

## **2-Monochromatoren-Methode zur Bewertung der Signalwirkung verschiedener Fluoreszenzfarbstoffe unter variierenden Beleuchtungsspektren**

*Hussels, M.-T., Gründer, K.-P., Pötschke, S., Chruscicki, S.*

*Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205  
Berlin, maria-teresa.hussels@bam.de*

### **1. Einleitung**

Fluoreszierende Materialien können in vielen Bereichen des professionellen und alltäglichen Lebens in erheblichem Maße zu einer erhöhten Sicherheit beitragen, da sie für eine verstärkte Signal- und Warnwirkung sorgen. So finden sie Anwendung bei Warn- und Schutzkleidung, Verkehrszeichen und anderen Hinweisschildern. Diesen Effekt macht man sich auch im Bereich der zerstörungsfreien Prüfung (ZfP) zunutze, indem Risse in Oberflächen von verschiedensten Bauteilen durch fluoreszierende Farbstoffe optisch angezeigt werden.

Die verbesserte Sichtbarkeit fluoreszierender Materialien beruht auf der spektralen Verschiebung des fluoreszierten Lichts hin zu größeren Wellenlängen gegenüber dem anregenden Spektrum (Stokesche Regel). Dabei hängt die Effizienz der Fluoreszenz von der bestrahlenden Lichtart, also dem Bestrahlungsspektrum, ab.

Gleichzeitig werden in allen Anwendungsbereichen zunehmend LEDs als Lichtquellen eingesetzt, deren Spektren erheblich von jenen bisher genutzter Lichtquellen (z.B. Halogenglühlampen bzw. Quecksilberentladungslampen bei den Verfahren der ZfP) abweichen. Je nach Bauart ist zudem die spektrale Verteilung der LED-Lampen sehr variabel. Es ist daher notwendig, die Wirksamkeit (Signalwirkung) der eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe unter diesen veränderten Bedingungen zu beurteilen, um zu gewährleisten, dass bestehende sicherheitstechnische Normen weiterhin erfüllt werden. Zudem ergeben sich nun auch neue Möglichkeiten, die geforderten Standards zu erreichen bzw. sie sogar zu übertreffen, so dass die Normung und Regelung in vielen Bereichen entsprechend angepasst werden muss.

Grundlage ist dabei immer eine möglichst umfassende spektrale Charakterisierung der Fluoreszenzfarbstoffe und Lichtquellen.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der Fragestellung, inwiefern zur Zeit in der fluoreszierenden Rissprüfung eingesetzte Prüfmittel mit verschiedenen LED-basierten Lichtquellen genauso effizient angeregt werden können, wie mit den bisher verwendeten Quecksilberentladungslampen (Hg-Dampflampen). Dazu werden die Anregungs- und Fluoreszenzspektren eines Eindringprüfmittels mit der 2-Monochromatoren-Methode (2MM) [1] und zusätzlich die spektrale Bestrahlungsstärke verschiedener in der Rissprüfung eingesetzter Prüflampen ermittelt. Das Zusammenspiel dieser beiden Messungen erlaubt den Vergleich der Signalwirkung des Fluoreszenzfarbstoffes unter variierenden Beleuchtungsbedingungen.

## 2. Die 2-Monochromatoren-Methode (2MM)

Der Gesamtstrahldichtefaktor  $\beta_T$  eines fluoreszierenden Materials ergibt sich als Summe aus dem reflektierten Strahldichtefaktor  $\beta_R$  und dem Fluoreszenz- (oder Lumineszenz-) Strahldichtefaktor  $\beta_L$ , wobei  $\beta_L$  vom Anregungslicht abhängt. Bei Verwendung herkömmlicher 1-Monochromatoren-Methoden (polychromatische Anregung der Probe bei wellenlängenaufgelöster Detektion) ist es aufgrund der Energieverschiebung im Spektrum allerdings nicht möglich zwischen reflektiertem und fluoresziertem Anteil des emittierten Spektrums zu unterscheiden. Mit anderen Worten kann nachträglich nicht auf einen mit einem anderen Quellspektrum erhaltenen Gesamtstrahldichtefaktor umgerechnet werden. Zwar gibt es hier verschiedene meist auf dem Einsatz von Filtern beruhende Verfahren, um  $\beta_T$  in seine Komponenten zu zerlegen, jedoch erreicht keine von Ihnen die Genauigkeit der sogenannten 2-Monochromatoren-Methode (2MM). [1, 2]

Die 2MM gilt als Referenzmethode für die Bestimmung spektral- und integraloptischer Eigenschaften fluoreszierender Proben. Hierbei wird die Probe schrittweise monochromatisch angeregt und für jede Anregungswellenlänge das Emissionsspektrum detektiert. So erhält man eine zweidimensionale Größe, die sogenannte Donaldson-Matrix [3], welche bispektrale Strahldichtefaktoren enthält. Auf der Diagonalen (Anregungswellenlänge  $\mu$  = Emissionswellenlänge  $\lambda$ ) findet sich  $\beta_R$ , während der off-diagonale Bereich, speziell bei  $\lambda > \mu$ , Informationen über  $\beta_L$  enthält. Diese Donaldson-Matrix stellt dabei eine beleuchtungsunabhängige Größe dar, die charakteristisch für das untersuchte Material ist. Aus ihr können Reflexions- und Fluoreszenzstrahldichtefaktor sowie Farbmaßzahlen für beliebige Bestrahlungsspektren (z.B. Normlichtarten) und Normalbeobachter bestimmt werden. Zusätzlich kann aus der Donaldsonmatrix auch das Anregungsspektrum der Fluoreszenz ermittelt werden.

Da das Scannen aller Detektionswellenlängen für jede Anregungswellenlänge sehr zeitaufwendig ist, wurde der in der BAM existierende Bispektralmessplatz grundlegend modernisiert und unter anderem ein Zeilenspektrometer anstelle des Detektionsmonochromators eingeführt. Dies führt zu einer erheblichen Reduktion der Messzeit. Eine detaillierte Beschreibung des neuen 2-Monochromatoren-Messplatzes der BAM findet sich in [4][5].

## 3. Zerstörungsfreie Prüfung mittels fluoreszierender Prüfmittel

Sowohl bei der fluoreszierenden Eindringprüfung [6, 7] als auch bei der Magnetpulverprüfung [8] werden fluoreszierende Prüfmittel eingesetzt, um Risse in Werkstoffen hervorzuheben.

Auch hier macht man sich die Energieverschiebung im Spektrum zunutze, da auf diese Weise das fluoreszierte Licht vom reflektierten Licht der anregenden Prüflampe unterschieden werden kann. Erfolgt die Anregung im UV-Bereich, sieht der Betrachter nur das fluoreszierte Licht. Wird eine im blauen Spektralbereich arbeitende Lampe verwendet, ist zusätzlich eine Brille auf Basis eines Kantenfilters notwendig, die das fluoreszierte Licht transmittiert und das (kurzwelligere) Anregungslicht absorbiert.

Bei der Eindringprüfung gelangt das auf die Probe aufgebracht Prüfmittel über Kapillarkräfte in eventuell vorhandene Risse. Nach Reinigung der Oberfläche verbleibt es in den Rissen, so dass diese unter UV-Bestrahlung aufleuchten. Liegen ferromagnetische Werkstoffen vor, kann man auch ein fluoreszierendes Magnetpulver verwenden. Dieses sammelt sich bei angelegtem Magnetfeld in den Rissen, da hier an der Oberfläche ein magnetischer Streufluss auftritt.

Die Betrachtungsbedingungen beider Verfahren werden in der Norm DIN EN ISO 3059 [9] beschrieben. Nach der aktuellen 2013 veröffentlichten Fassung soll die Prüfung mittels

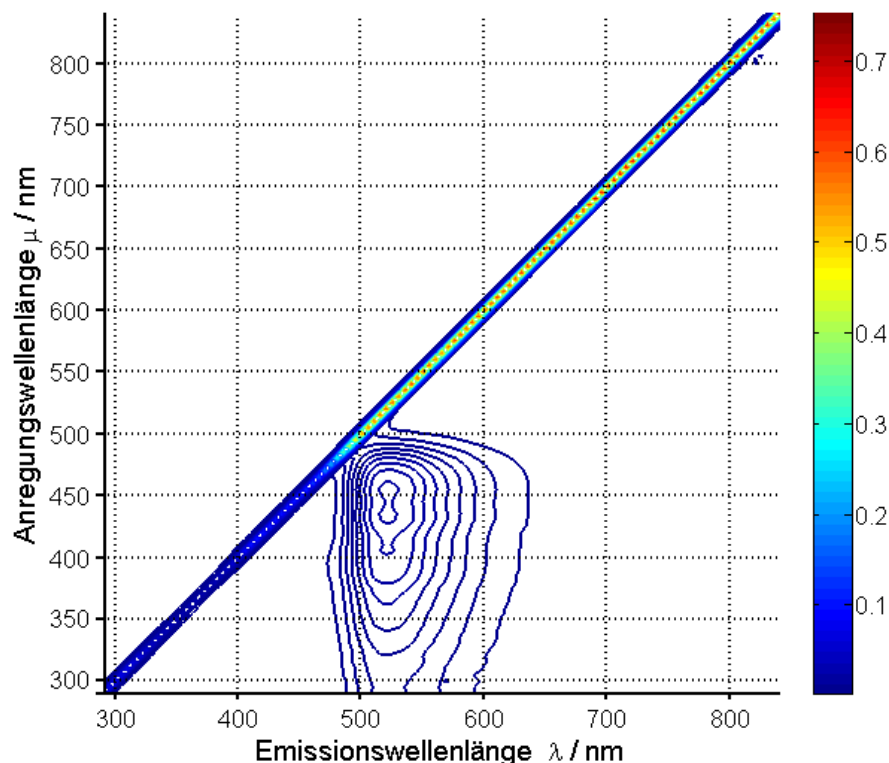
UV-A-Strahlung mit einer maximalen Intensität bei  $(365 \pm 5)$  nm und einer Halbwertsbreite von 30 nm erfolgen. Zuvor (2002) war eine nominelle maximale Intensität von 365 nm gefordert. Diese Wellenlänge entspricht einer Linie im Spektrum der Quecksilberentladungslampe (Hg-Dampflampe). Aktuell werden beispielhaft Quecksilberentladungslampen, Halogenlampen, Xenonlampen und LED-Arrays als mögliche Lichtquellen genannt.

Neu ist die Möglichkeit der Anregung im blauen Wellenlängenbereich, die mit der Entwicklung blauer LEDs einhergeht. Diesem Verfahren soll demnächst auch in einer zusätzlichen Regel Rechnung getragen werden, welche gegenwärtig im Normausschuss verhandelt wird.

#### 4. Ergebnisse

Im Folgenden werden die Charakterisierungen eines fluoreszierenden Eindringmittels sowie einiger in der Rissprüfung eingesetzter Lampen gegenübergestellt. Zunächst wird mit Hilfe der 2MM die Donaldsonmatrix des Prüfmittels bestimmt, aus der Anregungs- und Fluoreszenzspektren hervorgehen. Anschließend werden diese mit den am Bestrahlungsstärke-Messplatz der BAM (OL 750, Optronic Laboratories, Inc.) gemessenen Lampenspektren verglichen. Da eine der Lampen im blauen Spektralbereich anregt, ist eine Brille notwendig, um bei der Beobachtung der zu prüfenden Materialien diesen Anteil gegenüber dem fluoreszierten Licht herauszufiltern. Daher wurde zusätzlich die Transmission einer solchen Brille an einem Spektrophotometer der Firma PerkinElmer (Lambda 900) spektral vermessen.

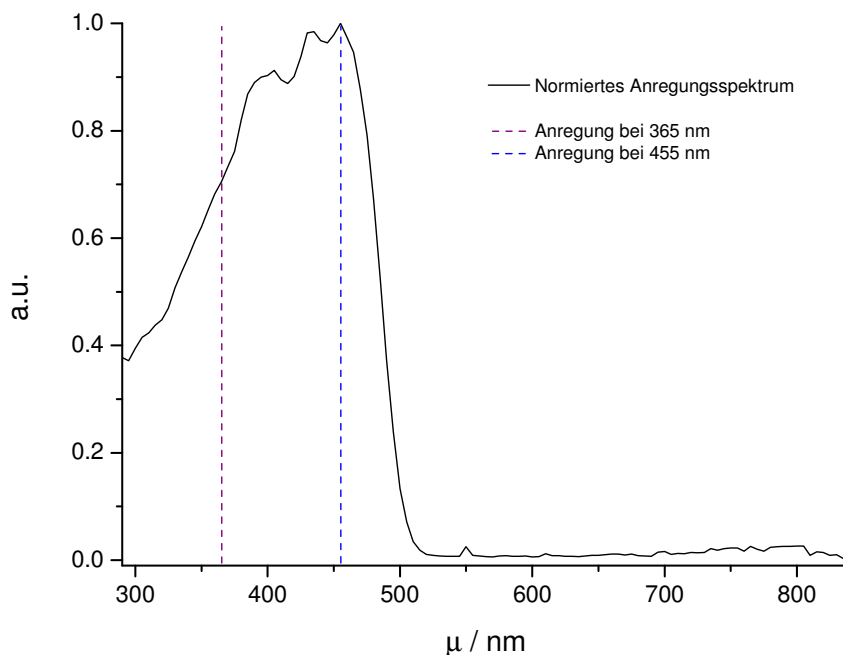
##### 4.1. Charakterisierung des Prüfmittels mit der 2MM



**Abb. 1:** Konturzeichnung der Donaldsonmatrix des Eindringprüfmittels gemessen mit der 2MM. Man erkennt deutlich den reflektierten Anteil der emittierten Strahlung auf der Diagonale sowie den Fluoreszenzanteil im off-diagonalen Bereich.

Als Beispiel wurde ein kommerziell erhältliches Eindringprüfmittel, das in der fluoreszierenden Eindringprüfung Verwendung findet, am 2-Monochromatoren-Messplatz untersucht. Dazu wurde das in einer Sprühflasche vorliegende Prüfmittel auf ein nicht selber fluoreszierendes (aufhellerfreies) Filterpapier gleichmäßig aufgesprüht und eine 5 cm x 5 cm große Probe passend zum Probenhalter ausgeschnitten. Zum Vergleich wurde auch das nicht besprühte Filterpapier gemessen. Beide Proben wurden mit Filterpapier hinterlegt, um ein Durchscheinen des Hintergrundes zu vermeiden. Die Messungen wurden jeweils fünffach wiederholt.

Abb. 1 stellt die am Bispektralmessplatz bestimmte Donaldsonmatrix des Eindringprüfmittels grafisch dar. In der Konturzeichnung erkennt man den reflektierten Anteil des von der Probe emittierten Lichtes auf der Diagonalen ( $\mu = \lambda$ ). Das fluoreszierte Licht tritt bei  $\lambda > \mu$  auf, also in einem off-diagonalen Bereich. Die Anregungseffizienz hat ihr Maximum in einem Bereich um 450 nm, während das Maximum des Fluoreszenzspektrums bei ca. 525 nm liegt. Das Anregungsspektrum des Prüfmittels (Abb. 2) zeigt einen relativ flachen Anstieg von etwa 40% der maximalen Anregungseffizienz bei 300 nm hin zum Maximum bei 455 nm. Danach erfolgt ein starker Abfall, so dass ab 520 nm das Anregungsspektrum unterhalb 3% des Maximalwertes bleibt. Bei der in der Norm (DIN EN ISO 3059) geforderten Wellenlänge von 365 nm liegt die Anregungseffizienz bei etwa 70%.



**Abb. 2:** Normiertes Anregungsspektrum des fluoreszierenden Eindringprüfmittels. Zusätzlich sind die Wellenlängen eingezeichnet, bei denen typische in der Rissprüfung eingesetzte UV- und Blaulicht-LED-Lampen eine maximale spektrale Bestrahlungsstärke aufweisen (siehe hierzu auch Abschnitt 4.2).

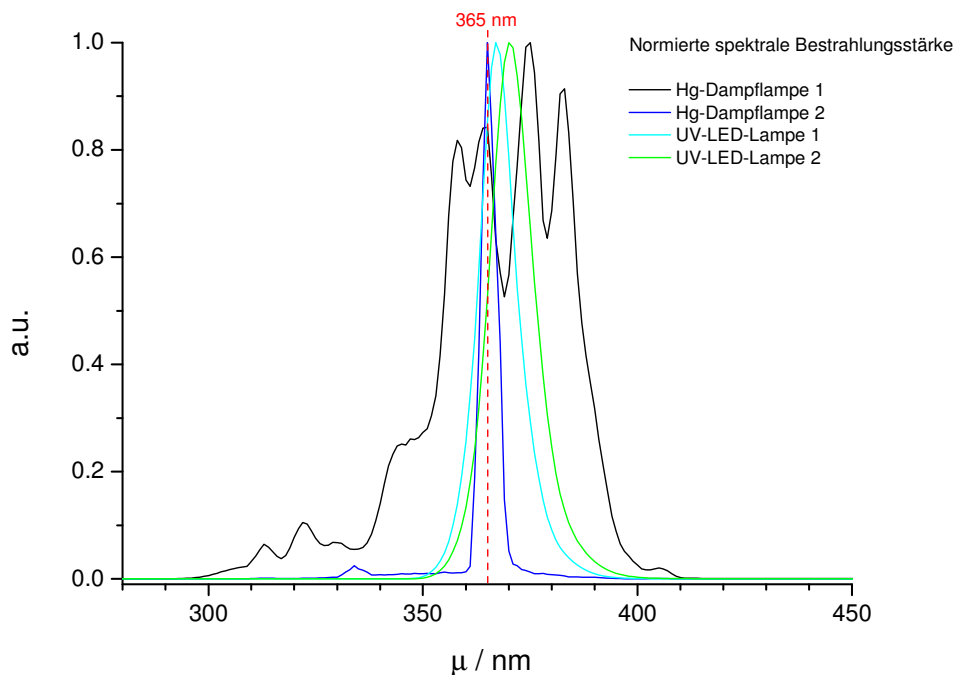
## 4.2. Bestrahlungsspektren der Prüflampen

Die Bestrahlungsspektren der Prüflampen wurden am Bestrahlungsstärkemessplatz gemessen und jeweils auf maximale spektrale Bestrahlungsstärke normiert. Dabei wurden fünf typischerweise in der fluoreszierenden Eindring- und Magnetpulverprüfung eingesetzte Lampen untersucht. Vier von Ihnen (2 Hg-Dampflampen und 2 UV-LED-

Lampen) sollten die Probe im UV-Bereich um 365 nm anregen, während eine weitere auf im blauen Spektralbereich emittierenden LEDs basierte.

Die UV- Lampen zeigten dabei leicht voneinander verschiedene Spektren (Abb. 3) mit Maximalwerten bei 365 nm bis 375 nm (Tabelle 1). Während die Spektren der Hg-Dampflampe 2 sowie der beiden UV-LED-Lampen nur eine Spitze, allerdings mit variierender Halbwertsbreite (4.5 nm bis 12 nm), aufwiesen, zeigte sich bei der Hg-Dampflampe 2 ein breiteres Spektrum zwischen 300 nm und 400 nm mit mehreren Maxima (Tabelle 1).

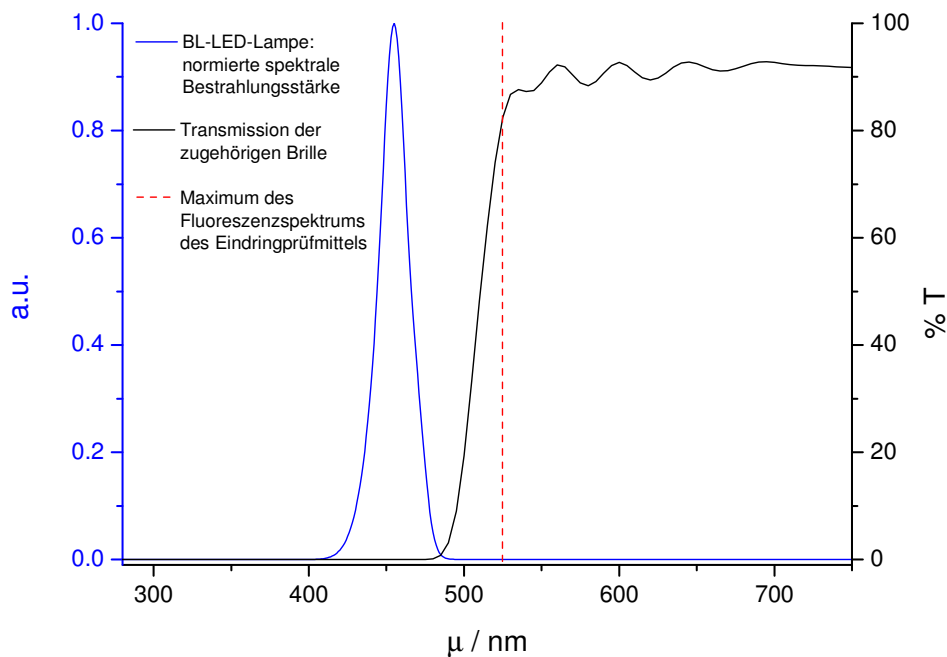
Das in Abb. 4 gezeigte Spektrum der Blaulicht-LED-Lampe (BL-LED-Lampe) erreicht sein Maximum bei 455 nm mit einer Halbwertsbreite von 12 nm. Ebenfalls dargestellt ist das Transmissionsspektrum der zugehörigen Sichtbrille, die bei Betrachtung des zu prüfenden Werkstoffs getragen wird. Die Transmission liegt bis 490 nm unter 1% und steigt dann scharf auf Werte um 90% ab etwa 550 nm an. Bei 525 nm, dem Fluoreszenzmaximum des hier betrachteten Eindringprüfmittels, wird eine Transmission von 82% erreicht.



**Abb. 3:** Normierte spektrale Bestrahlungsstärke verschiedener UV-Lampen. Die rote Linie deutet die Position (365 nm) an, bei der laut Norm (DIN EN ISO 3059) die maximale Bestrahlungsstärke solcher Strahler liegen soll.

Lampe	$\lambda_{\max}$ / nm	Halbwertsbreite / nm
Hg-Dampflampe 1	358, 365, 375, 383 *)	-
Hg-Dampflampe 2	365	4.5
UV-LED-Lampe 1	367	10
UV-LED-Lampe 2	370	12
BL-LED-Lampe	455	12

**Tabelle 1:** Wellenlängen  $\lambda_{\max}$ , bei denen Maxima der spektralen Bestrahlungsstärke auftreten sowie die zugehörigen Halbwertsbreiten für verschiedene Prüflampen. \*) Maxima oberhalb 80% des absoluten Maximums bei 375 nm.



**Abb. 4:** Normierte spektrale Bestrahlungsstärke einer alternativ in der fluoreszierenden Rissprüfung eingesetzten Blaulicht-LED-Lampe sowie die Transmissionskurve der hierbei notwendigen Brille, um das reflektierte Licht gegenüber dem fluoreszierten Licht herauszufiltern. Die rote Linie markiert das Maximum des Fluoreszenzspektrums des untersuchten Eindringprüfmittels.

## 5. Diskussion und Ausblick

Die Charakterisierung des Eindringprüfmittels mit der 2MM erlaubt für dieses Beispiel erste Aussagen über die Anregungseffizienz des Fluoreszenzfarbstoffs mit verschiedenen Prüflampen. Es zeigt sich, dass durch das relativ breite Anregungsspektrum keine merklichen Unterschiede zwischen den verschiedenen UV-Lampen hinsichtlich ihrer spektralen Verteilung zu erwarten sind, da die Position des Maximums nur um wenige Nanometer variiert. Das Anregungsspektrum ändert sich hier aber nur im Bereich weniger Prozent. Die drei UV-Lampen, deren Spektren nur ein Maximum aufweisen, sind konform mit den Forderungen der neuen Fassung der Norm DIN EN ISO 3059, während eine Lampe wie die Hg-Dampflampe 1 mit einem breiten Spektrum und mehreren Maxima diese nicht mehr erfüllt. Hier könnte mit einem entsprechend schmalbandigen Filter Abhilfe geschaffen werden.

Die Anforderungen an blaue LEDs als Prüflampe in der zerstörungsfreien Rissprüfung werden gegenwärtig in Hinblick auf eine zusätzliche Regel diskutiert. Anhand des hier gemessenen Anregungsspektrums zeigt sich aber, dass zumindest das untersuchte Prüfmittel auch im blauen Spektralbereich angeregt werden kann. Interessanterweise ist hier die Anregungseffizienz sogar höher als bei 365 nm und erreicht bei 455 nm ihr Maximum – also bei der Wellenlänge, bei der die untersuchte Blaulichtlampe ihre maximale spektrale Bestrahlungsstärke aufweist.

Zusätzlich wurden die Transmissionseigenschaften der für dieses Verfahren notwendigen Sichtbrille vermessen. Da die Transmission im Bereich des Spektrums der Blaulichtlampe nahezu Null ist, wird der anregende Anteil wie gefordert effektiv blockiert. Im durchgelassenen Spektralbereich beträgt die Transmission dagegen etwa 90 %.

Zusätzlich wäre hier also noch zu prüfen, ob dadurch die Sichtbarkeit der Fluoreszenz beeinträchtigt werden kann. Dabei ist zusätzlich zu beachten, dass im vorliegenden Fall das Maximum des Fluoreszenzspektrums nur im Bereich ca. 80-prozentiger Transmission

auftritt. Eventuell wäre hier auch ein anderer Fluoreszenzfarbstoff, der bei größeren Wellenlängen fluoresziert, denkbar. Dabei sollte das Optimum von möglichst effizienter Anregung und gleichzeitig möglichst hoher Transmission am Fluoreszenzmaximum gesucht werden.

Die 2-Monochromatoren-Methode bietet also die Möglichkeit verschiedenste Parameter, die bei der Beurteilung von Fluoreszenzfarbstoffen eine Rolle spielen, mit einer einzigen Messung zu charakterisieren. In Zukunft sollen daher noch weitere Eindring- und auch Magnetpulverprüfmittel untersucht werden.

Um die Eignung der Prüflampen zu beurteilen, ist weiterhin noch eine Vielzahl anderer Kriterien als die hier betrachtete spektrale Verteilung von Bedeutung. Die Bestimmung der absoluten Bestrahlungsstärke spielt dabei eine herausragende Rolle, da für eine optimale Rissanzeige bestimmte Bestrahlungsstärken auf der Prüfoberfläche erreicht werden müssen. Dabei müssen zusätzlich Faktoren wie Entfernung, Winkelabhängigkeit, Einbrenndauer, Lebensdauer, Anzahl der LEDs im Array etc. betrachtet werden. Weitere Vor- und Nachteile der verwendeten Lampentechnik ergeben sich auch aus Handhabung (Gewicht, Akkubetrieb) und dem Gefährdungspotential für den Prüfer (UV- oder Blaulichtgefährdung [10]).

## 6. Quellen

- [1] CIE 182:2007, Calibration Methods and Photoluminescent Standards for Total Radiance Factor Measurements, Wien, 2007
- [2] D. Gundlach und H. Terstiege, Problems in Measurement of Fluorescent Materials, COLOR research and application, 19 (6), 1994
- [3] R. Donaldson, Spectrophotometry of fluorescent pigments, British Journal of Applied Physics, 5, 1954
- [4] A. Günther, K.-P. Gründer, Messung von Reflexions- und Emissionseigenschaften fluoreszierender Materialien mit der Zwei-Monochromatoren Methode, Lux junior 2011
- [5] A. Günther, K.-P. Gründer, New bispectral measurement device for fluorescent materials, Proceedings of the 27th Session of the CIE Sun City, South Africa, 2011
- [6] DIN EN 571-1, Zerstörungsfreie Prüfung - Eindringprüfung - Teil 1: Allgemeine Grundlagen
- [7] DIN EN ISO 3452-2 bis -6, Zerstörungsfreie Prüfung - Eindringprüfung - Teil 2 bis Teil 6
- [8] DIN EN ISO 9934-1 bis -3, Zerstörungsfreie Prüfung – Magnetpulverprüfung – Teil 1 bis Teil 3
- [9] DIN EN ISO 3059, Zerstörungsfreie Prüfung - Eindringprüfung und Magnetpulverprüfung - Betrachtungsbedingungen
- [10] CIE S 009/E:2002, Photobiological Safety of Lamps and Lamp Systems, Wien, 2002