

Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 20 (1987)

Jürgen Vehlow, Hans Geisert

Einsatz der Röntgenbox zur Analyse von E-Filterstäuben aus
Müllverbrennungsanlagen

Angemeldet zum 20. Kolloquium des Arbeitskreises für
Elektronenmikroskopische Direktabbildung und Analyse von Oberflächen (EDO)
(13. bis 19. September 1987 in Bremen)

Abstract: USE OF A X-RAY BOX FOR THE ANALYSIS OF ESP-DUST FROM WASTE INCINERATORS

A fast and simple method for analysing 25 elements in filterdust from waste incinerators in a REM with XRF spectrometer is described. A x-ray box with foil anods for excitation is used. The sample is milled and compacted. The peak areas are normalized to an integration aerea in the background spectrum. The analytical error is 3 to 10%, the detection limit 10 to 100 ppm.

Kurzfassung: Eine schnelle und einfache Analysenmethode für ca. 25 Elemente in Filterstaubproben aus Müllverbrennungsanlagen in einem mit RFA-Spektrometer ausgerüsteten REM unter Verwendung einer Röntgenbox mit Folientargets als Anregungsquelle wird beschrieben. Die Staubproben werden zur Homogenisierung gemahlen und kompaktiert. Als Maß für die Anregung wird ein Integral im Untergrundspektrum verwendet. Die Analysenfehler liegen zwischen 3 und 10%, die Nachweisgrenzen zwischen 10 und 100 ppm.

Einleitung: Bei unseren Untersuchungen zur thermischen Mobilisierbarkeit von Metallen bei der Müllverbrennung war ein zeitbegrenzender Schritt die Elementanalyse in Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen, in denen zum einen die Gehalte an toxischen Elementen wie Cd, Pb, Sb und Cu, zum anderen auch die Gehalte an Alkalimetallen und Halogenen interessieren. Die Konzentrationen liegen dabei zum Teil im Bereich 100 ppm. E-Filterstäube sind Vielkomponentensysteme mit silikatischer und oxidischer Matrix und einem breit gefächerten Kornspektrum. Bei der Anwendung klassischer Analysenverfahren sind Aufschlüsse vonnöten, die in dieser schwer löslichen Matrix zeitaufwendig und häufig unvollständig sind.

Da der Zugang zu einem REM mit energiedispersiver RFA bestand, wurde versucht, die Analytik auf diesem System durchzuführen. Wegen der zum Teil niedrigen Konzentrationen wurde eine Fluoreszenzanregung mit Röntgenstrahlung aus Folientargets nach R. Eckert [1, 2] eingesetzt. Die Röntgenbox mit Foliensatz wurde von der Firma Plano bezogen. Schwierigkeiten bei der Implementierung der Methode aufgrund des Vielkomponentensystem mit

Anschrift der Verfasser:

Dr. J. Vehlow, H. Geisert, Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Laboratorium für Isotopentechnik, Postf. 3640, 7500 Karlsruhe

einer Reihe von "Hauptbestandteilen", der Eliminierung des Geometrieinflusses bei den inhomogenen Stäuben und der Forderung nach möglichst kurzer Analysenzeit konnten durch spezielle Probenvorbereitung, Spektrenauswertung und Eichung überwunden werden.

Meßaufbau: Als Rasterelektronenmikroskop steht ein ISI 100 zur Verfügung, das mit einem RFA-System EDAX PV 9100 ausgerüstet ist. Der Si(Li)-Detektor ist horizontal angeordnet. Auf dem Probenteller des REM wird die Röntgenbox so montiert, daß die Steckanode mit der Folie sich ca. 1 mm unterhalb des Polschuhs des REM befindet. Auf der Grundplatte der Röntgenbox befindet sich eine Halterung unter einem Winkel von 45° , die die Probe aufnimmt. Die gesamte Anordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

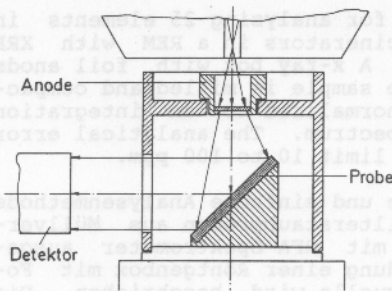


Abb./Fig. 1:
Meßanordnung / Test set up

Probenvorbereitung: Da das Röntgenspektrum einer Vielkomponentenprobe sowohl von der Matrixzusammensetzung als auch dem geometrischen Aufbau der Probe stark beeinflusst wird, ist damit zu rechnen, daß die Analyse einfacher Pulverschüttungen keine befriedigend reproduzierbaren Ergebnisse zeitigt. Aus diesem Grunde werden die Filterstäube zunächst in einer Achatmühle ca. 10 Minuten lang aufgemahlen um eine gute Homogenisierung zu erreichen. Eine Menge von ca. 750 mg wird anschließend mittels einer Hydraulikpresse unter einem Druck von 10^3 Pa (10 t/cm^2) ohne weitere Zuschlagstoffe zu einem stabilen Plättchen mit 1,5 cm Durchmesser und 0,2 cm Dicke gepreßt. Dieses Plättchen hat eine völlig ebene Oberfläche und eine Dichte zwischen 2,0 und $2,1 \text{ g/cm}^3$. In einem solchen Plättchen beträgt die Transmission für Röntgenstrahlung um 15 keV nur noch ca. 7%. Das heißt, für niedrigere Energien liegt nahezu eine "unendlich dicke" Probe vor und Dickenänderungen wirken sich praktisch nicht auf das Analyseergebnis aus. Die Transmission steigt deutlich mit höheren Röntgenenergien an und erreicht bei 25 keV ca. 35%. Zur Erzielung gut reproduzierbarer Ergebnisse in diesem Energiebereich muß daher auf die Gleichmäßigkeit der Proben geachtet werden.

Röntgenanregung: Zur analytischen Erfassung einer möglichst großen Zahl von Elementen wird jede Probe nacheinander mit 3 verschiedenen Röntgenenergien angeregt. Zunächst erfolgt eine Breitbandanregung mit einer 5μ starken Mo-Anode bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV. Damit werden die K-Linien

aller Elemente zwischen Al (Ordnungszahl 13) und Sr (Ordnungszahl 38) sowie einige L-Linien, vor allem die des Pb, angeregt. Anschließend wird bei 40 kV die Strahlung einer 25 μ dicken W-Anode zur Anregung der K-Linien bis zum Sb (Ordnungszahl 51) hinauf verwendet. Durch Anregung über eine 8 μ starke Al-Folie lassen sich zusätzlich Na und Mg erfassen. Bei Geräten mit offenem Detektor dürfte die Erfassung leichterer Elemente wie F und O möglich sein, doch werden in diesem Energiebereich je nach Zusammensetzung der Probe zahlreiche L-Linien mit angeregt, die eine Spektrentrennung äußerst schwierig werden lassen.

Die Integralimpulsrate wird bei allen Messungen auf 3000 bis 3500 cps eingestellt. Bei dieser Belastung zeigt das Analysensystem ein Optimum bezüglich Auflösung (154 eV bei 5,9 keV) und Totzeit. Die Strahlstromstärke beträgt dann 0,2 - 0,5 μ A. Die Meßzeit liegt jeweils bei 300 oder 600 s.

Spektrenerauswertung: Die Röntgenspektren der Staubproben zeichnen sich durch gut getrennte Peaks bei im allgemeinen geringem Untergrund aus. Abbildung 2 zeigt anhand eines Spektrungsvergleichs mit Elektronen- und Mo-Anregung im Bereich 4,5 bis 14 keV den unübersehbaren Vorteil der Röntgenanregung.

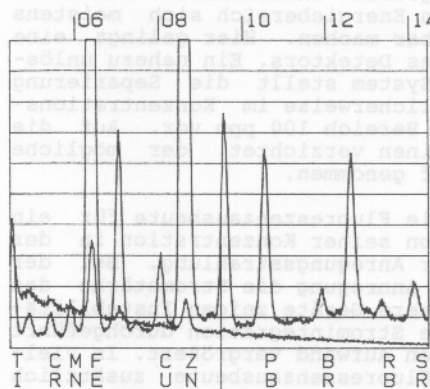


Abb./Fig. 2: Spektren mit Mo- (hohe Peaks) und e-Anregung
Spectra with Mo- (high peaks) and e-excitation

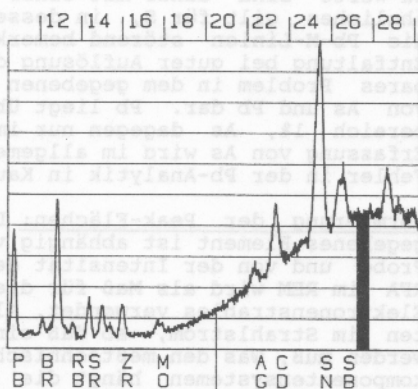


Abb./Fig. 3: Spektrum mit W-Anregung / W excited spectrum

Beide Spektren sind bei gleicher Stromstärke und bei gleicher Meßzeit aufgenommen worden. Die Gesamtzusammensetzung der analysierten Filterstaubprobe ist in Tabelle 1 gegeben. Die Konzentration an Fe beträgt 3,0%, die an Zn 1,6%. Das Verhältnis von Nettopeakfläche zu Untergrund beträgt für Fe im vorliegenden Fall 70:1 und für Zn 50:1. Etwas ungünstiger werden diese Verhältnisse bei W-Anregung und hohen Röntgenenergien, wie aus Abbildung 3 zu ersehen ist. Hier macht sich das Bremsstrahlungskontinuum der W-Anode störend bemerkbar, doch sind die K-

Linien von Cd, Sn und Sb noch gut auswertbar. Die Konzentration an Cd beträgt nur 280 ppm.

Tabelle /Table 1: E-Filterstaub aus einer Müllverbrennungsanlage (Konzentrationen in ppm)
ESP-dust from a municipal waste incinerator (concentrations in ppm)

Al	82000	Fe	30000	Sr	360
Cl	30000	Ni	140	Zr	220
K	33000	Cu	1100	Cd	280
Ca	89000	Zn	16000	Sn	1800
Ti	7000	Br	250	Sb	580
Cr	810	Rb	100	Pb	5300

Aus den Spektren werden mit dem kommerziellen Edax-Programm PV 9100 die Nettopeakflächen aller registrierbarer Röntgenpeaks errechnet. Trotz der im allgemeinen gut aufgetrennten Röntgenpeaks treten in der vorliegenden Matrix Schwierigkeiten bei der Bestimmung einiger Elemente wie Na, S und Pb auf. Der K-Linie des Na mit 1,04 keV ist die L-Linie des Zn mit 1,01 keV überlagert, deren Abtrennung meistens nur unvollkommen gelingt. Die Na-Werte sind daher mit einer großen Unsicherheit belastet. Ähnliches gilt für S, in dessen Energiebereich sich meistens die Pb-M-Linien störend bemerkbar machen. Hier gelingt eine Entfaltung bei guter Auflösung des Detektors. Ein nahezu unlösbares Problem in dem gegebenen System stellt die Separierung von As und Pb dar. Pb liegt üblicherweise im Konzentrationsbereich 1%, As dagegen nur im Bereich 100 ppm vor. Auf die Erfassung von As wird im allgemeinen verzichtet, der mögliche Fehler in der Pb-Analytik in Kauf genommen.

Normierung der Peak-Flächen: Die Fluoreszenzausbeute für ein gegebenes Element ist abhängig von seiner Konzentration in der Probe und von der Intensität der Anregungsstrahlung. Bei der RFA im REM wird als Maß für die Anregung die Stromstärke des Elektronenstrahles verwendet. Ältere Geräte zeigen Instabilitäten im Strahlstrom, so daß eine Stromintegration durchgeführt werden muß, was den meßtechnischen Aufwand vergrößert. In Vielkomponentensystemen hängt die Fluoreszenzausbeute zusätzlich noch von der Gesamtzusammensetzung der Matrix ab [3]. Bei gegebener Probengeometrie bestimmt die Matrix die Form des Untergrundspektrums. Umgekehrt sind damit auch Informationen über die mittlere Ordnungszahl der Probe im Untergrundspektrum enthalten. Daher wird zur Normierung der Peakflächen anstelle des Stromintegrals ein Integral I_R verwendet, das aus einem geeigneten peakfreien Teil des Untergrundspektrums gewonnen wird. Damit wird eine Messung des Strahlstromes überflüssig und es lassen sich Matrixänderungen in gewissen Grenzen kompensieren [4]. Der gewählte Integrationsbereich bei W-Anregung ist in Abbildung 3 mit "R" gekennzeichnet. Die normierte dimensionslose Peakfläche berechnet sich dann zu $A_{i,n} = A_i \cdot t / I_R$, wobei t die Meßzeit ist.

Eichung und Konzentrationsberechnung: Die zur Konzentrationsberechnung notwendigen Eichfunktionen gewinnt man durch Messung

von Filterstaubproben, deren Elementgehalte mit klassischen Methoden gut analysiert worden waren und von syntetischen Eichproben [4], deren Matrix der von Filterstäuben entspricht. In den vorkommenden Konzentrationsbereichen und bei der angestrebten Genauigkeit ergeben sich jeweils lineare Abhängigkeiten der Konzentration von der normierten Nettopeakfläche, wie am Beispiel des Pb bei Mo-Anregung in Abbildung 4 dargestellt ist. Die Eichfehler betragen für die Elemente, die im Prozentbereich vorhanden sind, z.B. Cl, K, Ca, Fe und Zn, ca. $\pm 2 - 3\%$ und können für solche mit geringen Konzentrationen mehr als $\pm 10\%$ erreichen. Trägt man die Eichfaktoren F_i über der Energie der K-Linien auf, wie es in Abbildung 5 für Mo-Anregung dargestellt ist, so lassen sich mittels einer Regressionsrechnung Eichfaktoren für Elemente interpolieren, die einer direkten Eichung nicht zugänglich sind. Die Fehler betragen dann $\pm 10 - \pm 15\%$. Es ist anzumerken, daß bei Konzentrationen deutlich über 5% im

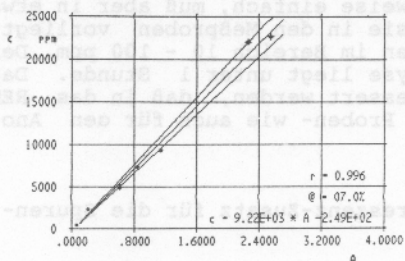


Abb./Fig. 4: Eichfunktion für Pb bei Mo-Anregung
Calibration function for Pb, Mo excitation

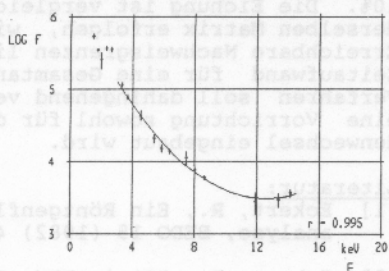


Abb./Fig. 5: Eichfaktor-Energie-Beziehung für K-Strahlung bei Mo-Anregung / Dependence of calibration factor and K energy, Mo excitation

allgemeinen keine linearen Eichfunktionen mehr vorliegen, so daß bei einer Überschreitung des Eichbereiches fehlerhafte Ergebnisse zu erwarten sind.

Die aus den Eichfunktionen berechneten Konzentrationen der wichtigsten in Tab. 1 angegebenen Elemente in Filterstäuben sind mit Fehlern zwischen 3 und 10% behaftet. Die Genauigkeit der Analysen läßt sich durch längere Meßzeiten und einen entsprechend größeren Aufwand bei der Eichung steigern. Im allgemeinen sind die Reproduzierbarkeiten der Messungen deutlich besser als die aus den Zählstatistiken berechneten Analysenfehler.

Nachweisgrenzen: Legt man zur Berechnung der Nachweisgrenzen c_m die Abhängigkeit $c_m = 3,3 \cdot c_0 \cdot \sqrt{B/P}$ [1] zugrunde, so erhält man mit der beschriebenen Meßanordnung im System E-Filterstaub minimal nachweisbare Konzentrationen wie sie in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle/Table 2: Nachweisgrenzen in ppm/Detection limits in ppm

C1	900	Cu	30	Cd	20
K	250	Zn	25	Sn	60
Fe	40	Br	15	Pb	60

Die Nachweisgrenzen lassen sich für die leichten Elemente steigern, indem man eine günstigere Anregungsenergie, z.B. eine Fe- oder Ti-Anode wählt. Berücksichtigt man die Einfachheit und Schnelligkeit der Analysenmethode, so sind die angegebenen Nachweisgrenzen als gut zu betrachten.

Bewertung: Das beschriebene Verfahren ermöglicht die Analyse von etwa 25 Elementen in Pulverproben ohne chemische Aufbereitung. Die Analysenfehler liegen im allgemeinen zwischen 3 und 10%. Die Eichung ist vergleichsweise einfach, muß aber in etwa derselben Matrix erfolgen, wie sie in den Meßproben vorliegt. Erreichbare Nachweisgrenzen liegen im Bereich 10 - 100 ppm. Der Zeitaufwand für eine Gesamtanalyse liegt unter 1 Stunde. Das Verfahren soll dahingehend verbessert werden, daß in das REM eine Vorrichtung sowohl für den Proben- wie auch für den Anodenwechsel eingebaut wird.

Literatur:

- [1] Eckert, R., Ein Röntgenfluoreszenz-Zusatz für die Spurenanalyse, BEDO 15 (1982) 41
- [2] Eckert, R., RFA im REM: Bauformen der "Röntgenbox", BEDO 18 (1985) 85
- [3] Lubecki, A., Theoretical Discussion of Methods of Elimination of Matrix Effects in Non-Dispersive X-Ray Analysis, J. Radioanal. Chem. 2 (1969) 3
- [4] Lubecki, A., Walk, H., SARRA - Schwermetallüberwachung mittels automatischer radionuklidangeregter Röntgenfluoreszenzanalyse, KfK-Bericht 4079 (1986)