www.analytik-news.de Publikationsdatum: 19.09.2013

Die Auswirkungen des Metallabriebs von Mahlwerkzeugen bei der Probenvorbereitung

Dr. Gerhard Beckers

Retsch GmbH

Zuverlässige und genaue Analysenergebnisse können nur bei reproduzierbarer Probenvorbereitung sichergestellt werden. Diese besteht im Wesentlichen darin, eine Laborprobe in eine repräsentative Teilprobe zu überführen, die eine homogene Analysenfeinheit aufweist. RETSCH bietet ein umfangreiches Programm an Brechern und Mühlen für die Grob- und Feinzerkleinerung an, die für die Vermahlung und Homogenisierung einer Vielzahl von Probenmaterialien eingesetzt werden. Da Mahlwerkzeuge und Zubehör aus unterschiedlichen Werkstoffen erhältlich sind, ist die kontaminationsfreie Aufbereitung der meisten Materialien problemlos möglich.

Die Auswahl des geeigneten Mahlwerkzeugs hängt sowohl vom Probenmaterial als auch von der nachfolgenden Analysenmethode ab. Die verschiedenen Mahlwerkzeuge haben unterschiedliche Eigenschaften, wie z. B. der benötigte Energieeintrag, die Härte oder die Abriebfestigkeit des Werkstoffs. Wolframcarbid z. B. ist ein sehr dichtes Material, welches sehr hohe Energien auf die Probe überträgt und daher vor allem für die Zerkleinerung harter Materialien in kurzer Zeit geeignet ist. Teflon hingegen weist nur eine geringe Dichte auf und wird vor allem für Proben eingesetzt, die sich leicht zerkleinern lassen, wie z. B. getrocknete Blätter. Dementsprechend müssen bei der Auswahl des Mahlwerkzeuges sowohl die potentielle Verunreinigung durch Abrieb, als auch Dichte, Härte und Abriebfestigkeit berücksichtigt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die angemessene Probenmenge. Wird z. B. der Mahlbecher einer Schwingmühle oder einer Planeten-Kugelmühle mit zu wenig Material befüllt, kann dies zur Beschädigung der Becher führen, besonders bei längerer Mahldauer mit hohem Energieeintrag. Zuviel Probenmaterial kann dagegen die Effizienz der Vermahlung einschränken. Um in einer Planeten-Kugelmühle eine erfolgreiche Vermahlung durchzuführen, wird eine Befüllung des Mahlbechers mit 1/3 Probe und 1/3 Mahlkugeln empfohlen. Das verbleibende Drittel ist freies Mahlbechervolumen, welches für die freie Bewegung der Mahlkugeln erforderlich ist. Für Kolloidvermahlungen gelten allerdings andere Vorgaben.

Folglich bedarf die Auswahl der geeigneten Mahlwerkzeuge einer eingehenden Betrachtung der Probeneigenschaften wie z. B. Härte, Ausgangsgröße, angestrebte Endfeinheit und Mahldauer. Einige Proben machen die Zugabe von Flüssigkeit erforderlich, um Agglomeration zu verhindern. Alternativ können in manchen Fällen auch Talkum oder Aluminiumoxid für diesen Zweck eingesetzt

Abb. 1: Mahlbecher und Mahlkugeln für eine PM 100 Planeten-Kugelmühle (links) sowie Rotoren und Ringsiebe für die Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 (rechts).

werden. Proben, die sehr elastisch sind, können mit Flüssigstickstoff oder Trockeneis vor oder während der Vermahlung versprödet werden, um die Brucheigenschaften zu verbessern. Eine Kühlung der Probe ist auch erforderlich, wenn diese flüchtige Bestandteile enthält, die für die weitere Untersuchung von Interesse sind. Das nachfolgende Analyseverfahren spielt bei der Auswahl der Mahlwerkzeuge ebenfalls eine Rolle.

In diesem Artikel wird schwerpunktmäßig die mögliche Kontamination der Probe durch Abrieb der Mahlwerkezuge betrachtet. Retsch stellt Informationen zur Materialzusammensetzung der Mahlwerkzeuge bereit, welche dem Anwender helfen, den am besten geeigneten Werkstoff zu wählen, und so die mögliche Kontamination der Probe durch Abrieb der Mahlwerkzeuge zu minimieren. Tabelle I enthält einige Beispiele von Materialzusammensetzungen der Retsch Mahlwerkzeuge.

Tabelle I: Materialzusammensetzung der Retsch Mahlwerkzeuge

Wolframcarbid	**Zirkonoxid**	**Rostfreier Stahl**	**Schwermetallfreier Stahl**	**Rostfreier Stahl** verschleißfest beschichtet
Zusammensetzung*	Zusammensetzung*	Zusammensetzung*	Zusammensetzung*	Zusammensetzung*
WC 92,000 %	ZrO_2 94,500 %	C 0,120 %	C 00,820 %	C 0,100 %
Co 08,000 %	Y_2O_3 05,200 %	Si 2,000 %	Si 00,400 %	Si 1,000 %
	SiO_2 < 00,300 %	P 0,045 %	Mn 00,800 %	Mn 2,000 %
	MgO < 00,300 %	S 0,030 %	P 00,035 %	P 0,045 %
	CaO < 00,300 %	Mn 1,500 %	S 00,035 %	S 0,030 %
	Fe_2O_3 < 00,300 %	Cr 19,5000 %	Fe 97,910 %	Cr 28,000 %
	Na_2O < 00,300 %	Ni 10,000 %		Ni 2,000 %
		Fe 66,805 %		Mo 5,000 %
				Fe 61,825 %

** Die Zusammensetzung des Materials variiert je nach Mahlwerkzeug (z. B. Brechbacke, Mahlbecher oder Rotor).*

Nicht jedes Mahlwerkzeug ist in jedem Werkstoff erhältlich. Je nach Beschaffenheit der Probe, des verfügbaren Mahlwerkzeugs und der angestrebten Endfeinheit, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass die Probe durch den Abrieb der Mahlwerkzeuge kontaminiert wird. Es stellt sich also die Frage, wie signifikant die Kontamination durch Abrieb tatsächlich ist. Um diese Frage zu klären, hat Retsch eine Versuchsreihe durchgeführt.

Versuchsreihe

Für die Untersuchung möglicher Metallrückstände durch Abrieb wurden zwei Proben ausgewählt, Kalkstein und Mais. Die Kalkprobe wurde in vier unterschiedlichen Geräten zerkleinert (Backenbrecher BB 50 und BB 100 – Planeten-Kugelmühle PM 100 und PM 100 CM – Schwingmühle MM 400 und Scheiben-Schwingmühle RS 200), wobei Mahlwerkzeuge aus verschiedenen Werkstoffen eingesetzt wurden. Mais wurde in verschiedenen Schneid-/Rotormühlen zerkleinert (Schneidmühle SM 300 – Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 – Messermühlen Grindomix GM 200 und GM 300), ebenfalls mit Schneidwerkzeugen aus unterschiedlichen Werkstoffen.

Die Kalksteinprobe wurde nach dem Säureaufschluss mittels ICP-OES auf die Elemente Co, Cr, Ni, W und Zr untersucht. Eisen wurde ebenfalls untersucht, da Fe aber im hohen Prozentbereich in Kalk vorkommt, kann die Kontamination durch den Abrieb der Mahlwerkzeuge nur eine Vermutung bleiben. Auf gleiche Weise wurde das Vorkommen von Cr, Fe, Mn, Ni und Ti in der Maisprobe untersucht.

Abb. 2: Für die Versuchsreihe wurden Kalkstein- und Maisproben verwendet.

Um eine Blindprobe für die zu untersuchenden Elemente zu erhalten, wurde der Kalkstein in der Planeten-Kugelmühle PM 100 in einem Mahlbecher aus Zirkonoxid mit entsprechenden Mahlkugeln kontaminationsneutral zerkleinert. Der Kalkstein wurde außerdem mit einer Mahlgarnitur aus Wolframcarbid in der PM 100 vermahlen, um eine Blindprobe für das Zirkonium herzustellen. Für Mais wurde die Blindprobe in einer Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 mit Titanrotor und Titan-Niob beschichteter Kassette erstellt. Anschließend wurden die Proben mit Mahlwerkzeugen aus anderen Werkstoffen zerkleinert und die vorab ermittelten Blindwerte wurden von den Ergebnissen der nachfolgenden Elementanalyse abgezogen. Auf diese Weise konnte die Kontamination durch Mahlwerkzeuge eindeutig bestimmt werden. Man kann sich den Schritt der Blindwertbestimmung sparen, wenn man über entsprechendes Referenzmaterial mit bekannten Elementgehalten verfügt. Diese sind jedoch in der Regel sehr teuer und auch nicht für alle Probenmaterialien erhältlich.

Ergebnisse

In Tabelle II sind die Ergebnisse für die Kontamination der Kalkprobe durch Abrieb der Mahlwerkzeuge in unterschiedlichen Mühlen erfasst.

Bei einem Großteil der Ergebnisse in der Tabelle lässt sich keine signifikante Kontamination durch Mahlwerkzeuge erkennen. Eine sehr geringe Konzentration von Wolfram und Kobalt findet sich beim Einsatz von Backenbrecher, Scheiben-Schwingmühle und Planeten-Kugelmühle PM 100 mit Mahlwerkzeugen aus Wolframcarbid. Der Wolfram- bzw. Kobaltgehalt ist deutlich geringer, wenn die Probe in einer PM 100 CM Planeten-Kugelmühle vermahlen wurde. Diese Mühle hat ein geringeres Drehzahlverhältnis Mahlbecher zu Sonnenrad als die PM 100, was zu einer schonenderen Zerkleinerung mit weniger Abrieb führt. Wie zu erwarten findet sich Kontamination durch Chrom, Nickel und vor allem Eisen, wenn man stahlhaltige Mahlwerkzeuge benutzt, daher sollte man für die Zerkleinerung von Proben, die auf Metallspuren untersucht werden andere Werkstoffe verwenden.

Insgesamt ist die Kontamination durch Abrieb der Mahlwerkzeuge, selbst wenn diese Stahl enthalten, so gering, dass eine Beeinträchtigung der nachfolgenden Analyse höchst unwahrscheinlich ist. So liegt z. B. der Kontaminationsgrad von Nickel und Chrom durch Werkzeuge aus rostfreiem Stahl deutlich unter dem Maximalwert, der für neugewonnenes Land gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung BBodSchV, Anhang 2 erlaubt ist.

Tabelle II: Kontamination der Kalkprobe durch Vermahlung

Gerät	Mahlwerkzeug	Gemessene Kontamination
Backenbrecher BB 50[a]	Zirkonoxid Wolframcarbid	Zr < 1 ppm W – 5 ppm, Co – 3 ppm
Backenbrecher BB 100[a]	Manganstahl	Cr – 6 ppm, Ni – 3 ppm, Fe – 300 ppm (geschätzt)
Planeten-Kugelmühle PM 100[b]	Rostfreier Stahl Zirkonoxid Wolframcarbid	Cr < 1 ppm, Ni < 1 ppm Zr < 1 ppm W – 5 ppm, Co < 1 ppm
Planeten-Kugelmühle PM 100 CM[b] Fliehkraftmodus	Rostfreier Stahl Zirkonoxid Wolframcarbid	Cr < 1 ppm, Ni < 1 ppm Zr < 1 ppm W < 1 ppm, Co < 1 ppm
Schwingmühle MM 400[c]	Rostfreier Stahl (50 ml Becher) Zirkonoxid (35 ml Becher)	Cr – 26 ppm, Ni < 1 ppm, Fe – 0.15% (geschätzt) Zr – 35 ppm
Scheiben-Schwingmühle RS 200[d]	Gehärteter Stahl (250 ml Becher) Wolframcarbid (250 ml Becher) Zirkonoxid (100 ml Becher)	Cr – 1 ppm, Ni < 1 ppm W – 8 ppm, Co – 1 ppm Zr – 1 ppm

[a] (Spaltweite = 0); [b] (5 Min. mit 500 ml Becher bei 400 min^{-1}, 200 g Probe mit 8 x 30 mm Mahlkugeln) [c] (1 Min. bei 30 Hz) [d] (2 Min. bei 1.400 min^{-1})

Mais ist zwar spröde, aber nicht so hart wie Kalkstein, so dass für dieses Material eher Schneid- und Rotormühlen in Frage kommen. In Tabelle III sind die Ergebnisse für die Kontamination der Maisprobe durch Abrieb der Mahlwerkzeuge in unterschiedlichen Mühlen erfasst.

Bei der Vermahlung von Mais lässt sich nur eine sehr geringe Metallkontamination durch Abrieb der Mahlwerkzeuge feststellen. Die Probe enthält 5 ppm Eisen, nachdem sie in der Schneidmühle SM 300 bei 700 min^{-1} vermahlen wurde. Das liegt daran, dass die Probe länger im Mahlraum verweilt, um bei der geringen Umdrehungszahl das 4 mm Sieb zu passieren. Wenn Mais in einer Grindomix GM 200 oder GM 300 vermahlen wird, findet sich Eisen in der Größenordnung von 1 bis 2 ppm in der Probe. Diese Menge lässt sich nicht auf das Material des Mahlbehälters zurückführen, was nahe legt, dass die Kontamination durch das Messer verursacht wird. Mit dem Einsatz eines Titan-Niob beschichteten Messers lässt sich diese Kontamination bei Proben vermeiden, deren Eisengehalt für die Analytik eine Rolle spielt.

Fazit

Die Zerkleinerung ist ein wesentlicher Teil der Probenaufbereitung von Feststoffen. Hierfür bietet Retsch ein breites Programm an Brechern und Mühlen für Grob-, Fein- und Feinstzerkleinerung an, mit denen sich eine große Bandbreite von Materialien zerkleinern lassen. Abhängig von Probenart, verfügbaren Mahlwerkzeugen und benötigter Endfeinheit besteht immer die Möglichkeit, dass Proben durch den Abrieb der Mahlwerkzeuge verunreinigt werden.

Insgesamt haben die Versuche jedoch gezeigt, dass, auch wenn bei bestimmten Kombinationen von Zerkleinerungstechnik und Mahlwerkzeug ein gewisses Maß an Kontamination nachgewiesen werden konnte, diese so gering ausfiel, dass die nachfolgende Analytik dadurch in keiner Weise beeinflusst wird. Außerdem lässt sich in den meisten Fällen eine mögliche Kontamination durch Auswahl eines Mahlwerkzeugs aus einem geeigneten Werkstoff vollständig vermeiden.

Tabelle III: Kontamination der Maisprobe durch Vermahlung

Gerät	Mahlwerkzeuge	Gemessene Kontamination
Schneidmühle SM 300 [a]	Schwermetallfreier Stahl und Teile aus rostfreiem Stahl	
@ 700 min^{-1}		Cr, Mn, Ni, Ti < 1 ppm, Fe – 5 ppm
@ 1.500 min^{-1}		Cr, Fe, Mn, Ni, Ti all < 1 ppm
@ 3.000 min^{-1}		Cr, Fe, Mn, Ni, Ti all < 1 ppm
Ultra-Zentrifugal Mühle ZM 200 [b]	Rostfreier Stahl	Cr, Fe, Mn, Ni, Ti all < 1 ppm
Messermühle GM 200 [c]	Mahlbecher aus Polypropylen	Cr, Mn, Ni, Ti < 1 ppm, Fe – 1 ppm
	Mahlbecher aus rostfreiem Stahl	Cr, Mn, Ni, Ti < 1 ppm, Fe – 1 ppm
Messermühle GM 300 [d]	Mahlbecher aus Polypropylen	Cr, Mn, Ni, Ti < 1 ppm, Fe – 2 ppm
	Mahlbecher aus rostfreiem Stahl	Cr, Mn, Ni, Ti < 1 ppm, Fe – 2 ppm

[a] *(Parallelschnittrotor mit 4 mm Sieb)*
[b] *(12-Zahn-Rotor mit 2 mm Sieb)*
[c] *(Messer aus rostfreiem Stahl bei 10.000 min^{-1})*
[d] *(Messer aus rostfreiem Stahl bei 4.000 min^{-1})*