

# Превосходная скорость, конечная тонкость и воспроизводимость

## Подготовка воспроизводимых проб для рентгенофлуоресцентного анализа



### Введение

Для производства высококачественного цемента необходимо знать минералогический и химический состав используемых сырьевых материалов, а также промежуточной и готовой продукции. На каждой стадии производства выполняется отбор проб для соответствующей обработки и анализа, что позволяет вести непрерывный контроль качества. Компания RETSCH предлагает широкий ассортимент оборудования для пробоподготовки на всех этапах производственного процесса. Стандартный процесс пробоподготовки включает в себя предварительное измельчение, прободеление, измельчение до аналитической тонкости и, в зависимости от особенностей дальнейшего анализа, запрессовывание в таблетки (пеллеты). В данной статье подробно рассматривается этап измельчения до аналитической тонкости с использованием вибрационных дисковых мельниц RETSCH, позволяющих добиться идеальной гомогенности проб и высокой воспроизводимости результатов, а также этап производства пеллет для рентгенофлуоресцентного анализа. Сегодня качество пробоподготовки имеет большую важность, поскольку порог обнаружения элементных анализаторов в последние годы опустился до уровня микроконцентрации. Кроме того, высокая точность обнаружения большинства легких элементов обеспечивается только при анализе тонкоизмельченных и гомогенизированных образцов.

### Источники ошибок измерения

Общая процедура рентгенофлуоресцентного анализа состоит из **трех этапов: пробоотбор, пробоподготовка и собственно рентгенофлуоресцентная спектрометрия**. Из этих трех этапов именно механической пробоподготовке, которая занимает большую часть времени, будет посвящена данная статья.

Несмотря на то, что вес лабораторных проб для рентгенофлуоресцентного анализа нередко составляет всего несколько граммов, эти пробы должны репрезентативно отражать свойства материала, общий вес которого может достигать нескольких тонн. Для подготовки гомогенной и репрезентативной пробы требуется трудоемкое измельчение и прободеление, и именно на этом этапе наиболее вероятны как случайные, так и системные ошибки. В связи с невысокой сложностью проведения рентгенофлуоресцентного анализа качеством прободготовки нередко пренебрегают, тогда как это может негативно сказаться на результатах анализа. Не только качество спектрометра, но и качество прободготовки определяет точность и воспроизводимость результатов анализа.

### **Конечная тонкость и гомогенность**

По мере проникновения в толщу материала рентгеновские лучи поглощаются, поэтому возможная глубина анализа ограничена. Это также относится к регистрируемому излучению, которое материал испускает в ответ.

**Наиболее глубоко расположенный слой, на котором регистрируется флуоресценция, называется глубиной проникновения.** Глубина проникновения зависит от интенсивности рентгеновского излучения, вида регистрируемых химических элементов и плотности вещества, окружающего элементы (матрицы материала). Если в одной матрице присутствуют различные химические элементы, глубина проникновения увеличивается по мере увеличения атомного числа элемента. И наоборот, **чем меньше атомное число элемента, тем труднее его зарегистрировать.** Этот фактор также оказывает влияние на воспроизводимость результатов анализа. Требования к конечной тонкости столь высоки - от 80 мкм для доломита, - так как только в этом случае обеспечивается достоверность результатов анализа элементов легче калия. **Другим важным фактором является степень гомогенизации пробы,** особенно при использовании образцов неоднородного состава или образцов с покрытием. Только при тщательной гомогенизации образца можно эффективно проанализировать весь его состав, а не только внешние слои.

Если в одной матрице присутствуют различные химические элементы, глубина проникновения увеличивается по мере увеличения атомного числа элемента. В таблице ниже показана глубина проникновения для различных элементов в составе цементного клинкера:

Химический элемент	Атомное число	Глубина проникновения
Fe	26	170 мкм
Mn	25	140 мкм
Ca	20	100 мкм
K	19	80 мкм
S	16	30 мкм
Al	13	10 мкм

Таблица 1: Глубина проникновения рентгеновского излучения для различных элементов в составе пробы цементного клинкера

Нередко материалы, поступающие на анализ, отличаются большими объемами и большой крупностью частиц и поэтому требуют предварительного измельчения. Для этого используются, например, мощные **щёковые дробилки**, которые измельчают материалы под действием высокого давления и сил трения, создаваемых между подвижной и неподвижной щеками.

После предварительного измельчения проба, отобранная от общего объема образца, подвергается измельчению до аналитической тонкости. Отбираемая проба должна быть репрезентативной, то есть отражать состав всего образца, из объема которого она была отобрана. Выбор метода прободеления и соответствующего оборудования зависит от используемого материала и его количества. Сухие сыпучие свободно текучие пробы можно загружать через вибрационные питатели в **роторные прободелители**, а для материалов с низкой текучестью подходят ручные прободелители. Компания RETSCH предлагает широкий ассортимент прободелителей - от самых простых приборов 6 типоразмеров до роторных прободелителей, рассчитанных на объемы от 5 до 60 л. Полученная проба затем подвергается измельчению до аналитической тонкости.

### Измельчение проб с помощью вибрационной дисковой мельницы

Вибрационные дисковые мельницы (например, мельницы **RS 200** или **RS 300 XL** производства компании RETSCH) идеально подходят для измельчения твердых и хрупких материалов, таких как известняк или клинкер, в процессе подготовки к рентгенофлуоресцентному анализу. Под действием центробежных сил, ударного воздействия и трения образец измельчается между размольным кольцом и размольным диском. Максимальная **конечная тонкость может достигать 20 мкм**, в зависимости от материала. Такой способ измельчения позволяет достигать требуемой аналитической тонкости всего за несколько секунд, что особенно важно в сферах, где результаты анализа должны быть готовы максимально быстро, например, для контроля качества продукции. По результатам тестового измельчения, образец кварцевого песка с содержанием оксида тантала

продемонстрировал высокую гомогенность (подробные данные могут быть предоставлены по запросу). Это означает, что проба, отобранная в любом месте размольного стакана, будет обладать репрезентативностью, пригодной для дальнейшего запрессовывания в pellets или элементного анализа.

### **Мельницы RS 200 для измельчения образцов объемом до 250 мл**

Размольный стакан данной мельницы (объем до 250 мл, размер частиц исходного материала до 15 мм) совершает круговые движения со скоростью **700-1500 об/мин**, измельчая образец максимально быстро. Данная модель может оснащаться размольной гарнитурой из различных материалов: закаленная сталь, сталь марки 1.1740 (для измельчения без намола тяжелых металлов), оксид циркония, карбид вольфрама и агат, исключая влияние материала гарнитуры на результаты анализа. Мельница автоматически распознает материал размольной гарнитуры (карбид вольфрама или агат) и устанавливает максимальную скорость 1200 или 700 об/мин, соответственно, предотвращая преждевременный износ. Работа с мельницей отличается исключительным удобством благодаря ручкам для переноски тяжелой размольной гарнитуры, быстродействующему замку и направляющим, позволяющим быстро установить размольный стакан в рабочее положение.

*Пример применения - измельчение образца цементного клинкера до аналитической тонкости:* образец объемом 200 мл с размером частиц до 12 мм измельчался в мельнице RS 200 на скорости 1500 об/мин с использованием размольной гарнитуры объемом 250 мл из нержавеющей стали. После 60 с измельчения была достигнута тонкость 85 мкм (значение  $d_{90}$ ).

### Мельница RS 300 XL для измельчения больших объемов образцов

По своей области применения данная мельница идентична модели RS 200, но поддерживает размер частиц исходного материала до 20 мм и **одновременное измельчение до 4 образцов** в зависимости от используемых принадлежностей. Во время работы размольный стакан вибрирует в трех измерениях, обеспечивая высокую степень гомогенизации образца. Мельница RS 300 XL **поддерживает вес размольной гарнитуры до 30 кг и объем образца до 2000 мл**. Герметично закрываемая размольная камера предотвращает потери материала. Функция автоматической смены направления вращения предотвращает слипание частиц, а различные варианты размольной гарнитуры позволяют подобрать материал, не влияющий на результаты анализа. Пневматический замок и автоматический подъемник для тяжелой размольной гарнитуры (опция) обеспечивают удобство и безопасность работы.

*Пример применения - измельчение образца сырого цемента до аналитической тонкости:* образец цементного клинкера объемом 2000 мл измельчался в мельнице RS 300 с использованием размольной гарнитуры объемом 2000 мл из нержавеющей стали. Размер частиц исходного материала составлял ок. 35 мм, но из-за высокой хрупкости измельчение в мельнице RS 300 XL не составило труда, даже не потребовав предварительного измельчения. После 6 мин измельчения была достигнута тонкость 100 мкм (значение  $d_{90}$ ). Мельница RS 200 способна справиться с поставленной задачей еще быстрее, но при условии меньшего объема образца. Как видно, мельницы компании RETSCH оптимально подходят для решения самого широкого спектра задач.



Рис. 1: Вибрационная дисковая мельница RS 300 XL для измельчения больших объемов образцов



Рис. 2: Образец цементного клинкера до (слева) и после (справа) измельчения в мельнице RS 300 XL.

## Изготовление пеллетов для рентгенофлуоресцентного анализа

В большинстве случаев, при проведении рентгенофлуоресцентного анализа используются образцы в виде таблеток (пеллетов) с идеально гладкой поверхностью. Поскольку такой образец отличается большей плотностью по сравнению с сыпучими порошками, пеллеты позволяют обнаруживать элементы в более низких концентрациях. Кроме того, гладкая поверхность образца более предпочтительна для всех видов оптического анализа. Обычно образцы для рентгенофлуоресцентного анализа изготавливаются в виде гранул (диффузией солей в образец) или пеллетов (запрессовкой в таблеточном прессе).

Метод диффузии имеет ряд существенных недостатков. Летучие соединения, например таллия или кадмия, при изготовлении образца могут быть утеряны и не будут обнаружены в ходе анализа. Кроме того, соли лития, проникающие в образец, снижают порог обнаружения элементов по сравнению с пеллетами. Некоторые элементы и соединения (например, бор, железо, карбиды) могут даже повредить дорогостоящие платиновые тигли. Наконец, изготовление гранул занимает значительно больше времени (15 мин для гранул по сравнению с 2 мин для пеллетов).

Таким образом, пеллетирование больше подходит для большинства областей применения – даже, несмотря на то, что к калибровке спектрометра в этом случае будут применяться более строгие требования (из-за матрицы образца).

Основные критерии качества пеллетов для анализа:

1. Гомогенный состав и идеально гладкая поверхность
2. Отсутствие летучих соединений, загрязняющих рентгеновскую трубку
3. Прочность (достаточно долгий срок хранения)

Запрессовка образцов в пеллеты может выполняться как с добавлением, так и без добавления вспомогательных материалов. Последний случай (свободное прессование) менее распространен, так как при этом не обеспечивается достаточная прочность пеллета. Наиболее распространенные вспомогательные материалы - целлюлоза и парафин (воск).

Преимуществом целлюлозы является оказываемое ею дополнительное абразивное воздействие, позволяющее предотвратить спекание образца при его измельчении в размольном стакане. Целлюлоза может использоваться как в вибрационных дисковых, так и в обычных вибрационных мельницах.

После измельчения в образец добавляется воск - вручную либо перемешиванием в вибрационной мельнице с полиамидными шарами в размольном стакане. Добавление воска придает образцу водостойкие свойства.



*Рис. 3: Пеллеты, изготовленные с помощью пресса PP 40, отличаются высокой прочностью и имеют идеально гладкую поверхность*

Кроме того, воск отличается меньшей стоимостью по сравнению с целлюлозой, а также низкой гигроскопичностью, что особенно важно, если при хранении пеллеты могут подвергаться действию высокой влажности.

Для обеспечения максимальной прочности пеллеты запрессовываются в стальные кольца или алюминиевые чашки, на донце которых наносится маркировка, что еще более облегчает процедуру хранения.

Компания RETSCH предлагает **таблеточные прессы трех типов**, предназначенные для трех разных областей применения. Прессы PP 25 и PP 35 настольного исполнения имеют рабочее давление 25 и 35 т, соответственно. Пресс PP 40 напольного исполнения имеет рабочее давление, регулируемое в диапазоне от 5 до 40 т.



Рис. 4: Настольный таблеточный пресс PP 35

### Заключение

Метод рентгенофлуоресцентного анализа отличается высокой эффективностью, однако для получения достоверных результатов необходимо использовать репрезентативные пробы с определенным размером частиц. В процессе пробоподготовки необходимо сохранить свойства исходного материала и предотвратить попадание примесей в образцы. Вибрационные дисковые мельницы и таблеточные прессы, разработанные компанией RETSCH, позволяют подготовить образцы, отличающиеся высокой точностью, воспроизводимостью и чистотой, к рентгенофлуоресцентному анализу максимально быстро и просто.

### Автор:

Retsch GmbH

Д-р Таня Бутт, менеджер по продукции

Адрес: Retsch-Allee 1-5, 42781 Haan, Германия

Тел.: +49 (0) 21 04/23 33-178

Эл. почта: [t.butt@retsch.com](mailto:t.butt@retsch.com)