

Repräsentative Probenvorbereitung für die Röntgenfluoreszenzanalytik

Dr. Tanja Butt

Retsch GmbH

Einführung

Da sich die Nachweisgrenzen von RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) Spektrometern in den letzten Jahren bis in den Spurenbereich verschoben haben, wächst die Bedeutung einer korrekten Probenvorbereitung. Zudem ist die präzise Analyse leichter Hauptelemente nur mit sehr fein zerkleinerten, homogenen Proben möglich.

In diesem Artikel wird vor allem der Schritt der Feinzerkleinerung beleuchtet und der Einsatz der Scheibenschwingmühlen von Retsch erläutert. Mit diesen Mühlen lassen sich vollständig homogene Proben erzeugen, eine wichtige Voraussetzung für zuverlässige Analyseergebnisse. Ein weiterer Fokus liegt auf der Herstellung glatter Presslinge für die RFA.

Für die Herstellung von qualitativ hochwertigem Zement wird die mineralogische und chemische Zusammensetzung von Zwischen- und Endprodukten bestimmt. Bei jedem Produktionsschritt werden Proben entnommen, verarbeitet und analysiert, um eine lückenlose Qualitätskontrolle zu gewährleisten. Retsch bietet Labormühlen an, welche im gesamten Produktionsprozess für die Probenvorbereitung eingesetzt werden. Die typische Probenaufbereitung beinhaltet Vorzerkleinerung, Probenteilung, Feinzerkleinerung und, abhängig von der nachfolgenden Analytik, das Pressen von Tabletten.

Fehlerquellen

Der Ablauf einer kompletten Röntgenfluoreszenzanalyse kann in drei Bereiche aufgeteilt werden: Probenahme, Probenvorbereitung und die eigentliche spektrometrische Analyse. Von diesen drei kostet die mechanische Probenvorbereitung in der Regel am meisten Zeit und wird daher in diesem Bericht näher beleuchtet. Bei der RFA werden Probenmengen von nur wenigen Gramm gemessen, die aber nicht selten Mengen von bis zu mehreren Tonnen repräsentieren müssen. Um aus einer großen Menge eine homogene und repräsentative Analyseprobe zu generieren, sind einige Arbeitsschritte erforderlich, wie die Zerkleinerung



und Teilung der Probe. Da Röntgenfluoreszenzanalysen einfach durchzuführen sind, wird die Bedeutung einer zuverlässigen Probenvorbereitung oft unterschätzt. Das kann zu mangelnder Reproduzierbarkeit führen und damit zu falschen Analyseergebnissen. Neben der Qualität des Spektrometers hat auch die Qualität des Probenvorbereitungsprozesses entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analyse.

Erforderliche Feinheit und Homogenität

Je tiefer der Röntgenstrahl in die Probe eintritt, je größer ist der von der Probe absorbierte Anteil, so dass ab einer definierten Dicke das Röntgenlicht die Probe nicht mehr durchdringen kann. Umgekehrt gilt das auch für das Fluoreszenzlicht, das die Probe wieder verlassen muss, um detektiert zu werden.

Die tiefste Probenschicht, die noch detektiert wird, heißt Austrittstiefe. Diese hängt vor allem von der Intensität der Röntgenstrahlung, der Art des detektierten Atoms und der Dichte der Umgebung um die Probe (der Matrix) ab. Werden verschiedene Elemente in derselben Umgebung untersucht, so nimmt die Austrittstiefe mit steigender Ordnungszahl des untersuchten Elementes zu. Als Faustregel gilt, je kleiner die Ordnungszahl des Elementes ist, desto geringer ist die Austrittstiefe, das heißt, desto schwieriger lässt sich das Element nachweisen. Das beeinträchtigt außerdem die

Reproduzierbarkeit der Analyse. Daher sollte die Probe, z. B. Dolomit, eine Partikelgröße von maximal 80 µm haben, wenn Elemente mit einer niedrigeren Ordnungszahl als Kalium analysiert werden.

Ein weiterer Faktor, der die Qualität der Ergebnisse beeinflusst, ist der Grad der Homogenität, besonders wenn die Proben beschichtet oder inhomogen sind. Nur bei einer vollständig homogenen Probe ist sichergestellt, dass auch der innerste Kern, z. B. eines beschichteten Partikels, gemessen wird.

Wenn unterschiedliche Elemente in der gleichen Umgebung analysiert werden, erhöht sich die Austrittstiefe mit steigender Ordnungszahl des betreffenden Elements. Die folgende Tabelle verdeutlicht dies exemplarisch am Beispiel einer Zementklinkerprobe.

Tab. 1: Austrittstiefe von Röntgenstrahlung bei verschiedenen Elementen in einer Zementklinkerprobe.

Element	Ordnungszahl	Austrittstiefe
Fe	26	170 µm
Mn	25	140 µm
Ca	20	100 µm
K	19	80 µm
S	16	30 µm
Al	13	10 µm

Proben liegen häufig in großen Mengen und mit großer Aufgabekörnung vor, was eine Vorzerkleinerung erforderlich macht, z. B. mit Backenbrechern. Die kraftvollen Brecher zerkleinern das Material durch Druck und Reibung zwischen einer beweglichen und einer festen Brechbacke.

Im nächsten Schritt wird ein Teil der Probe feinerzerkleinert. Diese Teilprobe muss repräsentativ sein, also identische Eigenschaften haben wie die Ausgangsprobe, um zuverlässige Informationen über die Zusammensetzung der vollständigen Probe zu liefern. Die Auswahl von Teilungsmethode und -gerät hängt vom Material und der Menge ab. Trockene Schüttgutproben können über ein Zuteilgerät dem Rotationsprobenteiler zugeführt werden, während schwer fließende Materialien eher in einem Riffelteiler geteilt werden.

Feinzerkleinerung mit Scheibenschwingmühlen

Scheibenschwingmühlen wie die RS 200 und die RS 300 XL von Retsch werden vor allem für die Pulverisierung harter und spröder Materialien, wie z. B. Kalkstein oder Zementklinker, für die nachfolgende RFA eingesetzt. Die im Becher befindlichen Mahlkörper üben durch die Schwingungsbewegungen des Antriebs extreme Druck-, Stoß- und Reibwirkungen auf das Mahlgut aus, wodurch, je nach Probenmaterial, hohe Endfeinheiten bis $20\ \mu\text{m}$, häufig innerhalb weniger Sekunden, erzielt werden. Dies ist vorteilhaft für Qualitätskontrollprozesse, die zu einem schnellen Ergebnis führen müssen, z. B. für eine Produktfreigabe. Bei Testvermahlungen von Tantaloxid in Quarzsand wurden vollständig homogene Proben produziert. Anschließend ließ sich von jeder Stelle im Mahlbecher eine repräsentative Probe für die weitere Verarbeitung, z. B. Elementaranalyse oder Pressen einer Tablette, entnehmen.

Für Probenmengen bis 250 ml bietet sich die RS 200 an. Die Mahlbecher sind in Größen bis 250 ml erhältlich und nehmen Ausgangskorngrößen von maximal 15 mm auf. Sie führen Kreisbewegungen mit 700 bzw. $1500\ \text{min}^{-1}$ durch, was zu einer extrem schnellen Pulverisierung der Probe führt. Eine große Auswahl an Werkstoffen für die Mahlwerkzeuge – gehärteter Stahl, Stahl 1.1740 für die schwermetallfreie Zerkleinerung, Zirkonoxid, Wolframcarbid und Achat – ermöglicht die analysenneutrale Probenaufbereitung. Die Mühle erkennt Mahlbecher aus Wolframcarbid und Achat und begrenzt automatisch die Drehzahl auf maximal 1200 bzw. $700\ \text{min}^{-1}$, um den Verschleiß zu minimieren.

Anwendungsbeispiel – Feinzerkleinerung von Zementklinker: 200 ml Probe mit Partikelgrößen bis 12 mm wurden bei $1500\ \text{min}^{-1}$ in

einem 250 ml Stahlbecher in der RS 200 vermahlen. Bereits nach 60 Sekunden wurde eine Endfeinheit von $85\ \mu\text{m}$ (D90 Wert) erreicht.

Die RS 300 XL wird für die gleichen Anwendungen eingesetzt wie die RS 200, ist aber für große Probenmengen und Ausgangskorngrößen bis 20 mm geeignet. Mit entsprechendem Zubehör können bis zu 4 Proben gleichzeitig aufbereitet werden. Der hohe Homogenisierungsgrad wird durch das sehr effektive 3D Mahlprinzip erreicht. In der RS 300 XL können Mahlgarnituren von bis zu 30 kg und Probenvolumina bis 2000 ml eingesetzt werden. Das geschlossene Mahlsystem garantiert die vollständige Vermahlung der Probe. Durch die Möglichkeit der Drehrichtungsumkehr werden Materialanbackungen weitestgehend verhindert. Eine Auswahl unterschiedlicher Werkstoffe der Mahlgarnituren ermöglicht die analysenneutrale Zerkleinerung.



Scheibenschwingmühle RS 300 XL für große Probenvolumina



Anwendungsbeispiel – Feinzerkleinerung von Zement: 2000 ml Zementklinker wurden in einem 2000 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl pulverisiert. Die Ausgangskorngröße der Probe lag bei ca. 35 mm; da die Probe sehr spröde war, ließ sie sich in der RS 300 XL problemlos ohne Vorzerkleinerung aufbereiten. Nach 6 Minuten war eine Endfeinheit von $100\ \mu\text{m}$ (D90 Wert) erreicht. Die RS 200 zerkleinert dieses Material zwar deutlich schneller, hätte aber eine kleinere Ausgangskorngröße benötigt.

Herstellen von Tabletten für die Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die RFA werden Tabletten mit glatter Oberfläche benötigt. Im Gegensatz zu losem Pulver können in einer Tablette auch geringe Elementkonzentrationen durch den Röntgenstrahl detektiert werden, da die Probe kompakter ist. Auch in optischer Hinsicht ist eine glatte Oberfläche einer rauen vorzuziehen. Tabletten werden üblicherweise durch Verschmelzen der Probe mit einem Hilfssalz oder durch Pressen in einer Tablettepresse hergestellt.

Die Schmelzmethode birgt einige Nachteile. So lassen sich flüchtige Elemente (z. B. Thallium, Cadmium) nicht analysieren, da sie beim Aufschmelzen entweichen. Außerdem wird die Probe bei diesem Verfahren mit dem Lithiumsalz sehr stark verdünnt, so dass die Nachweisgrenze schlechter ist als bei Presslingen. Schließlich können bestimmte Elemente (z. B. Bor, Eisen und auch Carbide) den sehr teuren Platintiegel beschädigen. Zudem ist es wesentlich zeitaufwendiger, eine Schmelztablette herzustellen, als einen Pressling (15 Minuten gegenüber 2 Minuten).

Daher ist das Pressen von Tabletten das am häufigsten genutzte Verfahren für viele Anwendungen – auch wenn die Kalibrierung des Spektrometers aufgrund der Probenmatrix recht anspruchsvoll ist. Eine gepresste Tablette sollte grundsätzlich folgende Kriterien erfüllen:



Zementklinkerprobe vor (links) und nach (rechts) der Vermahlung in der RS 300 XL.

- sie muss homogen sein und eine glatte Oberfläche haben
- es dürfen sich während der Messung keine Partikel ablösen, die die Röntgenröhre verschmutzen würden
- der Pressling muss stabil sein (und eventuell lagerfähig)

Das Pressen der Probe kann mit oder ohne Hilfsstoffe erfolgen. Das freie Pressen ohne Hilfsmittel wird eher selten durchgeführt, da die resultierenden Tabletten meist nicht stabil genug sind. Die gängigsten Hilfsstoffe sind Substanzen auf Cellulose- oder auf Paraffin-Basis.

Cellulose hat den Vorteil, dass es gleichzeitig auch als Mahlhilfe dient und ein Anbacken der Probe am Mahlgefäß verhindert. Cellulose kann sowohl in einer Scheibenschwingmühle als auch in einer Schwingmühle eingesetzt werden.

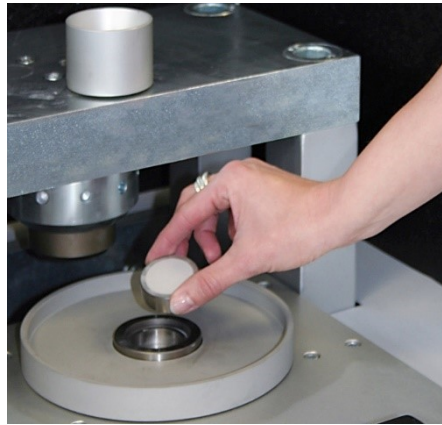
Wachs wird erst nach der Vermahlung der Probe entweder per Hand zugemischt oder mit Hilfe einer Schwingmühle in einem Plastikbecher mit Polyamidkugeln. Durch das Wachs erhalten die Presslinge eine abriebfeste Oberfläche. Außerdem ist Wachs preiswerter als Cellulose und nicht hygroskopisch, was dann wichtig ist, wenn der Pressling gelagert werden soll.

Für die Stabilisierung der Presslinge werden entweder Stahlringe oder Aluminiumcups eingesetzt. Aluminiumcups haben den Vorteil, dass die Proben auf der Unterseite beschriftet und archiviert werden können.

Retsch hat drei unterschiedliche Tablettenpressen im Angebot. PP 25 und PP 35 sind Tischgeräte, die mit einem Maximaldruck von 25 t bzw. 35 t arbeiten. Die PP 40 ist ein Standgerät mit individueller Presskraftregelung von 5 t bis 40 t.

Fazit

RFA ist eine leistungsstarke Analyseverfahren, die eine vollständig homogene, reproduzierbare Probe mit geeigneter Partikelgröße erforderlich macht. Dabei sollte die Probenaufbereitung weder die Materialeigenschaften verändern, noch unerwünschte Spurenelemente hinzufügen. Die Scheibenschwingmühlen und Tablettenpressen von Retsch ermöglichen die Herstellung repräsentativer und kontaminationsfreier Proben für die RFA mit sehr geringem Zeit- und Arbeitsaufwand.



Glatte, stabile Tablette, die in einer Tablettenpresse PP 40 hergestellt wurde



Tischgerät Pellet Press PP 35