beurteilen. Die Klassifikation erfolgt nach Abschluss des Lernprozesses innerhalb weniger Millisekunden, sodass die Messrate des Systems durch die Wiederholrate des Lasers begrenzt ist.

In einem Beispiel soll ein Gemisch aus Kupfer-, Messing- und Zinkpellets voneinander getrennt werden. Nach einer Vereinzelung der Pellets werden diese am LIBS-Sensor vorbeigeführt und dort klassifiziert. Die LIBS-Spektren der einzelnen Materialien sind in Bild 3 dargestellt. Klar ersichtlich ist, dass es sich bei Messing um eine Legierung aus Kupfer und Zink handelt. Mechanische Klappen sortieren die verschiedenen Materialien.

Hoher Reinheitsgrad

Bild 4 zeigt das Ergebnis einer sogenannten Hauptachsentransformation der Messdaten. Die Daten, nun repräsentiert durch nur noch zwei Koordinaten je Datensatz, können einzelnen Metallen zugeordnet werden. Die automatisierte Klassifikation ist hochselektiv. Aufgrund des hohen Reinheitsgrades der so generierten Recyclingfraktionen kann ein hoher Marktpreis erzielt werden. Der Einsatz der LIBS-Technik amortisiert sich bereits nach kurzer Zeit für den Anwender. Hier zeigt eine Wirtschaftlichkeitsrechnung, dass Grundbedingung für den monetären Erfolg eines solchen Sensors die hohe Messrate und die Vermeidung von Ausfallzeiten der Anlage durch lange Wartungsintervalle ist. Der hier dargestellte Fall der Erkennung unterschiedlicher Metalle kann auf die Sortierung verschiedener, auch sehr ähnlicher Legierungen erweitert werden. So ist die sor-

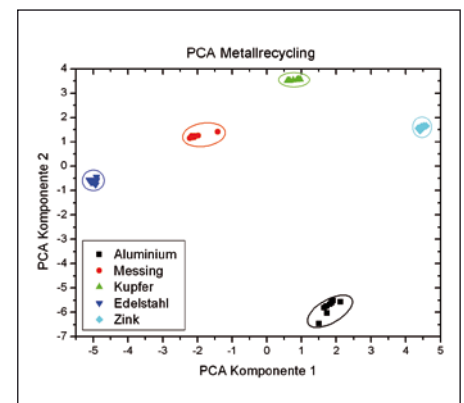


Bild 4: Die ersten beiden Komponenten einer sogenannten Hauptkomponentenanalyse in einem 2-D-Diagramm

tenreine Trennung von hochwertigen Edelstahlstählen von besonderem Interesse für die Recyclingwirtschaft. Auch andere Recyclinggüter bzw. Rohstoffe, wie Gläser und Kunststoffe lassen sich mit LIBS extrem sortenrein trennen und somit einer Wiederverwertung zuführen.

Fazit

LIBS erlaubt die vollautomatisierte Analyse der atomaren Zusammensetzung einer Probe. Schlüsselemente für die praktische Umsetzung sind Hochleistungsmikrochip-laser und vollautomatisierte Analysealgorithmen auf Basis neuronaler Netze. Es lassen sich hohe Messgeschwindigkeiten und lange Laufzeiten realisieren. Die Diagnostik erfolgt online, on-site und in-situ. LIBS-Sensoren auf Mikrochip-laserbasis sind somit in idealer Weise für Sortieraufgaben in der Recyclingindustrie geeignet.

Aufgrund ihrer Flexibilität sind LIBS-Sensoren aber auch für die Inline-Prozessüberwachung und Steuerung in andersartigen industriellen Anlagen einsetzbar. Die Bandbreite der Applikationen reicht von der Stahlproduktion und Veredelung bis hin zu Anwendungen in der Umwelt- und Sicherheitstechnik.