

A WHITE PAPER FROM
SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS



Röntgenfluoreszenzanalyse von Polymeren

Einleitung

Kunststoffe werden heutzutage in allen Bereichen unseres Lebens eingesetzt. Sei es als Verpackung, in Automobilen und vor allem in der Elektro-, Elektronik- und Spielzeugindustrie. Die Eigenschaften der Kunststoffe sind dabei sehr unterschiedlich, von extrem starr bis extrem flexibel ist alles möglich – und das in den verschiedensten Farben.

Diese Eigenschaften werden durch Zumischungen zum Roh-Polymer erreicht, deren Konzentration im Kunststoff anhand des Elementgehaltes kontrolliert werden kann. Diese Stoffe sind z.B. Füllstoffe (Talkum, Kreide und Kalkstein [CaCO₃], Kaolin, Feldspat ...), Farbstoffe (Rutil oder Anatas [TiO₂], ZnO, ZnS, Fe₂O₃ ...), Stabilisatoren (Ca- und Zn-Verbin-

dungen, CuI, KI, KBr ...) und Flammschutzmittel (Brom-Verbindungen, Organo-Phosphor und anorganische Flammschutzmittel ...).

Auch ist es häufig notwendig nachzuweisen, dass ein aus Kunststoff gefertigtes Teil gesetzlichen Auflagen entspricht. Die bekannteren Regularien sind hier die Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS), in Deutschland im Rahmen des ElektroG umgesetzt, die Richtlinie über Verpackungen und Verpackungsabfälle (in Deutschland VerpackV) und die Richtlinie über Altfahrzeuge ELV (in Deutschland: AltfahrzeugV).



Als schnelle Möglichkeit der genauen Elementanalytik und des Screenings von komplett unbekanntem Proben ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) als Analyseverfahren der instrumentellen Analytik etabliert. Die Vorteile sind hier insbesondere die Schnelligkeit der Analyse sowie der relativ geringe Probenvorbereitungsaufwand.

Grundsätzlich gibt es zwei unterschiedliche Methoden der RFA, die wellenlängendispersive (WD-RFA) und die energiedispersive



(ED-RFA). Traditionell wird in vielen Fällen die WD-RFA in der Prozesskontrolle und die ED-RFA (insbesondere portable Systeme) für Übersichtsanalysen eingesetzt. Mit neuen Gerätegenerationen hat sich dies jedoch geändert: ED-RFA Geräte bieten, in Abhängigkeit von der Geräteausstattung, vergleichbare Leistungsmerkmale wie WD-RFA-Systeme.

Die ED-RFA zeichnet sich dabei zum einen durch die simultane Multielementerfassung, aber auch durch die geringe thermische Belastung der Probe aus. ED-RFA-Geräte gibt es in einer weiten Bandbreite von Handheld-Systemen über portable bis hin zu Laborgeräten.

Abhängig von der Aufgabenstellung unterscheidet man die Analysegeräte auch nach der untersuchten Probenfläche. Sollen in einer Schadensuntersuchung einzelne Partikel in einem Kunststoff (zum Beispiel aus Abrieb) auf einer Probenfläche lokalisiert werden, eignen sich Verfahren mit einem kleinen Anregungsfleck (Mikroanalyse am Rasterelektronenmikroskop, Mikro-RFA). Für eine Prozesskontrolle werden dagegen traditionell größere Probenflächen (2 bis 10 mm) untersucht.



Analysenprinzip

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine analytische Methode zur Identifizierung der in einer Substanz enthaltenen chemischen Elemente und zur Bestimmung von deren Menge. Zu diesem Zweck wird die Substanz zur Aussendung elementsspezifischer Strahlung angeregt, deren spektrale Zusammensetzung diese Informationen enthält. Die Abbildung 1 zeigt das schematisch.

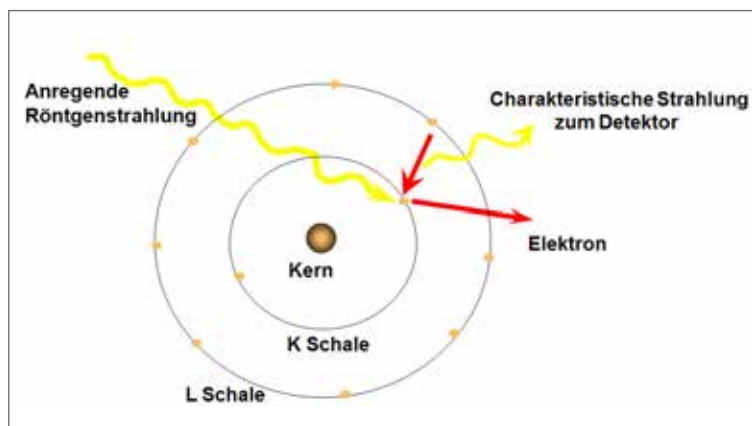


Abbildung 1: Prinzip Röntgenfluoreszenz

In der ED-RFA wird die Röntgenfluoreszenzstrahlung mit Hilfe eines Halbleiterdetektors erfasst und die Signale zu einem Messspektrum weiter verarbeitet. Das Prinzip ist in der Abbildung 2 dargestellt. Die Informationen im Spektrum werden dazu verwendet, Elementkonzentrationen in der Probe zu bestimmen.

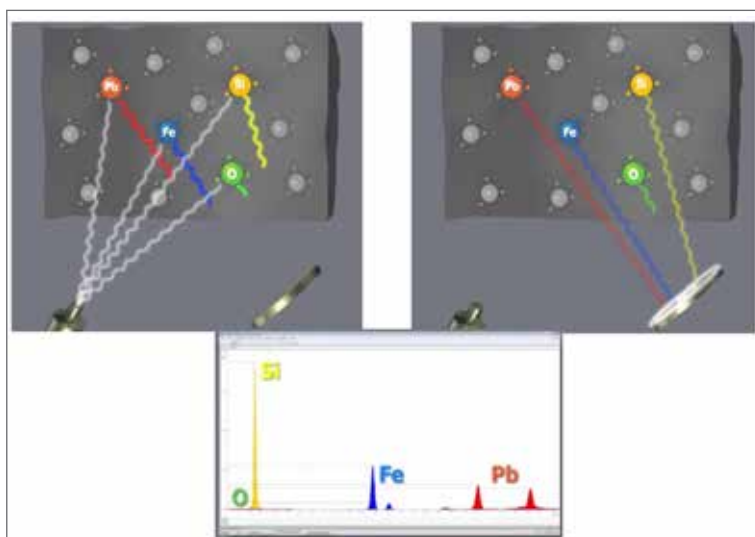


Abbildung 2: Prinzip ED-RFA

Probenvorbereitung

Für eine genaue Analyse ist die Vorbereitung der Probe wichtig. Um optimale Ergebnisse der Analyse zu erzielen, sollten die Proben als Tablette, hergestellt im Spritzguss (injection molding) oder im Formpressverfahren (compression molding), vorliegen. Gleiches kann auch bei homogenen Werkstoffen da-

durch erreicht werden, dass ein Teil der Probe mit hinreichend guter Probenoberfläche mit dem RFA-Gerät untersucht wird. Für eine schnelle Übersichtsanalyse mag es ausreichen, wenn die Probe als Granulat oder als Pulver nach einer Aufmahlung vorliegt.

Die Abbildung 3 zeigt Messspektren, aufgenommen mit dem SPECTRO XEPOS unter Verwendung des HAPG Polarisationskristalls für eine Granulatprobe des Materials BCR 680 im Vergleich zu einer im Formpressverfahren hergestellten Tablette. Deutlich sieht man die Unterschiede in den Spektren insbesondere bei den Elementen niedriger Ordnungszahl wie S und Cl.

Da Fluoreszenzstrahlung höherer Energie auch aus einer größeren Tiefe der Probe nachgewiesen werden kann, spielt die Dicke der Probe eine Rolle für die Genauigkeit der Analyse der Konzentrationen von Elementen mit höherer Ordnungszahl. Dies ist unabhängig davon, ob die Probe als Gra-

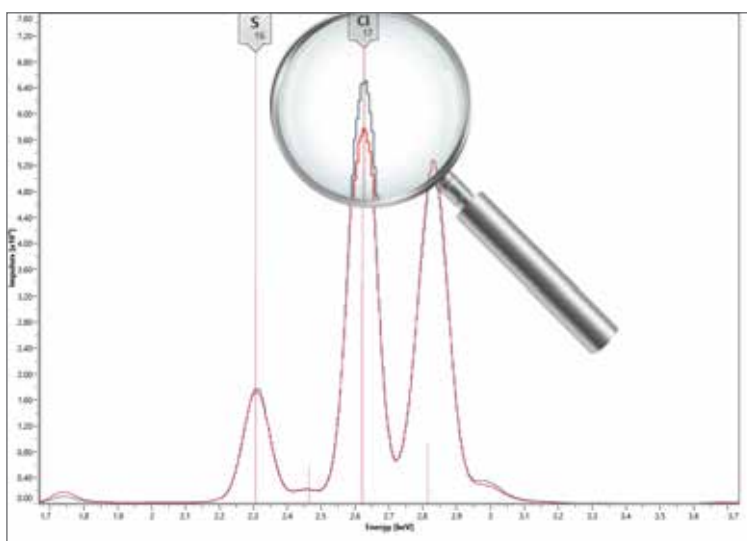


Abbildung 3: Messspektren, aufgenommen mit HOPG-Polarisationskristall für eine Granulatprobe (blau dargestellt) und eine Presstablette (rot dargestellt)



nulat, feines Pulver oder Tablette untersucht wird. Um den Effekt zu verkleinern, kann die Gerätesoftware andere Parameter aus dem Spektrum (Rückstreuinformationen) oder die Vorgabe von Probenmasse und Proben Durchmesser berücksichtigen. Für eine Übersichtsanalyse ist dies meist ausreichend, für eine Prozesskontrolle sollte mit Proben gleicher Form und Dicke kalibriert werden.

Der Effekt entsteht dadurch, dass die anregende Strahlung beim Eindringen in die Probe und die erzeugte Fluoreszenzstrahlung beim Austreten aus der Probe von der Probenmatrix absorbiert wird. Da es sich bei der anregenden Strahlung um höherenergetische Strahlung handelt, ist der Effekt dafür kleiner als für die Fluoreszenzstrahlung. Dabei wird die Intensität I_0 , die in der Probe erzeugt wird, auf dem Weg d durch die Probe der Dichte ρ absorbiert. Der Massenschwächungskoeffizient μ ist dabei von der Energie der Fluoreszenzstrahlung abhängig. Als Formel ergibt sich dann:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot \rho \cdot d)$$

Bestimmt man den Wert für die Intensität I für eine Dicke, an der die Fluoreszenzintensität um 63 % absorbiert wurde ($1/e$), kann man einen Wert bestimmen, der im Allgemeinen als „attenuation length“ bezeichnet

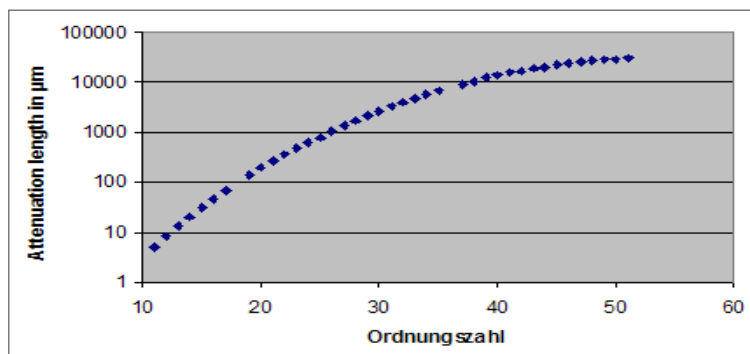


Abbildung 4: Ausdringtiefe von Fluoreszenzstrahlung unterschiedlicher Elemente in einer Polyethylenmatrix

wird. Auf Deutsch könnte man diesen Wert als Anhaltspunkt für die Ausdringtiefe bezeichnen. Die Abbildung 4 zeigt den Wert der „attenuation length“ für das Beispiel einer Polypropylen-Matrix und einem Abnahmewinkel von 45 Grad für die Fluoreszenzstrahlung verschiedener Elemente mit verschiedener Ordnungszahl.

Wie man aus der Graphik (Abbildung 4) erkennt, ist die Ausdringtiefe der Fluoreszenzstrahlung sehr stark von der Ordnungszahl des Elements (genauer: der Energie der Fluoreszenzstrahlung) abhängig. Erhält man zum Nachweis des Elements Na die Intensität aus einer Tiefe von wenigen µm, liegt dieser Wert für das Element Cd im Bereich von 2-3 cm in einer Polymer-Matrix.

Die Abbildung 5 zeigt Messspektren, aufgenommen mit dem SPECTRO XEPOS für zwei Presstabletten unterschiedlicher Dicke. Deutlich sieht man die Unterschiede in den

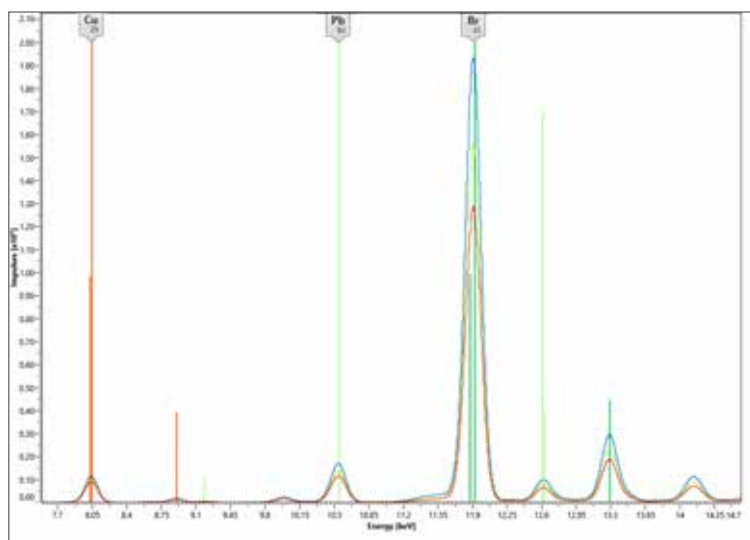


Abbildung 5: Messspektren für zwei unterschiedlich dicke Presstabletten (dicke Probe, rot dargestellt; dünne Probe, blau dargestellt)

Spektren, insbesondere bei den Elementen höherer Ordnungszahl wie Br und Pb.



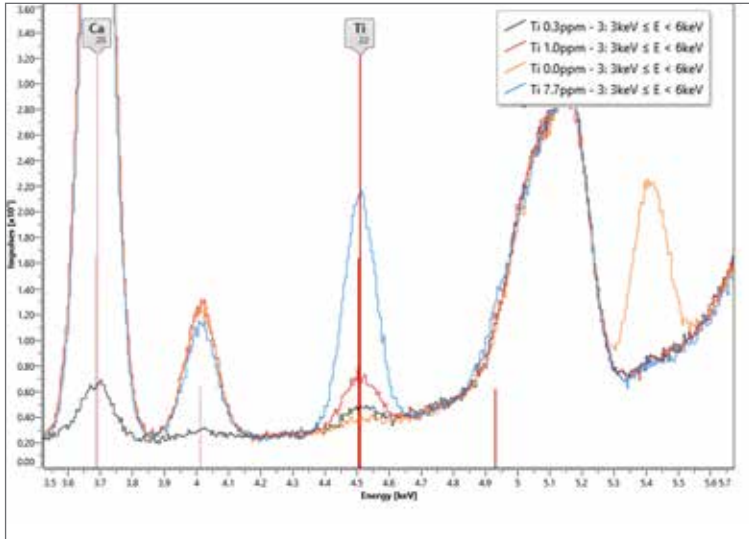


Abbildung 6: Messspektren, aufgenommen für vier Kunststoff-Presslinge mit unterschiedlichen Ti-Gehalten (0, 0,3, 1,0, und 7,7 mg/kg), Messzeit: 150 s

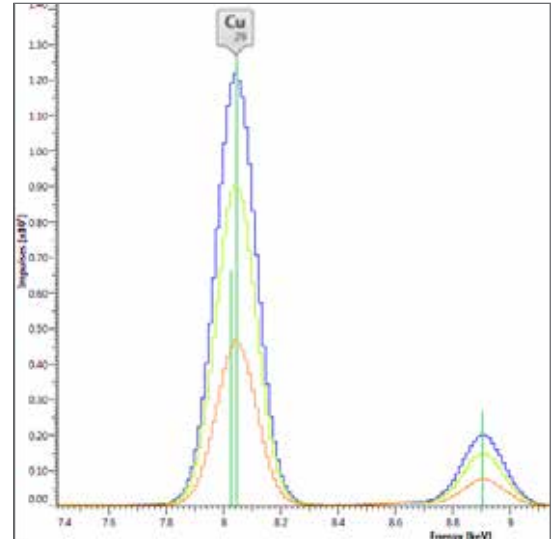


Abbildung 8: Messspektren, aufgenommen für drei Polyamid-Proben mit Cu-Gehalten zwischen ca. 1,6 und 5 %

Analytik

Zur genauen Analyse der Proben sollte man eine Methode verwenden, die mit angepassten Standards kalibriert wurde. Diese Standards sollten eine den unbekanntenen Proben vergleichbare Matrix enthalten, und die Tabletten sollten von vergleichbarer Größe und Dicke sein.

Werden niedrige Gehalte in Kunststoffen untersucht, wird häufig eine Kalibration verwendet, die von einem linearen Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration ausgeht. Andere Elemente in der Probe oder höhere Gehalte können durch entsprechen-

de Korrekturterme berücksichtigt werden. Die Abbildung 6 zeigt Messspektren, aufgenommen mit dem SPECTRO XEPOS für vier Kunststoff-Pressstabletten mit unterschiedlichem Titan-Gehalt.

Die Nachweisgrenze für Ti in einer solchen Kunststoffmatrix liegt damit bei < 0,1 mg/kg. Für andere wichtige Elemente werden vergleichbar niedrige Nachweisgrenzen erreicht.

In vielen Fällen liegen die Konzentrationen der zu analysierenden Elemente eher im %-Bereich. Das folgende Beispiel zeigt die Analyse von Cu in Polyamid, in welchem

Kupferiodid als Stabilisator zugesetzt wurde.

Mit den gemessenen Intensitäten lässt sich das RFA-Spektrometer kalibrieren und eine gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Analyse erreichen.

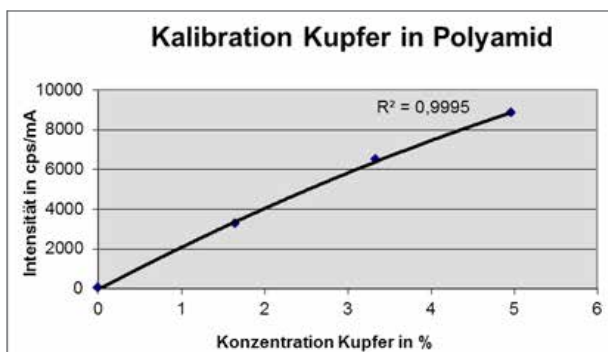


Abbildung 9: Kalibration für Cu in Polyamid

	Kupfer-Gehalt in %
Probe R01	1,635
Probe R02	1,638
Probe R03	1,638
Probe R04	1,637
Probe R05	1,642
Mittelwert	1,638
Std. Abw.	0,002

Tabelle 1: Reproduzierbarkeit einer Wiederholungsmessung von Cu in Polyamid

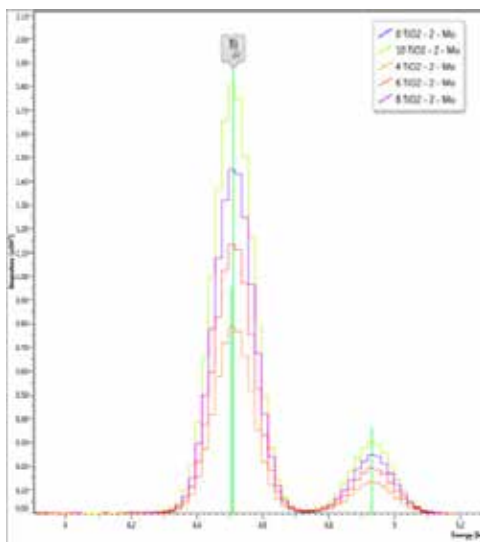


Abbildung 10: Messspektrum, aufgenommen für ABS-Proben mit unterschiedlichen TiO_2 -Gehalten

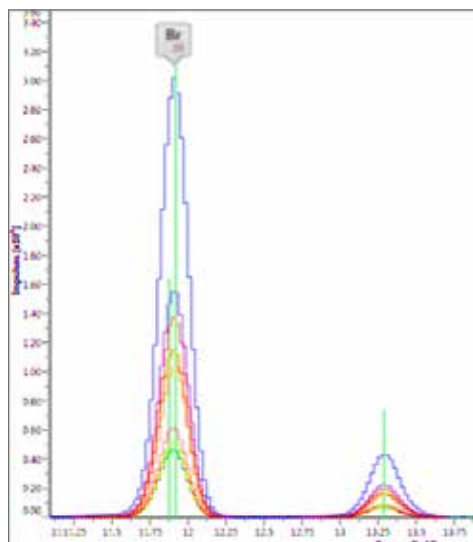


Abbildung 12: Messspektrum, aufgenommen für Polystyrol-Proben mit unterschiedlichen Br-Gehalten

Die Konzentrationen anderer Stabilisatoren (z.B. Ca- und Zn- Verbindungen, KI, KBr ...) in Kunststoffen können in gleicher Weise analysiert werden.

Auch Gehalte von Farbstoffen wie z.B. Rutil oder Anatas (TiO_2), ZnO, ZnS, Fe_2O_3 ... können anhand einer Röntgenfluoreszenzanalyse der Elemente Ti, Zn, Fe ... bestimmt werden. Die Abbildung 10 zeigt die Analyse von TiO_2 in ABS. Natürlich könnte der TiO_2 Gehalt auch indirekt durch Veraschen bestimmt werden. Sollten jedoch z.B. Füllstoffe im ABS enthalten sein, gibt diese Methode keine genaue Aussage.

Mit den gemessenen Intensitäten lässt sich das RFA-Spektrometer kalibrieren und eine gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Analyse erreichen.

Als letztes Beispiel soll die Analyse von Br aus bromierten Flammschutzmitteln aufgeführt werden. Das Verfahren entspricht dem oben beschriebenen. Die Spektren in Abbildung 12 zeigen Messungen von Polystyrol-Proben mit unterschiedlichem Br-Gehalt. Mit den gemessenen Intensitäten lässt sich das RFA-Spektrometer kalibrieren und eine gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Analyse erreichen.

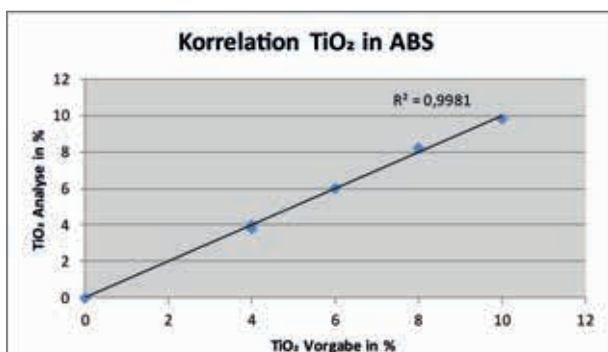


Abbildung 11: Kalibration für TiO_2 in ABS

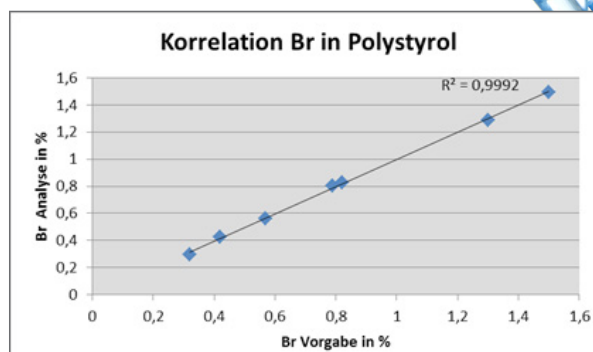


Abbildung 13: Kalibration für Br in Polystyrol



Schnelle Übersichtsanalyse

Für eine schnelle Übersichtsanalyse eignen sich Verfahren mit automatischer Matrixkorrektur unter Berücksichtigung von Fluoreszenz und Streuung, sogenannte TurboQuant Methoden.

Eine der wichtigen Anwendungen für die schnelle Übersichtsanalyse ist heute das Screening von Kunststoffen zum Nachweis

von regulierten Substanzen (z.B. RoHS: *RICHTLINIE 2002/95/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten* und *RICHTLINIE 2011/65/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (Neufassung), ElektroG, AltfahrzeugV, VerpackV*). In Testmethoden internationaler Institutionen wie IEC (IEC 62321-3-1) und ASTM wird die RFA als Methode der Wahl für eine schnelle Übersichtsanalyse beschrieben.

Hierfür ist es insbesondere wichtig, entsprechend niedrige Nachweisgrenzen für die relevanten Elemente zu erreichen, um auch bei kurzen Analysezeiten eine ausreichende Sicherheit zu haben, dass die Grenzwerte unterschritten werden. Die Abbildungen 14 a,b, und c zeigen Messspektren der europäischen Referenzmaterialien ERM RC 680 m und 681 m im Vergleich.

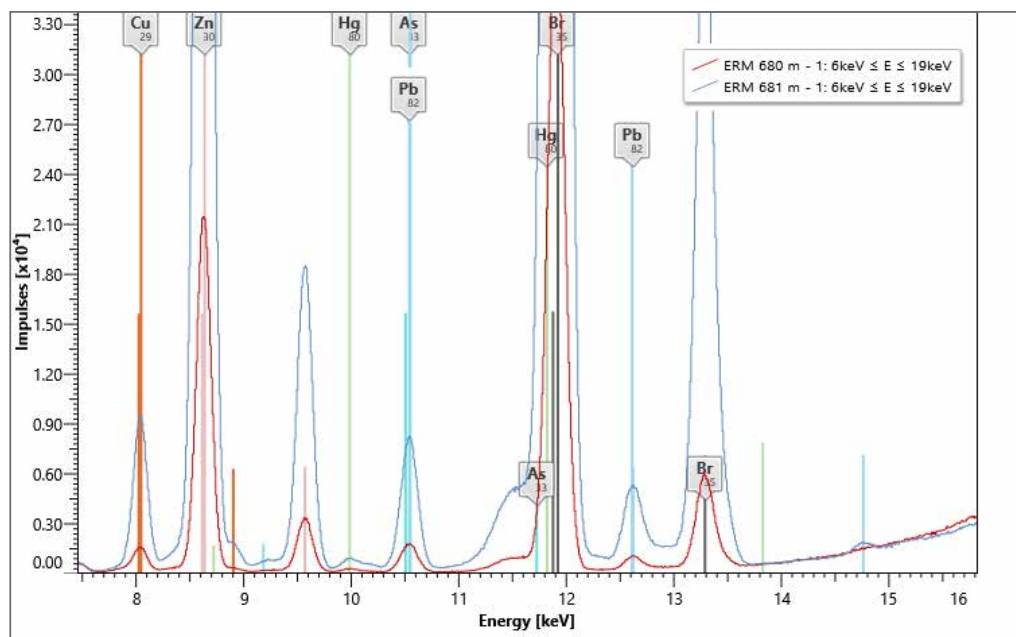


Abbildung 14a:
Vergleich der Messspektren
der Proben ERM EC 680m
und 681m für die Elemente
As, Hg und Pb

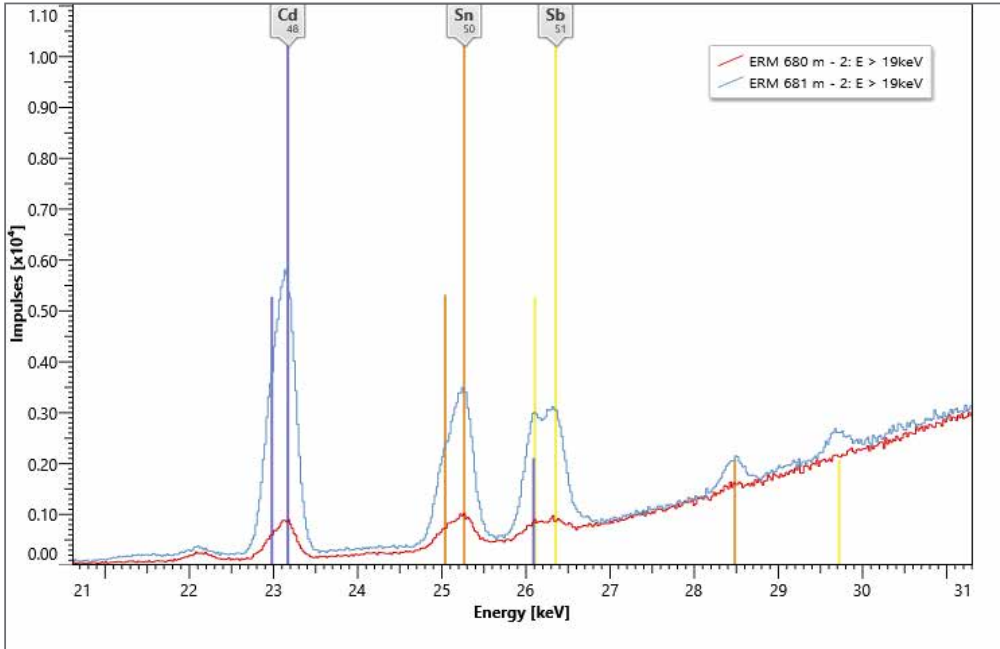


Abbildung 14b: Vergleich der Messspektren der Proben ERM EC 680m und 681m für das Element Cd

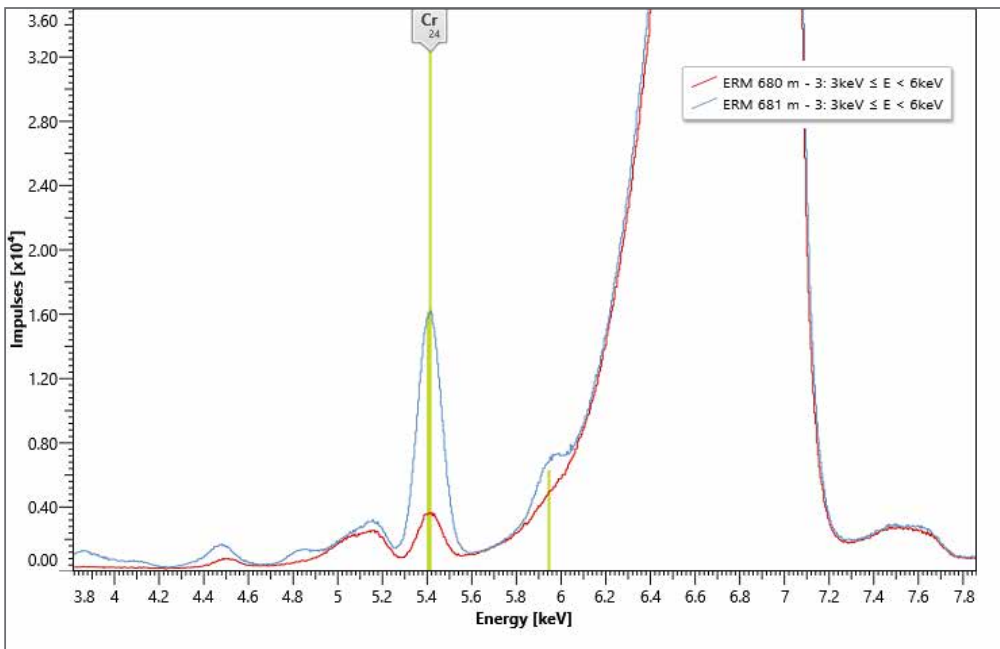


Abbildung 14c: Vergleich der Messspektren der Proben ERM EC 680m und 681m für das Element Cr

Tabelle 2:

	Cr in mg/kg	Zn in mg/kg	As in mg/kg	Br in mg/kg	Cd in mg/kg	Sn in mg/kg	Sb in mg/kg	Hg in mg/kg	Pb in mg/kg
Analyse 1	9,3	201,0	5,2	189,1	20,8	19,7	9,4	3,2	11,2
Analyse 2	9,4	200,6	5,1	189,1	21,2	20,0	10,0	2,7	11,4
Analyse 3	9,4	201,3	5,2	190,3	21,5	20,7	9,2	2,5	11,4
Analyse 4	9,4	201,3	5,2	189,2	21,1	20,4	10,0	2,9	11,4
Analyse 5	9,4	201,3	5,1	189,9	21,6	20,8	10,0	2,5	11,2
Analyse 6	9,4	200,8	5,3	189,2	21,4	20,4	10,2	2,9	10,8
Analyse 7	9,3	201,6	5,0	189,8	20,9	20,2	9,7	3,1	11,9
Analyse 8	9,3	201,5	5,1	189,1	21,2	20,2	9,5	2,6	11,5
Analyse 9	9,3	201,0	5,2	189,4	21,6	20,4	9,2	2,7	11,5
Analyse 10	9,5	201,2	5,2	189,4	21,4	20,3	8,9	2,9	11,5
Mittelwert	9,4 ± 0,1	201,2 ± 0,3	5,2 ± 0,1	189,5 ± 0,4	21,3 ± 0,3	20,3 ± 0,3	9,6 ± 0,4	2,8 ± 0,3	11,4 ± 0,3

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse einer 10-fach-Wiederholungsmessung der Probe ERM 680m mit einer Gesamtanalysezeit von 10 min pro Probe bei Verwendung des SPECTRO XEPOS HE.

Schadensuntersuchungen

Für Schadensuntersuchungen (z.B. bei Abriebpartikeln auf einer Kunststoffoberfläche) können RFA-Geräte mit einem kleinen Anregungsfleck und einer Mappingfunktion eingesetzt werden. Dabei wird die zu untersuchende Probe auf einen beweglichen Probenstisch positioniert und dann die Probe „abgerastert“. Dabei entstehen Mapping Bilder wie in den Abbildungen 15 bis 17 wiedergegeben. Als Beispiel wurde hier eine

„gespikete Probe“ untersucht. Die Gesamtmappingzeit bei einer untersuchten Fläche von 1,6 x 2,8 cm betrug ca. 40 Minuten.

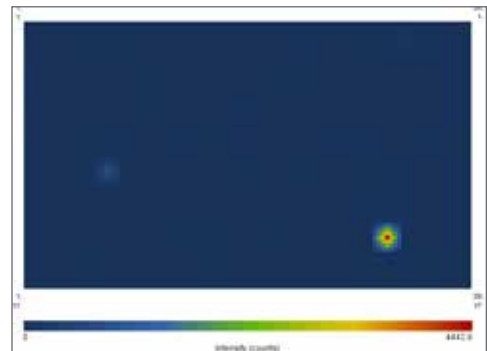


Abbildung 15: Verteilungsbild von Cr auf einer Kunststoffoberfläche verursacht durch Abriebpartikel

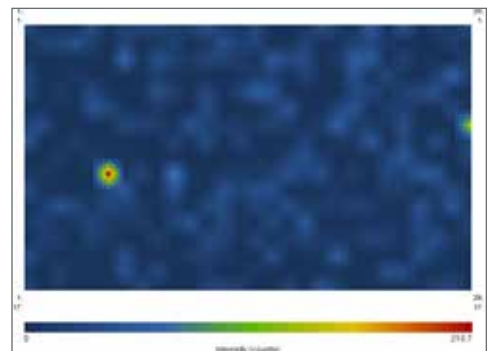


Abbildung 16: Verteilungsbild von Ni auf einer Kunststoffoberfläche verursacht durch Abriebpartikel



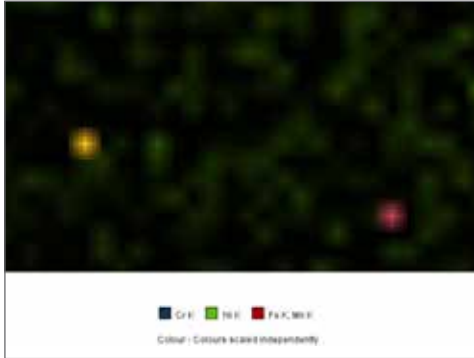


Abbildung 17: Überlagerte Verteilungsbilder von Fe, Cr und Ni auf einer Kunststoffoberfläche verursacht durch Abriebpartikel

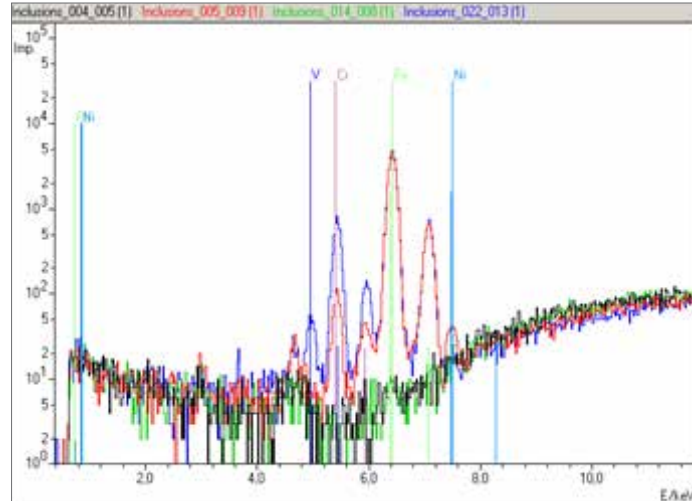


Abbildung 18: Spektren, aufgenommen an zwei Stellen der Probe, die einen Partikel enthalten

Betrachtet man die Messspektren an den beiden Punkten, aufgenommen mit einer längeren Messzeit, werden die Unterschiede in der Elementzusammensetzung deutlich. Werden die aufgefundenen Punkte dann einer quantitativen Untersuchung unterzogen, ergeben sich die folgenden Ergebnisse.

	1.8550		1.2379	
	Spezifikation	Punktanalyse	Spezifikation	Punktanalyse
Fe in %		94,55		87,59
Cr in %	1,5 - 1,8	1,7	11,0 - 12,0	9,95
Ni in %	0,85 - 1,15	1,65		< 0,01
Mo in %	0,15 - 0,25	0,18	0,6 - 0,8	0,20
V in %	-	0,08	0,9 - 1,1	1,23
Mn in %	0,4 - 0,7	0,64	0,15 - 0,45	0,41

Tabelle 3: Ergebnisse der Analysen von „gespikten“ Abriebpartikeln auf einer Kunststoffprobe



Zusammenfassung

Bei der Charakterisierung von Elementgehalten in Polymeren hat sich die RFA als Analysetechnik bestens bewährt.

Bei der Vorbereitung von Proben für eine RFA-Analyse sind eine Reihe von Parametern zu berücksichtigen. Dazu gehören die Probenform, die -oberfläche und -dicke. Bei

der Kalibration des Analysegerätes ist auf die Probenmatrix zu achten. Die Auswahl des richtigen Analysesystems richtet sich nach den analytischen Aufgabenstellungen. Für Spurenelementbestimmungen ist eine hohe Nachweisempfindlichkeit gefragt, bei vielen Elementen in der Probe (insbeson-

dere bei möglichen Linienüberlagerungen) mag die Auflösung des Spektrometers wichtig sein und für große Konzentrationsbereiche sollte die Gerätesoftware entsprechende Kalibrationsmodelle bereitstellen. Eine hohe Präzision ist natürlich in jedem Fall notwendige Voraussetzung für eine hohe Genauigkeit. Neben der Prozesskontrolle eignet sich die RFA auch für ein schnelles Screening von

Proben, um regulierte Substanzen zu überwachen.

Für das Auffinden von Abriebpartikeln und deren quantitativen Untersuchung eignen sich RFA-Systeme mit kleinem Anregungsfleck und einer Mapping Option.

Die folgende Tabelle gibt eine gute Übersicht darüber, welches RFA-System sich für welche Applikation gut eignet:

Applikation	Am besten geeignet	Gut geeignet
Compliance Screening	SPECTRO XEPOS (XEP05HE)	SPECTRO XEPOS, SPECTROSCOUT, SPECTRO xSORT SPECTRO MIDEX
(F), Na...Cl in Polymeren	SPECTRO XEPOS (XEP05C, XEP05P, XEP05HE)	SPECTRO XEPOS (XEP05D), SPECTROSCOUT, SPECTRO MIDEX
Spuren von K-Mn in Polymeren	SPECTRO XEPOS (XEP05P, XEP05HE)	SPECTRO XEPOS (XEP05D, XEP05C)
Prozesskontrolle der Elemente im Bereich der Ordnungszahlen 19...92	SPECTRO XEPOS (alle Versionen)	SPECTROSCOUT, SPECTRO MIDEX
Analyse von Einschlüssen, Element Mappings	SPECTRO MIDEX	





KONTAKT AUFNEHMEN



ANGEBOT ANFORDERN



DEMO ANFORDERN



RESSOURCEN

www.spectro.com

GERMANY

SPECTRO Analytical Instruments GmbH
Boschstrasse 10
D-47533 Kleve
Tel: +49.2821.892.0
Fax: +49.2821.892.2202
spectro.sales@ametek.com

U.S.A.


SPECTRO Analytical Instruments Inc.
91 McKee Drive
Mahwah, NJ 07430
Tel: +1.800.548.5809
+1.201.642.3000
Fax: +1.201.642.3091
spectro-usa.sales@ametek.com

CHINA

AMETEK Commercial
Enterprise (Shanghai) CO., LTD.
Part A1, A4 2nd Floor Building No.1 Plot Section
No.526 Fute 3rd Road East; Pilot Free Trade Zone
200131 Shanghai
Tel.: +86.21.586.851.11
Fax: +86.21.586.609.69
spectro-china.sales@ametek.com

Niederlassungen: ► **FRANKREICH:** Tel +33.1.3068.8970, Fax +33.1.3068.8999, spectro-france.sales@ametek.com, ► **GROSSBRITANNIEN** Tel +44.1162.462.950, Fax +44.1162.740.160, spectro-uk.sales@ametek.com, ► **INDIEN:** Tel +91.22.6196 8200, Fax +91.22.2836 3613, sales.spectroindia@ametek.com, ► **ITALIEN:** Tel +39.02.94693.1, Fax +39.02.94693.650, spectro-italy.sales@ametek.com, ► **JAPAN:** Tel +81.3.6809.2405, Fax +81.3.6809.2410, spectro-japan.info@ametek.co.jp, ► **SÜDAFRIKA:** Tel +27.11.979.4241, Fax +27.11.979.3564, spectro-za.sales@ametek.com

► SPECTRO ist in mehr als 50 Ländern aktiv. Für Ihren lokalen SPECTRO Ansprechpartner besuchen Sie bitte www.spectro.de/weltweit

© 2017 AMETEK Inc., Technische Änderungen vorbehalten • J-17, Rev. 0 • Photos: SPECTRO, Corbis, Getty Images, iStockphoto • Registered trademarks of SPECTRO Analytical Instruments GmbH •  SPECTRO: USA (3,645,267); EU (005673694); "SPECTRO": EU (009693763); "SPECTRO XEPOS": Germany (39851192), USA (2,415,185)