

# Zerstörungsfreie Analyse von Schwermetallen: portables XRF-Analysegerät für Korrosionsschutz-Sanierungsarbeiten

Autor(en): **Tuchs Schmid, Martin / Richner, Peter**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Ingenieur und Architekt**

Band (Jahr): **117 (1999)**

Heft 8

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-79698>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Martin Tuchschnid, Peter Richner, Dübendorf

# Zerstörungsfreie Analyse von Schwermetallen

## Portables XRF-Analysegerät für Korrosionsschutz-Sanierungsarbeiten

**Bei der Sanierung von Altanstrichen stellt sich immer die Frage nach dem Schwermetallgehalt der Beschichtungen (Bleimennige usw.). Gegebenenfalls sind umfangreiche Vorkehrungen bezüglich Einhausung und Entsorgung zu treffen. Im Folgenden wird eine Methode vorgestellt, mit der vor Ort Schwermetalle in Anstrichen, Strahlschutt und Bodenproben zerstörungsfrei bestimmt werden können. Die Methode kann daher zu Screeningzwecken vor der Sanierung und zur Baustellenüberwachung eingesetzt werden.**

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Korrosionsschutzwirkung fand Leinöbleimennige über Jahrzehnte hinweg Verbreitung als Grundierung von Stahlobjekten im Freien. Ähnliches gilt für Zinkchromat, das in Ein- und Zweikomponenten-Harzen eingebunden wurde. Die Verwendung der beiden genannten Pigmente hat heute aus ökologischen bzw. toxikologischen Gründen stark an Bedeutung verloren. Die Gefährdung von Mensch und Umwelt geht dabei vorwiegend von Schwermetallemissionen aus, die bei der Sanierung von bleimennige- oder zinkchromathaltigen Korrosionsschutzanstrichen an Objekten im Freien entstehen (Entfernung der Altanstriche durch Sandstrahlen). Das Einatmen von bleihaltigen Stäuben führt zu Vergiftungen, chromathaltige Stäube gelten als krebserregend, Imissionen von blei- oder chromathaltigen Stäuben in Böden und Gewässern sind aus ökotoxikologischen Gründen problematisch. Als Korrosionsschutz für Stahlobjekte im Freien kommen heute vorwiegend Verzinkungen sowie zinkstaub- oder zinkphosphathaltige Anstriche zur Anwendung.

Um Emissionen bei der Sanierung von blei-, chrom- oder zinkhaltigen Korrosionsschutzanstrichen an Objekten im Freien auf ein Minimum zu beschränken, müssen entsprechende Vorkehrungen getroffen werden: u.a. Einhausung der Objekte während der Sanierungsarbeiten und korrekte Entsorgung des schwermetallhaltigen Strahlschutts. Die gesetzlichen Grundlagen dafür liefern Arbeits-, Um-

weltschutz- und Gewässerschutzgesetz sowie die zugehörigen Verordnungen (z.B. Luftreinhalteverordnung LRV, Technische Verordnung über Abfälle TVA, Verordnung über Belastungen des Bodens VBBo).

In diesem Zusammenhang sei insbesondere auch auf Publikationen des Cercl'Air und des Buwal hingewiesen [1] [2]. Bereits im Rahmen der Planungsarbeiten müssen u.a. die Schwermetallgehalte der zu sanierenden Korrosionsschutzanstriche bekannt sein. Da oftmals die dazu notwendigen technischen Unterlagen nicht (mehr) vorhanden sind, müssen analytische Abklärungen zur Ermittlung der Zusammensetzung der Anstriche vorgenommen werden. Im Falle von schwermetallhaltigen Korrosionsschutzanstrichen ist auch während der Sanierungsarbeiten eine periodische Überwachung der Schwermetallgehalte von Strahlschutt und Bodenproben notwendig.

Die für die genannten Aufgaben ideale Untersuchungsmethode sollte nebst der Forderung nach richtigen Resultaten v.a. auch folgende Kriterien erfüllen:

- zerstörungsfreie Analyse vor Ort bzw. am Objekt
- Möglichkeit für grossflächige Screenings
- keine oder nur minimale Probenpräparation
- kurze Messzeit
- Resultate sofort verfügbar

Mit den bisherigen Methoden können diese Bedingungen nicht erfüllt werden. Visuell lassen sich zwar die orangeleuchtenden Bleimennige problemlos identifizieren, dazu muss aber zuerst der Deckanstrich angeschliffen werden. Eine Beurteilung ist nicht zerstörungsfrei und nur lokal möglich.

Ähnliches gilt für die chemisch-analytischen Methoden im Labor, für die Anstrichfragmente entnommen werden müssen. Strahlschutt und Bodenproben werden ebenfalls im Labor untersucht. Naturgemäss liegen diese Resultate nicht sofort vor, was sich auf den Arbeitsablauf negativ auswirkt. Der Vorteil der Laboranalysen liegt darin, dass sie quantitative Resultate liefern. Im Folgenden wird eine Methode beschrieben, mit der vor Ort zerstörungsfrei Schwermetalle in Beschich-



1  
Das Gerät im Einsatz bei der Bestimmung des Bleigehalts von Korrosionsschutzanstrichen an einer Eisenbahnbrücke

tungen, Strahlschutt und Bodenproben zumindest semiquantitativ bestimmt werden können.

## Röntgenfluoreszenzanalyse vor Ort

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) ist die Methode der Wahl, um die chemische Zusammensetzung von Festproben schnell und zerstörungsfrei zu bestimmen. Als Reaktion auf die Einwirkung von Röntgenstrahlung oder eines Elektronenstrahls auf die Probe emittiert diese ebenfalls wieder Röntgenstrahlung. Die Wellenlänge der Strahlung ist charakteristisch für die chemischen Elemente, aus denen die Probe zusammengesetzt ist. Aus der Intensität der Strahlung kann auf den Massenanteil der einzelnen Elemente geschlossen werden. Normalerweise kommen dazu grosse Laborgeräte mit Röntgenröhren oder Elektronenstrahlsonden zum Einsatz, mit denen die oben genannten Kriterien nicht erfüllt werden können.

Neu steht nun ein kleines, mobiles Handgerät zur Verfügung, das für den Einsatz vor Ort konzipiert wurde (Bild 1). Das Gerät basiert auf einer <sup>109</sup>Cd-Quelle und einem energiedispersiven Detektor. Damit ist es bezüglich Nachweisgrenzen und Auflösung zwar den Laborgeräten unterlegen, macht diese Nachteile aber durch örtlich unbegrenzte Einsatzmöglichkeiten wett. Einen Überblick über einige Kenndaten des Gerätes gibt Bild 2. Vor Ort lassen sich zerstörungsfrei und ohne Probenpräparation Schwermetalle in Anstrichen, Strahl-



schutt und Bodenproben nachweisen. Die Nachweisgrenzen und die Richtigkeit der Analysen werden durch die zu bestimmenden Elemente und die chemische Matrix der Probe diktiert: Die Bestimmung des Bleigehaltes von Anstrichen in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  im «Lead Paint»-Messmodus erfolgt quantitativ mit einer Messunsicherheit von maximal 10%. Bei der Bestimmung von Schwermetallen in Feststoffproben im «Bulk Sample»-Messmodus ist eine semi-quantitative Bestimmung im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 Massenprozent mit einer Messunsicherheit von rund 20% möglich; bei höheren Gehalten haben die Analysenresultate nur qualitativen Charakter.

Im Folgenden werden die Möglichkeiten des Geräts für die Analyse von Schwermetallen vor Ort in Zusammenhang mit der Planung und Durchführung von Korrosionsschutz-Sanierungsarbeiten an Objekten im Freien aufgezeigt.

**Analyse von Anstrichen**

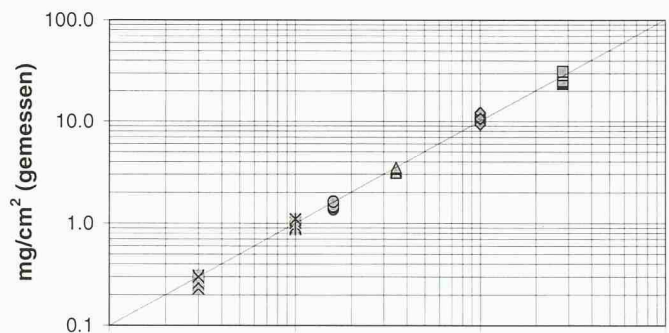
Im «Lead Paint»-Messmodus können die Bleigehalte von Anstrichen (in  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) über einen sehr grossen Konzentrationsbereich ohne Probenpräparation quantitativ analysiert werden; untersucht wurden Gehalte von 0,3 bis  $30 \text{ mg}/\text{cm}^2$  (Bild 3). Praktisch keinen Einfluss auf die Qualität der Messresultate hat dabei, ob direkt auf dem bleihaltigen Anstrich gemessen wird oder – was der Normalfall ist – der bleihaltige Anstrich (Grundierung) durch Zwischen- und Deckanstriche hindurch analysiert wird (Bild 4). Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei  $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , d.h. weit unterhalb der Gehalte von typischen bleihaltigen Anstrichen, entspricht doch eine Grundierung mit Bleimennige von etwa  $50 \mu\text{m}$  Schichtdicke bereits einem Gehalt von rund  $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ .

Im «Bulk Sample»-Messmodus lassen sich verschiedene schwermetallhaltige Pigmente wie Bleimennige, Zinkstaub und Eisenglimmer problemlos identifizieren. Allerdings haben die analysierten Blei-, Zink- und Eisengehalte nur qualitativen Charakter. Nicht ganz so leistungsstark ist die Methode beim Nachweis einer Zinkchromat-Grundierung. Problemlos ist die Analyse, wenn die Deckschichten vorher entfernt werden. Wurde die Zinkchromat-Grundierung mit  $100 \mu\text{m}$  Eisenglimmer überstrichen, gelingt nur noch der Nachweis von Zink (Chrom lässt sich nicht mehr detektieren). Diese Effekte sind auf die elementabhängige Absorption der Röntgenfluoreszenzstrahlung zurückzuführen. Während die Bleistrahlung durch allfällig vorhandene Zwischen- und Deckanstriche praktisch nicht beeinflusst wird, wird die Strahlung der leichteren Elementen

2  
Kenndaten des portablen XRF-Geräts

Anregungsquelle	$^{109}\text{Cd}$ ( $t_{1/2} = 453$ Tage)
Bestimmbare Elemente	ab Ordnungszahl 22 (Titan), mit wenigen Ausnahmen (z.B. Cd, Ag, Sn)
Messzeit	20–30 s
Analysefläche	$2 \text{ cm}^2$
Messmodus	«Bulk sample» für Schwermetallgehalte in Feststoffen [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ] «Lead Paint» für den Bleigehalt in Anstrichen [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]

3  
Grafische Darstellung der Analyseresultate von Anstrichen mit Bleigehalten von 0,3; 1,0; 1,6; 3,5; 10 und  $28 \text{ mg}/\text{cm}^2$



Grundierung Bleimennige [ $\mu\text{m}$ ]	Decklack Eisenglimmer [ $\mu\text{m}$ ]	Decklack Alkydharz [ $\mu\text{m}$ ]	Blei-Gehalte* gemessen [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]	Blei-Gehalte Soll [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]
$54 \pm 12$	-	-	$10,3 \pm 1,1$	$10,1 \pm 2,2$
dito	65	-	$10,8 \pm 1,1$	dito
dito	65	84	$10,4 \pm 1,1$	dito
dito	118	84	$9,3 \pm 1,1$	dito
$149 \pm 18$	-	-	$27,5 \pm 1,6$	$27,8 \pm 3,4$
dito	65	-	$26,4 \pm 1,6$	dito
dito	65	84	$24,2 \pm 1,5$	dito
dito	118	84	$24,8 \pm 1,5$	dito

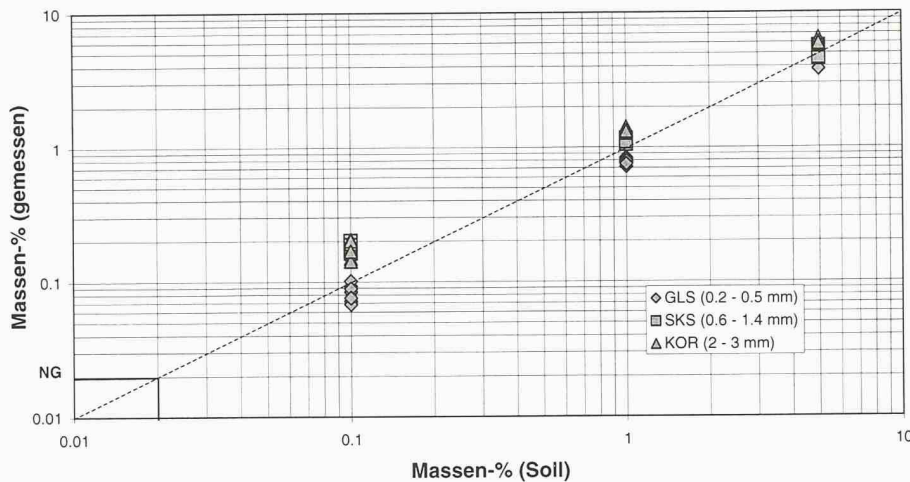
\*Gehalte von Einzelmessungen mit Angabe der Messfehler ( $\pm 2\sigma$ )

4  
Gemessene Bleigehalte von Bleimennige-Grundierungen (Schichtdicken: 54 bzw. 149 mm) auf Stahl mit und ohne Deckanstrichen (Eisenglimmer, Alkydharz)

5  
Vergleich von Richt- und Grenzwerten gemäss TVA und VBBo mit den Nachweisgrenzen des Geräts

Elemente	Grenzwerte TVA Inertstoffe [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ]	VBBo-Richtwerte Totalgehalte* [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ]	Nachweisgrenzen Gerät [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ]
Blei	500	50	100–200
Zink	1000	150	200–400
Kupfer	500	40	300–500
Chrom	-	50	3000–5000
Nickel	500	50	500–1000
Molybdän	-	5	100–200
Cadmium	-	0,8	nicht analysierbar
Quecksilber	2	0,5	nicht untersucht

\*Gehalte im Salpetersäureextrakt;  $10\,000 \mu\text{g}/\text{g} \hat{=} 1$  Massenprozent



6

Grafische Darstellung der Analyseresultate von kontaminierten Strahlschuttproben mit Bleigehalten von 0,1; 1,0 bzw. 5,0 Massenprozent.

Strahlungsmittel: GLS = Glas, SKS = Schmelzkammerschlacke, KOR = Korund, Angaben in ( ): Körnung; NG = Nachweisgrenze

te wie Zink und insbesondere Chrom stark absorbiert. Bei der Analyse von Anstrichen auf Stahl liegen die Nachweisgrenzen der Methode für Blei bei 0,01 bis 0,02 Massenprozent und für Zink bei 0,02 bis 0,04 Massenprozent, d.h. weit unterhalb der Gehalte von typischen blei- bzw. zinkhaltigen Anstrichen; die Nachweisgrenze für Chrom liegt bei 0,5 bis 3 Massenprozent und damit nur geringfügig unterhalb der Gehalte von typischen chromathaltigen Anstrichen.

### Analyse von Strahlschutt und Bodenproben

Da die Entsorgungsbestimmungen für Strahlschutt abhängig vom Gehalt an Schwermetallen sind, müssen diese Werte bekannt sein. In Bild 5 sind die verschiedenen Grenz- und Richtwerte den Nachweisgrenzen bei Messungen vor Ort gegenübergestellt. Was die Entsorgung anbelangt, ist es möglich vor Ort bezüglich der Elemente Blei und Zink Entscheidungsgrundlagen zu ermitteln. Für das Element Chrom liegen die Nachweisgrenzen relativ hoch und zudem sind keine Grenzwerte vorgegeben. Es ist zu beachten, dass die Messungen von Schwermetallen in Strahlungsmittel halbquantitativer Natur sind und mit einem relativ grossen Fehlerintervall gerechnet werden muss. Streuung und Richtigkeit der Analyseresultate hängen stark von der Körnigkeit und dem Homogenisierungsgrad der untersuchten Proben ab. In Bild 6 sind die Analyseresultate für Blei von im Mörser homogenisierten Strahlschuttproben unterschiedlicher Art und Körnigkeit dargestellt. Befinden sich die Werte im kritischen Bereich der Grenz- und Richtwerte, ist unbedingt

eine quantitative Laboranalyse durchzuführen. Trotzdem sind Messungen vor Ort sehr nützlich, da sie eine erste Einschätzung der Sachlage ermöglichen. Schwermetallhaltige Bodenproben (Pb, Zn, Cr, Cu, Ni) können aufgrund der analysierten Blei-, Zink-, Chrom-, Nickel- und Kupfergehalte semiquantitativ beurteilt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Nachweisgrenzen der Methode für eine Beurteilung der Schwermetallgehalte von Strahlschutt gemäss den Entsorgungsbestimmungen für Inertstoffdeponien (TVA) genügen, jedoch nicht für eine Beurteilung der Schwermetallgehalte von Bodenproben gemäss VBBo (Bild 5).

### Fazit

Mit dem portablen, batteriebetriebenen XRF-Analysegerät steht eine leistungsfähige Analysemethode zur Beurteilung von schwermetallhaltigen Anstrichen sowie von mit Schwermetallen kontaminierten Strahlschutt- und Bodenproben vor Ort zur Verfügung. Die vorgestellte zerstörungsfreie Methode zur Schwermetallanalyse von Feststoffen ermöglicht:

- die Identifizierung von schwermetallhaltigen Anstrichen am Objekt
- die semiquantitative Analyse von Schwermetallgehalten in Strahlschutt und Bodenproben vor Ort
- die quantitative Analyse von Bleigehalten in Anstrichen am Objekt

Aufgrund der schnellen Datenerfassung ohne Probenpräparation und sofortigen Verfügbarkeit der Analysenergebnisse kann auch eine grössere Anzahl von Objekten in kürzester Zeit untersucht werden.

Im Vorfeld von Sanierungsarbeiten am Korrosionsschutz von Objekten im Freien kann abgeklärt werden, mit welchem von schwermetallhaltigen Anstrichen ausgehenden Gefährdungspotential zu rechnen ist, und welche Schutzmassnahmen getroffen werden müssen (Konzepte betreffend Einhausung, Entsorgung, Überwachung). Während der Sanierungsarbeiten kann die Methode zu Überwachungszwecken eingesetzt werden, z.B. als Entscheidungsgrundlage für die Entsorgung des Strahlschuttes. Da es sich um eine zerstörungsfreie Methode handelt, können solche Abklärungen im Sinne einer Bestandaufnahme auch dann durchgeführt werden, wenn keine Sanierung ansteht. Damit können Wissenslücken geschlossen werden, die aufgrund der häufig ungenügenden Dokumentation der verwendeten Anstrichstoffe bestehen. In allen Fällen liegt der Hauptnutzen in der unmittelbaren Verfügbarkeit der Resultate vor Ort, ein klarer Vorteil gegenüber den Analysen im Labor.

Adresse der Verfasser:

Martin Tuchschnid, Dr. sc. nat., Peter Richner, Dr. sc. nat., Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa), Abt. Korrosion/Oberflächenschutz, Überlandstr. 129, 8600 Dübendorf

### Literatur

- [1]  
Cerc'l'Air: Empfehlung Nr. 14: Oberflächenschutz an Objekten im Freien. Aarau, März 1996
- [2]  
Buwal: Richtlinie für die Entsorgung von Strahlschutt. Bern, Dezember 1994