

POROVNÁNÍ ZPŮSOBŮ PŘÍPRAVY OXIDICKÝCH VZORKŮ TAVENÍM PRO ANALÝZU METODOU RENTGENOVÉ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE

ŠÁRKA VINKLEROVÁ

*Spektrometrická laboratoř, Hutní a chemické laboratoře,
ArcelorMittal Ostrava a.s., Česká republika
Sarka.Vinklerova@arcelormittal.com*

Došlo 1.10.07, přepracováno 31.3.08, přijato 17.4.08.

Klíčová slova : rentgenová fluorescenční spektrometrie,
příprava vzorků, tavené vzorky

Úvod

V chemických laboratořích nyní existuje mnoho přístrojů pro rychlou analýzu různých materiálů a rentgenový fluorescenční spektrometr je jedním z nejvýkonnějších. Mezi nesporné výhody rentgenové spektrometrie¹ patří možnost stanovení složek v obsazích od několika ppm do desítek procent v nejrůznějších matricích. Nevýhodou oproti jiným analytickým metodám je řešení problémů při stanovení lehkých prvků. Oxidické materiály je možné převážně analyzovat ve formě tablet (lisované) nebo tzv. perly (tavené)². Tavení s boritany alkalických kovů v PtAu kelímcích je efektivní metoda rozložení matrice vzorku na reprodukovatelnou formu tuhého roztoku. Používá se tzv. „jednofázové“ tavení nebo „dvoufázové“ tavení.

Cílem této práce bylo porovnání uvedených metod přípravy vzorků a výsledků analýz vzorků připravených oběma metodami, vzhledem k zavádění nové metodiky přípravy vzorků v provozní laboratoři. V nově vydaných ISO normách se uvádí jako doporučená metoda k přípravě vzorků pro rentgenovou fluorescenční analýzu (RFA) odlévání perel. Metoda jednofázového tavení, která byla pro svou jednoduchost a rychlost dosud používána, byla porovnána s postupem dvoufázové přípravy vzorků podle normy³. Pro ověření výsledků analýz vzorků připravených oběma metodami byly použity certifikované referenční materiály (CRM) na bázi oxidů křemíku a hliníku.

Experimentální část

Příprava vzorků

Nejrozšířenější jsou dnes v praxi metody přípravy vzorků pro RFA analýzy lisováním, tavením, převedením

vzorku do roztoku – oxidické materiály. Cílem přípravy vzorku k analýze je získat homogenní vzorek o vhodné velikosti a mechanických vlastnostech (pevnost, odolnost proti otěru, stálost ve vakuu) a také potlačit vlivy rušící RFA analýzu – velikost částic, mineralogické složení a mezivprvkové ovlivnění.

Nejrozšířenější metodou přípravy oxidických materiálů pro RFA analýzu je tavení. Analytický vzorek se promíchá s vhodným tavidlem, popř. s oxidovadlem, roztaví se v muflové nebo vysokofrekvenční peci (VF) a nechá se v PtAu kelímku⁴ pod víčkem vychladnout. Výsledkem tohoto tzv. jednofázového tavení je skleněná – tzv. „perla“. Vzorek se převede do tuhého roztoku, čímž se zároveň homogenizuje. Běžně se používají teploty tavení 1200±50 °C, pro některé materiály na SiO₂ bázi stačí k vytavení vzorku teploty 1100±50 °C. Po vytavení vzorku s eutektickou směsí se přidá k tavenině 0,07±0,02 g I₂O₅ a kelímek se přiklopí víčkem. Tím se zvyšuje povrchové napětí taveniny, snižuje se smáčivost stěn kelímku taveninou a také se zamezuje praskání perel. Nepominutelnou výhodou je pouze malé množství vzorku (0,50–1,00 g), potřebné k přípravě taveného vzorku.

Při dvoufázovém tavení se vzorek s tavidlem navází do tavicího kelímku, směs se promíchá a vytaví se pod PtAu víčkem na VF peci 3–15 min při 1200 °C. Na pomocné VF peci se mezitím nahřeje PtAu odlévací miska. Podobně se postupuje při použití muflové pece k tavení vzorků. Z kelímku se sejme víčko a tavenina se po přidání 0,07±0,02 g I₂O₅ přelije do misky. Tavenina na misce se ochladí proudem vzduchu.

Jednou z možností je použití tavicí směsi metaboritanu (33,5 %) a tetraboritanu lithného (66,5 %) jako tavidla. Tato eutektická směs je použitelná k přípravě téměř všech oxidických materiálů. Při tavení dochází ke konstantnímu úbytku tavicí směsi, tzn. že je ve všech připravených vzorcích stejný. Pro přípravu tavených vzorků by poměr tavidla ku vzorku měl být zvolen tak, aby všechny prvky přítomné v analyzovaných materiálech mohly být homogenně převedeny tavením do boritanového tuhého roztoku a přesnost stanovení měřených stopových koncentrací prvků byla přijatelná⁵. Připravené perly nesmí mít na měřené ploše žádná vadná místa a hmotnostní podíl tavidla ku vzorku musí být pro analyzovanou materiálovou skupinu stejný.

Některé materiály se rozpouštějí v tavenině hůře. Nerozpuštěné „vměstky“ vzorku působí jako zárodek krystalizace a mohou způsobit prasknutí perly, nehledě k tomu, že taková analýza je zkreslená a výsledky nejsou správné.

Přístrojové vybavení

V hutních laboratořích se vysušené oxidické materiály připravují drcením a mletím na vibračních mlýnech.

Analýzy byly prováděny simultánně sekvenčním vlnově disperzním rentgenovým fluorescenčním spektrometrem ARL 9800XP (Thermo Fisher Scientific). Přístroj je vybaven rentgenovou lampou s Rh anodou, 16 monochromátory (součástí spektrometru pro analýzu jednotlivých

prvků simultánně) – Si, Mg, Al, Ca, Fe, Ti, Ni, Cu, K, Mn, P, S, Zn, Na, Cr, Pb a sekvenčním zařízením (tzv. goniometr), které umožňuje analyzovat další prvky pomocí výběru vhodných úhlů $\theta/2\theta$ (odpovídajícímu zvolené analytické čáře daného prvku – např. série $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, atd.) na různých dovolených kombinacích krystal/detektor. Podmínky na RTG lampě máme pro většinu běžných analytických programů nastaveny na 40 kV, 70 mA.

Porovnání analýz vzorků z jednofázového tavení a odlévání na misku

Jednofázové tavení vzorků je využíváno hlavně z důvodu úspory času a energie pro přípravu běžných vzorků železných rud, dolomitů, vápenců, strusek, aglomerátů, šamotů, licích prášků, apod. Pro analýzy materiálů metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie existuje zatím málo ISO a ČSN norem³. V této práci jsou porovnány výsledky analýzy CRM šamotů, připravených metodami jednofázového tavení (poměr vzorku a tavidla = 1:14) a odlévání na PtAu misku o průměru 4 cm (poměr vzorku a tavidla = 1:10 nebo 1:14). Navážka tavidla byla stanovena tak, aby odlévací miska byla taveninou zaplněna: 7,0000 g, resp. 7,7000 g, navážka vzorku byla 0,7000 g, resp. 0,5500 g, s přesností $\pm 0,0005$ g. Vzorky byly připraveny dvojmo a byly taveny na tavicí peci s vysokofrekvenčním ohřevem, při kterém kelímek se vzorkem a tavidlem tvoří jádro indukční cívky. K přípravě vzorků tavením byly používány upravené tavicí pece, vybavené cejchovaným pyrometrem (pro měření teploty taveniny). Pro tavení byly použity kelímky ze slitiny platiny (95 %) a zlata (5 %). Stejného složení bylo také víčko a odlévací

miska se zesíleným dnem (3 mm). Zesílené dno zabraňuje tepelné deformaci misky (miska byla použita pro odlití cca 50 vzorků bez deformace) a odlité perly mají rovný povrch. Kelímky se po vytavení vzorku vyvařovaly v 10% H_2SO_4 (vyčistily se od zbytků taveniny), byly dobře opláchnuty vodou a znovu se před dalším použitím vyžíhaly. Kelímky se leštily (přibližně po 50 taveních), aby stěny byly hladké a bylo možné taveninu jednoduše vylít z kelímku.

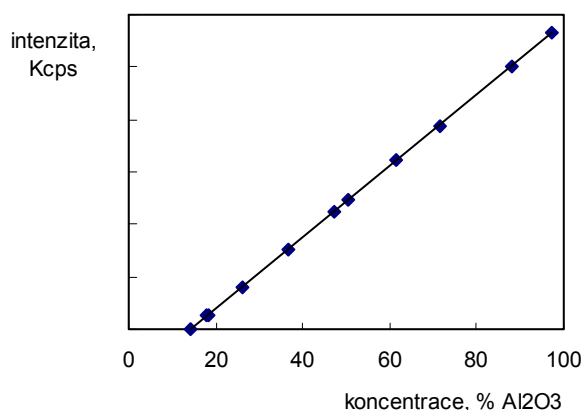
Bylo provedeno porovnání přípravy CRM vzorků šamotů metodou jednofázového tavení a odlévání na misku. Poměr tavidla a vzorku byl zachován 14:1 v obou metodách. Vzorky šamotů byly analyzovány z horní strany připravených perel po dobu 60 s na monochromátorech jednotlivých prvků. Do výsledkového souboru pro výpočet multivariabilní regrese byly uloženy měření intenzit následujících prvků: Si, Al, K, Fe, Ti, P, K, Ca, Mn, Mg. K výpočtu kalibračních křivek za použití CRM šamotů byl použit program multivariabilní regrese (MVR) a matematický model podle Lucas-Tootha:

$$C_i = (a_0 + a_1 \cdot I_i + a_2 \cdot I_i^2) \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j \cdot I_j) \right)$$

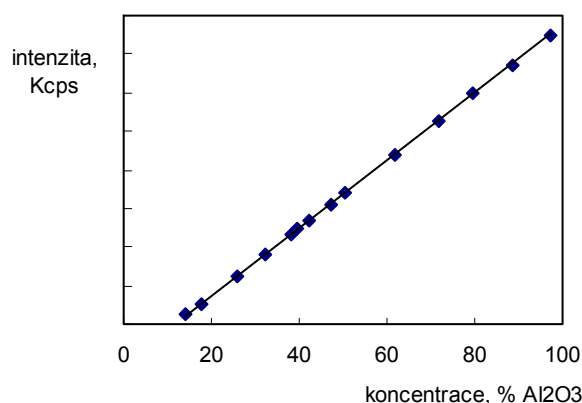
kde jsou a_0 , a_1 , a_2 koeficienty polynomu kalibrační křivky, C_i koncentrace stanovovaného prvku i , $I_{i(j)}$ intenzita stanovovaného prvku i (nebo ovlivňujícího prvku j), α_j korekční koeficient na absorpci hmotou ovlivňujícího prvku na stanovaný prvek.

Pro výpočet kalibračních křivek byly použity CRM a sekundární referenční standardy žáruvzdorných materiálů s koncentračním rozmezím hlavních složek 1,2 – 83 %

a

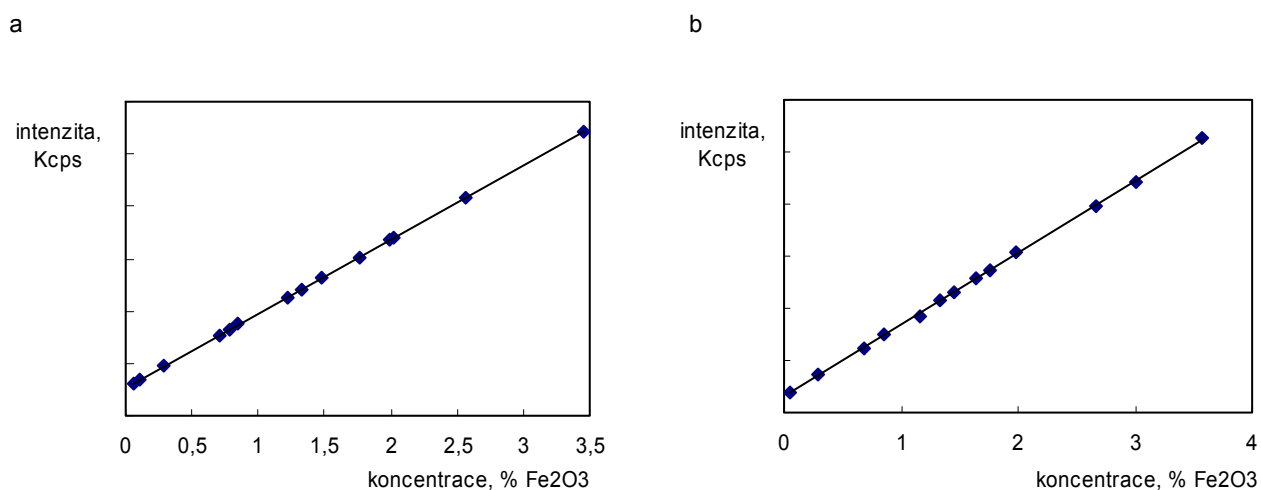


b



Obr. 1. Porovnání kalibračních závislostí pro Al_2O_3 ; a) vzorky tavené jednofázově, b) odlévané na misku
Koeficienty kalibrační křivky:

a_0	a_1	a_2	
0,09694	1,10367	$4,23163 \cdot 10^{-4}$	jednofázově připravené vzorky
-0,40229	2,61924	$-3,92157 \cdot 10^{-3}$	vzorky odlévané na misku



Obr. 2. Porovnání kalibračních závislostí pro Fe_2O_3 ; a) vzorky tavené jednofázově, b) odlévané na misku

Koeficienty kalibrační křivky

a_0	a_1	a_2	
-0,19209	0,03441	–	jednofázově připravené vzorky
-0,23445	0,32103	$3,35782 \cdot 10^{-3}$	vzorky odlévané na misku

Tabulka I

Reprodukovatelnost měření vzorků šamotů

Standard	Parametr ^{a,b}	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% TiO_2	% K_2O	
CRM 139	<i>certifikováno</i>	82,41	13,8	0,84	0,53	0,51	
	jednofázové tavení	průměr	82,56	14,11	0,82	0,50	0,52
		SD	0,039	0,031	0,003	0,01	0,002
		RSD (%)	0,05	0,22	0,37	2,08	0,33
	odlévané perly	průměr	82,15	14,03	0,81	0,50	0,48
		SD	0,031	0,037	0,001	0,002	0,001
RSD (%)		0,04	0,27	0,13	0,34	0,29	
CRM 8 - 1 - 02	<i>certifikováno</i>	53,33	39,89	2,70	1,73	0,69 ^c	
	jednofázové tavení	průměr	53,45	39,78	2,71	1,76	0,70
		SD	0,03	0,03	0,005	0,012	0,016
		RSD (%)	0,05	0,08	0,17	0,70	0,23
	odlévané perly	průměr	53,58	40,09	2,69	1,73	0,67
		SD	0,016	0,047	0,002	0,004	0,002
RSD (%)		0,03	0,12	0,09	0,20	0,31	
CAS 10-Alumina refractory	<i>certifikováno</i>	1,26	97,7	0,06	< 0,01	0,08	
	jednofázové tavení	průměr	1,23	97,44	0,07	0,02	0,10
		SD	0,005	0,07	0,002	0,002	0,008
		RSD (%)	0,40	0,07	2,98	12,33	0,82
	odlévané perly	průměr	1,23	97,56	0,068		0,08
		SD	0,006	0,089	0,001		0,001
RSD (%)		0,49	0,09	0,97		0,75	

^a SD – směrodatná odchylka, ^b RSD – relativní směrodatná odchylka, ^c analýza je pouze informativní

Tabulka II
Reprodukovatelnost přípravy vzorku CRM šamotu – odlévané vzorky

CRM 8-1-03	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% CaO	% Fe ₂ O ₃	% TiO ₂	% K ₂ O
Certifikováno	47,41	47,26	–	1,97	0,86	0,59
Průměr, %	47,684	47,257	0,315	1,970	0,859	0,580
SD, % ^a	0,162	0,123	0,002	0,022	0,002	0,005
RSD, % ^b	0,340	0,260	0,675	1,117	0,239	0,932

^a SD – směrodatná odchylka, ^b RSD – relativní směrodatná odchylka

SiO₂, 13,8 – 97,7 % Al₂O₃, < 0,01 – 3,3 % TiO₂, 0,06 – 3,5 % Fe₂O₃, do 3 % K₂O. Na obr. 1 jsou uvedeny kalibrační křivky Al₂O₃ pro vzorky z jednofázového tavení a vzorky odlévané, na obr. 2 jsou uvedeny kalibrační křivky Fe₂O₃. V tab. I jsou uvedeny výsledky testu opakovatelnosti 11 měření jednoho vzorku a v tab. II jsou uvedeny výsledky testu opakovatelnosti přípravy vzorku odlévaného na misku (11 vzorků).

Dosažené výsledky a diskuse

Při porovnání výsledků měření vzorků šamotů připravených odléváním na misku a jednofázovým tavením bylo zjištěno, že hodnoty stanovovaných oxidů jsou srovnatelné při porovnání správnosti výsledků v obou metodikách přípravy vzorku. V případě stanovení koncentrace 1,2 % SiO₂ byla RSD pro jednofázové tavení 8 rel.%, jinak se odchylky naměřených hodnot od certifikovaných pro většinu stanovovaných oxidů (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ a K₂O) pohybují od 0,2–1,0 rel.%.

Pokud se týká opakovatelnosti, byly zaznamenány signifikantní rozdíly u RSD vícenásobného měření jednoho vzorku v krátkém časovém úseku pro TiO₂ a Fe₂O₃ (tab. I). Je to dáno možnými rozdíly při přípravě perel, jejichž důvodem je zakřivení analyzovaného povrchu, popř. složením efektivní tloušťky vzorku, z které pochází 99,9 % získaného fluorescenčního záření a bývá tenká pouze několik mikronů (v závislosti na vlnové délce stanovované čáry a matici vzorku). V případě vzorku odlévaného na misku je analyzovaná plocha větší a povrch je rovnější. Při měření 11 vzorků připravených odléváním z jednoho standardu (8-1-03) rozdíly opakovatelnosti TiO₂ a Fe₂O₃ nebyly potvrzeny (tab. II).

Závěr

Výsledky analýzy vzorků šamotů připravených ve vysokofrekvenční peci metodou jednofázového tavení a připravených odléváním na PtAu misku prokázaly, že tyto metody jsou obě pro daný typ materiálu srovnatelné – stanovení SiO₂, Al₂O₃, K₂O. Rozdíly v RSD při opakovaném měření vzorku pro TiO₂ a Fe₂O₃ budou dále prověřovány na jiných CRM. Je možné prodloužit dobu měření

těchto prvků a zpřesnit analýzy. Vzhledem ke sjednocení přípravy vzorků odléváním na misku, budou provedeny analýzy dalších materiálů, zejména na bázi železných rud a ocelářenských strusek. Vzorky tak bude možné použít pro analýzu na kalibračních křivkách vypočítaných pomocí CRM materiálů a softwaru multivariabilní regrese (MVR) a navíc využít stejné tavené vzorky k analýze dalšího složení (např. stopových prvků nebo prvků, pro které neexistují CRM, bezstandardovými metodami).

LITERATURA

- Jenkins R.: *X-ray Fluorescence Spectrometry*, 2. vyd. A Wiley-Interscience publication, New York 1999.
- Van Grieken R., Markowicz A. A.: *Handbook of X-ray Spectrometry*, 2. vyd. Practical Spectroscopy Series, Volume 29, New York 2002.
- ČSN EN ISO 12677: *Chemický rozbor žáruvzdorných výrobků rentgenovou fluorescenční analýzou – Metoda tavené perly* (duben 2004).
- Lupton D. F., Merker J., Schölz F.: *X-Ray Spectrom.* 26, 132 (1997).
- Bower N. W., Valentine G.: *X-Ray Spectrom.* 15, 73 (1986).

Š. Vinklerová (*Metallurgical and Chemical Laboratories, ArcelorMittal Co., Ostrava, Czech Republic*): **Comparison of Techniques of Melting in Sample Preparation for X-ray Fluorescence Analysis of Oxide Materials**

A wide range of instruments are available for fast analyses of various materials. Of them, the X-ray fluorescence spectrometer is one of the most powerful tools for analyses of refractory materials from metallurgical production of, e.g., pressed or fused samples of oxides and metals. Two methods of preparation of oxide samples by melting with alkali borates are well known: the one-phase method (a sample with a melting agent is melted and cooled down in the same PtAu crucible) and two-phase method (a sample with a melting agent is melted in PtAu crucible and then poured into a hot PtAu dish for cooling). For testing the melting methods, certified reference materials based on silicon and aluminum oxides were selected. Analytical results for samples prepared by the two methods are discussed.