



## Probenvorbereitung für die RFA & RDA

### Vermahlen

### Zusammenfassung

Das Vermahlen und Verpressen von Probenmaterial für die Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgendiffraktometrie ist ein fest etabliertes Verfahren nicht nur in der primären Rohstoffproduktion, sondern in vielen Industriezweigen. HERZOG bietet für diese Art der Probenvorbereitung eine weitreichende Produktpalette, welche von manuellen Maschinen bis hin zur vollautomatischen Laborautomation reicht. Diese Application Note gibt einen Überblick über die Vermahlungstechnologien bei HERZOG.

### Schlüsselwörter

• Vermahlen • RFA • RDA • Mahlhilfstabletten • Mahlgefäße

### Einleitung

Mahlen und Verpressen ist ein zeit- und kostensparendes Probenvorbereitungsverfahren, das bei der Analyse von vielen anorganischen und organischen Materialien zum Einsatz kommt. Die Verwendung von pulverförmigen Proben ermöglicht nicht nur die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, sondern erlaubt für einige Applikationen auch den Einsatz von röntgendiffraktometrischen Methoden (z.B. Zement, Salze), um den Mineralbestand zu ermitteln.

Vor dem Verpressen muss das Material fein vermahlen werden, um eine ausreichende Homogenität zu garantieren. HERZOG bietet eine Vielzahl von Scheibenschwingmühlen in unterschiedlicher Größe und Ausstattung für die Vermahlungen von Probenmaterial. Auch Materialien mit einer hohen Härte (z.B. Siliziumkarbid) können auf eine Korngröße vermahlen werden, die ausreichend fein genug ist, um eine qualitativ hochwertige Analyse zu gewährleisten. Die erreichbare Feinheit ist neben den gewählten Programmparametern auch abhängig von folgenden Faktoren:

- Material
- Eingabemenge
- Verwendete Mahlhilfsmittel
- Korngröße bei der Eingabe.

Generell ist nach circa 60 Sekunden für die meisten Materialien eine Korngröße erreicht, die eine Analyse erlaubt. Bei einer längeren Mahldauer kommt es material-spezifisch zu Agglomerationen und Materialanhaftungen im Mahlgefäß. Eine typische Trendlinie ist in Abbildung 01 dargestellt.

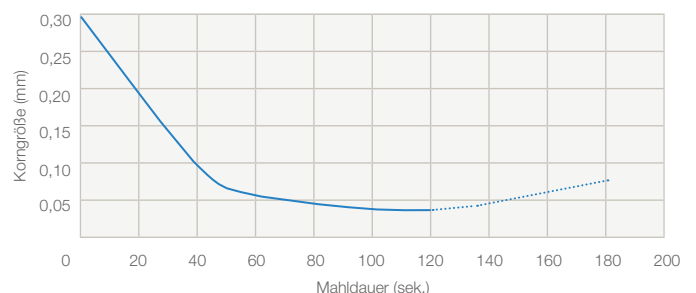


Abb. 01: Generelle Abhängigkeit der Korngröße zur Mahldauer

## Mühlentypen

Für die Probenvorbereitung bietet HERZOG unterschiedliche Mühlen an, die optional mit verschiedenen Erweiterungen ausgestattet werden können, um dem Anspruch der Probenvorbereitung und Komplexität der Automation gerecht zu werden.

Folgende Mühlentypen können unterschieden werden:

- manuelle Mühlen: HSM 50, HSM 100 H, HSM 100 P, HSM 100 A, HSM 250 H, HSM 250 P
- automatische Mühlen: HP-M, HP-MS, HP-MA.

Ein Sonderfall ist die HP-MP, in der die Vorzüge einer Mühle und Presse in einer Maschine kombiniert wurden. Dies ist besonders vorteilhaft in Laboren, in denen nur beschränkt Platz zur Verfügung steht.

Manuelle Mühlen sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mahlgefäß manuell befüllt, entleert und gesäubert wird.

Als halbautomatische Mühle erlaubt die HP-M 100 P nach einer manuellen Befüllung einen automatischen Materialaustrag und die Reinigung des Mahlgefäßes mit Druckluft. Bei automatischen Mühlen geschieht dies voll-

ständig, ohne dass Eingreifen des Bediener notwendig wird. Optional können automatische Mühlen mit Zusatzfunktionen ausgestattet werden, welche die Reproduzierbarkeit der Probenvorbereitung erhöhen und Kontaminationen zwischen den Proben unterbinden.

Bei den automatischen Mühlen kann zwischen folgenden Optionen ausgewählt werden:

- Löffeldosierung (definiert Eingabemenge und ermöglicht Blindprobe)
- Pillendosierung (genaues Dosieren von Mahlhilfs-tabletten)
- Sandreinigung (Verwendung von Quarzsanden bzw. anderen abrasiven Stoffen)
- Nassreinigung (unter Verwendung von Wasser und Zusätzen).

Automatische Mühlen mit Eingabemagazinen erlauben zudem die Möglichkeit einer Batchverarbeitung. Hierbei können mehrere Probenbecher, die zu einer Probencharge gehören, vermahlen werden, ohne dass zwischen jedem Probenlauf eine Reinigung erfolgt. Dies minimiert nicht nur die Aufbereitungszeit, sondern hilft auch, mögliche Materialverluste zu reduzieren.

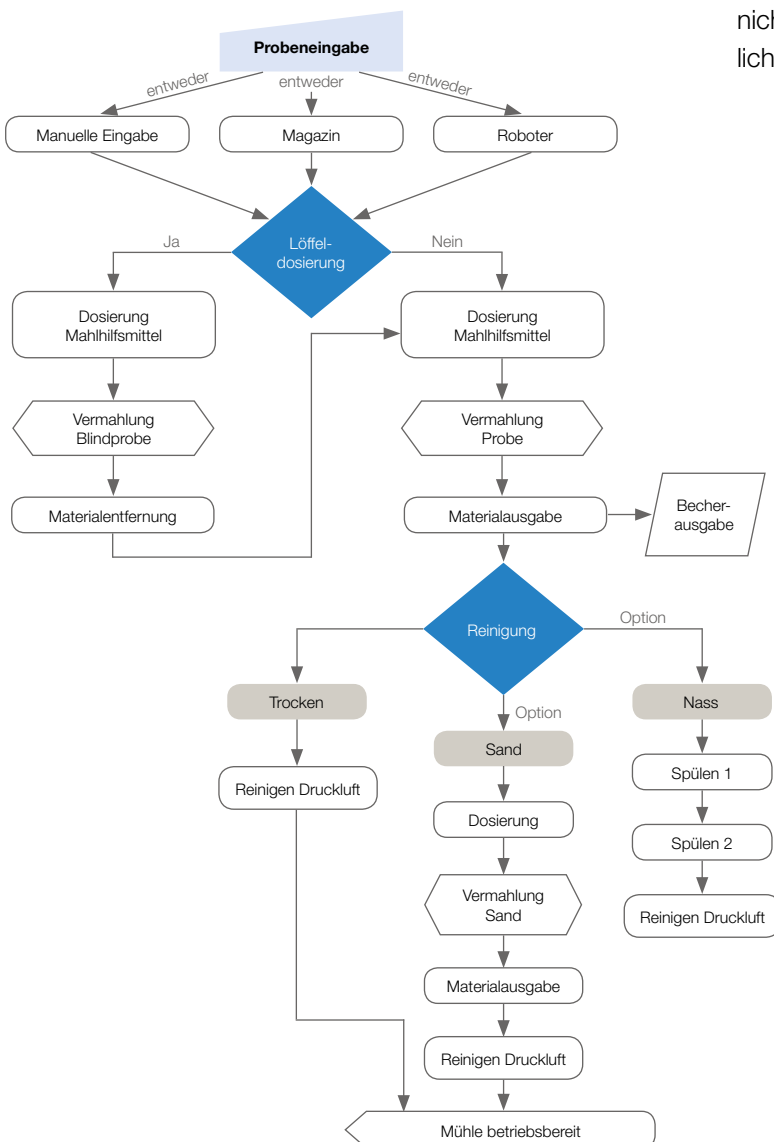


Abb. 02: Genereller Probenfluss bei einer automatischen Mühle. Diese Mühlen bieten drei unterschiedliche Konfigurationen für die Probeneingabe:

- Manuelle Eingabe
- Mehrpositionen Magazin
- Eingabe mit Roboter.

Als weitere Optionen können eine Löffeldosierung und eine Dosierung für Mahlhilfsmittel verwendet werden.

Für die Reinigung stehen ebenfalls mehrere Optionen zur Verfügung:

- Trockenreinigung mit Druckluft
- Reinigung mit Quarzsand
- Nassreinigung.

Tab. 01:  
Übersicht aller Mühlentypen mit deren möglichen  
Konfigurationen und Zusatzoptionen

	Materialausgabe		Option	Option		Option	Option	Option	Anwendung	Mahlgefäßvolumen (ccm <sup>3</sup> )			
	Manuell	Automatisch	Löffeldosierung	Pillendosierung	Trockenreinigung	Sandreinigung	Nassreinigung	Eingabemagazin		10	50	100	250
										(•) kann simuliert werden			
HSM 50	•								E	•	•		
HSM 100 H	•								E	•	•	•	
HSM 100 P	•								E	•	•	•	
HSM 100 A	•								E			•	
HSM 250 H	•								E	•	•	•	•
HP-M 250 P	•								E	•	•	•	•
HP-M 100 P		•							E			•	
HP-M		•	•	•	•	•	•	•	E/L/R			•	
HP-MS		•	•	•	•	•	•	•	E/R			•	
HP-MA		•	•	•	•	•	•	•	E/L/R			•	
HP-MP		•	•	•	•	(•)		•	E/L/R			•	



HSM 50



HSM 100



HP-M



HP-MA



HP-MP

## Mahlen

Für die Analyse mittels RFA muss das Probenmaterial häufig auf eine Korngröße < 75 µm vermahlen werden. Um eine ausreichende Abriebfestigkeit zu garantieren, müssen die Mahlgefäße aus verschleißfesten Materialien gefertigt sein. Dies gilt besonders, wenn die Probe sehr harte Mineralphasen enthält und abrasive Eigenschaften hat (z.B. Klinker, Siliziumkarbide etc.). Bei der Vermahlung kommt es also unabdinglich zum

Abrieb bei den verwendeten Mahlsteinen und des Mahlgefäßes. Applikationsabhängig sollte ein entsprechendes Mahlgefäß gewählt werden, das die entsprechende Härte und eine chemische Zusammensetzung besitzt, die keine Elemente enthält, die von analytischem Interesse sind. Um den Eintrag von analysenrelevanten Elementen zu vermeiden, stehen unterschiedliche Mahlgefäße zur Verfügung.

	C	Si	Mn	Cr	W	Ni	Co	Fe	TiC	Mo	Nb
Chromstahl	•	•	•	•	•			•			
Wolfram-Karbid	•				•		•				•
Achat		•									
C45	•	•	•	•				•			
Colmonoy	•	•		•		•					
Ferrotitanit	•			•				•	•	•	

Tab. 02: Chemische Zusammensetzung der verfügbaren Mahlgefäße

## Konfiguration der Mahlgefäße

Für das Vermahlen mit manuellen Mühlen stehen generell vier Mahlgefäßvolumen (10, 50, 100 und 250 cm<sup>3</sup>) zur Verfügung. Bei automatischen Mühlen kommen ausschließlich 100-cm<sup>3</sup>-Mahlgefäße zum Einsatz. Werden kleinere Mahlgefäße in größeren Aufnahmen verwendet, können sogenannte Zwischenringe und Distanzstücke als Adapter verwendet werden. Die benötigten Komponenten sind in Abbildung 1 für die Mühlentypen HSM 250 H/HSM 250 P und HSM 100 H/HSM 100 P zusammengestellt. Die maximale Geschwindigkeit für diese Mühlentypen beträgt 1470 U/min.

Als Mahlwerkzeuge kommen unterschiedliche Kombinationen aus Ringen und Steinen zum Einsatz. In den Mahlgefäßen mit einem Volumen von 10 und 50 cm<sup>3</sup> wird ausschließlich ein Stein verwendet, um das Probenmaterial zu zerkleinern. In den 100-cm<sup>3</sup>-Mahlgefäßen wird eine Kombination aus Ring und Stein verwendet. Um auch in dem 250-cm<sup>3</sup>-Mahlgefäß eine ausreichende Pulverisierung zu garantieren, kommen zwei Ringe und ein Stein zum Einsatz.

Achatmahlgefäße sind mit einem Volumen von 100 cm<sup>3</sup> verfügbar. Achatmahlgefäße können jedoch aufgrund ihres spröden Charakters nur mit einer Mahlgeschwindigkeit von maximal 750 U/min. verwendet werden.



Abb. 03: Übersicht von einigen verfügbaren Mahlgefäßen für manuelle Mühlen

- (1) 10 cm<sup>3</sup>
- (2) 50 cm<sup>3</sup>
- (3) 100 cm<sup>3</sup>
- (4) 250 cm<sup>3</sup>

## Lebensdauer von Mahlgefäßen

Mahlgefäße und Mahlsteine unterliegen einem natürlichen Verschleiß. Die Lebensdauer von Mahlgefäßen ist abhängig von:

- Eigenschaften des Probenmaterials
- Anzahl der Proben
- Mahlgeschwindigkeit
- Mahldauer
- Mahlfrequenz

Der Verschleiß am Mahlwerk sollte in regelmäßigen Abständen kontrolliert werden. Hierfür können folgende Faustregeln verwendet werden:

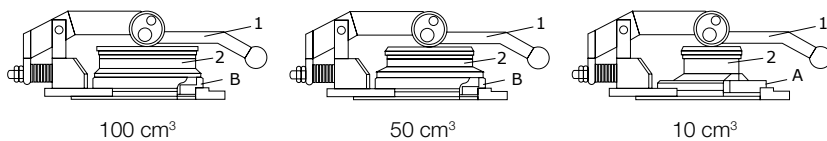
- (1) Die Tiefe des Mahlgefäßes sollte nicht mehr als 1 mm zunehmen.
- (2) Der Gewichtsverlust des Ringes sollte nicht mehr als 10 % betragen.
- (3) Der Gewichtsverlust des Steines sollte nicht mehr als 8 % betragen.
- (4) Die Ballung des Steines aus Chromstahl sollte nicht mehr als 4 mm betragen.
- (5) Die Ballung des Steines aus Wolfram-Karbid sollte nicht mehr als 2 mm betragen.
- (6) Bei Wolfram-Karbid sollte eine visuelle Inspektion stattfinden, ob Ausbrüche zu erkennen sind.

## HSM 250 H / HSM 250 P

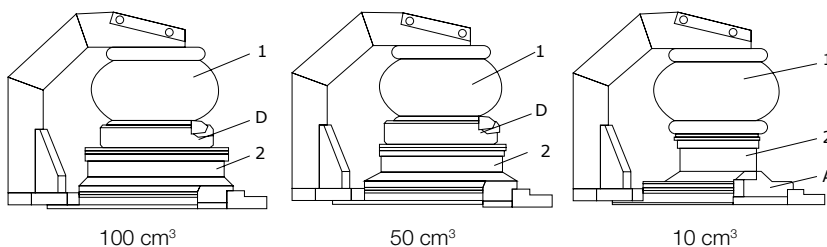
Pos.	Volumen / Werkstoff	Zusätzlich erforderlich	
		HSM 250 H	HSM 250 P
2	10 cm <sup>3</sup> Chromstahl	Zwischenring A	
2	10 cm <sup>3</sup> Wolfram-Karbid		
2	50 cm <sup>3</sup> Chromstahl	Zwischenring B	Distanzstück D
2	50 cm <sup>3</sup> Wolfram-Karbid	Zwischenring B	Distanzstück D
2	100 cm <sup>3</sup> Chromstahl	Zwischenring B	Distanzstück D
2	100 cm <sup>3</sup> Wolfram-Karbid	Zwischenring B	Distanzstück D
2	100 cm <sup>3</sup> Colmonoy	Zwischenring B	Distanzstück D
2	100 cm <sup>3</sup> Titan-Karbid	Zwischenring B	Distanzstück D
2	250 cm <sup>3</sup> Chromstahl	-	-
2	250 cm <sup>3</sup> Wolfram-Karbid	-	-
2	250 cm <sup>3</sup> Colmonoy	-	-
A	Zwischenring A	für Mahlgefäß 10 cm <sup>3</sup> HSM 250 H und P	
B	Zwischenring B	für Mahlgefäß 50 / 100 cm <sup>3</sup> nur HSM 250 H	
D	Distanzstück D	für Mahlgefäß 50 / 100 cm <sup>3</sup> nur HSM 250 P	

Unbedingt die aufgeführten Distanzstücke bzw. Zwischenringe verwenden, falls erforderlich!

### Manuelle Spannvorrichtung (HSM 250 H)



### Pneumatische Spannvorrichtung (HSM 250 P)



1 = Spannvorrichtung  
 2 = Mahlgefäß  
 A = Zwischenring A  
 B = Zwischenring B  
 D = Distanzstück D

Abb. 04: Konfiguration Spannvorrichtung und Mahlgefäße der HSM 250

## HSM 100 H / HSM 100 P

Pos.	Volumen / Werkstoff	Zusätzlich erforderlich	
2	10 cm <sup>3</sup> Chromstahl	Zwischenring A	
2	10 cm <sup>3</sup> Wolfram-Karbid	Zwischenring A	
2	50 cm <sup>3</sup> Chromstahl		
2	50 cm <sup>3</sup> Wolfram-Karbid		
2	100 cm <sup>3</sup> Chromstahl		
2	100 cm <sup>3</sup> Wolfram-Karbid		
2	100 cm <sup>3</sup> Colmonoy		
2	100 cm <sup>3</sup> Titan-Karbid		
A	Zwischenring A	für Mahlgefäß 10 cm <sup>3</sup>	HSM 100 H / P

Unbedingt den aufgeführten Zwischenring verwenden, falls erforderlich!

**Manuelle Spannvorrichtung (HSM 100 H)**

100 cm<sup>3</sup>      50 cm<sup>3</sup>      10 cm<sup>3</sup>

**Pneumatische Spannvorrichtung (HSM 100 P)**

100 cm<sup>3</sup>      50 cm<sup>3</sup>      10 cm<sup>3</sup>

1 = Spannvorrichtung      A = Zwischenring A  
2 = Mahlgefäß

Abb. 05: Konfiguration Spannvorrichtung und Mahlgefäße der HSM 100

## Mahlhilfsmittel

Mahlhilfen haben eine mannigfaltige Funktion bei der Zerkleinerung von Probenmaterial. Besonders bei Proben mit Bestandteilen, die unterschiedliche Mahleigenschaften aufweisen, werden Mahlhilfen eingesetzt. Die Menge der eingesetzten Mahlhilfe ist applikationsabhängig und bewegt sich meist zwischen 2 % und 10 % der Probenmenge. Zu hohe Anteile an Mahlhilfe führen zur Abschwächung der Intensitäten und erhöhen die Detektionsgrenzen der Analyse. Da gerade verpresste Proben

zur Analyse von Spurenelementen verwendet werden, spielen Verdünnungseffekte in der Probenvorbereitung eine entscheidende Rolle.

Beim Verpressen können die Mahlhilfstabletten genutzt werden, um einen stabilen Pressling zu erhalten. Die Verwendung von wachshaltigen Mahlhilfstabletten bietet zusätzlich den Vorteil, dass die Feuchtigkeitsaufnahme reduziert wird.

### Feuchtigkeitsaufnahme Karbonat

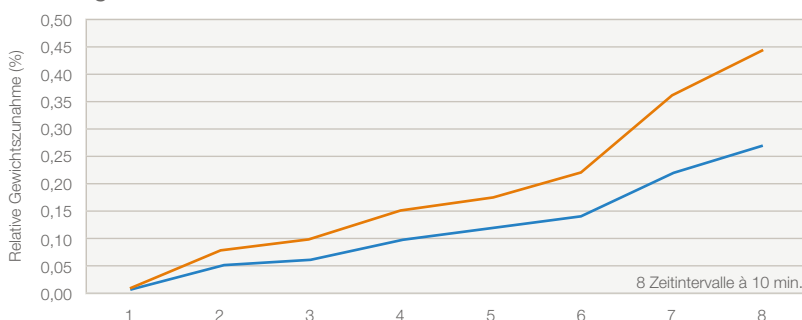


Abb. 07: Reduzierte Feuchtigkeitsaufnahme durch die Verwendung von der wachshaltigen Mahlhilfstabletten HMPA 40

## • PE 190

Zusammensetzung: Wachs (Polyethylen)  
Verwendung: Allgemein schwer bindende Materialien  
Charakteristika: PE 190 ist ein hochmolekularer linearer PE-Wachs mit hoher Dichte. Wichtig ist die korrekte Lagerung der Mahlhilfstabletten. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Pillen trocken und kühl gelagert werden. Ebenso ist direkte Lichteinstrahlung zu vermeiden. Aus diesem Grund werden die Pillen auch in schwarzen Ziplock-Beuteln ausgeliefert. Bei inkorrekt Lagerung verfärben sich die Pillen gelb und werden spröde. Besonders wichtig ist, dass bereits geöffnete Beutel wieder gut verschlossen werden.

## • HMPA Mahlhilfen

HMPA ist eine Serie von Mahlhilfen mit Mikrozellulose und Licowachs C in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Die Mikrozellulose hat eine Korngröße von rund 100 µm und eine Dichte zwischen 0.28-0.33 g/cm<sup>3</sup>.

## • HMPA 20

Zusammensetzung: Zellulose + Binder (205 ±2 mg)  
Reinheit: Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, C, Ti, Sr, Si, Pb < 1 ppm

## • HMPA 40

Zusammensetzung: Zellulose + Wachs  
Charakteristika: HMPA 40 hat ein Wachs-Zellulose-Verhältnis von 1:9. Das Gewicht der Pillen beträgt 205 (±2) mg.  
Reinheit: Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, V, Ti, Sr, Si, Pb < 1 ppm

## • HMPA 50

Zusammensetzung: Zellulose + Wachs  
Charakteristika: HMPA 50 ist nur bedingt geeignet für schwefel- und phosphathaltige Proben. Das Gewicht der Pillen ist mit 206 (±5) mg angegeben. HMPA 50 hat ein Wachs-Zellulose-Verhältnis von 1:1.  
Reinheit: As, Sb, Cd, Tl, Zn, Se, Te, Sn, Cr, Co, Cu, Mn, Ni < 1 ppm  
Al, Si, Fe, Ca, W, Pb, Ti < 10 ppm  
S, P < 100 ppm

Bei weiteren Fragen bezüglich der Verwendung von unseren Probenvorbereitungsmaschinen und Verbrauchsmittel stehen wir Ihnen gerne für weitere Auskünfte zur Verfügung.

Mehr Informationen:



## Germany

**HERZOG Maschinenfabrik GmbH & Co. KG**  
Auf dem Gehren 1  
49086 Osnabrück  
Germany  
Fon +49 541 9 33 20  
Fax +49 541 9 33 232  
info@herzog-maschinenfabrik.de  
www.herzog-maschinenfabrik.de

## USA

**HERZOG Automation Corp.**  
16600 Sprague Road, Suite 400  
Cleveland, Ohio 44130  
USA  
Fon +1 440 891 9777  
Fax +1 440 891 9778  
info@herzogautomation.com  
www.herzogautomation.com

## Japan

**HERZOG Japan Co., Ltd.**  
3-7, Komagome 2-chome  
Toshima-ku  
Tokio 170-0003  
Japan  
Fon +81 3 5907 1771  
Fax +81 3 5907 1770  
info@herzog.co.jp  
www.herzog.co.jp

## China

**HERZOG (Shanghai) Automation Equipment Co., Ltd.**  
Section A2,2/F, Building 6,  
No.473, West Fute 1st Road,  
Waigaoqiao F.T.Z, Shanghai, 200131,  
P.R. China  
Fon +86 21 50375915  
Fax +86 21 50375713  
MP +86 15 80 07 50 53 3  
xc.zeng@herzog-automation.com.cn  
www.herzog-automation.com.cn