

Е.А. Томилина, руководитель направления химического и структурного анализа, ГК Остек, Россия;
П. Дебре, специалист в области прикладных исследований;
Ф. Дэйвидц, глобальный менеджер по продажам производственного оборудования, XRF Scientific, Бельгия

Качественная подготовка проб как ключ к воспроизводимому рентгенофлуоресцентному анализу

РЕФЕРАТ. *Описаны методы подготовки проб для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) материалов цементного производства, а также их влияние на получаемые данные. Показаны преимущества метода сплавления перед прессованием. Приведены результаты РФА проб, приготовленных в газовой и электрической системах сплавления производства международной компании XRF Scientific, характеризующиеся высокими точностью и воспроизводимостью.*

Ключевые слова: *рентгенофлуоресцентный анализ, РФА, подготовка проб, химический анализ.*

Keywords: *x-ray fluorescence, XRF, sample preparation, chemical analysis.*

Введение

Одна из актуальных задач при проведении лабораторных анализов материалов цементного производства — получение представительной пробы. В данной статье мы рассмотрим важную часть этой задачи — подготовку пробы к рентгенофлуоресцентному анализу (РФА), ставшему основным методом анализа химического состава на цементных предприятиях.

От правильного выбора метода подготовки проб зачастую зависит результат анализа количественного и качественного состава материалов. Гомогенность пробы, ее фракционный состав, качество поверхности исследуемых образцов определяющим образом влияют на достоверность полученных результатов. Для подготовки сыпучих материалов к РФА традиционно применяются методы дробле-

ния — измельчения, разделения, истирания и последующего прессования или сплавления полученного порошка. Основным требованием для обеспечения высокой точности и воспроизводимости анализа является плоская, однородная по составу и чистая поверхность пробы. При анализе очень легких элементов (до углерода) детектируется флуоресцентное излучение, испускаемое из слоя, толщина которого сильно зависит от материала пробы и может составлять от десятых долей нанометра до нескольких десятков микрометров, поэтому при анализе легких элементов пробоподготовку следует выполнять с особой тщательностью.

Методы подготовки проб для РФА

Существует два основных способа подготовки проб к РФА: 1) измельчение с последующим прессованием в таблетки и 2) сплавление

с боратым флюсом, позволяющее получить образцы в виде в стеклянных дисках.

Измельчение—прессование — быстрый и относительно простой, и потому наиболее распространенный способ подготовки проб на цементных предприятиях, однако у него есть ряд недостатков, таких как влияние матричных эффектов, а также возможное присутствие труднорастворимых компонентов в пробе. Эти факторы приводят к систематическим ошибкам при анализе отдельных видов материалов, например, соединений кремния и некоторых минералов.

Наилучший способ полностью устранить описанные выше эффекты — использование метода сплавления. Перевод пробы в расплавленное состояние с помощью флюса с последующим получением гомогенного стекла полностью нивелирует эффекты, связанные с размером частиц и неоднородностью пробы. Преимущества метода сплавления в том, что он предоставляет следующие возможности:

- получения полностью гомогенного образца;
- сильного или слабого разбавления пробы для уменьшения матричных эффектов;
- подготовки стандартных образцов требуемого состава.

Между материалами флюса и пробы при сплавлении протекают высокотемпературные реакции, приводящие к образованию гомогенного стеклообразующего расплава. В результате охлаждения расплава без кристаллизации получают образец для анализа в виде однородного диска со структурой стекла.

Плоский стеклянный диск, полученный путем сплавления порошкообразных образцов, обеспечивает более точные аналитические результаты по сравнению с прессованной таблеткой.

В настоящее время сплавление все чаще используется в лабораториях цементных предприятий как эталонный способ, что позволяет рентгенофлуоресцентному методу вытеснять традиционные методы мокрой химии, применяемые для анализа основных элементов. Используя этот способ подготовки образцов, можно построить надежные калибровочные кривые, которые охватывают весь диапазон концентраций представляющих интерес элементов.

Существует три основных источника аналитической ошибки при подготовке образцов методом сплавления: 1) неправильно подобранная температура плавления, 2) недостаточная гомогенизация, 3) неровная поверхность образца. Рассмотрим эти источники подробнее:

1) результаты определения диоксида кремния, оксидов кальция и натрия и триоксида серы зависят от температуры сплавления в наибольшей степени. По экспериментальным данным, с ее изменением на 50 °С полученные при анализе данные о содержании СаО в цементе могут измениться на 0,5%;

2) недостаточная гомогенизация приводит к изменению результатов определения SiO₂ и СаО;

3) если анализируемая поверхность стеклянного диска неровная, это также может привести

к искажению результатов РФА: при отклонении на 0,1 мм от плоской формы образца их относительная погрешность может возрасти до 1%.

Для получения повторяемых проб и воспроизводимых результатов анализа важно четко контролировать условия сплавления. В современных системах стеклянный диск приготавливается в полностью автоматическом режиме, с постоянным контролем условий процесса и в безопасной среде.

Существует два основных типа печей, различающихся источником тепла и способом нагрева — газовые и электрические. Пример — газовые системы линейки Phoenix (см. рисунок) и электрические xRFuse от международной компании XRF Scientific. При работе с любой из них оператор загружает тигли, содержащие смесь пробы с флюсом, запускает программу и через 12—15 мин (в зависимости от заданной программы сплавления) получает готовые охлажденные образцы в виде стеклянных дисков.

Газовые и электрические системы сплавления XRF Scientific

Несмотря на существенную разницу в устройстве и работе газовой и электрической систем сплавления XRF Scientific, они позволяют достичь одного и того же уровня воспроизводимости результатов анализа и отвечают требованиям действующих норм. Хороший способ оценить это — использование «Метода быстрого тестирования» согласно стандарту ASTM



Система сплавления Phoenix

C114—15 Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement (стандартные методы химического анализа гидравлического цемента). Этот стандарт регламентирует критерии химического анализа гидравлических цементов, включая все методы испытаний, используемые для анализа химического состава материалов в цементной промышленности. РФА упоминается в стандарте в качестве примера экспресс-метода испытаний.

Точность и воспроизводимость результатов анализа образцов, полученных с применением того или иного способа пробоподготовки, следует подтверждать путем анализа сертифицированных стандартных образцов. Для проведения такого теста с подготовкой проб при помощи систем сплавления производства компании XRF Scientific использовались стан-

Полный комплекс оборудования для подготовки проб материалов цементной промышленности и последующего анализа методом РФА



xRFuse2 – полностью автоматизированная двухпозиционная электрическая печь для приготовления сплавленных дисков



Анализ химического состава цемента, клинкера и сырьевых материалов



121087, Россия, Москва,
ул. Баркляя, д. 6, стр. 3

+7 (495) 788-44-44, доб. 6535
e-mail: info@arttool.ru arttool.ru

●●●●●●●●
Будущее
создается

Сравнение результатов РФА стандартных образцов, полученных с использованием систем пробоподготовки xrFuse 2 и Phoenix (XRF Scientific)

Элемент (оксидная форма)	Требования ASTM C114–15		xrFuse 2		Phoenix	
	Воспроизводимость	Точность	Воспроизводимость	Точность	Воспроизводимость	Точность
Na ₂ O	0,03	0,05	0,01	0,03	0,00	0,03
MgO	0,16	0,20	0,01	0,17	0,01	0,15
Al ₂ O ₃	0,20	0,20	0,13	0,12	0,13	0,12
SiO ₂	0,16	0,20	0,15	0,15	0,12	0,16
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01
SO ₃	0,10	0,10	0,05	0,06	0,01	0,05
K ₂ O	0,03	0,05	0,01	0,03	0,00	0,03
CaO	0,20	0,30	0,18	0,24	0,12	0,19
TiO ₂	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01
Cr ₂ O ₃	Н. д.	Н. д.	0,00	0,01	0,00	0,01
Fe ₂ O ₃	0,10	0,10	0,04	0,05	0,01	0,04
ZnO	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01
SrO	Н. д.	Н. д.	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn ₂ O ₃	0,03	0,043	0,00	0,01	0,00	0,01

Примечание: «Н. д.» — Нет данных.

дартные образцы цемента 601В 15 различных составов от Японской цементной ассоциации.

Образцы прокаливали при 950 °С за 2 ч до плавления. Были подготовлены два комплекта стеклянных дисков (с использованием систем сплавления Phoenix и xrFuse). Для изготовления стеклянных дисков диаметром 40 мм смешивали 1250 г образца с 10000 г флюса LT66:LM34+02LiBr (66% тетрабората лития и 34% метабората лития, содержащего 0,2% бромида лития в качестве несмачивающего агента) и расплавляли в тиглях из сплава золота и платины. Программа сплавления в газовой печи Phoenix включала в себя нагрев в течение 200 с и последующую выдержку расплава при температуре 1100 °С в течение 250 с. В электрической системе xrFuse образцы нагревали в течение 250 с и выдерживали расплав при температуре 1100 °С. В обоих случаях расплав перемешивался (за счет покачивания или вращения тиглей).

РФА проводили на волнодисперсионном спектрометре Bruker S8 Tiger, оснащенный трубкой 4,0 кВт, кристалл-анализаторами, точно-пропорциональным счетчиком (Ar / CH₄) и сцинтилляционным счетчиком в качестве детекторов. Аналитические условия для измерений были разработаны специально для анализа цемента, сырьевой смеси и клинкера. Эти условия доступны в виде полного пакета CEMENT QUANT от Bruker.

Для определения воспроизводимости результатов анализа каждый стандартный образец делили на 2 части и изготавливали из них 2 пробы, которые анализировали по отдельности.

В таблице приведены результаты анализа и граничные значения воспроизводимости и точности для всех элементов, анализируемых методом РФА.

Полученные результаты подтвердили, что обе системы сплавления — газовая Phoenix 2 и электрическая xrFuse 2 — соответствуют требованиям ASTM C-114.

Выводы

Точность и повторяемость результатов РФА напрямую зависят от пробоподготовки. Метод сплавления сводит к минимуму такие проблемы подготовки порошковых проб к РФА, как матричные эффекты и неоднородность пробы вследствие наличия трудноразмалываемых компонентов. Системы сплавления на основе электрических и газовых нагревателей обеспечивают подготовку проб с высокими показателями точности и воспроизводимости данных, получаемых при применении РФА.