

# Preparazione del campione per la spettrometria in fluorescenza a raggi X

L'analisi in fluorescenza a raggi X è una tecnica utilizzata in primo luogo per la determinazione quantitativa esatta dell'analita e richiede quindi un grado elevato di accuratezza e rappresentatività, due parametri direttamente proporzionali agli standard qualitativi applicati alla preparazione del campione in laboratorio.

RS 200

## Granulometria omogenea a garanzia di una buona riproducibilità

Trattandosi di campioni solidi, la riproducibilità dipende tanto dalla granulometria quanto dalla densità del campione preparato. Nell'XRF, l'intensità della radiazione emessa permette di ricavare informazioni circa la concentrazione di un determinato elemento nel campione. Se quest'ultimo è troppo grossolano, la radiazione X emessa dalle particelle è dispersa in modo più marcato e la sua intensità aumenta indipendentemente dalla concentrazione reale dell'elemento analizzato. Ne deriva che un'analisi quantitativa riproducibile richiede da un lato che il campione sia sufficientemente omogeneizzato e dall'altro che i singoli campioni abbiano sempre una granulometria costante. Il diagramma "Durata della macinazione" mostra che, in seguito a una riduzione di soli 2 minuti con il **vibromulino RETSCH MM 400**, l'intensità del segnale misurato raggiunge un valore costante che non subisce alcuna modifica con l'aumentare del tempo di macinazione.



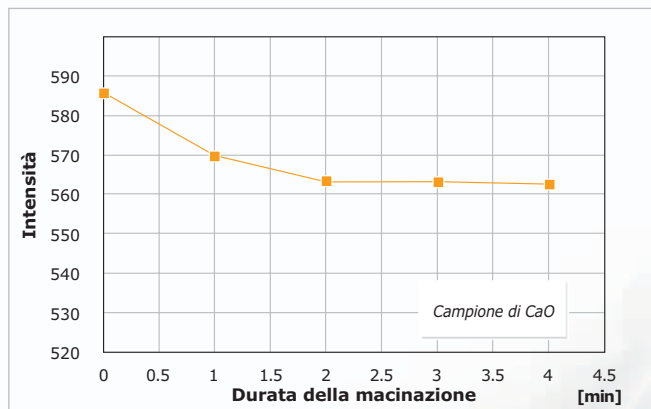
La densità del campione è, parimenti alla granulometria, un criterio di primaria importanza. Durante la pressatura delle pastiglie. Occorre prestare particolare attenzione all'eliminazione totale dell'aria residua. Il diagramma "Forza pressione" mostra che la massima densità del campione è data a una forza pressione pari a 20 tonnellate, a partire dalla quale l'intensità della radiazione raggiunge un valore costante. **La buona accuratezza e la riproducibilità dell'analisi dipendono quindi da una preparazione del campione capace di garantire tanto una ripartizione granulometrica costante quanto la massima densità possibile del campione.** In seguito a un'eventuale riduzione preliminare mediante frantoio a mascelle, la macinazione fine di materiali duri e fragili in vista

dell'analisi XRF viene effettuata, nella maggior parte dei casi, con un **mulino a dischi vibranti** come, ad esempio, l'unità **RETSCH RS 200**. Mossi energeticamente per azione delle forze di squilibrio, i corpi di macinazione (un disco e un anello che si trovano all'interno della giara) inducono la riduzione per pressione, impatto e frizione del campione. Il principio di funzionamento del mulino garantisce la finezza analitica richiesta in tempi di macinazione eccezionalmente brevi. Tempi di macinazione brevi significano tempi di analisi contenuti, un vantaggio non indifferente soprattutto nell'ambito del controllo qualità, che spesso assoggetta la messa in vendita di un prodotto all'effettuazione di analisi specifiche. La riduzione di piccole aliquote di campione può essere eseguita anche in un **vibro-**

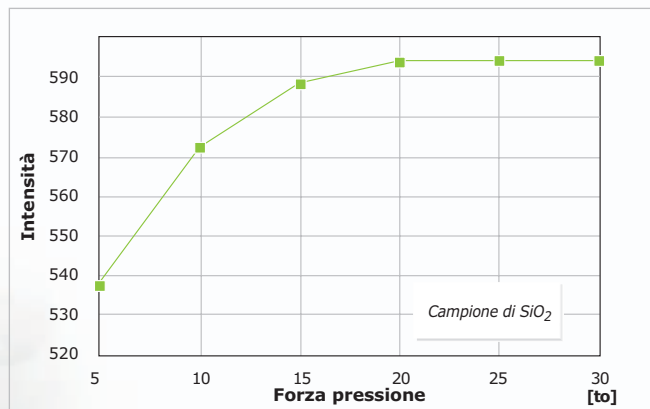
**mulino** quale l'unità **RETSCH MM 400**, uno strumento in cui le giare di macinazione descrivono movimenti oscillatori radiali in un piano orizzontale inducendo l'omogeneizzazione efficace del materiale campione per frizione e impatto. Tanto il mulino a dischi vibranti **RS 200** quanto il vibromulino **MM 400** sono equipaggiabili con accessori di macinazione in materiali diversi in modo da garantire il trattamento anticontaminante in base agli elementi che devono essere determinati. Nella riduzione di materiali elastici e morbidi quali le plastiche, i risultati migliori si ottengono mediante taglio e divisione. A tale scopo si consiglia l'impiego di mulini a coltelli o a rotore che forniscono il grado di finezza richiesto grazie all'impiego di setacci di fondo intercambiabili con apertura definita delle maglie.

## Dal campione in polvere alla pastiglia

Portata a termine la macinazione, il campione in polvere è pronto per essere compresso in una pastiglia. Per ottenere la stabilità meccanica richiesta, è spesso necessario aggiungere un agente legante. A tale scopo è possibile ricorrere a uno dei due seguenti metodi: l'agente legante viene aggiunto durante la macinazione e funge da aiuto di macinazione in polvere o in compressa; l'agente legante viene miscelato separatamente dopo la macinazione. **Il vibromulino MM 400 può essere accessorio di speciali miscelatori in polistirene in cui il campione può essere omogeneizzato con l'agente legante.** Entrambe le tecniche di preparazione hanno pro e contro e devono essere armonizzate in ragione dell'obiettivo analitico.



Influenza esercitata dalla durata della macinazione sull'intensità della radiazione dell'XRF. Il campione è stato omogeneizzato con il vibromulino RETSCH MM 400.



Influenza esercitata dalla forza pressione sull'intensità della radiazione dell'XRF. La pastiglia è stata realizzata con la pressa pastigliatrice RETSCH PP 40.

## Disgregazione mediante fusione

Nel caso in cui si disponga solo di un'aliquota limitata di campione, un metodo alternativo consiste nel pressare il campione su uno strato di acido bórico. La granulometria delle particelle costituenti una simile pastiglia può tuttavia abbassare il grado di riproducibilità massimo ottenibile. L'unico metodo che consente di ovviare a tale inconveniente è la disgregazione mediante fusione. La tecnica prevede la dissoluzione del campione finemente macinato (< 60 - 100 micron) in una soluzione di borato ad una temperatura di circa 1000°C. Tale processo distrugge il campione originale e crea una matrice vetrosa omogenea. L'assenza di effetti ascrivibili alle dimensioni delle particelle, la maggiore omogeneità e la densità definita permettono di ottenere un grado di riproducibilità più elevato. In conseguenza della diluizione in soluzione di borato, la disgregazione mediante fusione si presta esclusivamente alla determinazione quantitativa esatta dei componenti principali; la rilevazione degli elementi traccia va effettuata sempre utilizzando campioni in pastiglia. Per le analisi di routine che non richiedono standard di precisione molto elevati, in linea di massima sarà sufficiente ricorrere alle pastiglie.

Per ottenere misure stabili e riproducibili mediante analisi XRF, è tuttavia indispensabile controllare numerosi altri parametri. Per tale ragione è di primaria importanza armonizzare la preparazione del campione in ragione dell'obiettivo analitico. Gli strumenti utilizzati (mulino, pressa pastigliatrice, unità per la disgregazione mediante fusione) devono quindi consentire una configurazione flessibile dei parametri operativi e l'addetto dovrà, a sua volta, disporre del know-how necessario.

MM 400



### MULINO A DISCHI VIBRANTI RS 200

- Tipologie di campioni: medio-duro, duro, fragile, fibroso
- Granulometria in ingresso: < 15 mm
- Finezza finale: < 40 µm
- Eccellente riproducibilità
- Finezza analitica in pochi secondi

### VIBROMULINO MM 400

- Tipologie di campioni: duro, medio-duro, morbido, fragile, elastico, fibroso
- Granulometria in ingresso: ≤ 8 mm
- Finezza finale: ~ 5 µm
- Elevata portata di campione grazie a tempi di macinazione brevi e due camere di macinazione
- Ricca gamma di giare di macinazione in dimensioni e materiali differenti