

Zerstörungsfrei, schnell und zuverlässig

Die Röntgenfluoreszenzanalytik ist eine in Technik und Wissenschaft seit Jahrzehnten bestens etablierte Methode zur chemischen Charakterisierung von metallischen und mineralischen Bau- und Konstruktionswerkstoffen sowie von Umweltproben. Moderne, mobil einsetzbare Röntgenfluoreszenz-Spektrometer bieten seit einigen Jahren ausserdem die Möglichkeit, Materialien zerstörungsfrei, ohne aufwändige Probenpräparation, direkt am Objekt chemisch zu untersuchen. So können relevante Informationen zur chemischen Zusammensetzung von metallischen Bauteilen ohne Demontage ebenso wie Aussagen zu den Schadstoffgehalten von Umweltproben direkt vor Ort, rasch und zuverlässig erzielt werden.

Autoren / Bilder: Martin Tuchschnid, Peter Lienemann (Empa Dübendorf)

Viele praxisnahe Fragestellungen der chemischen Analytik im Bereich des modernen Werkstoff-, Produkte- und Umwelt-Engineerings erfordern neben aufwändigen, hochpräzisen, stationären Laboranalysemethoden wie der Ionenchromatographie (IC) oder der Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) auch schnelle, zerstörungsfreie, direkt am Objekt einsetzbare und trotzdem zuverlässige mobile Analysemethoden. Solche Fragestellungen sind im technischen Bereich z.B. die Qualitätssicherung metallischer Bauteile im Anlagen- und Maschinenbau hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung (Beispiel Turbinenschaukeln). Im Umweltbereich sind Feldanalysemethoden z.B. bei der räumlichen Abgrenzung (Screening) von mit Schwermetallen kontaminierten Bodenflächen gefragt.

Die Röntgenfluoreszenz (XRF = X-Ray Fluorescence) findet als sehr effiziente und präzise Element-Analysemethode in technischen und wissenschaftlichen Labs schon seit Jahrzehnten breite Anwendung bei der chemischen Charakterisierung von metallischen Werkstoffen und Umweltproben. >



Schwermetallanalyse des Korrosionsschutzanstriches eines Hochspannungsmasten.
Peinture anticorrosion d'un pylône haute tension : analyse des métaux lourds.

ANALYSE PAR FLUORESCENCE AUX RAYONS X (« XRF »)

Non destructive, rapide et fiable

L'analyse XRF est une méthode de caractérisation chimique de matériaux métalliques et minéraux ainsi que d'échantillons environnementaux éprouvée depuis des décennies. Les spectromètres modernes mobiles à fluorescence X permettent depuis quelques années un examen chimique non destructif, sans préparation coûteuse des échantillons et directement sur l'objet. On peut ainsi dégager les grands traits chimiques de composants métalliques sans démontage pour se prononcer rapidement et en toute fiabilité, à même le terrain, sur les teneurs en substances nocives d'échantillons environnementaux.

En ingénierie moderne des matériaux/produits et de l'environnement, l'analyse chimique soulève maintes questions pratiques qui, outre des méthodes de laboratoire coûteuses, hautement précises et fixes - telles que la chromatographie ionique (CI) ou la spectrométrie par absorption atomique

(SAA) - imposent également le recours à des méthodes mobiles rapides, non destructives, directement applicables sur l'objet et néanmoins fiables. Dans le domaine technique, il pourra s'agir de s'assurer de la qualité de composants métalliques (pales de turbines par ex.). Dans celui de l'environnement, on aura

besoin de méthodes d'analyse in situ (délimitation spatiale de surfaces de sol contaminées par des métaux lourds par ex.).

Méthode très performante et précise d'analyse des éléments, la fluorescence XRF est, depuis des décennies déjà, largement utilisée en laboratoire dans la

caractérisation chimique de matériaux métalliques et d'échantillons environnementaux.

Analyse XRF : Principe et technologie

L'analyse élémentaire par spectrométrie XRF utilise l'émission - spécifique à >

RÖNTGENFLUORESZENZANALYTIK

XRF-Analytik: Prinzip und Technologie

Die Elementanalytik mit der Röntgenfluoreszenzspektrometrie nutzt die elementspezifische Emission von elektromagnetischer Strahlung im Röntgenbereich. Die Fluoreszenzstrahlung der Materie ist auf Elektronenübergänge zurückzuführen, die nach der Ionisation von inneren, kernnahen Elektronenschalen der Atome auftreten. Die Wellenlängen bzw. Energien der vom Probenmaterial ausgestrahlten Röntgenfluoreszenzstrahlen sind charakteristisch für die im Probenmaterial vorliegenden chemischen Elemente. Die Ionisation der inneren Elektronenschalen erfolgt unter Einwirkung energiereicher Röntgenstrahlung.

Bei den stationären XRF-Analysesystemen werden leistungsstarke Anregungsquellen in Form von Chrom- oder Rhodium-Röntgenröhren mit Leistungen im kW-Bereich und höchstauflösende, wellenlängendispersive Detektionssysteme verwendet. Anregung und Detektion der Röntgenfluoreszenzstrahlung erfolgen unter Vakuum. Dadurch sind von den 90 natürlich vorkommenden Elementen bis auf wenige leichte Elemente wie z.B. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff sämtliche Elemente in Feststoffen und Flüssigkeiten identifizierbar. Die Quantifizierung der einzelnen Elemente erfolgt über die Auswertung der Intensität der charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung und die Applikation geeigneter Matrixkorrekturen. Die Laborsysteme weisen für viele Elemente Nachweisgrenzen im Bereich von 5 - 50 ppm bzw. 0,0005 - 0,005% auf. Zu berücksichtigen gilt es, dass die Röntgenfluoreszenzanalyse von Feststoffen eine Oberflächenanalysemethode ist; d.h. sie liefert eine mehr oder weniger oberflächenbezogene chemische Information. Das analysierte Probenvolumen in einem Feststoff ist trotz der verhältnismässig guten Durch-



Legierungsanalyse der Schweissnähte eines Schwimmbeckens aus nicht rostendem Stahl.

Analyse de l'alliage des cordons de soudure d'un bassin de natation en acier inoxydable.

dringungskraft von Röntgenstrahlung auf eine relativ dünne Oberflächenschicht von wenigen Mikrometern bis wenige Millimeter beschränkt. Dies setzt bezüglich Homogenität hohe Anforderungen an die Probenbeschaffenheit.

Mobile XRF-Spektrometer: Technologie und Applikationen

Die Fortschritte, welche in den letzten zehn Jahren bei der Anregungs- und Detektortechnologie erzielt wurden, ermöglichten es, tragbare XRF-Analysegeräte zu entwickeln, welche mobil einsetzbar sind. Mit diesen Geräten ist es heute möglich, viele Fragestellungen der Elementanalytik im Bereich des Werkstoff-, Produkt- und Umwelt-Engineerings direkt am Objekt, zerstörungsfrei, effizient und trotzdem zuverlässig zu beantworten. Dazu gehören u.a. die Quantifizierung der Legierungsbestandteile metallischer Werkstoffe, die Quantifizierung der Schwermetall- und Bromgehalte in Kunststoffen wie auch die chemische Charakterisierung von Umweltproben hinsichtlich deren Kontamination mit Schwermetallen.

Bei den mobilen XRF-Analysesystemen werden vergleichsweise leistungsschwache Anregungsquellen in Form von Silber- oder Gold-Röntgenröhren und energiedispersive Detektionssysteme (Si-Halbleiterdetektoren) verwendet, welche gegenüber den wellenlängendispersiven Systemen eine rund 10-fach geringere Auflösung besitzen. Anregung und Detektion der Röntgenfluoreszenzstrahlung erfolgen ausserdem unter normalen atmosphärischen Bedingungen. Diese Kompromisse gegenüber den stationären Systemen bringen es mit sich, dass mit den mobilen Systemen viele leichte Elemente wie z.B. Magnesium, Aluminium, Silizium nicht detektiert werden können und die Nachweisgrenzen für eine ganze Reihe von Elementen deutlich höher und v.a. stark matrixabhängig sind. Trotzdem bieten die mobilen XRF-Spektrometer für viele praxisrelevante Fragestellungen der Werkstoff- und Umweltanalytik eine genügend hohe Genauigkeit bzw. genügend tiefe Nachweisgrenzen bei einer grossen Zahl von chemischen Elementen. Für viele Schwermetalle liegen die Nachweisgrenzen >

Anwendungsmöglichkeiten mobiler XRF-Spektrometer

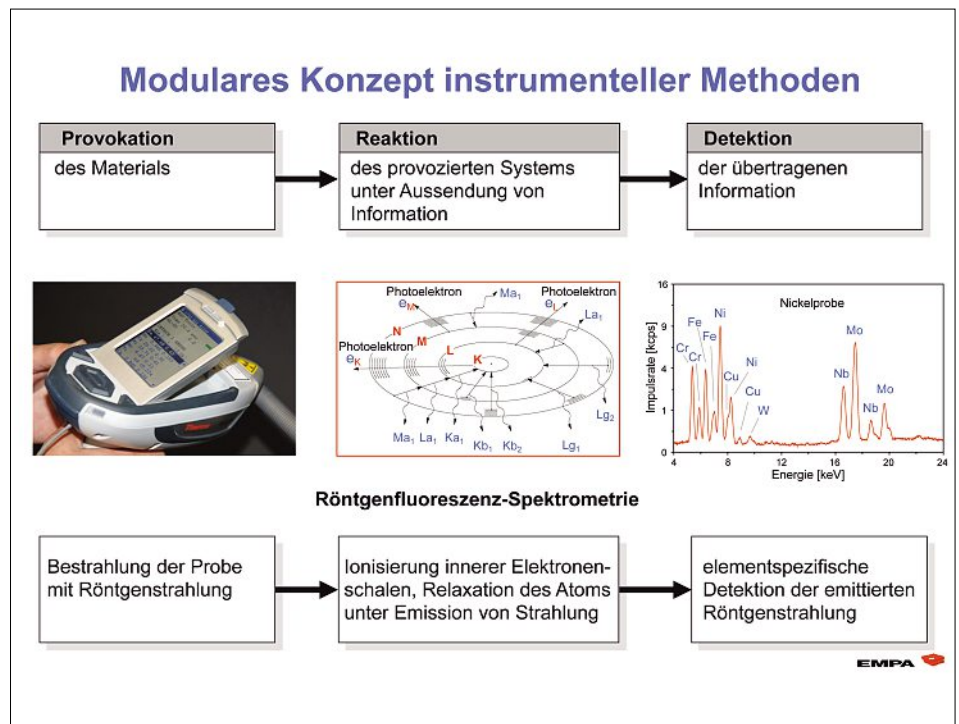
Applikation	Fragestellung	Analysierte Materialien	Analysierte Elemente (Auswahl)	Anwendungen in der Praxis (Beispiele)
Metallische Werkstoffe	Werkstoffanalyse, Werkstoffidentifizierung	Bauteile/Komponenten aus Eisen- und Nickelbasislegierungen, Buntmetallen, Edelmetallen	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, W, Sn, Sb, W, Pb	Hoch- und Tiefbau; Anlagen- und Maschinenbau; Produkte aller Art (Münzen, Kunstwerke, Instrumente)
Kunststoffe	Nachweis schwermetall- und brom- bzw. chlorhaltiger Pigmente, Bindemittel und Additive	Bauteile/Komponenten aus Kunststoffen; Korrosionsschutzanstriche von Bauwerken; Farben/ Anstriche aller Art	Cl, Br, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Hg, Pb	Produkte (Elektronik, Haushalt, Bau); Stahlobjekte im Freien (Brücken, Hochspannungsmasten); Gemälde, Kunstwerke
Umweltproben	Nachweis von Schwermetallen	Bodenproben, Holzaschen, Filteraschen	Cr, Cu, Zn, Cd, Sb, Hg, Pb, Bi	Verdachtsflächen Boden (Schliessplätze, Altlasten; Recycling-Prozesse)
Indoor pollution	Kontamination mit Schwermetallen	Ablagerungen, Wischproben, Filtersammelproben	Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Tl, Pb	Betriebliche Immissionen; Kontaminationen nach Chemiehavarien und Bränden

RÖNTGENFLUORESZENZANALYTIK

> im Bereich von 50 - 200 ppm bzw. 0,005 - 0,02%. Die modernen mobilen XRF-Spektrometer überzeugen bei der Legierungsanalyse durch sehr kurze Messzeiten sowie hohe Präzision und Reproduzierbarkeit der Messresultate: Innert Sekunden ist ein metallischer Werkstoff identifiziert, nach einer Messzeit von rund 1 Minute liegt eine vollquantitative Werkstoffanalyse vor.

Bei den mobilen XRF-Analysegeräten der neusten Generation, welche mit Helium-Spülung des Systems und so genannten Si-Driftdetektoren arbeiten, werden die oben genannten Nachteile gegenüber den stationären Systemen nahezu aufgehoben.

Die ausserordentlich grossen Anwendungsmöglichkeiten moderner mobiler Röntgenfluoreszenz-Spektrometer sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Bei den mobilen XRF-Analysegeräten der neusten Generation mit Helium-Spülung und Si-Driftdetektoren werden die Applikationen erweitert um die Analyse der Mg-, Si- und Al-Gehalte von Aluminiumlegierungen, die Analyse der P- und S-Gehalte unlegierter Baustähle sowie die Analyse der P-, S- und Cl-Gehalte von Umweltproben.



ANALYSE PAR FLUORESCENCE AUX RAYONS X (« XRF »)

> chaque élément - de rayonnement électromagnétique dans la gamme des rayons X. Le rayonnement fluorescent de la matière est dû aux transitions d'électrons se produisant après ionisation des couches électroniques internes à proximité du noyau des atomes. La longueur d'onde/l'énergie des rayons X fluorescents émis par le matériau échantillon sont caractéristiques des éléments chimiques qu'il contient. L'ionisation des couches électroniques internes est obtenue par un rayonnement X à haute énergie.

Sur les systèmes d'analyse XRF fixes, on utilise d'intenses sources d'excitation (tubes à rayons X avec anode chrome ou rhodium offrant des puissances de l'ordre de plusieurs kW) et des systèmes de détection ultrahaute résolution (à dis-

persion de longueur d'onde). L'excitation et la détection du rayonnement de fluorescence X s'opèrent sous vide. On peut ainsi identifier l'ensemble des 90 éléments naturels que l'on rencontre dans les solides et les liquides - hormis quelques corps légers tels le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. La quantification des différents éléments s'effectue par analyse de l'intensité de la fluorescence X caractéristique et l'application des corrections matricielles voulues. Les systèmes de laboratoire offrent, pour de nombreux éléments, des seuils de détection de l'ordre de 5 à 50 ppm, soit 0,0005 à 0,005 %.

Il faut garder à l'esprit que l'analyse XRF de matériaux solides est une méthode « superficielle » : les informations chimiques qu'elle délivre portent peu ou

pro sur la surface. Malgré la force de pénétration relativement bonne du rayonnement X, le volume de l'échantillon de matériau solide analysé se limite à une couche superficielle assez mince, de quelques micromètres à quelques millimètres. D'où de hautes exigences en termes d'homogénéité de texture de l'échantillon.

Spectromètres mobiles XRF :

Technologie et applications

Les progrès obtenus ces dix dernières années dans la technologie d'excitation et de détection ont autorisé la conception d'analyseurs XRF portatifs pour l'usage itinérant. Ces appareils permettent aujourd'hui de répondre directement sur l'objet - de manière non destructive, performante et néanmoins fiable - à

maintes problématiques se posant en rapport avec l'analyse des éléments dans le domaine de l'ingénierie des matériaux/produits et de l'environnement : quantification des composants d'alliages métalliques, des teneurs en métaux lourds et en brome dans les plastiques, ainsi que caractérisation chimique d'échantillons environnementaux (par rapport à leur contamination en métaux lourds), pour ne citer qu'elles. Sur les systèmes d'analyse XRF mobiles, on emploie des sources d'excitation comparativement peu puissantes (tubes à rayons X avec anode argent ou or) et des systèmes de détection à dispersion d'énergie (détecteurs semi-conducteurs au silicium) dont la résolution est environ 10 fois inférieure à celle de leurs homologues à dispersion de longueur

> **Drei typische Anwendungen mobiler XRF-Spektrometer in der Metallbaupraxis sind:**

- Hoch- und Tiefbau: Überprüfung der Legierungszusammensetzung von sicherheitsrelevanten Bauteilen aus nicht rostendem Stahl (Verankerungen von Decken-, Fassaden- und Wandelementen) betreffend die in korrosionstechnischer Hinsicht korrekte Werkstoffwahl (SIA 179).

- Anlagen- und Maschinenbau: Überprüfung der Legierungszusammensetzung der Schweißverbindungen von Konstruktionen aus nicht rostendem Stahl (Schwimmbecken, Rohrleitungen, Behälter) und der Komponenten von Anlagenbauteilen aus Nickelbasislegierungen (Behälter, Filter) betreffend die in korrosionstechnischer Hinsicht korrekte Werkstoffwahl.

- Korrosionsschutzanstriche an Stahlobjekten im Freien: Überprüfung der Schwermetallgehalte von Korrosionsschutzanstrichen an Brücken, Hochspannungsmasten, Tanklagern, um bei Sanierungsarbeiten an den Objekten adäquate Umwelt- und Personenschutz- sowie Abfallentsorgungsmassnahmen treffen zu können.

Mobile XRF-Spektrometer: Strahlenschutz

Da die mobilen XRF-Analysegeräte ionisierende Strahlung aussenden, unterliegt der Umgang mit solchen Geräten in der Schweiz dem Strahlenschutzgesetz bzw. der Strahlenschutzverordnung. Die Geräte dürfen nur mit der notwendigen Ausbildung und Fachkenntnis zum Thema Strahlenschutz und nur mit behördlicher Bewilligung des BAG bzw. der SUVA betrieben werden.

Fazit

Im Bereich des Werkstoff-, Produkte- und Umwelt-Engineerings überzeugen moderne mobile XRF-Spektrometer durch ihre breiten Anwendungsmöglichkeiten und die hohe Präzision und Zuverlässigkeit der Messresultate. Mit mobilen XRF-Spektrometern können wir vor Ort zerstörungsfrei, schnell und zuverlässig Klarheit schaffen, wenn es um die schnelle Identifikation von Legierungen, die Überprüfung von angelieferter Materialqualität, die Sicherheit am Bauwerk oder die Verunreinigung von Produkten und Umweltmaterialien mit Schadstoffen geht. ■

d'onde. L'excitation et la détection du rayonnement de fluorescence X s'opèrent en outre sous conditions atmosphériques normales. Ces compromis par rapport aux systèmes stationnaires font que les systèmes mobiles ne permettent pas la détection de nombreux éléments légers (tels que Mg, Al et Si) et que les seuils de détection sont, pour toute une série d'éléments, nettement supérieurs ou fortement dépendants de la matrice. Les spectromètres XRF mobiles offrent néanmoins, face à nombre de grandes questions liées à l'analyse des matériaux et de l'environnement, une précision suffisamment élevée / des seuils de détection suffisamment bas pour un grand nombre d'éléments chimiques. Pour nombre de métaux lourds, les seuils de détection s'établissent autour de 50 à 200 ppm, soit 0,005 à 0,02%. Lors de l'analyse d'alliages, les spectromètres XRF mobiles modernes convainquent par des temps de mesure très brefs ainsi qu'une précision et une reproductibilité élevées des résultats : quelques secondes suffisent à identifier un matériau métallique et l'on dispose au bout d'une minute environ d'une analyse quantitative complète du matériau.

Sur les analyseurs XRF mobiles de dernière génération (rinçage à l'hélium du système et détecteurs au silicium à diffusion, dits « SDD ») les inconvénients sus-évoqués sont quasiment abolis. Les possibilités d'application extraordinairement vastes des spectromètres XRF mobiles modernes sont reprises dans le tableau ci-après. Sur les analyseurs XRF de la dernière génération à rinçage hélium et détecteurs SDD, ces applications s'élargissent à l'analyse des teneurs en Mg, Si et Al des alliages d'aluminium, en P et S des aciers de construction non-alliés ainsi qu'en P, S et Cl des échantillons environnementaux.

En construction métallique, les spectromètres XRF mobiles ont 3 applications typiques :

- BTP : contrôle de la composition de pièces en al-

liage d'acier inoxydable participant à la sécurité (ancrages d'éléments de plafonds/façades/murs) en vue du choix du bon matériau en termes de corrosion (SIA 179).

- construction mécanique et d'équipements industriels : contrôle de la composition de joints soudés d'assemblages en alliage d'acier inoxydable (piscines, tuyauteries, conteneurs) et des composants d'équipements industriels en alliages à base de nickel (conteneurs, filtres) en vue du choix du bon matériau en termes de corrosion

- peintures anticorrosives sur objets en acier à l'air libre : contrôle de la teneur en métaux lourds de peintures anticorrosion sur les ponts, pylônes haute tension et dépôts de carburant, afin de pouvoir prendre, lors de travaux d'assainissement, les mesures voulues en termes de protection de l'environnement et des personnes ainsi que d'élimination des déchets.

Spectromètres mobiles XRF et radioprotection

Le maniement des analyseurs XRF mobiles émettant un rayonnement ionisant est soumis en Suisse à la loi/l'ordonnance sur la radioprotection. Ces appareils ne peuvent être exploités que par des agents dûment formés et instruits en la matière et uniquement avec l'aval administratif de l'OFSP et/ou de la SUVA.

Conclusion

Dans le domaine de l'ingénierie des matériaux/produits et de l'environnement, les spectromètres XRF mobiles modernes convainquent par leurs vastes possibilités d'application ainsi que la haute précision et la fiabilité des mesures. Ils permettent, sur le terrain, d'être clairement fixé - de manière non destructive, rapide et fiable - dans un certain nombre de cas de figure : identification d'alliages, contrôle de la qualité des matériaux livrés, sécurité d'un ouvrage ou contamination de produits ou de matériaux environnementaux par des substances nocives. ■