RFA-Analyse von Flüssigkeiten mit Hilfe von Küvetten und Folien



Einführung

Die Probenvorbereitung von Flüssigkeiten für die Röntgenfluoreszenzanalyse erfolgt durch das Eingießen einer Probe in eine mit Folie präparierte Küvette.

Die Messung von Proben in Küvetten ermöglicht eine einfache und vielseitige Analyse von Flüssigkeiten, aber auch Pulvern. Für zuverlässige Ergebnisse und einen sicheren Betrieb des RFA-Geräts ist jedoch eine sorgfältige Probenvorbereitung erforderlich.

Flüssigkeiten sollten ausschließlich in einwandfreien, korrekt präparierten Küvetten mit unbeschädigten Messfolien gemessen werden. Vor der Messung empfiehlt sich eine kurze Wartezeit, um die Dichtheit der Küvette zu überprüfen. Messfolien und Küvetten sind als Einwegmaterial ausgelegt und sollten nach jeder Messung ersetzt werden.

Um das RFA-System vor Verunreinigungen zu schützen, werden Messungen von Flüssigkeiten oder losen Pulvern in Küvetten üblicherweise nicht unter Vakuum durchgeführt. Stattdessen erfolgt die Analyse in der Regel unter einer Heliumatmosphäre. Viele moderne EDRFA-Systeme ermöglichen je nach Anwendung auch Messungen in Luft oder Stickstoff.

Bei Einhaltung dieser Empfehlungen lassen sich Küvettenmessungen sicher, reproduzierbar und mit hoher analytischer Qualität durchführen.

RFA-Analyse von Flüssigkeiten mit Hilfe von Küvetten und Folien

Verfügbare Küvetten und Folien

Es sind viele verschiedene Küvetten auf dem Markt erhältlich, die abhängig von der Halterung des RFA-Instruments genutzt werden können. Eine Liste verfügbarer Küvetten finden Sie hier:

https://www.fluxana.com/de/liquid-analysis-sample-cups/kuvetten

Der Boden der Küvette wird mit einer für Röntgenstrahlen durchlässigen Folie bespannt. Die chemische Beständigkeit ist abhängig vom Material und der Dicke der Folie:

Folie	Dicke / µm	Geeignet für	Ungeeignet für
Mylar	1,5	Benzin, Diesel, Lösungsmittel	Säuren, Basen
Mylar	2,5	Benzin, Diesel, Lösungsmittel	Säuren, Basen
Mylar	3,5	Benzin, Diesel, Lösungsmittel	Säuren, Basen
Mylar	6	Benzin, Diesel, Lösungsmittel	Säuren, Basen
PETREOX	3	Benzin, Diesel, Lösungsmittel	Säuren, Basen
Polypropylen	4	Verdünnte Säuren	Benzin, Diesel
Polypropylen	6	Verdünnte Säuren	Benzin, Diesel
Polypropylen	12	Verdünnte Säuren	Benzin, Diesel
Polycarbonat	5	Benzin, Diesel	
Kapton	7,5	Aromaten	

Diese Tabelle gibt eine Übersicht über die kommerziell erhältlichen Folien. Im Prinzip kommen zwei Materialien zum Einsatz: Polyester (Mylar und PETREOX) und Polypropylen. Die Folienmaterialien unterscheiden sich in der Beständigkeit gegenüber Chemikalien. Während Polyester gegenüber Lösungsmitteln, Aliphaten und Kraftstoffen stabil ist, zeigt Polypropylen mehr Stabilität gegenüber sauerstoffreichen Flüssigkeiten (z.B. Wasser, Polyglykole, hochsiedende Öle).

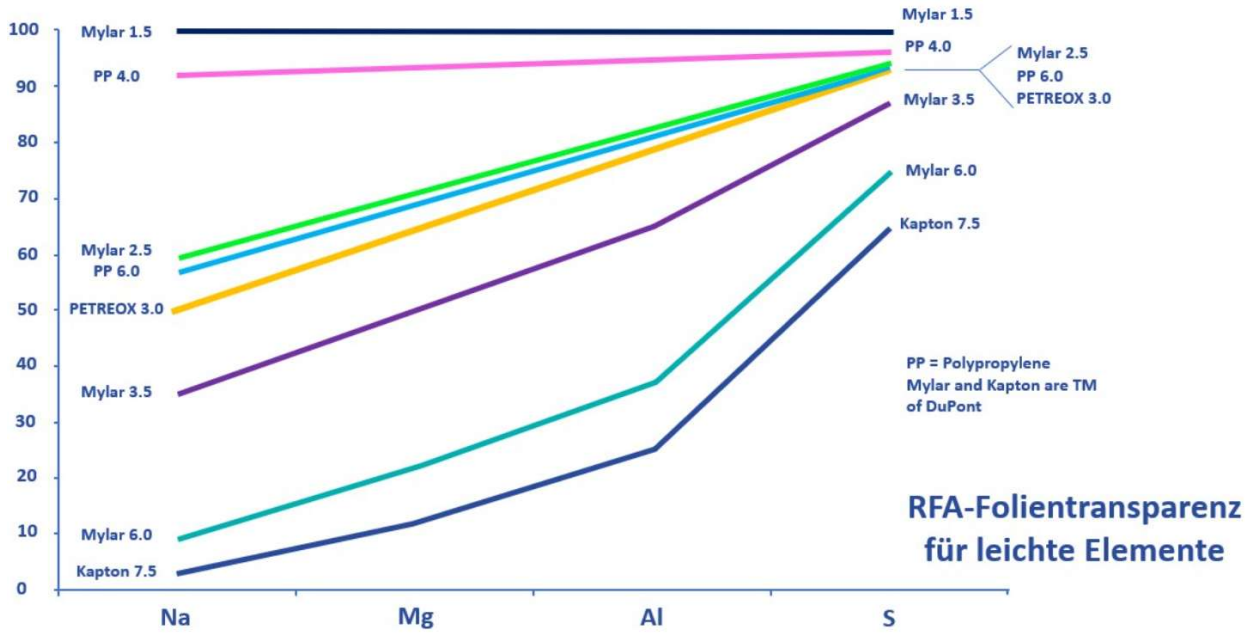
Eine Liste verfügbarer Folien finden Sie hier:

https://www.fluxana.com/de/liquid-analysis-film/folien

Die Wahl der richtigen Analysenfolie ist entscheidend für zuverlässige XRF-Ergebnisse. Je nach Probenart bieten Mylar® oder Polypropylen geeignete Alternativen zu PETREOX® und Etnom®, wobei ein Folienwechsel stets anwendungsbezogen bewertet und durch eine Neukalibrierung begleitet werden sollte.

Entscheidend für den Einsatz einer Folie ist deren Durchlässigkeit für die Fluoreszenzstrahlung der leichten Elemente Natrium bis Schwefel. Die dünnste Mylarfolie mit 1,5µm absorbiert bereits 50% der Natriumstrahlung, 6µm Mylar nahezu 100%. Eine Analyse des noch leichteren Elements Fluor in einer Probe, die mit Folie gemessen wird, ist daher unmöglich. Diese Abbildung gibt einen Überblick.

RFA-Analyse von Flüssigkeiten mit Hilfe von Küvetten und Folien



Polypropylen eignet sich besonders für die Spurenanalyse von Feststoffen, da keine wesentlichen Verunreinigungen enthalten sind. Dagegen enthält **Mylar** Phosphor und Calcium als Verunreinigung (3,5µm Mylar entspricht 50 ppm Ca und 250 ppm P in einem Blanköl, z.B. sauberes Weißöl). **PETREOX** enthält außerdem Phosphor und Silicium (3,0 µm PETREOX entspricht 20 ppm P und 600 ppm Si, ebenfalls im Blanköl).

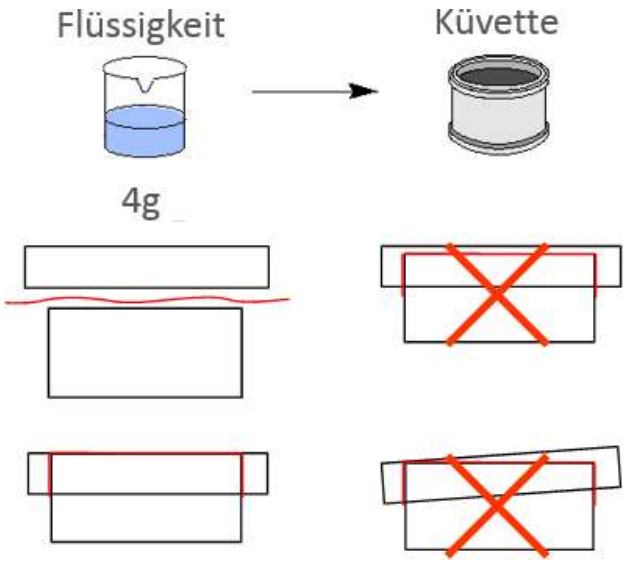
Folien wie **Hostaphan** (Polyester mit Siliziumverunreinigung) oder **Polycarbonat** (ohne Verunreinigungen bevorzugt für Kraftstoffanalyse) sind nur noch eingeschränkt oder gar nicht mehr verfügbar.

Kapton ist für die Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente nur schwer durchlässig und kommt deshalb nur für die Analyse von Elementen größerer Ordnungszahl in Frage.

Korrekte Vorbereitung der Küvette

Bei Küvetten ist der Analysenfehler abhängig von der Präparation der Probenbecher. Exakter Sitz der Folie, des äußeren Rings und eine definierte Höhe ist entscheidend. Der Abstand der Röntgenröhre zur Folie der Küvette muss immer konstant sein. Deshalb ist darauf zu achten, dass der äußere Ring der Küvette, der die Folie hält, soweit aufgezogen wird, dass die Folie den Kassettenboden berührt oder auf gleicher Höhe ist.

RFA-Analyse von Flüssigkeiten mit Hilfe von Küvetten und Folien



Falls vorhanden, ist die Nutzung eines Deckels sinnvoll, da so die Handhabung erleichtert und das Verschüttungsrisiko minimiert wird. Zudem verdunsten einige flüssige Proben während der Messung und ein Deckel kann verhindern, dass Flüssigkeit ins Messgerät gelangt.

Wenn Sie Ihre Küvette nicht selbst stecken wollen und sich die Zeit sparen möchten, gibt es alternativ die Möglichkeit fertig vorbereitete Küvetten zu bestellen.

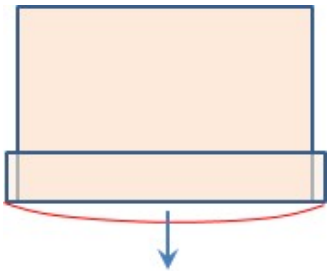
Weitere Informationen dazu finden Sie hier:

https://www.fluxana.com/de/liquid-analysis-prepared-cups/vorbereitete-kuvetten

WDRFA Röntgenstrahlen mit hoher Leistung zeigen eine Wechselwirkung mit der Folie:

- Polypropylen hängt leicht durch
- Polyester zeigt keine Veränderung

Die Strahlenbelastung der Folie und damit das Durchhängen kann durch Einsatz eines dünnen Primärfilters (z.B. Al) stark reduziert werden.



EDRFA- und WDRFA-Geräte mit kleiner Leistung (<50 Watt) zeigen diesen Effekt nicht.

RFA-Analyse von Flüssigkeiten mit Hilfe von Küvetten und Folien

Wie viel Probe muss in die Küvette?

In Abhängigkeit der eingesetzten RFA ergeben sich unterschiedliche Geometrien, die das analysierte Volumen und die Eindringtiefe bestimmen. Zudem ist die Menge abhängig von dem Durchmesser der Küvette. Wichtig ist, dass die Füllhöhe konstant ist und auf eine ausreichende Probenmenge geachtet wird.

Sonderfälle bei flüssigen Proben

Flüssigkeiten mit Partikeln sowie Flüssigkeiten mit mehreren Phasen z. B. flüssige Abfallproben (Recyclingbereich):

Hier ist eine Absorption durch ein Bindemittel (Celleox), das mit der Probe gemischt wird, empfehlenswert. Es ergibt sich eine feste Paste, die mit einem Stempel in die Küvette reingedrückt und dann gemessen wird.

Feste Fettproben (Schmierfette):

Hier wird eine Verwendung von sog. Boreox-Näpfchen (kleine Presslinge mit einer Aussparung) empfohlen, in die eine definierte Menge des Fettes mit z. B. einem Spatel aufgebracht wird. Das Näpfchen wird anschließend in die Küvette gelegt und kann gemessen werden.

Fazit: Für zuverlässige RFA-Ergebnisse und einen sicheren Betrieb des Analysengeräts sind die richtige Auswahl von Küvette und Folie sowie eine sorgfältige Probenvorbereitung entscheidend. Neben der chemischen Beständigkeit und dem Eigengehalt der Folie an relevanten Elementen (Verunreinigungen) sollten auch geometrische Einflüsse beachtet werden: Eine korrekt und plan gespannte Folie sowie eine exakt zusammengebaute Küvette mit definierter Höhe vermeiden Messfehler. Werden zudem die empfohlenen Messbedingungen eingehalten, lassen sich Leckagen, Gerätekontaminationen und analytische Fehler zuverlässig vermeiden.

Zusammenfassung

Um erfolgreich Flüssigkeiten messen zu können, muss die richtige

- Küvette
- Folie
- Vorgehensweise

gewählt werden.

Literatur

[1] Rainer Schramm, Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis II, 2. Edition, FLUXANA (2017).

[2] www.fluxana.de