

DK 543.422.8 : 543.426 : 666.76

DEC 344/E 14

Die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Beurteilung von Roh- und Werkstoffen der Feuerfestindustrie *

A. Pertl, Radenthein, H. Lehmann, Clausthal, H. Grubitsch, Graz

Entwicklung der Analytik im Feuerfest-Laboratorium. Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Steuerung der Magnesitaufbereitung und Qualitätsüberwachung bei der Herstellung von basischen ff.-Produkten. Untersuchung über den Einfluß der Mahlung bzw. Korngröße bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von basischen ff.-Produkten und deren Rohstoffen.

Development of the analytical methods of the refractory laboratory. Application of X-ray fluorescence analysis for the control of magnesite beneficiation and quality control of the manufacture of basic refractories. Investigation of the influence of the grinding or grain size resp. on X-ray fluorescence analysis of basic refractories and their respective raw materials.

Progrès des méthodes d'analyse au laboratoire de réfractaires. Emploi de l'analyse par fluorescence X pour la régulation de la préparation de la magnésie et le contrôle de qualité au cours de la fabrication de réfractaires basiques. Étude de l'influence du broyage ou de la granulométrie sur les résultats de l'analyse par fluorescence X des réfractaires basiques et des matières premières pour la fabrication de ces derniers.

1. Einleitung

Im Laufe der Entwicklung der Feuerfest-Produkte und im speziellen der Magnesia-Produkte stiegen die Anforderungen an diese ständig, daher mußte dieser Industriezweig bemüht sein, die Ausgangsmaterialien für die Herstellung feuerfester Werkstoffe durch verschiedene Aufbereitungsverfahren vor allem hinsichtlich ihrer Heißeigenschaften und anderer spezifischer Parameter zu verbessern. Dies bedeutete eine Senkung der Begleitkomponenten wie SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO usw. bei den Magnesiarohstoffen. Für die Abtrennung der Silikate und der Kalkträger Dolomit und Calcit konnten physikalische Aufbereitungsverfahren wie das Sink-Schwimm-Verfahren bzw. der Flotationsprozeß angewendet werden.

Im Gegensatz dazu läßt sich das Eisen, welches in den alpinen und anderen Magnesiten isomorph verteilt ist, nicht durch physikalische Aufbereitungsverfahren abtrennen. In diesem Fall führen nur chemische Aufbereitungsverfahren zum Ziel. Seit Kriegsende wird neben den alpinen Spatmagnesit-Vorkommen und den sedimentären Lagerstätten des kryptokristallinen eisenarmen Magnesites z. B. in Griechenland und in der Türkei das Meerwasser in zunehmendem Maße als Rohstoffquelle erschlossen. Im Falle der Herstellung von MgO aus Meerwasser, aus dem vorerst Magnesiumhydroxid durch Fällung mit gebranntem Dolomit oder Kalk gewonnen wird, sind die Gehalte an SiO_2 , Fe_2O_3 und CaO usw. im gewonnenen Produkt meistens niedriger als in den natürlichen Magnesiten.

Einen Sonderfall der Magnesia-Herstellung stellt die thermische Spaltung von Magnesiumchlorid-

Lösungen in Magnesiumoxid und Salzsäure dar. Solche Magnesiumchlorid-Lösungen fallen bei der Gewinnung von Kaliumchlorid an (Totes Meer und verschiedene andere Salzlagerstätten) oder können durch Lösen von eisenreichen Magnesiten oder anderen Magnesiumverbindungen in Salzsäure und Ausfällung der Verunreinigungen der Hydroxide des Eisens, Aluminiums und Mangans bzw. der Kieselsäure mittels aktiver Magnesia gewonnen werden, wobei die Salzsäure im Kreislauf geführt wird. Solche Magnesia-Produkte weisen dann zum Teil MgO -Gehalte von 99,5 % und entsprechend niedrige Gehalte an Verunreinigungen auf.

Neben den Rohstoffen auf Magnesia-Basis stellen die Chromerze ein weiteres wichtiges Rohmaterial für die Herstellung basischer feuerfester Werkstoffe der Magnesia-Chromit-Reihe dar. Zu erwähnen sind noch die Erzeugnisse der Dolomit- und der Magnesia-Dolomit-Reihe und die Zwischen- und Endprodukte der Silika-, Schamotte- und Tonerde-Reihe.

Nach dieser kurzen Betrachtung erkennt man, daß eine Reihe von Elementen wie Si, Al, Fe, Ca, Mg, Cr in den Rohstoffen und Werkstoffen der ff.-Industrie in ganz unterschiedlichen Konzentrationsbereichen vorkommt, d. h. entweder nur im Spurenbereich vorhanden ist, oder aber die Hauptkomponente darstellen kann. Neben diesen Elementen ist vielfach auch die Bestimmung der Elemente Ti, Zr, Mn, B, Na, K, Li, P, C, F, Cl und anderer erforderlich.

Der Aufgabenbereich eines modernen Feuerfest-Laboratoriums wäre jedoch nicht vollständig umrissen, würde man nicht darauf hinweisen, daß die chemische Analyse von gebrauchten Feuerfest-Materialien aus den verschiedenen Einsatzgebieten wie z. B. der Stahl-, Buntmetall-, Glas-, Zementindustrie usw. im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer Qualitäten bzw. zur Aufklärung von Verschleißursachen zu den täglichen Problemen gehört.

Der Vielfalt der analytischen Aufgabenstellung entsprechend, ist die Anwendung einer großen

* Die vorliegende Arbeit (Kurzfassung) wurde von Dipl.-Ing. Armin Pertl zur Erlangung des Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften an der Technischen Universität Graz eingereicht.

Referenten:

o. Professor Dipl.-Ing. Dr. H. Grubitsch (TU Graz),

o. Professor Dr.-Ing. H. Lehmann (TU Clausthal);

Koreferent:

o. Professor Dipl.-Ing. Dr. H. Spitzky (TU Graz)

Anzahl von Analysemethoden notwendig. Dazu kommt, daß die Anforderungen in bezug auf die Genauigkeit der Bestimmung und Durchführungsgeschwindigkeit unterschiedlich sind und der Kostenaufwand eine bedeutende Rolle spielt. Vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit müssen die drei genannten Faktoren jeweils optimiert werden. Im Falle der Prozeßsteuerung, wo meistens eine Vielzahl von Analysenproben gleichen Types anfällt, wird man trachten, eine physikalische Methode einzusetzen, die kurzzeitig Ergebnisse gewährleistet, und nur für Vergleichsbestimmungen aufwendige chemische Methoden heranziehen.

2. Entwicklung der Analytik im Feuerfest-Laboratorium

Die eingangs aufgezählten Materialgruppen erfordern bei der klassischen Analyse meistens Aufschlüsse mit Säuren, vielfach aber auch Schmelzaufschlüsse oder kombinierte Aufschlußverfahren. In der klassischen Analytik wurden in den letzten Jahrzehnten in zunehmendem Maße komplexometrische und fotometrische Methoden angewendet. Neben diesen Methoden erlangten die Methoden der Flammenemission und der Flammenabsorption auf dem Gebiet der ff.-Analyse Bedeutung. Die Flammenemission wird hauptsächlich für die Bestimmung der Alkalien und in Sonderfällen der Erdalkalien eingesetzt. Der Anwendungsbereich der Flammenabsorption hingegen weitet sich wegen der geringen Störanfälligkeit in Verbindung mit der Entwicklung modernster Geräte stärker aus. Nachteilig ist bei beiden Verfahren die Notwendigkeit eines chemischen Aufschlusses der Probe. Beide Methoden führten zwar zu einer Entlastung im Feuerfest-Labor, dies reichte aber mit Ausnahme von Einzelfällen, wo die Analysenproben schon in gelöster oder sehr rasch löslicher Form vorliegen, für die Prozeßsteuerung nicht aus. Als physikalisches Verfahren nahm die optische Emissionsspektrographie auf dem Sektor der Stahl- und Metallanalyse schon lange Zeit den ersten Rang ein. Eine elektrisch leitende Probe dient als Elektrode und wurde im elektrischen Bogen oder Funken angeregt. Das emittierte Spektrum wird spektral zerlegt und die Intensität der für die Elemente charakteristischen Spektrallinien gemessen. Diese Entwicklung führte zu Analysenautomaten, mit denen Dutzende von Elementen in einer Probe gemessen werden können.

Es war selbstverständlich naheliegend, diese Methoden auch für die Analyse von Proben auf Oxidbasis, die meistens in Pulverform vorliegen und unter die auch die ff.-Materialien einzureihen sind, anzuwenden. So wurde unter anderem von F. Kahler, H. Haas und Chr. Fischer (1) über den Einsatz der Emissionsspektrographie im Laboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG berichtet.

Im Gegensatz zu den metallischen Proben sind Proben von keramischen Roh-, Zwischen- und

Endprodukten elektrisch nichtleitend und wesentlich inhomogener. Letztere Tatsache wirkt sich besonders deshalb negativ auf die Messung aus, weil im Bogen nur eine sehr geringe Menge verdampft bzw. zur Anregung kommt. Ein anderer Nachteil ist die komplizierte Probenvorbereitung, die erforderlich ist, um die nichtleitenden Proben durch homogenes Zumischen von Graphit oder Spektralkohle elektrisch leitend zu machen und zu Pastillen zu pressen. Zusätzliche Schwierigkeiten wie Einflüsse in Abhängigkeit von der Feinheit der Proben bzw. nicht kontrollierbare Vorgänge an den Elektroden und die Wechselwirkungen der Elemente im Funken bzw. Bogen ließen schließlich diese Methode für die Schnellanalyse auf diesem Sektor als nicht geeignet erscheinen.

Eine weitere Arbeit über die spektrochemische Analyse von Schlacken wurde von A. Pertl (2) durchgeführt, worin gezeigt wurde, daß durch Aufschluß der Proben mit Lithiumtetraborat oder Natriumtetraborat homogene Glasschmelzen hergestellt werden können und so das Heterogenitätsproblem gelöst werden kann und Einflüsse der Matrix, bedingt durch unterschiedliche chemische und mineralogische Zusammensetzung, auf Grund der Verdünnung und Pufferwirkung stark zurückgedrängt werden können. Die Probenvorbereitung war dadurch aber noch aufwendiger geworden, da zusätzliches Mahlen der Glasschmelze und Zumischen einer elektrisch leitenden Substanz notwendig sind.

Für Sonderfälle wie z. B. die Bestimmung von Spuren oder die Borbestimmung wird die Emissionsspektroanalyse in verschiedenen Laboratorien der Feuerfest-Industrie noch fallweise eingesetzt. Im Falle der Borbestimmung werden die Proben meistens nicht mit einem Aufschlußmittel aufgeschlossen, sondern direkt mit Spektralkohle gemischt, zu Pastillen gepreßt und im Bogen oder Funken angeregt.

Schon 1950 und 1951 wurde in ersten Arbeiten über die Analyse mit Röntgenstrahlen von L. S. Birks und E. J. Brooks zur Bestimmung von Hafnium, Zirkon, Tantal und Columbium berichtet (3). Im Jahre 1956 wurde von W. Parrish (4) und später von W. Vogel (5) und K. Tögel (6) über die allgemeine Anwendung der spektrochemischen Analyse mit Röntgenstrahlen berichtet, deren Grundlagen schon seit 1913 durch Arbeiten von G. J. Moseley (7) und C. G. Barkla (8) bekannt waren. Im Prinzip unterscheidet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse von der Flammenphotometrie und der optischen Spektralanalyse darin, daß zur Anregung anstelle der Flamme, des Funkens oder Bogens kurzweilige energiereiche Röntgenstrahlen verwendet werden und daher die spektrale Zerlegung des emittierten Spektrums nicht wie bei den erwähnten Methoden mit Hilfe eines Prismas oder Gitters, sondern wegen der viel kurzwelligeren Röntgenfluoreszenzstrahlung durch Beugung an Gitterebenen von geeigneten, der Wellenlänge entsprechenden Einkristallen erfolgt. Zur Messung der Intensität der

Spektrallinien werden anstatt Photozellen und Photomultipliern Zähler wie Geigerzähler, Proportionalzähler, Durchflußzähler und Szintillationszähler verwendet.

Die großen Vorteile gegenüber der optischen Spektralanalyse liegen, bezogen auf das Anwendungsgebiet der Steine und Erden, unter anderem darin, daß die Proben nicht elektrisch leitend gemacht werden müssen und Pulverproben ohne Präparation bzw. nach viel einfacherer Präparation als bei anderen Methoden für eine zerstörungsfreie Messung herangezogen werden können. Weitere Vorteile sind der Wegfall von Fraktionierungseffekten infolge örtlicher Überhitzung durch die Anregung im Funken oder Bogen und die Tatsache, daß es sich bei der Röntgenfluoreszenzanalyse praktisch um eine Quasi-Flächenanalyse handelt, bei der zwar abhängig vom zu bestimmenden Element unterschiedliche, aber im Vergleich zur optischen Spektralanalyse viel größere Mengen der Probe erfaßt werden, was im Zusammenhang mit dem Problem der Heterogenität von keramischen Produkten sehr günstig ist.

Schon im Jahre 1958 befaßte sich F. Kahler (9) mit der Anwendung der RFA zur Bestimmung vor allem von Calcium und Eisen in Magnesiten. Weiters berichtete W. Treffner (10) über den Einsatz der RFA zur Chrombestimmung in der Produktionskontrolle bei der Herstellung chromerzhaltiger Magnesitprodukte. Im Jahre 1961 wurde von F. Kahler und Chr. Fischer (11) über den Einsatz einfacher Automaten zur Auswertung von RFA-Reihenanalysen insbesondere zur Calciumbestimmung in Roh- und Sintermagnesiten und Chrombestimmung in chromerzhaltigen Magnesitprodukten berichtet. In der Praxis beschränkte sich der Einsatz der RFA im ff.-Bereich in den ersten Jahren hauptsächlich auf die Bestimmung der Elemente Chrom und Calcium, da die Messung der übrigen wichtigen Elemente der entsprechenden Systeme wie Silizium, Aluminium und Magnesium mit den anfangs auf dem Markt befindlichen Geräten ohne Vakuumeinrichtung und aus später diskutierten Gründen mit noch keineswegs ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden konnte. Bei der Bestimmung des Eisens traten erhebliche Schwierigkeiten und Fehler auf, obwohl dieses Element im Vergleich zu den Hauptelementen der ff.-Stoffe die höchste Ordnungszahl besitzt. Zum damaligen Zeitpunkt hatte jedoch die rasche Bestimmung des Eisens in der ff.-Industrie noch nicht die Bedeutung wie heutzutage, denn in den natürlichen Magnesiten ist das Eisen isomorph verteilt und konnte, wie schon vorher gesagt, mit den bis dahin üblichen physikalischen Aufbereitungsmethoden nicht abgetrennt werden bzw. es lag in den damals auf dem Markt befindlichen Seewassermagnesiten, durch die Rohstoffquelle bedingt, ohnehin nur in Spuren vor, daher kam der Bestimmung keine Steuerfunktion zu. Von großer Bedeutung war hingegen zu jenem Zeitpunkt in der Magnesit-Industrie die Bestimmung von Silizium und Calcium, da diese beiden Ele-

mente in Form verschiedener Silikate bzw. als Dolomit oder Calcit heterogen im Rohmagnesit verteilt sind und damals schon durch Brech-, Wasch- und das Sink-Schwimm-Verfahren abgetrennt wurden. Als überaus günstig hatte sich in diesem Zusammenhang eine gezielte Abbauweise, dem Calciumgehalt der Bohrmehlproben entsprechend, erwiesen. Für diesen speziellen Fall reichte die damals erzielte Genauigkeit bei der Calciumbestimmung aus.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Calciumbestimmung ergab sich bei der Rohmagnesitaufbereitung durch den Sink-Schwimm-Prozess und das damals erstmals für die Magnesitaufbereitung angewendete Flotationsverfahren, wobei für beide Fälle die erreichte Genauigkeit zu gering war.

Neben der Calciumbestimmung kam der Cr_2O_3 -Kontrolle in Pressenmischungen bei der Herstellung chromerzhaltiger Steine und der Kontrolle von Magnesitprodukten hinsichtlich Verunreinigungen durch Chromerz große Bedeutung zu (11).

Durch die Anwendung des Flotationsprozesses in der Magnesitaufbereitung, wie von V. Weiss beschrieben (12), hatte man ein Verfahren zur Verfügung, mit dem man in der Praxis erstmals die beiden Hauptverunreinigungen in den natürlichen Rohmagnesitlagerstätten weitestgehend abtrennen und durch Veränderung von Betriebsparametern die gewünschte Analyse hinsichtlich dieser beiden Elemente einstellen konnte. Daraus resultierten die Herstellung einer größeren Anzahl definierter Sintertypen auf dem Wege der Flotation und eine noch viel stärkere Ausweitung der Produktpalette. Diese Tatsache erforderte eine sehr rasche Steuerung und Kontrolle, wofür eine große Anzahl chemischer Analysen innerhalb kurzer Zeitabstände erforderlich wurde. Die große Anzahl von SiO_2 - und CaO -Bestimmungen führte im chemischen Schnelllabor zu einem hohen Personalaufwand und unter dem Zeitdruck zwangsläufig auch zu vermehrten Analysefehlern. Außerdem war, durch den hohen Zeitaufwand bei der chemischen SiO_2 -Bestimmung bedingt, keine optimale Steuermöglichkeit gegeben. Aus diesem Grund wurden im Laboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG neben der Verbesserung der naßchemischen Analysemethoden umfangreiche Untersuchungen über Anwendungsmöglichkeiten der RFA zur Steuerung der Aufbereitungsanlagen angestellt. In diesem Fall kamen aus Gründen einer raschen und dichten Information hauptsächlich die RFA-Pulver- und -Pastillenmethode in Frage, weil Schmelzaufschlüsse, die bei der optischen Spektralanalyse vielfach zielführend waren, wegen des hohen Zeit- und Kostenaufwandes nicht in Betracht gezogen werden konnten. Untersuchungen über den Einsatz des Schmelzaufschlußverfahrens waren aber deshalb notwendig, weil sich darin die Möglichkeit einer viel allgemeiner anwendbaren und dennoch raschen Methode zur

Vollanalyse der verschiedenen Zwischen- und Endprodukte anbot.

3. Messungen der Röntgenfluoreszenzintensitäten – verwendete Geräte

Die physikalischen Grundlagen der RFA dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. Entsprechende Literaturhinweise wurden im Kapitel 2 angeführt. Weitere Angaben können den in der Zwischenzeit erschienenen Monographien (13), (14), (15), (16), (17), (18) entnommen werden.

Bei der Messung von Röntgenstrahlen mittels verschiedener Zählertypen spielen die Impulsstatistik und die Vertrauensgrenzen eine wichtige Rolle. In diesem Zusammenhang wird auf die Veröffentlichungen von E. Fünfer und H. Neuert (19) und der Siemens-Gesellschaft (20) verwiesen.

Die Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

- (RFA I) Philips PW 1520 mit Auswerter
- (RFA II) Philips PW 1540, Vakuumspektrometer
- (RFA III) Philips PW 1250, Simultangerät
- (RFA IV) Philips PW 1270, Simultangerät mit Rechner Type P350, Fa. Katzinger

4. Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Steuerung der Magnesitaufbereitung und Qualitätsüberwachung bei der Herstellung von basischen ff.-Produkten – Pulver- und Pastillenmethode

Vorarbeiten ergaben, daß die RFA-Pulver- und Pastillenmethode wegen des geringen Zeitaufwandes gegenüber dem Schmelzaufschlußver-

fahren für die Prozeßsteuerung prädestiniert waren und daher einer bevorzugten Behandlung bedurften.

Bis zum Zeitpunkt, als mit den nachfolgend beschriebenen systematischen Untersuchungen begonnen wurde, sind zur Steuerung der Rohmagnesitaufbereitung fast ausschließlich naßchemische Methoden angewendet worden. Bei der Magnesitaufbereitung durch Flotation bzw. das Sink-Schwimm-Verfahren kommt es im wesentlichen auf die genaue Bestimmung der Kieselsäure und des Calciums an. Die Kieselsäure liegt in den Rohmagnesiten in Form verschiedenster Silikate wie Talk, Quarz, Magnesiaglimmer, Chlorit und dergleichen vor. Das Calcium hingegen kommt meistens als Dolomit oder Calcit vor. Die anfangs erreichte Genauigkeit bei der RFA von Magnesitprodukten geht aus Abb. 1 hervor. In einer Häufigkeitsverteilung sind die absoluten Abweichungen zwischen den naßchemisch und mittels RFA bestimmten CaO-Werten von Flotationsproben verschiedener Qualitäten eines Zeitraumes von etwa 2 Monaten dargestellt. Insgesamt wurden jeweils 165 Vergleichsanalysen von Flotationsaufgabepollen, Bergematerial und Konzentraten ausgewertet. Unter anderem wurden damals die Einflüsse der Matrix bei der RFA noch nicht berücksichtigt und alle Rohmagnesitproben nach einer linearen Eichgeraden ausgewertet. Die Abweichungen zwischen den naßchemisch und mittels RFA bestimmten Werten waren so groß, daß die Steuerung der Flotation mittels RFA nicht möglich war. Aus dem Diagramm der Häufigkeitsverteilung ist zu sehen, daß die Lage der CaO-Eichkurve für keine der Probenarten wie Aufgabematerial, Bergematerial und Konzentrat optimal war, da kein Maximum der Verteilungskurven im Minimum der Abweichung ± 0 liegt. Es ist außerdem ersichtlich, daß auf Grund der Lage der Maxima der Verteilungskurven für die einzelnen Probenarten wie

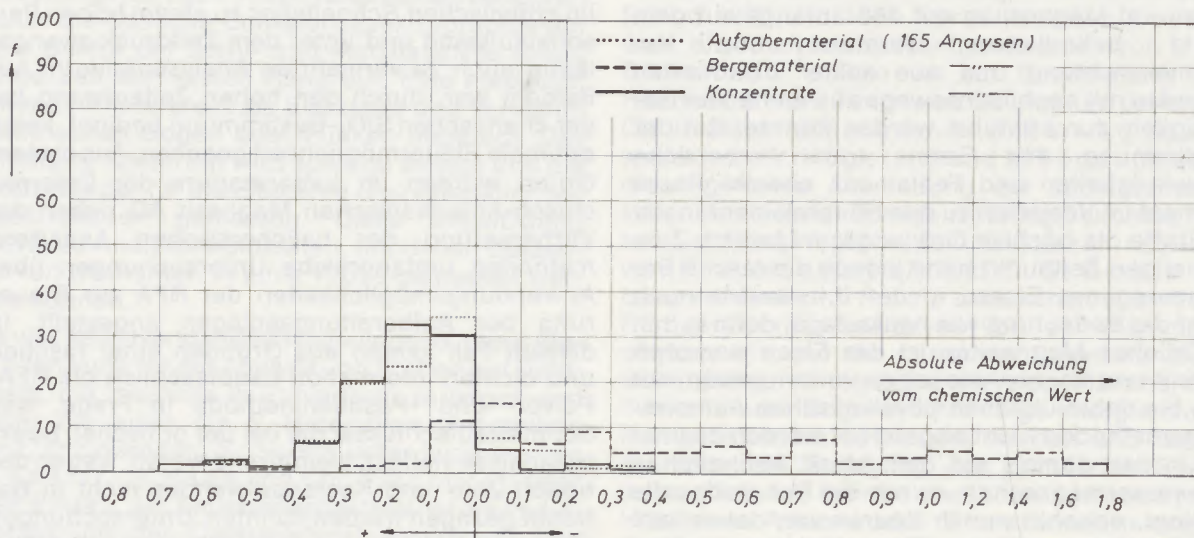


Abb. 1

Häufigkeitsverteilung der absoluten Abweichungen zwischen RFA- und chemisch bestimmten CaO-Werten von Proben der Rohmagnesit-Flotation (Aufgabematerial, Bergematerial, Konzentrate verschiedener Qualitäten (IA, RL6, RL7). Auswertung nach einer linearen Eichgeraden.

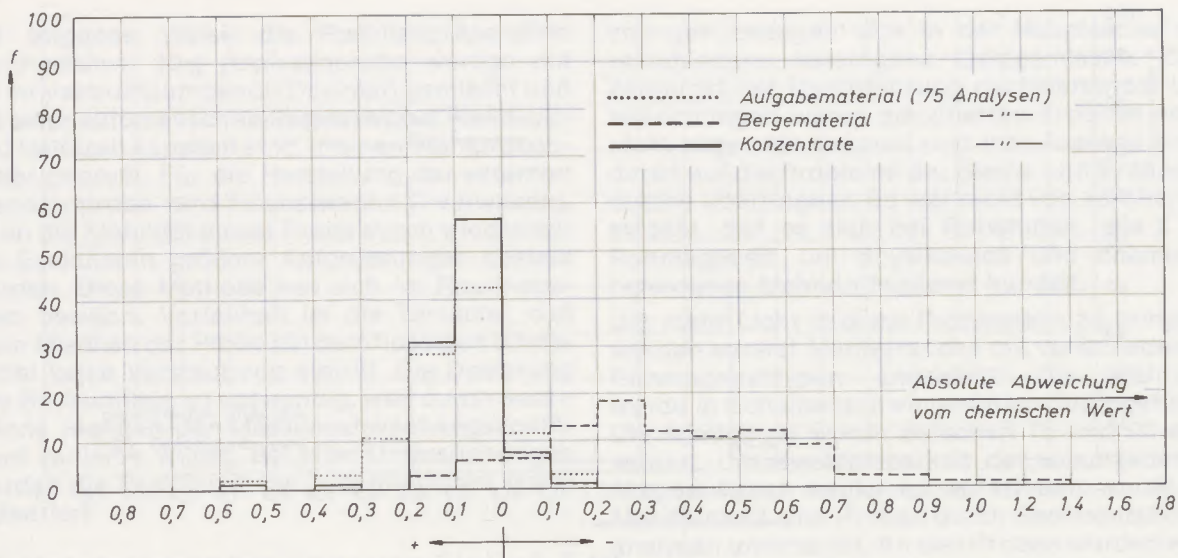


Abb. 2

Häufigkeitsverteilung der absoluten Abweichungen zwischen RFA und chemisch bestimmten CaO-Werten von Proben der Rohmagnesit-Flotation – Qualität IA (Aufgabematerial, Bergematerial und Konzentrate)
Auswertung nach einer linearen Eichgeraden.

Aufgabe-, Berge- und Konzentrat-Material die Auswertung nach spezifischen Eichkurven genauere Ergebnisse gebracht hätte. Weiters wurde gefolgert, daß auch für verschiedene Qualitäten wie IA, RL6 und RL7 verschiedene Eichkurven aufgestellt werden müßten, zumal es sich bei der Qualität IA um ein Flotationsprodukt handelt, bei welchem sowohl die Kieselsäureträger als auch die Kalkträger abgetrennt werden, wohingegen bei den Qualitäten RL6 und RL7 nur die Kieselsäureträger flotativ abgetrennt werden, die Kalkträger jedoch im Produkt verbleiben. Der hergestellte Konzentrat-Qualität entsprechend, variieren die Silikat- und Dolomit- bzw. Calcit-Anteile in den Bergeproben am stärksten, daher zeigt die Verteilungskurve der Bergeproben in Abb. 1 kein ausgeprägtes Maximum und die größte Variationsbreite der absoluten Abweichungen. Im Vergleich zu den Verteilungskurven der Aufgabe- und Konzentratproben ist bei den Bergeproben eine Verschiebung zu Minus-Abweichungen festzustellen, was auf eine Veränderung der Matrix bzw. des mittleren Massenschwächungskoeffizienten durch den erhöhten Silikatanteil bzw. Anteil an Kalkträgern gegenüber einem verminderten Magnesitanteil zurückgeführt werden kann.

Die Arbeitshypothese, für jede Qualität bzw. Probenart eine spezifische Eichkurve aufzustellen, wurde durch eine weitere Auswertung, wobei nur Vergleichsanalysen der Qualität IA herangezogen wurden, als richtig erwiesen. Die Häufigkeitsverteilungen in Abb. 2 sind prinzipiell mit denen in Abb. 1 vergleichbar, da an der RFA-Auswertungsmethodik nichts geändert worden war. Aus Abb. 2 geht jedoch deutlich hervor, daß die Variationen der Abweichungen zwischen naßchemischen und RFA-Werten geringer und die Verteilungskurven wesentlich deutlicher ausgeprägt sind.

Ein weiterer Schritt war die Erstellung spezifischer SiO_2 - und CaO-Eichkurven für Ia-Konzentrat, wobei die Konzentrationsbereiche entsprechend klein waren ($\text{CaO} < 1,0\%$, SiO_2 1 bis 2%). Die Auswertung von 60 Vergleichsanalysen in Abb. 3 zeigt, daß mehr als 75 % der CaO-Werte im Bereich $\pm 0,1\%$ liegen und die maximalen Differenzen zwischen naßchemisch bestimmten und mittels RFA bestimmten Werten im Bereich $-0,2$ bzw. $+0,3$ sind, was eine recht gute Übereinstimmung bedeutet, wenn man auch den Streubereich der angewendeten naßchemischen Schnellverfahren mit in Betracht zieht.

Die Analysengenauigkeit bzw. der Wiederholstreubereich der angewendeten naßchemischen Schnellverfahren wird in Punkt 4.4 behandelt.

Im Falle der Kieselsäurebestimmung fällt auf, daß die Lage der RFA-Eichung zwar richtig ist, jedoch eine Reihe von positiven und negativen Ausreißern vorliegt. Zur Aufklärung der Ursache dieser extremen positiven und negativen Abweichungen wurden vorerst alle Proben mit starken Abweichungen noch einmal naßchemisch analysiert. Dabei stellte sich heraus, daß es sich bei fast allen Proben mit großen negativen Differenzen um Fehler bei der naßchemischen Schnellbestimmung handelte. Die Ursache lag in den meisten Fällen in einer mangelhaften Entwässerung der Kieselsäure und dadurch bedingt nichtquantitativen Abscheidung. Die positiven Abweichungen konnten durch die naßchemischen Wiederholungsbestimmungen nicht geklärt werden. Schließlich wurden die RFA-Messungen an den Proben mit positiven Abweichungen nach Nachmahlung wiederholt und gute Übereinstimmung mit den naßchemischen Werten gefunden. Auf Grund dieser Tatsache war es notwendig, den Einfluß der Mahlbarkeit, Mahldauer und Korngröße auf die RFA, ins-

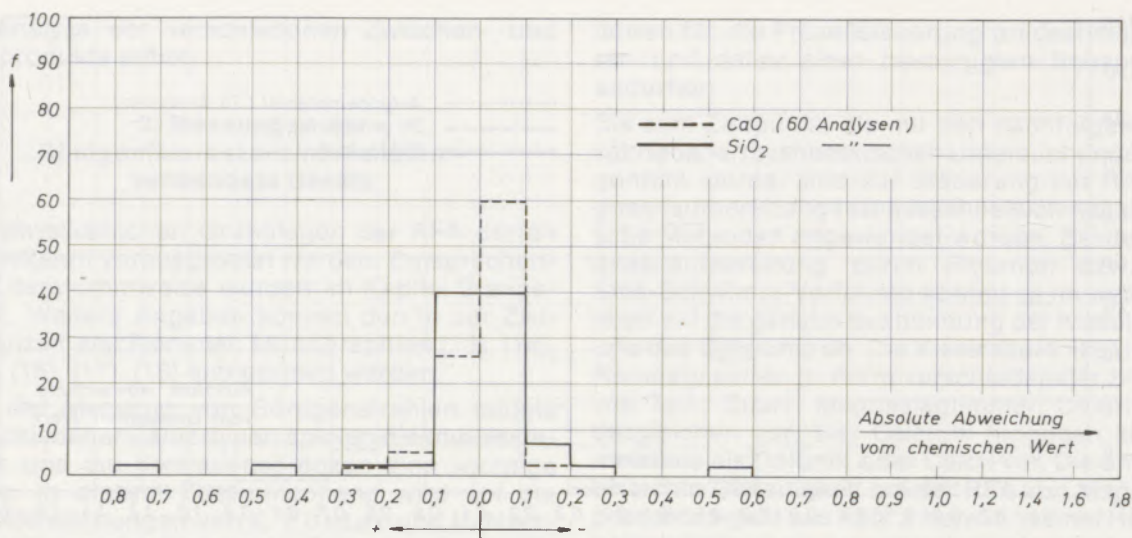


Abb. 3

Häufigkeitsverteilung der absoluten Abweichungen zwischen RFA- und chemisch bestimmten SiO_2 - und CaO -Werten von Flotationskonzentrat-Proben der Qualität IA. Auswertung nach einer für die Qualität IA spezifischen Eichgeraden.

besondere im Falle der leichteren Elemente wie Silizium und Aluminium, zu untersuchen, da nämlich vorher durchgeführte Untersuchungen bei der CaO - und Cr_2O_3 -Bestimmung keine signifikante Abhängigkeit von diesen Parametern gezeigt hatten.

Die RFA ist im Prinzip eine Quasi-Flächenanalysemethode, daher muß eine homogene Elementverteilung in der bei der Bestimmung erfaßten Schicht der Pastille oder Probe vorausgesetzt werden. Die Tatsache, daß mit sinkender Ordnungszahl der Elemente die erfaßte Schicht (= Austrittstiefe der Fluoreszenzstrahlung) dünner wird, bedeutet, daß die Anforderungen an die Homogenität bei den leichten Elementen höher werden. Im Falle der Si-Fluoreszenzstrahlung beträgt die Austrittstiefe nur noch einige Mikron, abhängig vom durchschnittlichen Massenschwächungskoeffizienten der Probe.

4.1. Probenahme und Probenpräparation bei der Pulver- und Pastillenmethode

Die Probenahme erfolgt entweder automatisch oder händisch. Jedem Probenverjüngungsvorgang geht ein Probenzerkleinerungsvorgang (Brecher, Scheibmühle usw.) voraus. Zur Probenteilung werden Riffelteiler verwendet. Schließlich wird eine konstante Probenmenge (volumetrisch gemessen) in Scheibenschwingmühlen analysenfein gemahlen. Die Mahldauer betrug ursprünglich 60 sec., wurde aber auf 90 sec., und später unter Zusatz einiger Tropfen Methanol bzw. Äthanol, je nach Materialtype, auf 120 bzw. 180 sec., erhöht. Der Zusatz von Alkohol verhindert das Anhaften der Probe im Mahlgefäß, was besonders bei Rohmagnesiten, kaustisch gebrannter Magnesia und anderen ungebrannten oder schwachgebrannten Produkten wichtig ist,

um einen besseren Mahleffekt zu erzielen. Bei der RFA kann die feingemahlene Analysenprobe in loser Schüttung in einen mit einer Mylarfolie gespannten Probenhalter gegeben und so in den Strahlengang gebracht werden. Dies gilt nur für Geräte, bei welchen die Primärstrahlung von unten auf die Probe auftrifft. Diese Arbeitsweise ist aber nur für rasche Richtanalysen zu empfehlen und nur bei Elementen mit höherer Ordnungszahl möglich, deren Fluoreszenzstrahlung so kurzwellig ist, daß bei Messung in Luft oder in einer Helium- bzw. Wasserstoffatmosphäre bzw. durch die Mylarfolie keine zu starke Absorption dieser eintritt. Schwankende Packungsdichten der lose in den Probenhalter geschütteten Probe ergeben im Vergleich zur Preßlings- oder Pastillenmethode eine schlechtere Reproduzierbarkeit. Vorteilhaft ist der geringe Zeit- und Kostenaufwand bei der Durchführung. Ein Anwendungsbeispiel ist die Cr_2O_3 -Schnellbestimmung in Magnesia-Chromit-Systemen. Für die Bestimmung der leichteren Elemente ist die Herstellung einer Pastille unumgänglich. Vielfach wird mit Hilfe von Bindemitteln wie Höchstwachs C, Karnaubawachs, Zellulosepulver usw. oder auch ohne Bindemittel in ein Borsäurebett gepreßt. Der Einfluß des angewendeten Preßdruckes, Haltezeit und Mahldauer wurde von P. Wecht und E. Schulz (23) an verschiedenen grobkeramischen Proben untersucht. Die Ergebnisse sind nicht in allen Fällen, insbesondere bei Chromerz und Magnesit, sehr aussagekräftig. Bei den leichten Elementen ist in höheren Konzentrationsbereichen ein Einfluß der erwähnten Parameter feststellbar.

Im Gegensatz zu anderen Literaturangaben wird im Laboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG mit einem relativ niedrigen Preßdruck von 5 t entsprechend einem spezifischen Preßdruck von 50 N/mm^2 und mit Hilfe eines dampfdrucklosen flüssigen Bindemittels

auf folgende Weise die Pastillenpräparation durchgeführt: 10g Analysenprobe werden mit 1,0ml Vakuumpumpenöl (Dosimat) gemischt und mit einer automatischen Presse, wobei Preßdruck und Haltezeit konstant sind, in einen Stahlprobenhalter gepreßt. Für die Herstellung der externen Standardprobe wird Höchstwachs C verwendet, da an die Stabilität dieser Probe durch wiederholtes Evakuieren größere Anforderungen gestellt werden. Diese Methode hat sich im Routinebetrieb bewährt. Vorteilhaft ist die Tatsache, daß beim Mischen der Probe mit dem flüssigen Bindemittel keine Verstaubung eintritt. Die Dosierung des Bindemittels ist notwendig, weil durch wechselnde Mengen der Massenschwächungskoeffizient variieren würde. Bei allen Untersuchungen wurden die Pastillen in der beschriebenen Weise präpariert.

4.2. Untersuchungen über den Einfluß der Mahlung bzw. Korngröße bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von basischen ff.-Produkten und deren Rohstoffen

Voruntersuchungen haben gezeigt, daß die Korngröße bzw. Korngrößenverteilung bei der RFA von Pulverproben in der Praxis eine wichtige Rolle spielt. Mit dem Fragenkomplex Korngröße und Mahlung stehen die Mahldauer und die Mahlbarkeit verschiedener Materialien in engem Zusammenhang. In der Literatur wurde über Beeinflussungen der Fluoreszenzintensität bei der RFA von Pulverproben schon 1959 von F. J. Haftka (24), 1962 von F. Claisse und C. Samson (25) und 1963 von R. Müller (26) berichtet. Die Untersu-

chungen bezogen sich in der Hauptsache auf verschiedene heterogene Oxidgemische. Zum Zeitpunkt der Durchführung nachstehender Untersuchungen waren die zitierten Arbeiten noch nicht allgemein bekannt und ihre Aussage nicht direkt auf die Probleme der Steine und Erden-Industrie übertragbar. Es war nicht von vornherein evident, daß es sich bei Rohstoffen, wie z. B. Rohmagnesit, um physikalisch und chemisch heterogene Mehrstoffsysteme handelt.

Um mehr Licht in diese Problematik zu bringen, wurden vorerst Mahlversuche mit verschiedenen Rohmagnesittypen angestellt. Die Mahlung wurde in Scheibenschwingmühlen durchgeführt. Die Mahldauer wurde zwischen 15 und 90 sec. variiert. Um die Mahlbarkeit der verschiedenen Magnesittypen vergleichen zu können, wurde die Mahlfeinheit aller Proben durch Sedimentationsanalysen untersucht. An den Proben wurden weiters mit dem Philips-Vakuumspektrometer PW 1540 (Chrom-Röhre, Anregungsbedingungen: 30 kV, 20 mA, Kristall PET, Zählzeit 20 sec.) SiO₂- und CaO-Bestimmungen durchgeführt. Um den Einfluß der Mahldauer bzw. Korngröße auf die SiO₂- und CaO-Bestimmung zu erfassen, wurden alle Proben in der Weise nachgemahlen, daß in allen Fällen eine totale Mahldauer von 90 sec. resultierte, und die Messungen wiederholt. Alle Proben wurden nach derselben SiO₂- bzw. CaO-Eichkurve ausgewertet, da die wahren Werte in diesem Fall nicht interessierten. Aus der Differenz der ersten und der zweiten Bestimmung läßt sich die Abhängigkeit der gefundenen Analysenwerte von der Mahldauer ablesen. Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß im Falle des Walder Rohmagnesites

Tabelle 1

Mahlbarkeit und Einfluß der Mahlung auf SiO₂- und CaO-Bestimmung bei Rohmagnesit Wald und Leoganger Floats aus der Sink-Schwimm-Anlage

Siebanalyse Ausgangsmaterial	Mahldauer Sekunden	Rückstand bei 40 µ	SiO ₂			CaO			
			1. Best.	2. Best.*	Diff.	1. Best.	2. Best.*	Diff.	
Rohmagnesit Wald									
+2,0 mm	4,3	15	38,7	5,6	3,9	+1,7	2,71	2,72	-0,01
1,5-2,0	9,0	30	26,2	4,8	4,0	+0,8	2,78	2,77	+0,01
1,0-1,5	39,5	45	19,3	4,7	4,2	+0,5	2,83	2,80	+0,03
0,5-1,0	22,0	60	16,7	4,4	4,0	+0,4	2,80	2,80	±0,00
0,315-0,5	5,7	75	14,8	4,5	4,5	±0,0	2,77	2,74	+0,03
0,125-0,315	14,6	90	14,5	4,5	4,5	±0,0	2,70	2,68	-0,02
-0,125	4,9								
Leoganger Floats									
+3,15 mm	32,0	15	35,8	2,6	2,2	+0,4	18,2	17,7	+0,5
2,0-3,15	16,4	30	21,9	2,2	1,8	+0,4	17,7	17,8	-0,1
1,5-2,0	6,0	45	20,9	2,3	2,1	+0,2	18,3	18,3	±0,0
1,0-1,5	12,4	60	16,5	2,3	2,3	±0,0	18,9	18,8	+0,1
0,5-1,0	9,8	75	15,9	2,2	2,2	±0,0	18,2	18,4	-0,2
0,315-0,5	4,2	90	15,0	1,9	1,9	±0,0	18,0	17,9	+0,1

* 2. Bestimmung nach Nachmahlung

eine außerordentlich starke Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Siliziums von der Mahldauer gegeben ist, und zwar nimmt die Intensität mit zunehmender Feinheit ab.

Im Falle des Flotationsbergematerials der Qualität R (Tab. 2) ist ein umgekehrter Effekt zu beobachten. Die Silizium-Intensität nimmt mit zunehmender Mahldauer leicht zu, die Calcium-Intensität hingegen ab. Von den untersuchten Probenarten ist dies der einzige Fall einer offensichtlichen Abhängigkeit der Calcium-Intensität von der Mahlfeinheit. Die Silizium-Intensitäten sind bei fast allen untersuchten Probenarten im Bereich sehr kurzer Mahldauer mehr oder weniger davon abhängig. Ein ganz deutlicher Effekt ist auch beim R-Konzentrat festzustellen. Eine Mahldauer von 90 sec. scheint aber auszureichen, um den Einfluß der Mahlung zu eliminieren, obwohl die erreich-

ten Mahlfeinheiten von Material zu Material unterschiedlich sind.

Ein weiterer Mahlversuch wurde mit Walder Rohmagnesit der Typen SiO_2 -reich und SiO_2 -arm mit vergleichbarer Ausgangssiebanalyse durchgeführt, um den Mahleffekt verschiedener Mühlen- und Mahlkörper-Kombinationen zu untersuchen. Die Mahlgefäße zeigen mit zunehmender Benützungsdauer einen deutlichen Verschleiß der Ringe bzw. der Mahlkörper, so daß es auch von Interesse war, ob unterschiedlich verschlissene Mahlkörper zu schwankenden Mahlfeinheiten und bei der RFA-Pulver- und -Pastillenmethode zu Fehlern führen können. Bei Walder Rohmagnesit sollte diese Abhängigkeit auf Grund der vorliegenden Ergebnisse am deutlichsten in Erscheinung treten.

Tabelle 2

Mahlbarkeit und Einfluß der Mahlung auf SiO_2 - und CaO-Bestimmung bei Flotationsproben der Qualität R

Siebanalyse Ausgangsmaterial	Mahldauer Sekunden	Rückstand bei 40 μ	SiO_2			CaO		
			1. Best.	2. Best.*	Diff.	1. Best.	2. Best.*	Diff.
Aufgabe								
< 1 mm	15	27,3	2,5	2,3	+0,2	3,94	4,01	-0,07
	30	19,7	2,3	2,3	$\pm 0,0$	3,61	3,62	-0,01
	45	16,0	2,6	2,7	-0,1	3,55	3,58	-0,03
	60	18,4	2,7	2,7	$\pm 0,0$	3,74	3,75	-0,01
	75	14,4	2,8	2,8	$\pm 0,0$	3,69	3,70	-0,01
	90	13,0	2,9	2,9	$\pm 0,0$	3,67	3,64	+0,03
Berge								
< 1 mm	15	34,1	26,5	27,9	-1,4	4,46	4,38	+0,08
	30	22,1	25,6	25,8	-0,2	4,11	4,11	$\pm 0,00$
	45	21,1	26,7	26,9	-0,2	4,24	3,98	+0,26
	60	18,4	26,7	26,9	-0,2	4,05	3,84	+0,21
	75	15,1	28,5	28,4	+0,1	4,33	3,87	+0,46
	90	13,9	29,4	28,9	+0,5	4,42	4,00	+0,42
Konzentrat								
< 1 mm	15	30,2	0,8	0,5	+0,3	3,73	3,77	-0,04
	30	20,1	0,6	0,3	+0,3	3,48	3,52	-0,04
	45	17,5	0,4	0,3	+0,1	3,28	3,35	-0,07
	60	17,5	0,3	0,3	$\pm 0,0$	3,34	3,36	-0,02
	75	15,3	0,3	0,4	-0,1	3,45	3,50	-0,05
	90	17,4	0,4	0,4	$\pm 0,0$	3,46	3,44	+0,02
Vorkonzentrat								
< 1 mm	15	29,7	0,6	0,5	+0,1	3,65	3,77	-0,12
	30	22,0	0,6	0,5	+0,1	3,80	3,88	-0,08
	45	18,7	0,5	0,5	$\pm 0,0$	3,72	3,76	-0,04
	60	16,4	0,5	0,5	$\pm 0,0$	3,58	3,62	-0,04
	75	15,9	0,5	0,5	$\pm 0,0$	3,54	3,59	-0,05
	90	16,8	0,4	0,4	$\pm 0,0$	3,38	3,48	-0,10

* 2. Bestimmung nach Nachmahlung

Tabelle 3

Mahleffekt verschiedener Scheibenschwingmühlen und Einfluß der Mahlung auf SiO₂- und CaO-Bestimmung – Rohmagnesit Wald, SiO₂-reich

Mühle/ Mahlgefäß	Mahldauer Sekunden	Rückstand bei 40 µ	SiO ₂			relative Abw.	CaO			relative Abw.	
			RFA	Chem.	Diff.		RFA	Chem.	Diff.		
1/V	30	35,8	7,20	3,82	+3,38	89	1,64	1,52	+0,12	8	
	60	22,0	6,20	3,79	+2,41	64	1,71	1,54	+0,17	11	
	90	13,0	∅ 20,3	5,40	3,61	+1,79	50	1,67	1,49	+0,18	12
	120	10,2		5,20	3,60	+1,60	44	1,69	1,52	+0,17	11
2/I	30	25,6	5,55	3,37	+2,18	65	1,71	1,52	+0,19	12	
	60	17,2	∅ 15,6	5,00	3,35	+1,65	49	1,77	1,59	+0,18	11
	90	10,8		4,80	3,40	+1,40	41	1,79	1,57	+0,22	14
	120	8,8		4,70	3,47	+1,23	35	1,82	1,58	+0,24	15
3/III	30	29,6	5,70	3,28	+2,42	74	1,64	1,48	+0,16	11	
	60	17,4	∅ 17,2	5,45	3,58	+1,87	52	1,75	1,54	+0,21	14
	90	11,6		5,05	3,53	+1,52	43	1,74	1,55	+0,19	12
	120	10,2		4,75	3,50	+1,25	36	1,71	1,52	+0,19	12
4/II	30	30,2	5,44	3,24	+2,20	68	1,74	1,59	+0,15	9	
	60	18,0	∅ 17,2	5,25	3,44	+1,81	53	1,80	1,58	+0,22	14
	90	11,8		5,00	3,54	+1,46	41	1,73	1,54	+0,19	12
	120	8,9		3,75	2,85	+0,90	32	1,90	1,68	+0,22	13

∅ SiO₂ 3,46

∅ CaO 1,55

In den Tab. 3 und 4 sind der Mahleffekt der einzelnen Mühlen-Mahlgefäß-Kombinationen und der Einfluß auf die SiO₂- und CaO-Bestimmung zusammengefaßt. Die Mahldauer in den Scheibenschwingmühlen wurde zwischen 30 und 120 sec. variiert. Die arabische Zahl bezeichnet die Mühle und die römische Zahl das Mahlgefäß. Der Mahleffekt wurde durch Naßsiebanalysen und der Einfluß auf die SiO₂- und CaO-Bestimmung durch naßchemische Vergleichsanalysen ermittelt. Die RFA-Werte basieren, wie beim vorangegangenen Versuch, auf einer für Radentheiner Rohmagnesit spezifischen Eichkurve, was für die Untersuchung selbst ohne Belang ist.

In Tabelle 5 sind die fünf verwendeten Mahlgefäße nach Verschleißkategorien gereiht. Die Ergebnisse der Naßsiebanalyse (Rückstand >40µ) sind so zusammengefaßt, daß auch ein Vergleich der Mahlbarkeit beider Probenarten möglich ist. Aus der Tabelle geht klar hervor, daß mit dem neuen Mahlgefäß Nr. I der beste Mahleffekt erreicht wurde und kein Unterschied zwischen der SiO₂-armen und der SiO₂-reichen Type festzustellen ist. Der Mahleffekt fällt mit steigendem Verschleiß der Mahlkörper deutlich ab. Mit zunehmendem Verschleiß der Mahlkörper scheint – bei Betrachtung der Mühle-Mahlkörper-Kombination 4/II – bei der SiO₂-armen Type ein geringfügig schlechterer Mahleffekt erreicht zu werden. Diese Annahme könnte dadurch erklärt werden, daß Walder Rohmagnesit, wie Untersuchungen später zeigen werden, als Kieselsäureträger hauptsächlich Talk aufweist, der im Falle der SiO₂-reichen Variante zu

einer etwas besseren Mahlbarkeit bzw. höheren durchschnittlichen Feinheit geführt haben könnte.

Vergleicht man die Mühlen-Mahlkörper-Kombinationen 1/III und 3/III, so kann man keinen signifikanten Einfluß der Mühlen selbst feststellen. Dieser Punkt wurde daher nicht weiter untersucht.

Der Einfluß der Mahldauer auf die SiO₂-Bestimmung mittels RFA ist in Abb. 4, Diagramm a–d, graphisch dargestellt. Generell gesehen zeigen alle Diagramme eine außerordentlich starke Abhängigkeit der SiO₂-Bestimmung von der Mahldauer, bzw. daß eine Mahldauer von 120 sec. noch nicht ausreicht, um einen Feinheitsgrad zu erzielen, bei dem die Silizium-Impulsrate davon unabhängig wird. Weiters können folgende Feststellungen gemacht werden: Abgesehen von der Tatsache, daß die Beeinflussung des SiO₂-Wertes zwischen 30 sec. und 120 sec. Mahldauer etwa 40 Relativprozent beträgt, ergeben sich, abhängig vom Mahleffekt der einzelnen Mühlen-Mahlgefäß-Kombinationen, zusätzliche Abweichungen vom Sollwert in derselben Größenordnung, die durch Matrix- bzw. mineralogische Effekte bedingt sind. Wie erwähnt, erfolgte die Auswertung der Proben nach einer für Radentheiner Rohmagnesit der Type IA spezifischen Eichkurve (linearer Eichbereich zwischen 1 und 2 % SiO₂). Weiters ergibt sich eine Parallel-Verschiebung der Kurven Typ SiO₂-arm und SiO₂-reich, deren Ursache darin liegt, daß für die Auswertung der Proben des Types SiO₂-reich die Eichgerade vom Eichbereich

1 bis 2 Prozent auf 3 bis 4 Prozent extrapoliert wurde, was, wie die Ergebnisse zeigen, nicht zulässig ist, da es sich bei der RFA-Pulver- bzw. Pastillenmethode vielfach um mehr oder weniger gekrümmte Eichkurven handelt, und es bei der Extrapolation einer für einen engen Bereich gültigen linearisierten Eichgeraden zu falschen Annahmen in bezug auf die Steigung der Kurve und der Untergrund-Impulsrate kommt. Die Diagramme a und b beziehen sich jeweils auf die Mahlung der Rohmagnesit-Typen SiO_2 -reich und SiO_2 -arm in denselben Mühlen-Mahlgefäß-Kombinationen 2/I und 4/II. Neben der Abhängigkeit der SiO_2 -Bestimmung von der Mahldauer ist auch der Mahleffekt (Rückstand $>40\mu$) graphisch dargestellt. Beide Mühlen-Mahlgefäß-Kombinationen zeigen ähnliche Ergebnisse. In Diagramm c werden die Mahlgefäße III und IV verglichen, wobei in beiden Fällen die gleiche Mühle verwendet wurde. Dem höheren Verschleiß und geringeren Mahleffekt

der Mahlgefäße entsprechend, ergibt sich eine deutliche Verschiebung beider Kurven gegenüber den Mahlgefäßen I und II zu höheren relativen Abweichungen vom Sollwert. Es besteht ein deutlicher Unterschied im Mahleffekt beider Mahlgefäße, der in erster Linie dem unterschiedlichen Verschleißgrad zuzuschreiben ist bzw. in geringerem Maße auch durch Unterschiede in der Mahlbarkeit der beiden Proben typen bedingt sein kann.

Im Diagramm d wird das Mahlgefäß III mit dem Mahlgefäß V, welches den stärksten Verschleiß zeigt, verglichen. Bei der Probe SiO_2 -reich treten erwartungsgemäß bei Mahlung im Mahlgefäß V der geringste Mahleffekt und die höchste Abweichung vom Sollwert auf.

Um einen Vergleich aller fünf Mahlgefäße bei einer Probenart anstellen zu können, wurde im Diagramm d noch strichliert die hypothetische Kurve für den Typ SiO_2 -arm bei Mahlung im Mahl-

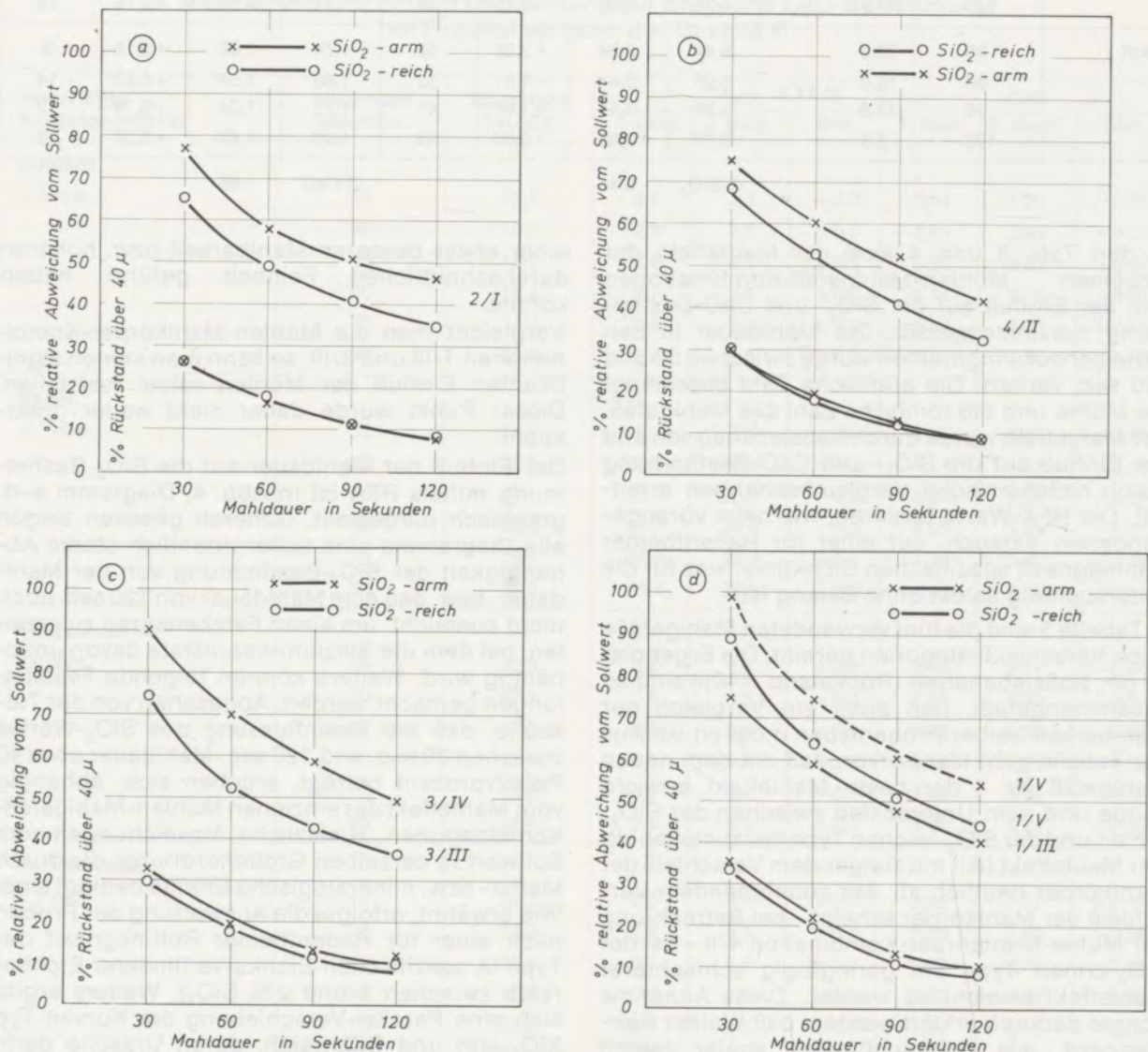


Abb. 4

Abhängigkeit der Mahlfeinheit und der SiO_2 -Bestimmung nach der RFA-Pastillenmethode von der Mahldauer

Tabelle 4

Mahleffekt verschiedener Scheibenschwingmühlen und Einfluß der Mahlung auf SiO₂- und CaO-Bestimmung – Rohmagnesit Wald, SiO₂-arm

Mühle/ Mahlgefäß	Mahldauer Sekunden	Rückstand bei 40 µ	SiO ₂			relative Abw.	CaO			relative Abw.	
			RFA	Chem.	Diff.		RFA	Chem.	Diff.		
1/III	30	33,4	∅ 17,8	2,55	1,45	+1,09	75	1,79	1,60	+0,19	12
	60	19,1		2,45	1,54	+0,91	59	1,92	1,67	+0,25	15
	90	10,6		2,25	1,52	+0,73	48	1,80	1,59	+0,21	13
	120	8,4		2,10	1,50	+0,60	40	1,82	1,57	+0,25	16
2/I	30	26,0	∅ 15,6	2,50	1,41	+1,09	77	1,85	1,60	+0,25	16
	60	16,4		2,30	1,46	+0,84	58	1,85	1,60	+0,25	16
	90	11,0		2,20	1,44	+0,76	51	1,93	1,67	+0,26	16
	120	8,8		2,10	1,43	+0,67	47	1,91	1,64	+0,27	16
3/IV	30	33,0	∅ 19,2	2,75	1,39	+1,26	91	1,85	1,70	+0,15	9
	60	19,6		2,35	1,38	+0,97	70	1,85	1,61	+0,24	16
	90	13,9		2,35	1,48	+0,87	59	1,90	1,70	+0,20	12
	120	10,4		2,15	1,44	+0,71	49	1,86	1,62	+0,24	15
4/II	30	29,4	∅ 17,7	2,80	1,60	+1,20	75	1,82	1,60	+0,22	14
	60	19,2		2,50	1,56	+0,94	60	1,81	1,56	+0,25	16
	90	12,8		2,40	1,58	+0,82	52	1,84	1,60	+0,24	15
	120	9,0		2,10	1,48	+0,62	42	1,88	1,66	+0,22	13

∅ SiO₂ 1,47

∅ CaO 1,62

gefäß V, welche nicht durchgeführt wurde, eingezeichnet. In Abb. 5 wurden alle fünf Kurven für die Probenart SiO₂-arm gesondert dargestellt.

Diese Darstellung bringt klar zum Ausdruck, daß neben dem Einfluß der Mahldauer auch der Verschleiß der Mahlgefäße mit in Betracht gezogen werden muß, da trotz Einhaltung einer konstanten Mahldauer bei Verwendung stark verschlissener Mahlgefäße bei der SiO₂-Bestimmung Fehler bis zur Größenordnung von 15 bis 20 Relativprozenten auftreten können.

Da die beschriebenen Mahlversuche über den Mahleffekt verschiedener Mühlen-Mahlkörper-Kombinationen aber keine Aussage zuließen, wie lange z. B. Rohmagnesit des Types Wald mit sehr ausgeprägter Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Siliziums von der Mahlfeinheit gemahlen werden müssen, um den Mahleffekt bei der SiO₂-Bestimmung eliminieren zu können, wurde eine weitere Untersuchung durchgeführt. Es wurde die Mahldauer von Rohmagnesit Wald und Rohmagnesit Radenthein, Type K, verglichen. Zum Unterschied vom vorangegangenen Versuch wurde die Mahldauer zwischen 15 und 300 sec. variiert. Die Mahlungen erfolgten bis zu einer Mahldauer von 180 sec. mit Zusatz einiger Tropfen Äthanol als Mahlhilfsmittel, das die Neigung zur Agglomeration und zum Anhaften der Probe im Mahlgefäß herabsetzt. Beim Mahlversuch 300 sec. wurden 100 ml Äthanol zugegeben, was praktisch einer Naßmahlung entspricht.

Tabelle 5

Mahleffekt verschiedener Mühlen- und Mahlgefäß-Kombinationen
Mühle Nr. 1–4,
Mahlgefäß Nr. I–V, Rohmagnesit Wald,
SiO₂-arm: SiO₂ 1,47 %, CaO 1,62 %;
SiO₂-reich: SiO₂ 3,46 %, CaO 1,55 %

Mühle/ Mahlgefäß	Rückstand über 40 µ bei Sekunden Mahldauer					
	30	60	90	120	∅	
1/III	33,4	19,1	10,6	8,4	17,8	SiO ₂ -arm
1/V	35,8	22,0	13,0	10,2	20,3	SiO ₂ -reich
2/I	26,0	16,4	11,0	8,8	15,6	SiO ₂ -arm
2/I	25,6	17,2	10,8	8,8	15,6	SiO ₂ -reich
3/III	29,6	17,4	11,6	10,2	17,2	SiO ₂ -reich
3/IV	33,0	19,6	13,9	10,4	19,2	SiO ₂ -arm
4/II	29,4	19,2	12,8	9,0	17,7	SiO ₂ -arm
4/II	30,2	18,0	11,8	8,9	17,2	SiO ₂ -reich

Reihung der Mahlgefäße nach Verschleiß:

- I = Neues Mahlgefäß und Mahlkörper
- II = Mahlgefäß und Mahlkörper wenig verschlissen
- III = Mahlgefäß und Mahlkörper etwas verschlissen
- IV = Mahlgefäß und Mahlkörper stark verschlissen
- V = Mahlgefäß und Mahlkörper ganz stark verschlissen

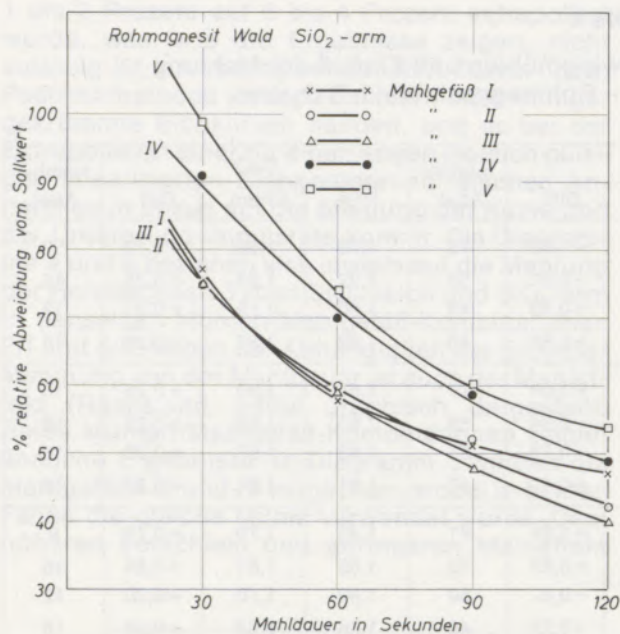


Abb. 5
Einfluß der Mahldauer auf die
RFA-SiO₂-Bestimmung – Abhängigkeit des Mahleffektes
vom Verschleiß der Mahlgefäße

Die Abb. 6 zeigt wiederum eine wesentlich größere Abhängigkeit der Silizium-Impulsrate von der Mahldauer bei Rohmagnesit Wald als bei Rohmagnesit Radenthein. Im Mahlverhalten ist, wie Abb. 7 zeigt, praktisch kein Unterschied festzustellen. Auf Grund des sehr unterschiedlichen Verhaltens beider Rohmagnesittypen mußte angenommen werden, daß die Silikatträger im Rohmagnesit Wald andere sind als im Rohmagnesit Radenthein, wo es sich im allgemeinen um Talk, Quarz, Chlorit, Magnesiaglimmer, Disthen usw., also unterschiedlich harte Mineralien, handelt. Makroskopisch wurde an Handstücken festgestellt, daß Walder Rohmagnesit vorwiegend Einschlüsse eines sehr weichen Talkes besitzt.

Eine diffraktometrische Vergleichsuntersuchung in Abb. 8 an Rohmagnesitproben beider Lagerstätten mit ähnlichen Absolutgehalten an SiO₂ bestätigt deutlich das fast ausschließliche Vorliegen von Talk als Kieselsäureträger in der untersuchten Probe von Rohmagnesit Wald, wohingegen im Rohmagnesit Radenthein Glimmer, Talk, Disthen und auch Quarz usw. vorliegen, die auf Grund unterschiedlicher Härte nicht dieselbe Mahlbarkeit aufweisen.

Die höheren SiO₂-Überbefunde bei Rohmagnesit Wald im Falle zu geringer Mahldauer können folgendermaßen interpretiert werden: Talk ist leichter mahlbar als Magnesit, daher reichert sich dieser anfänglich im Feinanteil der Analysenprobe und somit beim Preßvorgang zur Pastillenherstellung an der Oberfläche stärker an, da es eine allgemeine Erscheinung bei Preßvorgängen ist, daß die feineren bzw. weicheren Komponenten quasi wie ein Film die Preßflächen abdecken.

Da, wie schon erwähnt, die RFA eine Quasi-Flächenanalysemethode darstellt und speziell im Falle der leichten Elemente wie Silizium die erfaßten bzw. effektiv analysierten Probenvolumina, wie von K. Wohllaben (27) berechnet, sehr klein sind und die Austrittstiefe der Silizium-Fluoreszenzstrahlung, abhängig von der Matrix, nur in der Größenordnung von einigen Mikrons liegt, treten solche Effekte erst dann nicht mehr auf, wenn das effektiv analysierte Probenvolumen homogen bzw. repräsentativ für die Gesamtprobe ist, d. h. auch die übrigen Komponenten eine entsprechende Feinheit aufweisen.

Theoretisch kann die erforderliche Feinheit einer Analysenprobe, bei welcher bei der Bestimmung eines beliebigen Elementes kein Korngrößeneffekt mehr auftritt, berechnet werden. In der Praxis jedoch ist bei der Bestimmung der leichten Elemente ein so hoher Feinheitsgrad der Analysenprobe erforderlich, daß dieser Weg vom Aufwand für die Mahlung und von der Gefahr der Verunreinigung durch Abrieb der Mahlwerkzeuge her oft nicht gangbar ist. Es ist sinnvoller, die Mahldauer im Bereich geringerer Abhängigkeit festzulegen und konstant zu halten.

Bei Betrachtung des Kurvenverlaufes von Rohmagnesit Wald und Rohmagnesit Radenthein fällt auf, daß sich im ersten Fall die Silizium-Fluoreszenzintensität mit zunehmender Mahlfeinheit nach einer hyperbolischen Kurve asymmetrisch einem konstanten Wert zu nähern scheint, im zweiten Fall aber ein parabolischer Verlauf vorliegt, d. h. daß die Silizium-Intensität mit zunehmender Mahlfeinheit wieder etwas ansteigt. Theoretisch könnte in diesem Fall die unterschiedliche Härte der im Rohmagnesit Radenthein vorliegenden Silikate damit in Zusammenhang gebracht werden. Talk hat beispielsweise eine wesentlich geringere Härte und Quarz eine viel größere Härte als Magnesit. Je nach Talk-Anteil kann es bei kurzer Mahldauer zu einer mehr oder weniger starken Anreicherung dieses Silikates an der Preßlingsoberfläche kommen. Nach längerer

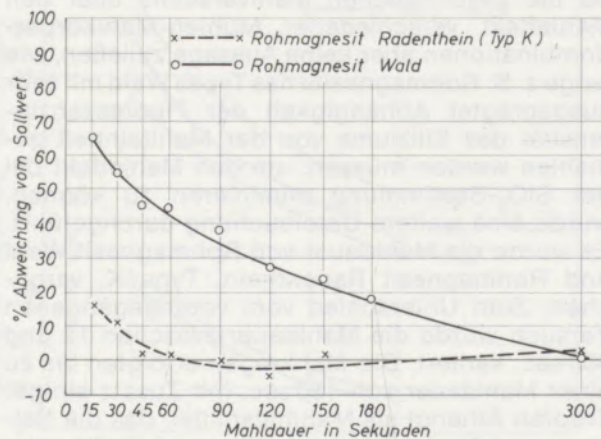


Abb. 6
Graphische Darstellung
des Einflusses der Mahldauer auf die SiO₂-Bestimmung
in Rohmagnesit Wald und Rohmagnesit Radenthein (Type K)

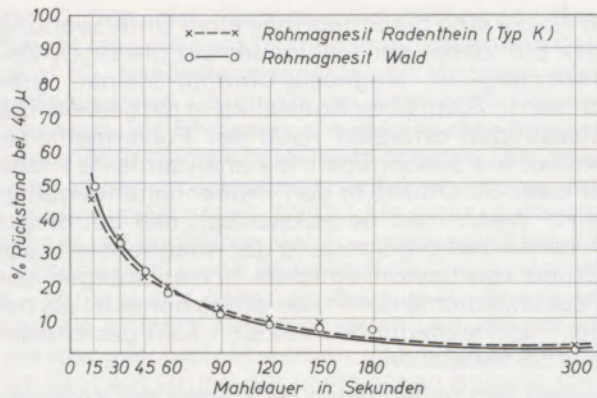


Abb. 7
Graphische Darstellung
des Einflusses der Mahldauer auf die Mahlfeinheit bei
Rohmagnesit Wald und Rohmagnesit Radenthein (Type K)

Mahlung erreicht auch der Magnesit-Anteil einen ähnlichen Feinheitsgrad, eventuell vorhandene härtere Silikate bleiben jedoch noch größer.

Auf den Durchschnittswert an SiO₂ bezogen, kann es in diesem Fall nun zu einer Anreicherung von Magnesit an der Pastillenoberfläche kommen. Erst bei weiterer Mahlung wird die Verteilung aller Silikate im effektiv erfaßten Probenvolumen homogen, was nun wieder einen relativen Anstieg der Silizium-Impulsrate zur Folge hat. Diese Theorie wird durch die Tatsache erhärtet, daß Fraktionsanalysen von gemahlenem Rohmagnesit Radenthein, der verschiedene Silikattypen enthält, im SiO₂-Gehalt der einzelnen Fraktionen Unterschiede bis zu einer Zehnerpotenz und mehr aufweisen. Es wurden Maxima im Feinstbereich und im Grobbereich festgestellt.

Bei Sintermagnesia ist keine so starke Abhängig-

keit der SiO₂-Bestimmung von der Mahldauer festzustellen, da durch den Sintervorgang eine Homogenisierung und Bildung von Glasphasen mit ähnlicher Mahlbarkeit eingetreten ist.

Bei kaustisch gebrannter Magnesia hingegen treten ebenfalls sehr starke Abhängigkeiten der Silizium-Fluoreszenzintensität von der Mahlfeinheit auf. Hier treten, wie die Tabelle 6 zeigt, Abweichungen mit umgekehrtem Vorzeichen auf. Die Interpretation ist im Prinzip dieselbe wie in den beschriebenen Fällen. Es handelt sich um eine heterogene Mischung sehr leicht mahlbarer, schwach gebrannter Magnesia und durch das Brennen bei niedrigen Temperaturen thermisch noch in keiner Weise veränderter Silikate, die sich sowohl in der Härte als auch in der Feinheit ganz stark von der Magnesia unterscheiden. Speziell im Falle kaustisch gebrannter Magnesia des Types Radenthein mit verschiedenen Silikaten, die größtenteils wesentlich härter sind als der Magnesia-Anteil, tritt bei der Pastillenherstellung derselbe Effekt ein wie im Falle Talk-Magnesit, lediglich mit dem Unterschied, daß die Oberfläche bevorzugt durch feinste Magnesia abgedeckt wird. Dadurch ergibt sich bei der SiO₂-Bestimmung im erfaßten effektiven Probenvolumen eine Anreicherung von MgO und ein Minderbefund an SiO₂. Dieser Effekt wird erst eliminiert, wenn die Silikate nach längerer und intensiverer Mahlung eine ähnliche Feinheit aufweisen wie die Magnesia und eine homogene Verteilung der Kieselsäureträger gegeben ist.

Der Einfluß der Mahldauer auf die CaO-Bestimmung in Rohmagnesiten ist, wie die Werte in den Tabellen 3 und 4 zeigen, bei einer Mahldauer von über 30 Sekunden sehr gering und nicht signifikant. Die Gründe hierfür sind die kurzweiligere

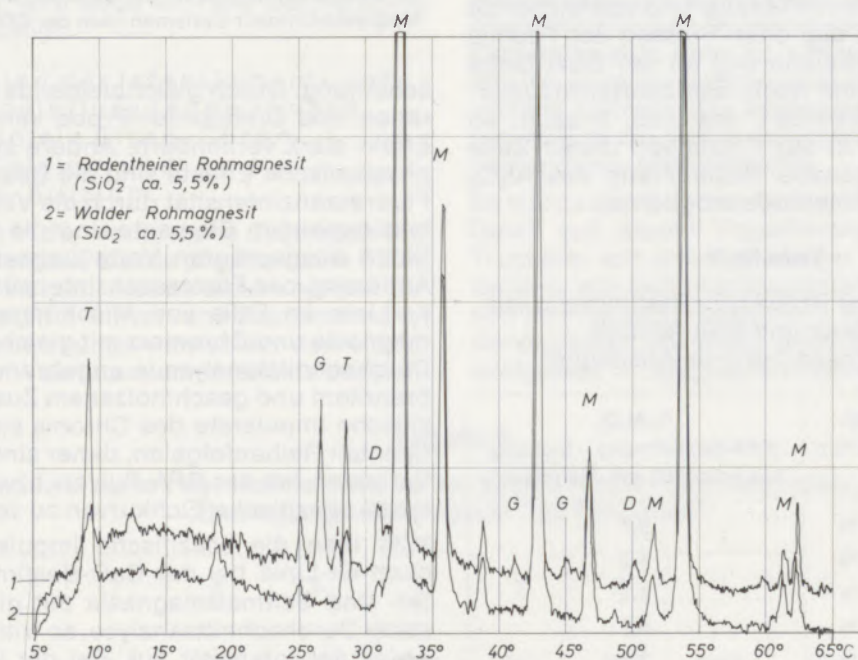


Abb. 8
Diffraktometrische Vergleichsuntersuchung Rohmagnesit Radenthein (1) und Rohmagnesit Wald (2)

Tabelle 6

Abhängigkeit der SiO_2 -Bestimmung von der Mahldauer
Kautischer Magnesit, Type Radenthain

Mahldauer Sekunden	RF	Chem.	Diff.
15	3,8	6,4	-2,6
30	4,5	6,2	-1,7
45	4,7	6,1	-1,4
60	5,2	6,4	-1,2
75	5,6	6,2	-0,6
90	6,0	6,2	-0,2

Fluoreszenzstrahlung der Calcium $K\alpha$ -Meßlinie und die homogenere Verteilung der Kalkträger Dolomit und Calcit im Rohmagnesit. Zu erwähnen ist auch der Umstand, daß die Härte und die Mahlbarkeit von Magnesit, Dolomit und Calcit ähnlicher sind. Es müssen bei der Calcium-Bestimmung nach der Pulver- bzw. Pastillen-Methode matrixbedingt spezifische Eichkurven für die einzelnen Proben typen verwendet werden, was aus den durchschnittlichen Abweichungen vom Sollwert bei Rohmagnesit Wald (Tab. 3 u. 4) hervorgeht, weil die Werte auf einer nichtspezifischen Eichkurve basieren.

Ein weiteres Beispiel eines besonders starken Heterogenitätseffektes bzw. Einflusses der Korngröße ist die Al_2O_3 -Kontrolle in Sintermagnesia-Tonerde-Mischungen, was bei der Herstellung bestimmter Steinqualitäten erforderlich ist. Bei dem in Tab. 7 angeführten Beispiel handelt es sich um die Zugabe einer gefällten, weichen Tonerde zu einer Sintermagnesia-Körnung. Auch nach sehr intensiver Mahlung läßt sich keine so gleichmäßige Korngrößenverteilung und ausreichende Feinheit erzielen, daß beim Pressen der Pastille keine Tonerde-Anreicherung an der Oberfläche auftritt. Dazu kommt noch, daß die Reproduzierbarkeit der Mahlfeinheit, wie Tab. 8 zeigt, so schlecht ist, daß in der Praxis von dieser Seite gesehen keine genaue Bestimmung des Al_2O_3 nach der Pastillenmethode möglich ist.

Tabelle 7

Abhängigkeit der RFA- Al_2O_3 -Bestimmung von Mahldauer und Mahlfeinheit
(Sintermagnesit-Tonerde-Mischung)

Mahldauer Sekunden	Anteil <0,065 mm	% Al_2O_3 (RFA-Bestimmung - Eichung basiert auf 60 sec. Mahldauer)
60	81,2 %	5,7
120	92,1 %	4,7
180	96,1 %	4,1
300	97,6 %	3,5
360	98,2 %	3,4
420	99,5 %	3,1

In Abb. 9 sind die Ergebnisse einer Untersuchung des Einflusses der Mahldauer auf die Cr_2O_3 -Bestimmung in Magnesia-Chromit-Steinen graphisch in Form einer Kontrollkarte dargestellt. Die Messungen erfolgten nach der Pulvermethode, wobei, wie beschrieben, die analysenfeine Probe in loser Schüttung in den Probenhalter gegeben wird. Wenn man berücksichtigt, daß bei dieser Arbeitsweise die Streuung der Analysenwerte auf Grund von unvermeidlichen Schwankungen der Packungsdichte der Probe etwas höher ist als bei der Pastillenmethode, läßt sich kein gesicherter Einfluß feststellen.

Neben den behandelten Beispielen der Korngrößen- und Oberflächeneffekte fallen auch die Einflüsse der Oberflächenausbildung bzw. Oberflächenrauigkeit in die Kategorie physikalischer Effekte. Der Einfluß der Oberflächenrauigkeit tritt besonders in Form von Abschirm- und Verdeckungseffekten bei energieärmer, unter flachem Winkel austretender Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente in Er-

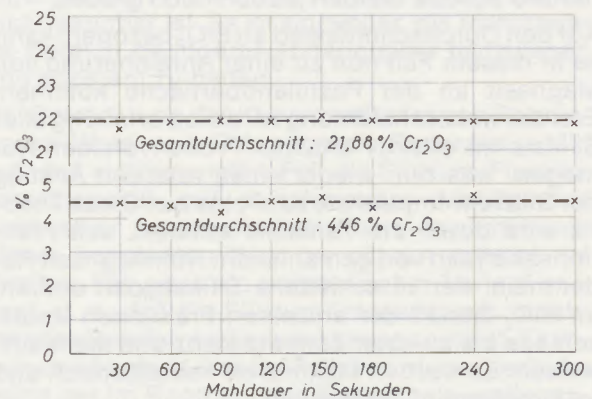


Abb. 9

Einfluß der Mahldauer auf die Cr_2O_3 -Bestimmung in Magnesia-Chromit-Systemen nach der RFA-Pulvermethode

scheinung. Durch gleichbleibende Probenpräparation und Drehen der Probe kann man diesen Effekt stark vermindern. Andere zu erwähnende physikalische Effekte sind die Beeinflussung der Fluoreszenzintensität durch die Verteilung der zu bestimmenden Elemente und die Probendichte. Einen ausgeprägten Verteilungseffekt zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensität der Chrom- $K\alpha$ -Linie im Falle von Mischungen aus Sintermagnesia und Chromerz mit gleicher chemischer Durchschnittsanalyse in ungebranntem, hochgebranntem und geschmolzenem Zustand. Die spezifische Impulsrate des Chroms steigt in der genannten Reihenfolge an, daher sind für alle diese Varianten bei der RFA-Pulver- bzw. Pastillenmethode spezifische Eichkurven zu verwenden.

Mißt man die spezifische Impulsrate der Calcium- $K\alpha$ -Linie bei der CaO -Bestimmung in Sinter- und Schmelzmagnesia mit gleicher chemischer Durchschnittsanalyse, so tritt ein deutlicher Abfall der Intensität auf. Bei der langwelligeren Fluoreszenzstrahlung der Calcium- $K\alpha$ -Linie wird im Vergleich zur Chrom- $K\alpha$ -Linie mit zunehmen-

der Dichte die Absorption dominierend. Vergleicht man die spezifischen Impulsraten von Calcium $K\alpha$ bei Sintermagnesia und Magnesit oder beispielsweise Chromerz, so sieht man, daß bei Magnesit und Chromerz die spezifischen Impulsraten höher sind als bei Sintermagnesia. Die Ursachen liegen in Interelementeffekten, wobei das Calcium im Magnesit ($MgCO_3$) in einer im Durchschnitt viel leichteren Matrix – Kohlenstoff hat die Ordnungszahl 6 und Sauerstoff die Ordnungszahl 8 – vorliegt und daher die Calcium- $K\alpha$ -Strahlung und die primäre Anregungsstrahlung wesentlich weniger geschwächt werden. Im Falle von Chromerz liegt auf Grund der chemischen Analyse eine Matrix mit viel höherem durchschnittlichen Massenschwächungskoeffizienten vor, aber dem hohen Chromgehalt entsprechend erfolgt in diesem Fall eine starke zusätzliche Anregung des Calciums durch die Chrom- $K\alpha$ -Strahlung.

Weitere Beispiele der Interelementbeeinflussungen werden im nächsten Kapitel beschrieben. Im Zusammenhang mit den in diesem Abschnitt behandelten Problemen wird noch auf eine Reihe von Arbeiten verwiesen, die mit diesem Problemkreis in engem Zusammenhang stehen. E. A. Müller berichtete über die Schwächung der Röntgenstrahlen im allgemeinen (28). W. K. de Jongh behandelte in einer theoretischen Arbeit die verschiedenen Heterogenitäts-, mineralogischen, Intermineral- und Oberflächen-Effekte. Vom Autor wird versucht, eine Intensitätsformel abzuleiten (29). Über die Effekte der Oberflächenbehandlung bei der Analyse von Rohmetallen berichteten R. Jenkins und P. W. Hurley (30). Schließlich wird noch auf eine Arbeit von U. Kraft verwiesen, in der über die Probenaufbereitung bei der RFA von Zementen durch Feinstmahlung $<10\ \mu$ berichtet wird (31). Die starke Abhängigkeit der Kieselsäurebestimmung wird auch im Falle der RFA von Zementen bestätigt.

4.3. Diskussion der Interelement- und Matrixbeeinflussungen anhand der Beispiele Eisen-Chrom, Eisen-Calcium und Calcium-Silizium

Bisher wurden in der Hauptsache diejenigen Matrixeffekte behandelt, die als physikalische Effekte bezeichnet werden. Neben diesen spielen besonders bei der RFA-Pulver- und Pastillenmethode die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elementen – als Interelementeffekte bezeich-

net – eine große Rolle. Hier wiederum unterscheidet man die Absorptionseffekte der Primär- und Sekundärstrahlung und die Anregungseffekte, bewirkt durch Fluoreszenzstrahlung höherer Energie auf die energieärmere charakteristische Strahlung im selben System befindlicher Elemente. Theoretisch können diese Effekte an Zwei- und Dreistoffsystemen relativ einfach ermittelt werden. In der Praxis sind jedoch die Verhältnisse schwieriger, da schon Magnesit recht komplexe Mehrstoffsysteme darstellen. Betrachtet man die Absorptionseffekte getrennt, so wird man nur bei der Bestimmung von Elementen, deren Ordnungszahl im gesamten Eichbereich etwa der durchschnittlichen Ordnungszahl des Systems entspricht, lineare Eichkurven zu erwarten haben. Ist das zu bestimmende Element sehr schwer und die Matrix sehr leicht, so wird im unteren Eichbereich eine überdimensional hohe Impulsrate und mit zunehmendem Gehalt des zu bestimmenden Elementes, bedingt durch den Anstieg der Eigenabsorption, eine geringere spezifische Impulsrate erhalten werden. Die Eichkurven werden in solchen Fällen stark nach oben gebogen sein, wenn man die Impulsrate auf der Ordinate und die Konzentration auf der Abszisse aufträgt. In allen Fällen, wo das zu bestimmende Element schwerer ist als die durchschnittliche Matrix, werden ähnliche Kurven erhalten. Ist das zu bestimmende Element leichter als die Matrix, in der es sich befindet, so erhält man spiegelbildliche Kurven. In diesen Fällen ist der Massenabsorptionskoeffizient des Elementes für seine eigene Strahlung geringer als für die restliche Matrix.

Im allgemeinen zeigen diejenigen Elemente die stärksten Wechselwirkungen von Absorption und Anregung, welche im Periodischen System nahe beieinander liegen, weil dann das Verhältnis der Wellenlänge der anregenden Strahlung und der charakteristischen Wellenlänge des angeregten Elementes sehr nahe an 1 herankommt, was der idealen Anregungsbedingung entspricht. Die zusätzlich auftretenden Anregungseffekte überlappen sich in der Praxis meistens mit Absorptions- und anderen Matrixeffekten.

Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, im Detail auf diesen Fragenkomplex einzugehen. Trotzdem soll anhand einiger Beispiele gezeigt werden, wie sich Interelementeffekte bei der RFA von ff.-Produkten auswirken. In Abb. 10 wird die Abhängigkeit der Eisen-Impulsrate vom Chromoxidgehalt in Magnesia-Chromit-Systemen dar-

Tabelle 8

Reproduzierbarkeit der Mahlfeinheit bei derselben Probe – Mahlung unter gleichen Bedingungen (Mahldauer 120 Sekunden)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$<0,063\ \text{mm}$	91,6	92,8	93,0	90,0	92,5	90,0	88,8	88,4	88,3	92,0

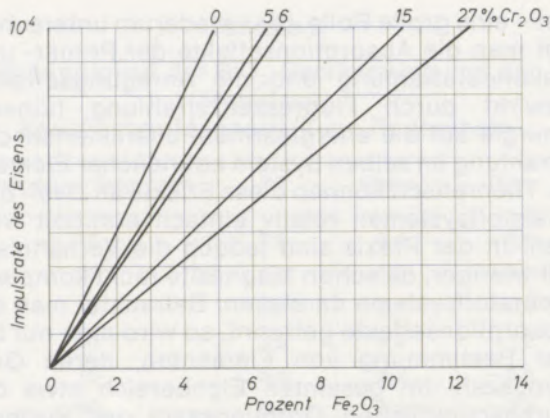


Abb. 10
Abhängigkeit der Impulsrate des Eisens in
Magnesia-Chromit-Systemen vom Cr_2O_3 -Gehalt

gestellt. Aus der Darstellung geht deutlich hervor, daß durch das Chrom eine starke Absorption der Fluoreszenzstrahlung des Eisens eintritt, wobei die Impulsrate des Chrms verstärkt, die spezifische Impulsrate des Eisens jedoch geschwächt wird. Ein anderes Beispiel stellt die Beeinflussung Eisen-Calcium dar. Das Eisen ist im Magnesitgitter eingebaut und die Inter-elementbeeinflussung auf Grund der optimalen Verteilung besonders begünstigt. Wie eingangs erwähnt, ergaben sich zu Beginn beim Einsatz der RFA auf dem Magnesit-Sektor bei der Bestimmung des Calciums im Vergleich zur Bestimmung des Eisens kaum Schwierigkeiten, da das Eisen als die Calcium-Intensität beeinflussende Größe in den einzelnen Lagerstätten konstant ist und daher bei der Calcium-Bestimmung keine Rolle spielt, solange Proben einer Lagerstätte untersucht werden. Bei der Bestimmung des Eisens ergaben sich anfangs aber trotz der höheren Ordnungszahl große Probleme, die sich nach dem heutigen Stand der Kenntnis auf die variierenden Calcium- und Silikat-Gehalte im Rohmagnesit und dadurch bedingt auf wechselnde Beeinflussung der Impulsrate des Eisens durch Absorption zurückführen

lassen. Ein anderes Beispiel ist die Absorption der Fluoreszenzstrahlung des Calciums durch das Silizium. Dieser Einfluß ist recht beträchtlich und muß vor allem bei Proben mit hohen Kieselsäuregehalten, wie sie z. B. Flotationsbergematerial darstellen, berücksichtigt werden.

In den Abbildungen 11, 12 und 13 sind Ausschnitte aus Kontrolldiagrammen wiedergegeben, in denen täglich auf naßchemischem Wege bzw. später mittels RFA-Schmelzaufschlußmethode an Flotationsaufgabeproben durchgeführte Vergleichsbestimmungen in Form der Faktoren naßchemischer Wert/Wert der RFA-Pulvermethode dargestellt sind. Dazu ist zu bemerken, daß das Flotationsaufgabematerial zum Zeitpunkt der Untersuchung aus zwei geringfügig voneinander abweichenden Rohmagnesitqualitäten derselben Lagerstätte bestand. Die Type E lag im CaO-Gehalt $<1,2\%$, die Type K zwischen $1,2$ und $2,2\%$. Der Kieselsäuregehalt lag bei der Type E um etwa 1% höher, in der Größenordnung von 3 bis 4% . Die Auswertung der Proben erfolgte sowohl für SiO_2 als auch CaO nach derselben für Flotationsaufgabematerial spezifischen Eichkurve. Aus den Abb. 11 und 12 geht hervor, wie sich Änderungen im Betrieb, die mit Änderungen der Materialzusammensetzung verbunden sind, auf die RFA auswirken können. Es wurde von der Verfahrensweise, den Rohmagnesit vor der Absiebung zu waschen, auf feuchte Absiebung (Abb. 11) und schließlich auf ungewaschenes Material umgestellt. Durch den Waschvorgang wurde hauptsächlich der als Talk vorliegende feine Silikatan teil weitestgehend entfernt, daher kam es durch das Auflösen des Waschprozesses zu einem Anstieg der Kieselsäure bzw. des Talkanteiles im Material, was gleichzeitig eine Auswanderung der SiO_2 - und CaO-Eichgeraden zur Folge hatte. Die Hauptursache der Abweichung ist wahrscheinlich in der Tatsache zu suchen, daß eine in Punkt 4.2. beschriebene Anreicherung des sehr feinen Talkes an der Oberfläche der Pastille auftrat, was einerseits der Grund der zu hohen Kieselsäure-

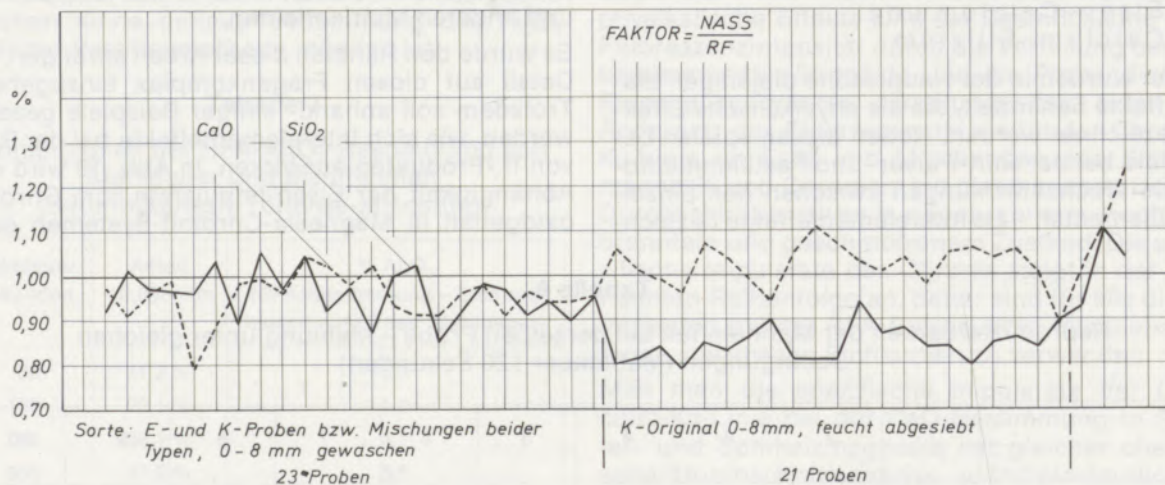


Abb. 11

Graphische Darstellung der täglichen Überkontrolle von RFA-Werten der Flotationsaufgabeproben durch naßchemische Bestimmung

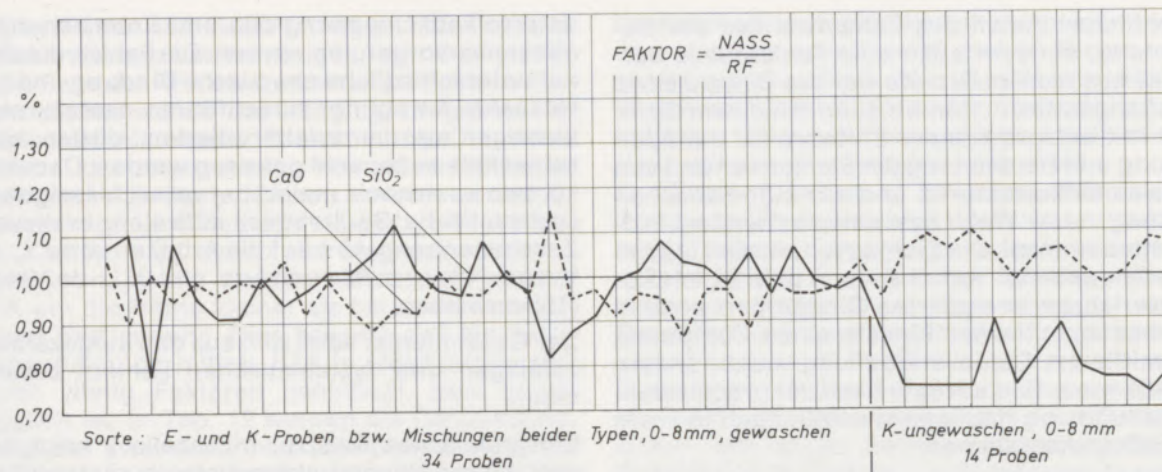


Abb. 12

Graphische Darstellung der täglichen Überkontrolle von RFA-Werten der Flotationsaufgabeproben durch naßchemische Bestimmung

werte war und andererseits durch verstärkte Absorption der Calcium-Intensität durch die an der Oberfläche angereicherten Silikate zu den zu niedrigen Calcium-Werten führte. In Abb. 13, wo SiO₂ und CaO-Werte der beiden Probentypen E und K nach denselben Eichkurven ausgewertet, die einzelnen Werte aber der Type zugeordnet werden können, ist ersichtlich, daß die Eichung nur für die Type K optimal und für die Type E nicht optimal war. Die Erklärung liegt wiederum im höheren Talkanteil und im höheren Gesamtkieselsäuregehalt der Type E gegenüber der Type K.

Durch intensive Mahlung können derartige Effekte, zumindest was den Einfluß der Heterogenität betrifft, weitestgehend ausgeschaltet werden.

Alle diese Beispiele zeigen, daß bei Anwendung der RFA-Pulver- und -Pastillenmethode laufend Überkontrollen durch von der Probenmatrix unabhängige Methoden notwendig sind, da neben betrieblichen Veränderungen auch in den Lagerstätten selbst Veränderungen der Mineralzusammensetzung eintreten können. Matrix-unabhängige Methoden sind naßchemische Methoden und im weiteren Sinne auch das RFA-

Schmelzaufschlußverfahren, wenn mit genügend großer Probenverdünnung durch das Aufschlußmittel gearbeitet wird.

Durch die zuletzt genannte Methode werden die physikalischen Effekte praktisch ganz ausgeschaltet und die Interelementbeeinflussungen soweit reduziert, daß innerhalb gewisser Stoffgruppen wie im Falle von Magnesia- bzw. Magnesia-Chromit-Systemen nur wenige Interelementkorrekturen erforderlich sind. Das Schmelzaufschlußverfahren ist aber im allgemeinen für die Produktionssteuerung zu aufwendig und vielfach auch zu langsam, daher wird speziell für die einfacheren Systeme wie Magnesit und auch zur Bestimmung einzelner Komponenten in Magnesia-Chromit-Systemen, bei welchen von der Zusammensetzung her im Routinebetrieb nur geringe oder keine Änderungen eintreten, die Pulver- bzw. Pastillenmethode angewendet, wobei für alle Produkte bzw. Elemente spezifische Eichkurven erstellt werden müssen. Dies führte mit zunehmendem Einsatz der RFA zu einer so großen Anzahl von Eichkurven, daß die Auswertung und richtige Wahl der Eich Tabellen nicht nur einen

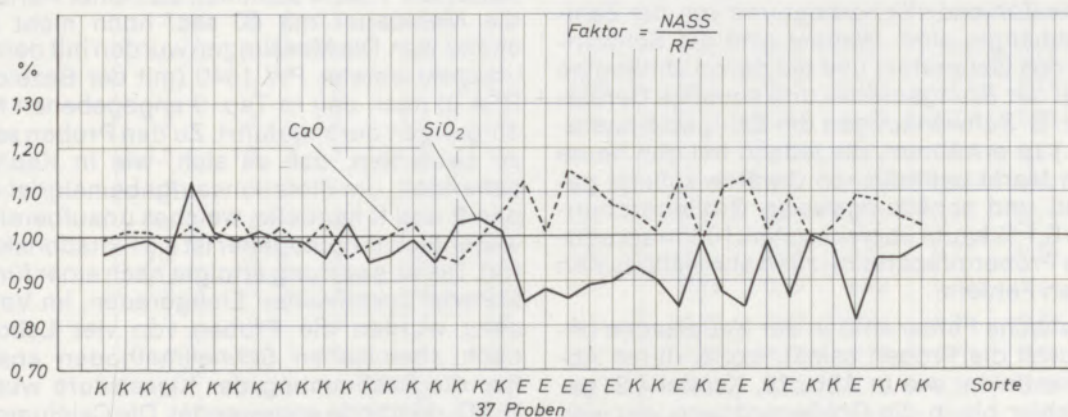


Abb. 13

Graphische Darstellung der täglichen Überkontrolle der Flotationsaufgabeproben durch naßchemische Bestimmung

wesentlichen Anteil des Zeitaufwandes der Bestimmung, sondern auch eine Fehlerquelle darstellte. Aus diesem Grunde war der Einsatz eines Simultangerätes in Kombination mit einem Computer mit entsprechender Software für die Speicherung und Berechnung der Eichkurven und von Interelementkorrekturen und zur automatischen Messung nach Wahl des entsprechenden Programmes sinnvoll. Die Eichkurven werden jedoch weiterhin anhand von chemisch bzw. durch Absolutverfahren analysierten Eichproben erstellt. Daneben brachte der Einsatz eines Computers der mittleren Datenverarbeitung noch andere Vorteile wie z. B. die Möglichkeit der graphischen Darstellung von Häufigkeitsverteilungen in Form von Balkendiagrammen.

Im Gegensatz zur beschriebenen Arbeitsweise mit empirischen Korrekturfaktoren hat eine Reihe von Autoren versucht, das Problem der Matrixeffekte auf mathematischem Wege zu lösen. Alle mathematischen Korrekturmethode, so ausgeklügelt sie auch sein mögen, scheitern speziell bei der Analyse leichter Elemente am Problem des Korngrößeneffektes.

Zum Abschluß dieses Kapitels wird neben den erwähnten Monographien auf die Arbeit von K. W. Madlem (32), in der das Problem der Matrixbeeinflussung unter besonderer Berücksichtigung der Korngrößeneffekte bei leichteren Elementen behandelt wird, hingewiesen. Im Zusammenhang mit der mathematischen Behandlung der Interelementeffekte wird noch auf die Arbeiten von G. R. Lachance und R. J. Traill (33), R. Jenkins (34), R. Tertian (35) und H. Hughes und A. A. Tunney (36), R. Jenkins, J. de Klerck und S. van Gelder (37), R. Jenkins (38), J. Böinck (39), J. Böinck und P. Hertroys (40), R. Tertian (41) und H. Pfundt (42) verwiesen.

4.4. Analysenfehler, Reproduzierbarkeit und Vergleich mit naßchemischen Verfahren

Prinzipiell ist zwischen zufälligen und systematischen Fehlern zu unterscheiden. Zu den zufälligen Fehlern zählen in erster Linie die, welche durch die Zählstatistik bedingt und von der Zähldauer abhängig sind. Weiters sind die Schwankungen des Generators und die davon abhängige Stabilität der Röntgenröhre und sonstige Gerätefehler (z. B. Schwankungen der Zählgastemperatur usw.) zu erwähnen, die jedoch bei den heute auf dem Markt befindlichen Geräten äußerst gering sind und schätzungsweise Größenordnungen von 0,1 % kaum überschreiten. Nichtreproduzierbare Probenpräparation zählt ebenfalls zu den zufälligen Fehlern.

Systematische Fehler sind in der Hauptsache bedingt durch die Proben selbst, wobei durch Absorptionseffekte, wie in Abb. 10, Kapitel 4.3. gezeigt, Fehler bis in die Größenordnung von weit über 100 % auftreten können. In derselben Größenordnung liegen Fehler, die, wie die Untersuchungen in Kapitel 4.2. gezeigt haben, durch

unterschiedliche Korngröße und Entmischungseffekte hervorgerufen werden. Die Fehler, die sich auf unterschiedliche chemische Bindung und zusätzliche Anregung zurückführen lassen, sind niedriger als die zuletzt zitierten, dürfen aber keinesfalls außer acht gelassen werden. Daneben können auch noch, meist aber vernachlässigbare, systematische Gerätefehler auftreten. In diesem Zusammenhang wird auf die Arbeiten von J. L. de Vries (43) und R. Jenkins und J. L. de Vries (15) verwiesen.

Der Gesamtfehler setzt sich aus den aufgezählten zufälligen und systematischen Fehlern zusammen.

Ein praktisches Beispiel in Tabelle 9 zeigt den sehr engen Wiederholstreubereich röntgenfluoreszenzanalytischer Messungen an einer Probe.

An einer in der Scheibenschwingmühle 60 sec. gemahlten und homogenisierten Probe von Flotationskonzentrat, einem Material, das auf Grund der flotativen Abtrennung des Großteiles der Silikat- und Kalkträger als relativ homogen anzusehen ist, wurden von drei verschiedenen Laboranten und zu verschiedenen Zeiten im Schichtrhythmus 25 Messungen von SiO_2 und CaO an einer Pastille und im Vergleich dazu eine Messung an 25 jeweils neu präparierten Pastillen durchgeführt. Neben dem engen Wiederholstreubereich der Messungen an derselben Pastille (Reihe A) ist auch kein Einfluß der Probenpräparation (Reihe B) festzustellen. Analysenfehler, die jedoch auf Grund von Schwankungen in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung oder bedingt durch Heterogenitätseffekte und den Einfluß der Mahlung auftreten können, werden in der Tab. 10 für die Kieselsäurebestimmung und in der Tab. 11 für die Calciumoxidbestimmung gezeigt.

Es wurden insgesamt 20 Flotationsaufgabeproben an 20 verschiedenen Tagen entnommen und innerhalb des Zeitraumes eines Monats an allen Proben noch dreimal mittels RFA Kieselsäure- und Calciumoxidbestimmungen durchgeführt. In Kolonne 1 sind die Werte der ursprünglichen Bestimmung angegeben. Die Bestimmungen der Kolonnen 1 bis 4 stammen aus einer Periode, als die Mahldauer mit 60 sec. noch nicht ausreichend war. Die Messungen wurden mit dem Vakuumspektrometer PW 1540 (mit der Bezeichnung RFA II) nach den in Tab. 9 angegebenen Meßbedingungen durchgeführt. Zu den Proben selbst ist zu bemerken, daß es sich, wie in Kapitel 4.3. behandelt, um Flotationsaufgabematerial der Typen E und K handelte, welches unaufbereitet und wesentlich inhomogener ist als Flotationskonzentrat. Die Auswertung erfolgte nach einer für dieses Material spezifischen Eichgeraden. Im Vergleich dazu wurden die Proben von vier Laboranten nach chemischen Schnellmethoden analysiert. Für die Bestimmung der Kieselsäure wurde die H_2SO_4 -Methode angewendet. Die Calciumoxidbestimmung wurde nach zwei verschiedenen komplexometrischen Verfahren (44) durchgeführt. Der Vergleich der durchschnittlichen Variations-

breiten R_n der RFA-Bestimmungen 1 bis 4 und der naßchemischen Bestimmung in Tab. 10 zeigt, daß R_n im Falle der RFA etwa zweimal größer ist als bei der naßchemischen Bestimmung. Umgekehrt ist dies bei der Calciumoxidbestimmung. Obwohl es sich bei der angegebenen komplexometrischen Methode mit Indikator Calcon um eine an und für sich recht genaue Methode handelt, geringe Mengen Calciumoxid neben viel Magnesiumoxid zu bestimmen, ist die Variationsbreite im Falle der RFA um die Hälfte kleiner als bei der naßchemischen Bestimmung. Dies beweist, daß die Calciumbestimmung mittels RFA in Magnesiten, weil durch wenig Faktoren beeinflusst, sehr genau möglich ist. In Tab. 12 werden die Calciumoxidwerte der zwei erwähnten komplexometrischen Methoden gegenübergestellt. Der paarweise Vergleich der Einzelwerte 1 bis 20 ergibt einen t-Wert von 1,19 und der paarweise Vergleich der Variationsbreiten der beiden Methoden einen t-Wert von 2,83, d. h. daß kein statistisch gesicherter

Unterschied zwischen Werten der beiden Methoden, aber ein zwischen 95 und 99 Prozent gesicherter Unterschied der Variationsbreiten der Verfahren besteht, daher der Methode mit dem Indikator Calcon mit der gesichert kleineren Variationsbreite der Vorzug zu geben ist.

Zur Eichung selbst ist zu sagen, daß vor dem Einsatz des Computers bei der Pulver- und Pastillenmethode so vorgegangen wurde, daß mit Hilfe naßchemisch gut analysierter Betriebsproben in einem der Materialtype entsprechenden engen Bereich eine lineare spezifische Eichgerade bzw. darauf basierend eine Eich-tabelle erstellt wurde. Diese Methode stellte sich nur als brauchbar heraus, wenn die Zusammensetzung der Proben in einem sehr engen Bereich schwankte. Bei den diskutierten 20 Proben von Flotationsaufgabematerial traf dies nicht ganz zu. Die Werte später durchgeführter Wiederholungsbestimmungen an denselben Proben mit dem Simultanspektrometer PW 1270 (3-kW-Goldröhre, 60 kV, 40 mA, Ratio-

Tabelle 9

Wiederholstreubereich der röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmung von SiO_2 und CaO in Flotationskonzentrat

Zeitpunkt der Messung Probe	SiO_2						CaO					
	6 ⁰⁰		14 ⁰⁰		22 ⁰⁰		6 ⁰⁰		14 ⁰⁰		22 ⁰⁰	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,73	0,73	0,75	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,72	0,73	0,74	0,72	0,73	0,73
	1,3	1,2	1,3	1,2	1,3	1,3	0,73	0,72	0,72	0,74	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	0,72	0,72	0,72	0,70	0,73	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,72	0,73	0,73	0,74	0,73	0,73
	1,3	1,4	1,2	1,3	1,2	1,3	0,74	0,73	0,73	0,73	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,74	0,72	0,73	0,73	0,73
	1,4	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,74	0,72	0,70	0,74	0,73	0,73
	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,2	0,73	0,72	0,72	0,73	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	0,72	0,71	0,72	0,72	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	0,72	0,72	0,73	0,72	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,72	0,72	0,72	0,72	0,73	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,70	0,73	0,72	0,73	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,71	0,74	0,71	0,72	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,71	0,73	0,72	0,73	0,73	0,71
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,71	0,74	0,72	0,74	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	0,72	0,73	0,72	0,73	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,72	0,72	0,72	0,73	0,74
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,71	0,73	0,71	0,72	0,73	0,74
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	0,75	0,73	0,72	0,73	0,74	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,74	0,72	0,71	0,72	0,73	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,73	0,72	0,73	0,73	0,72
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,74	0,72	0,73	0,72	0,72	0,73
	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,73	0,73	0,73	0,72	0,73	0,73

Meßbedingungen: Philips Vakuumspektrometer PW 1540, 1-kW-Chrom-Röhre, 30 kV, 20 mA, Zählzeit: 20 sec.
A = 25 Messungen an 1 Pastille; B = 1 Messung an 25 Pastillen

methode) im Originalzustand und nach zusätzlicher Mahlung von 60 sec. sind in den Tab. 10 und 11 in den Kolonnen 5 und 6 angeführt. In den Abb. 14 und 15 wurden die RFA-Werte in Abhängigkeit von den naßchemisch bestimmten Mittelwerten dargestellt. Es wurden für die ursprüngliche Bestimmung jeweils die Mittelwerte aus den vier Einzelbestimmungen (1 bis 4) eingetragen.

Aus Abb. 14 geht deutlich hervor, daß bei Auswertung mittels einer im Eichbereich linearisierten Eichgeraden (Kolonne 1 bis 4) Steigung und Untergrund im Vergleich zu den Werten in Kolonne 5, ausgewertet nach einer durch Regressionsanalyse ermittelten Eichgeraden, nicht stimmten. Außerdem ist noch eine deutliche Einengung der Variationsbreite durch die zusätzliche Mahlung ersichtlich. Bei der Kieselsäurebestimmung wurden weder bei den ersten Messungen noch bei der Messung mit dem Simultanspektrometer PW 1270 Interelementkorrekturen durchgeführt. Obwohl es sich bei den ursprünglichen Werten unter der Bezeichnung RFA II in Abb. 14 um Mittelwerte aus vier Einzelmessungen und bei den Werten unter der Bezeichnung RFA IV jeweils nur um eine Einzelmessung handelt, sind die Abweichungen im ersten Fall wesentlich höher, was ausschließlich auf eine nicht richtige Steigung der Eichgeraden im Eichbereich und auf Korngrößeneffekte

zurückzuführen ist, da der Wiederholstreubereich der Messung selbst, wie in Tab. 9 gezeigt werden konnte, auch bei den Messungen mit dem Gerät älterer Bauart und schwächerer Anregung ausgezeichnet ist. Die Fehler sind daher nicht auf die Impulsstatistik zurückzuführen.

Ganz ähnlich ist dies bei der CaO-Bestimmung in Abb. 15. Zum Unterschied wurde bei der Messung mit dem Simultanspektrometer PW 1270 eine Interelementkorrektur Silizium-Calcium durchgeführt. Im Falle der Calciumbestimmung in Abb. 15 Diagramm a, lag nicht nur eine falsche Steigung der Eichgeraden, sondern auch eine Silizium-Calcium-Beeinflussung vor, welche bei den neuen Messungen eliminiert wurde. Bei der CaO-Bestimmung ist bei der vorliegenden hohen Mahlfineinheit erwartungsgemäß keine Abhängigkeit festzustellen.

Abschließend ist zu diesem Kapitel zu bemerken, daß mittels einer geeigneten Software zur Korrektur aller wesentlichen Interelementbeeinflussungen die Genauigkeit noch gesteigert werden kann. Nicht gelöst kann damit allerdings das Problem der Heterogenität und Korngrößenbeeinflussung werden. Neben einer optimalen Mahlung der Probe hilft in diesem Fall die im folgenden Kapitel behandelte Methode des Schmelzaufschlusses weiter.

Tabelle 10

SiO₂-Bestimmung an Flotationsaufgabeproben,
Vergleich RFA-Pastillenmethode : Naßchemische Bestimmung

A Probe Nr.	RFAII	RFAII	RFAII	RFAII	RFAII	R _n	RFAIV 1974 5	RFAIV 60 sec. nachg.	Naßchemische Bestimmung					R _n
	1966				Ø				Ø					
	1	2	3	4	1-4				A	B	C	D	Sollwert	
1	2,2	2,4	2,3	2,2	2,26	0,2	2,68	2,65	2,66	2,67	2,60	2,60	2,63	0,07
2	2,4	2,4	2,4	2,3	2,36	0,1	2,78	2,80	2,77	2,77	2,68	2,72	2,77	0,09
3	2,3	2,3	2,4	2,3	2,31	0,1	2,58	2,48	2,48	2,54	2,62	2,49	2,53	0,14
4	3,4	3,4	3,3	3,1	3,31	0,3	2,70	2,60	2,69	2,68	2,67	2,62	2,67	0,07
5	3,9	4,0	4,3	4,0	4,03	0,6	4,07	4,23	4,24	4,35	4,37	4,31	4,32	0,13
6	3,4	3,5	3,7	3,5	3,51	0,3	3,68	3,65	4,02	4,03	4,03	4,00	4,02	0,03
7	3,7	3,8	4,0	3,7	3,78	0,3	3,79	4,00	4,09	4,21	4,21	4,09	4,15	0,12
8	5,0	5,0	5,2	4,9	5,01	0,3	4,78	4,41	4,35	4,36	4,39	4,30	4,35	0,09
9	3,2	3,3	3,8	3,1	3,33	0,7	3,46	3,51	3,70	3,72	3,77	3,62	3,70	0,15
10	2,6	2,5	2,7	2,5	2,56	0,2	2,86	2,77	2,82	2,88	2,86	2,83	2,85	0,06
11	3,4	3,4	3,6	3,5	3,48	0,2	3,52	3,42	3,25	3,22	3,17	3,43	3,27	0,26
12	3,0	3,0	3,2	3,2	3,10	0,2	3,13	3,13	3,12	3,16	3,09	3,10	3,12	0,07
13	3,1	3,1	3,4	3,4	3,25	0,3	3,30	3,07	3,01	3,10	2,96	3,07	3,04	0,14
14	3,5	3,7	3,8	3,8	3,70	0,3	4,07	4,15	4,18	4,24	4,20	4,28	4,23	0,10
15	5,6	5,4	5,5	5,6	5,52	0,2	5,33	5,82	5,74	5,72	5,88	5,84	5,80	0,16
16	4,1	4,1	4,2	4,5	4,24	0,4	4,09	3,68	4,10	3,94	3,89	3,84	3,94	0,26
17	4,0	4,0	4,1	4,1	4,05	0,1	4,23	3,68	3,68	3,84	3,93	3,81	3,82	0,25
18	2,9	2,7	2,8	2,7	2,78	0,2	2,75	2,72	2,81	2,70	2,82	2,73	2,77	0,12
19	2,4	2,4	2,4	2,5	2,43	0,1	2,69	2,66	2,70	2,62	2,63	2,71	2,67	0,09
20	2,8	2,8	2,9	2,9	2,85	0,1	2,80	2,83	2,69	2,62	2,61	2,65	2,64	0,08
Ø							3,46	3,42					3,46	

Für die Prozeßüberwachung bei der Magnesitaufbereitung ist aber die Pastillenmethode unter Beachtung und Ausschaltung der beschriebenen Fehlermöglichkeiten gut geeignet und wegen des geringen Zeit- und Kostenaufwandes zu bevorzugen.

Auch für die rasche Kontrolle von CaO/SiO_2 -Verhältnissen, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 usw. in Systemen mit geringer Schwankung der chemischen Zusammensetzung ist diese Methode bestens geeignet.

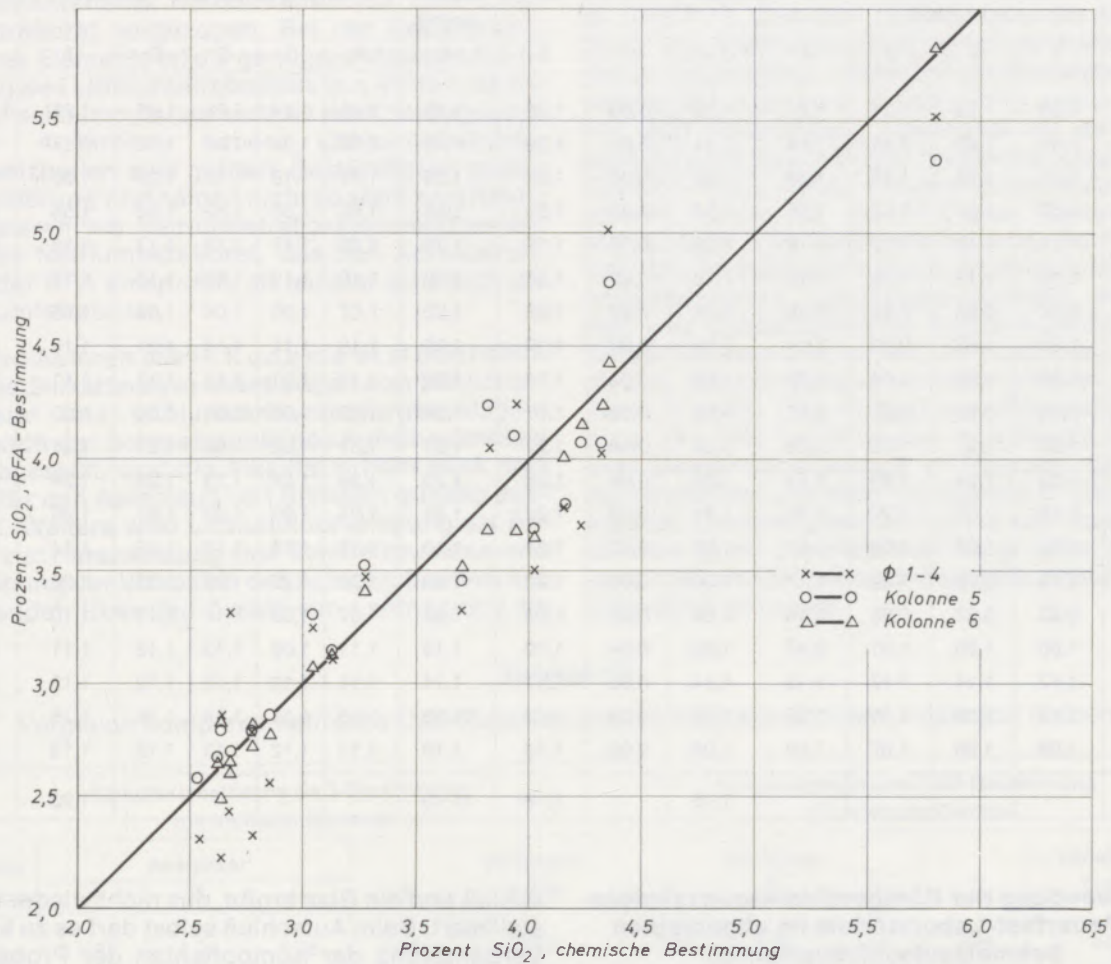


Abb. 14

SiO₂-Bestimmung in Flotationsaufgabepöhlen – Abhängigkeit der RFA-Werte von Eichmethode und Einfluß der Korngröße (Werte aus Tab. 10)

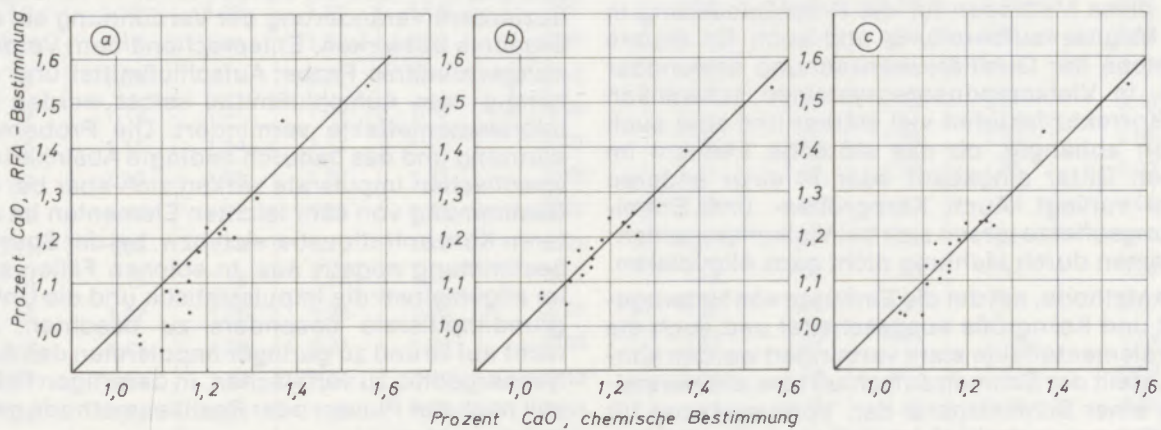


Abb. 15

CaO-Bestimmung in Flotationsaufgabepöhlen – Abhängigkeit der RFA-Werte von Eichmethode und Einfluß der Korngröße (Werte in Tab. 11)

Tabelle 11

CaO-Bestimmung an Flotationsaufgabeproben,
Vergleich RFA-Pastillenmethode : Naßchemische Bestimmung

Probe Nr.	RFAII	RFAII	RFAII	RFAII	RFAII ∅	R _n	RFAIV 1974	RFAIV 60 sec. nachg.	Komplexometrische Bestimmung Indikator Calcon					R _n
	1966								1-4	5	6	A	B	
	1	2	3	4										
1	1,26	1,23	1,24	1,25	1,25	0,03	1,25	1,26	1,25	1,24	1,24	1,26	1,25	0,02
2	1,44	1,43	1,44	1,44	1,44	0,01	1,39	1,43	1,39	1,38	1,36	1,35	1,37	0,04
3	1,21	1,23	1,18	1,24	1,22	0,06	1,24	1,23	1,21	1,18	1,18	1,22	1,20	0,04
4	1,57	1,52	1,52	1,56	1,54	0,05	1,53	1,54	1,65	1,56	1,52	1,50	1,56	0,15
5	1,17	1,17	1,12	1,19	1,17	0,07	1,19	1,19	1,23	1,17	1,14	1,17	1,18	0,09
6	1,10	1,11	1,09	1,10	1,10	0,02	1,15	1,12	1,19	1,12	1,15	1,16	1,16	0,07
7	0,97	0,95	0,95	0,96	0,96	0,02	1,06	1,02	1,07	1,05	1,04	1,04	1,05	0,03
8	1,05	1,02	0,99	1,04	1,03	0,06	1,17	1,13	1,18	1,11	1,14	1,21	1,16	0,10
9	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	0,00	1,14	1,09	1,17	1,01	1,14	1,13	1,11	0,16
10	0,98	0,99	0,99	0,97	0,98	0,02	1,07	1,06	1,09	1,03	1,04	1,04	1,05	0,06
11	1,27	1,31	1,29	1,29	1,29	0,04	1,27	1,31	1,31	1,32	1,30	1,31	1,31	0,02
12	1,20	1,24	1,23	1,21	1,22	0,04	1,22	1,23	1,26	1,24	1,23	1,23	1,24	0,03
13	1,19	1,22	1,20	1,22	1,21	0,03	1,23	1,23	1,24	1,22	1,23	1,21	1,23	0,03
14	1,05	1,06	1,05	1,07	1,06	0,02	1,11	1,10	1,15	1,13	1,13	1,15	1,14	0,02
15	1,19	1,20	1,22	1,17	1,20	0,05	1,20	1,22	1,30	1,25	1,23	1,25	1,26	0,07
16	0,93	0,93	0,95	0,94	0,94	0,02	1,05	1,02	1,07	1,09	1,11	1,13	1,10	0,06
17	1,00	1,00	1,01	0,97	1,00	0,04	1,10	1,13	1,11	1,09	1,13	1,12	1,11	0,04
18	1,12	1,14	1,17	1,13	1,14	0,05	1,17	1,14	1,14	1,13	1,13	1,12	1,13	0,02
19	1,13	1,13	1,15	1,15	1,14	0,02	1,13	1,18	1,16	1,15	1,14	1,18	1,16	0,04
20	1,08	1,08	1,07	1,09	1,08	0,02	1,13	1,18	1,13	1,12	1,13	1,12	1,13	0,01
∅					1,15		1,19	1,19					1,20	

5. Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse im Feuerfest-Laboratorium im allgemeinen Schmelzaufschlußverfahren

Die Untersuchungen über die Anwendung der Pulver- bzw. Pastillenmethode haben gezeigt, daß die Korrektur von Interelementeffekten in Einkomponentensystemen relativ leicht möglich ist und diese Methoden für die Prozeßsteuerung in der Magnesitaufbereitung und auch für andere Bereiche der Qualitätsüberwachung anwendbar sind. In Vielkomponentensystemen schwanken die Korrekturfaktoren viel stärker und sind auch davon abhängig, ob das störende Element im selben Gitter eingebaut oder in einer anderen Form vorliegt. Auch Korngrößen- und Entmischungseffekte lassen sich bei Vielkomponentensystemen durch Mahlung nicht ganz eliminieren.

Eine Methode, mit der die Einflüsse von Heterogenität und Korngröße ausgeschaltet und auch die Interelementeffekte stark vermindert werden können, stellt der Schmelzaufschluß bzw. die Herstellung einer Schmelzperle dar. Voraussetzung für den Schmelzaufschluß ist, daß ein Aufschlußmittel für den zu untersuchenden Stoff gefunden wird, das in der Praxis einen quantitativen Auf-

schluß und ein Glas ergibt, das nicht wieder rekristallisiert. Beim Aufschluß selbst darf es zu keiner Verdampfung der Komponenten der Probe und auch möglichst nur geringer Verdampfung des Aufschlußmittels kommen, da sich dadurch der Verdünnungsgrad der Probe ändert. Auf Grund der Tatsache, daß die RFA eine Quasi-Flächenanalysemethode ist, würde sich eine nichtreproduzierbare Veränderung der Verdünnung auf das Ergebnis auswirken. Entsprechend dem Verdünnungsverhältnis Probe: Aufschlußmittel und abhängig vom Aufschlußmittel selbst werden die Interelementeffekte vermindert. Die Probenverdünnung und das dadurch bedingte Absinken der spezifischen Impulsrate wirken sich aber bei der Bestimmung von sehr leichten Elementen im unteren Konzentrationsbereich bzw. bei der Spurenbestimmung negativ aus. In solchen Fällen sind im allgemeinen die Impulsstatistik und die Untergrundimpulsrate besonders zu beachten, um nicht auf Grund zu geringer Impulsraten das Analyseergebnis zu verfälschen. In derartigen Fällen soll nach der Pulver- oder Pastillenmethode gearbeitet werden.

Auf dem Gebiet der Steine und Erden recht allgemein anwendbare Aufschlußmittel sind Natrium-

tetraborat und Lithiumtetraborat, deren Anwendung von C. L. Luke (45), (46), H. J. Rose et al (47) und P. R. Hooper (48) beschrieben wurde.

Bei der Bestimmung schwerer Elemente wird wegen der stärkeren Massenschwächung und dadurch bedingten stärkeren Verminderung der Interelementeffekte Natriumtetraborat dem Lithiumtetraborat vorgezogen. Bei der Bestimmung leichter Elemente ist die geringere Massenschwächung des Lithiumtetraborates von Vorteil, da die spezifische Impulsrate nicht so stark herabgesetzt wird. Außerdem haben Lithiumtetraboratschmelzperlen eine größere Beständigkeit gegen Verwitterung und neigen nicht so stark zum Rekristallisieren wie Natriumtetraboratschmelzperlen. Reines Natriumtetraborat, das den Anforderungen der RFA entspricht, ist leichter erhältlich als Lithiumtetraborat.

Andere Autoren wie H. Kodama et al (49) haben für die Silikatanalyse Mischungen von Lithiumtetraborat und Lithiumcarbonat vorgeschlagen, wodurch der Schmelzpunkt des Aufschlußmittels herabgesetzt, und die Alkalität erhöht wird, was sich für den Aufschluß von Silikaten günstig auswirkt. Weiters wird Lithiumfluorid häufig als Zusatz zur Herabsetzung des Schmelzpunktes und Erhöhung der Viskosität des Aufschlußmittels angewendet. Über den Zusatz von Lanthanoxid als

Absorber zur Verminderung von Interelementeinflüssen haben H. J. Rose et al (47) berichtet. Für den Aufschluß von Ferrolegierungen wurde schon 1956 von F. Claisse (50) ein Gemisch von Borax und Bariumperoxid angewendet, wobei das Bariumperoxid auch als Oxydationsmittel dient. Für die RFA von Pyriten haben F. F. Rinaldi und P. E. Aguzzi (51) erstmals die Anwendung von Natriummetaphosphat als Aufschlußmittel beschrieben. Dieses Aufschlußmittel bewährte sich, wie von K. Konopicky und U. Kähler (52) beschrieben, besonders für den Aufschluß hochchromhaltiger Proben der Magnesia-Chromit-Reihe. Neben den erwähnten Aufschlußmitteln wurden für die RFA eine Vielzahl von Mischungen von Natriumtetraborat, Natriumnitrat, Kalium-Natriumcarbonat, Bortrioxid bzw. die entsprechenden Lithiumverbindungen angegeben und unterschiedliche Probe-Aufschlußmittel-Verhältnisse empfohlen. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang noch die Arbeiten von R. Jenkins (53), (54), W. Dobner (55) und K. Konopicky (56), wobei es sich im letzteren Fall um eine Gemeinschaftsarbeit im Rahmen des FNM der deutschen und österreichischen ff.-Hersteller handelt. Generell gesehen kommt zum Ausdruck, daß fast jedes Laboratorium ein anderes Rezept anwendet und es daher schwierig ist, eine einheitliche Linie zu finden.

Tabelle 12

Vergleich komplexometrische CaO-Bestimmung mit Indikator Murexid : Indikator Calcon

Probe Nr.	Komplexometrische CaO-Bestimmung mit Indikator Murexid					Komplexometrische CaO-Bestimmung mit Indikator Calcon				
	Analytiker			Ø	Variationsbreite	Analytiker			Ø	Variationsbreite
	A	B	C			A	B	C		
1	1,32	1,26	1,35	1,31	0,09	1,25	1,24	1,24	1,24	0,01
2	1,26	1,39	1,43	1,36	0,17	1,39	1,38	1,36	1,38	0,03
3	1,23	1,22	1,37	1,27	0,15	1,21	1,18	1,18	1,19	0,03
4	1,56	1,58	1,54	1,56	0,04	1,65	1,56	1,52	1,58	0,13
5	1,15	1,16	1,21	1,17	0,06	1,23	1,17	1,14	1,18	0,09
6	1,12	1,18	1,11	1,14	0,07	1,19	1,12	1,15	1,15	0,07
7	1,12	1,04	1,08	1,08	0,08	1,07	1,05	1,04	1,05	0,03
8	1,09	1,11	1,22	1,14	0,13	1,18	1,11	1,14	1,14	0,07
9	1,15	1,07	1,09	1,10	0,08	1,17	1,01	1,14	1,11	0,16
10	1,11	1,14	1,12	1,12	0,03	1,09	1,03	1,04	1,05	0,06
11	1,30	1,33	1,32	1,32	0,03	1,31	1,32	1,30	1,31	0,02
12	1,44	1,22	1,25	1,30	0,22	1,26	1,24	1,23	1,24	0,03
13	1,00	1,19	1,22	1,14	0,22	1,24	1,22	1,23	1,23	0,02
14	1,15	1,16	1,14	1,15	0,02	1,15	1,13	1,13	1,14	0,02
15	1,07	1,28	1,26	1,20	0,21	1,30	1,25	1,23	1,26	0,07
16	1,05	1,09	1,01	1,05	0,08	1,07	1,09	1,11	1,09	0,04
17	1,05	1,18	1,05	1,09	0,13	1,11	1,09	1,13	1,11	0,04
18	1,19	1,21	1,16	1,19	0,05	1,14	1,13	1,13	1,13	0,01
19	1,28	1,22	1,18	1,23	0,10	1,16	1,15	1,14	1,15	0,02
20	1,21	1,21	1,19	1,20	0,02	1,13	1,12	1,13	1,13	0,01

Nicht so arg ist es bei den Präparationsmethoden. In diesem Fall wird das Ausgießen in Pt-Schälchen oder auf Pt-Scheiben am häufigsten angewendet. Daneben wird auf Graphit- und Aluminiumscheiben ausgegossen und die Glasperle in eine entsprechende Form (Ring) gepreßt.

Vor allem bei der Bestimmung der leichten Elemente Mg, Si, Al in höheren Konzentrationsbereichen wird der Oberflächenrauigkeit der Schmelzperle größere Bedeutung beigemessen. Von vielen Laboratorien werden die Schmelzperlen daher geschliffen und poliert. Dies erfordert jedoch eine Temperung der Schmelzperlen, was nicht nur Zeit, sondern auch einen großen Kostenaufwand bedingt.

Daraus resultierten besondere Präparationsmethoden zur direkten Erzielung spiegelblanker, planer Oberflächen, wie u. a. von den Autoren K. Konopicky und U. Kahler (56) beschrieben.

Zur Erzielung einer optimalen Oberfläche wird die Schmelze auf eine auf 700 °C vorerhitzte plane polierte, etwa 4 mm starke Platinscheibe oder in ein vorerhitztes Platinschälchen gegossen und rasch gekühlt. In der Praxis im ff.-Labor ergaben sich jedoch trotz dieser optimalen Präparationsmethode unerklärlicherweise große Streuungen speziell bei der Bestimmung des Eisens in Proben der Magnesia- und Magnesia-Chromit-Reihe, wo das Eisen das schwerste zu bestimmende Element darstellt.

Nach Überprüfung der gesamten Präparationsweise blieb schließlich nur noch die Vermutung offen, daß es sich im Falle des Eisens um eine Inhomogenität in der Schmelzperle handelt, was durch die im nächsten Kapitel beschriebenen Untersuchungen bestätigt werden konnte.

5.1. Untersuchungen über die Homogenität von Schmelzperlen und Probenpräparation

In der Literatur sind mit Ausnahme einer Arbeit von A. Parker (57) kaum Untersuchungen über die Homogenität von Schmelzperlen bekannt. In der zitierten Arbeit wird über die Untersuchung der Eisen-Verteilung in einer Lithiumtetraborat-Schmelzperle einer Gesteinsprobe mittels Mikrosonde berichtet. Der Aufschluß erfolgte wie üblich in einem Pt-Gold-Tiegel, und die Schmelze wurde bei 450 °C auf eine Aluminiumscheibe ausgegossen und langsam gekühlt. Es wurden sechs Schnitte (Kontaktfläche Aluminiumplatte-Schmelzperlenoberfläche) untersucht und keine Inhomogenitäten festgestellt. Im Gegensatz dazu haben im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen der Schmelzperlen von Natriummetaphosphat- und Natriumtetraborataufschlüssen von Proben der Magnesia- und Magnesia-Chromit-Reihe, die durch Ausgießen der Schmelze auf ein auf etwa 700 °C vorerhitztes Pt-Blech mit Graphit-Ring hergestellt wurden,

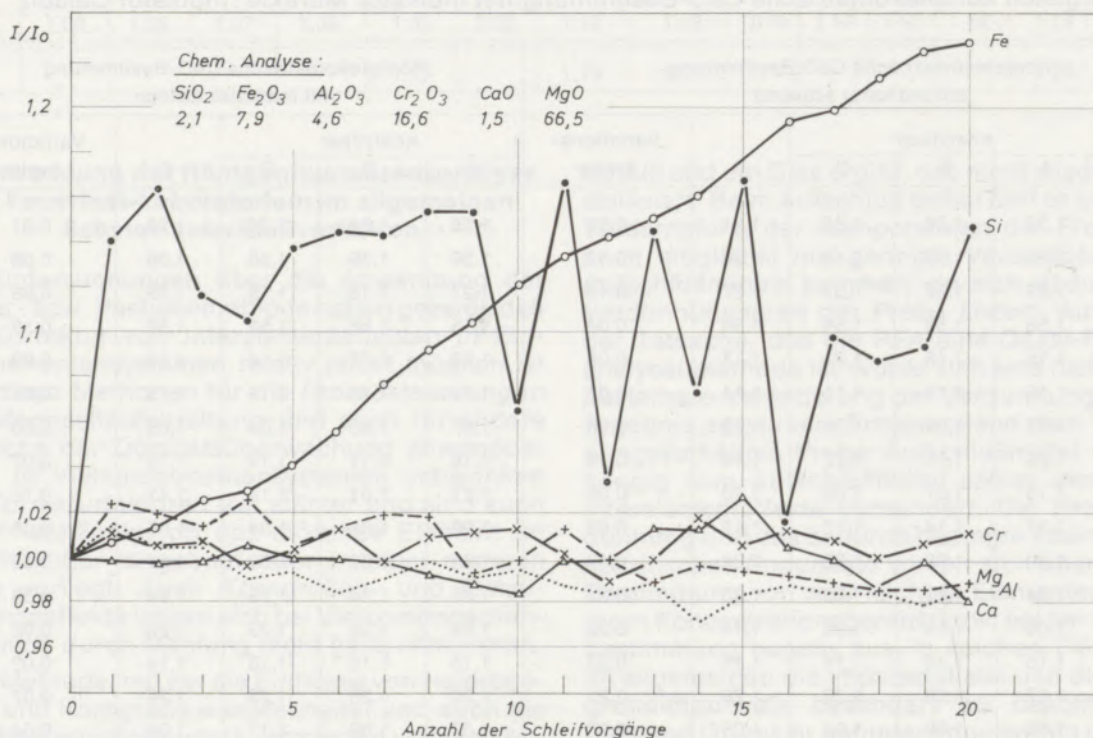


Abb. 16

Änderung der Fluoreszenzintensität der Elemente Fe, Si, Cr, Mg, Al und Ca nach 20 Anschliffen mit SiC-400 in einer Schmelzperle einer Magnesia-Chromit-Probe.
Natriummetaphosphat-Aufschluß 1 : 10.

I/I_0 = Verhältnis der gemessenen Intensität nach Anschliff bzw. Intensität an Originalprobe.
Schmelzperle 3 Minuten auf 700 °C gehalten und langsam gekühlt.

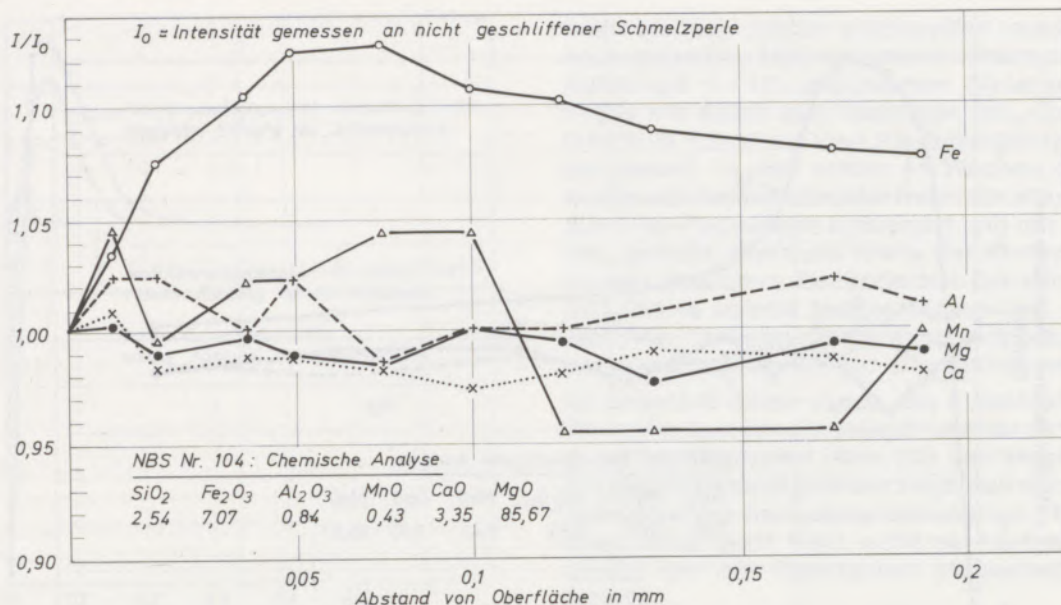


Abb. 17

Änderung der Fluoreszenzintensität der Elemente Fe, Al, Mn, Mg, Ca mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche der Schmelzperle eines eisenreichen Sintermagnesites (NBS Nr. 104) nach Natriummetaphosphat-Aufschluß (1 + 10) – rasche Kühlung – Schleifmittel: SiC-400

deutlich gezeigt, daß das Eisen in der Schmelzperle im Gegensatz zu den übrigen Elementen nicht homogen verteilt ist.

In Abb. 16 ist das Intensitätsverhältnis I/I_0 der Elemente Fe, Si, Cr, Mg, Al und Ca einer Magnesia-Chromit-Probe nach 20 Anschliffen mit SiC-400 graphisch dargestellt ($I/I_0 = \text{Intensität nach Anschliff}/\text{Intensität der ungeschliffenen Oberfläche}$). Bei diesen Untersuchungen wurden die abgetragenen Schichtdicken nicht gemessen. Es zeigt sich sehr deutlich, daß der Eisengehalt mit zunehmender Entfernung von der Perlenoberfläche, die mit dem Platin in Kontakt war, zunimmt.

Das Eisen scheint von der Oberfläche in das Innere der Schmelzperle zu diffundieren. Im Falle des Siliziums kommt klar zum Ausdruck, daß das Schleifmittel nicht quantitativ von der Oberfläche entfernt wurde bzw. wie wichtig es ist, daß die zu messende Oberfläche peinlichst gereinigt wird, da speziell bei den leichten Elementen die bei der Messung erfaßten Schichtdicken im Mikronbereich liegen. Anschliffe mit Diamantpaste haben keinen Hinweis auf eine inhomogene Silizium-Verteilung ergeben.

Abb. 17 zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensitäten der Elemente Fe, Al, Mn, Mg und Ca in einer Schmelzperle einer eisenreichen Sintermagnesiaprobe (NBS Nr. 104) in Abhängigkeit der Entfernung von der Oberfläche. Der Aufschluß erfolgte mit Natriummetaphosphat im Verdünnungsverhältnis 1 : 10. Obwohl die Kühlung auf einem Metallblock sehr rasch erfolgte, ist dennoch ein deutliches Eisenprofil feststellbar.

In den Abb. 18 bis 20 wurde eine andere Art der Darstellung des Eisenprofils gewählt. Es wurde

die relative Abweichung der ausgewiesenen Prozentgehalte vom Sollwert der Probe (NBS Nr. 104) mit zunehmender Distanz von der Oberfläche dargestellt. Abb. 18 zeigt bei langsamer Kühlung der Schmelzperle ein sehr ausgeprägtes Eisenprofil, welches in seiner gesamten Breite wesentlich tiefer reicht, als es der Eindringtiefe der primären Röntgenstrahlung bzw. Austrittstiefe der Fe-K α -Strahlung entspricht. Da die Ausbildung des Profils in der Praxis kaum reproduzierbar ist, kommt es zu großen Streuungen bei den Eisenwerten, wenn nach der erwähnten Präparationsmethode gearbeitet wird. Auch durch sehr rasches Kühlen konnte dieser Effekt nicht ganz beseitigt werden. Nur durch Ausgießen der Schmelze bei niedriger Temperatur auf eine etwa auf 200°C erhitzte Pt- oder Al-Scheibe konnte die Diffusion des Eisens bzw. die Ausbildung eines Eisenprofils verhindert werden.

Die Abb. 19 zeigt, daß auch durch Mikrosondenuntersuchungen die Änderung der Intensität mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche der Schmelzperle bzw. abhängig von der Kühlgeschwindigkeit bestätigt werden konnte.

Die Diagramme in Abb. 20 schließlich zeigen, daß neben der Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit noch die Art des Aufschlußmittels eine Rolle spielt. So wurde im Falle des Borax-Aufschlusses ein wesentlich weniger ausgeprägtes Eisenprofil festgestellt als beim Natriummetaphosphat-Aufschluß. Auf Grund der beschriebenen Probleme bei der Bestimmung des Eisens wurde schließlich die von C. L. Luke (46) beschriebene Präparationsmethode, wonach die gerade noch flüssige Schmelze auf eine auf etwa 200°C vorerhitzte Aluminiumscheibe mit Ring

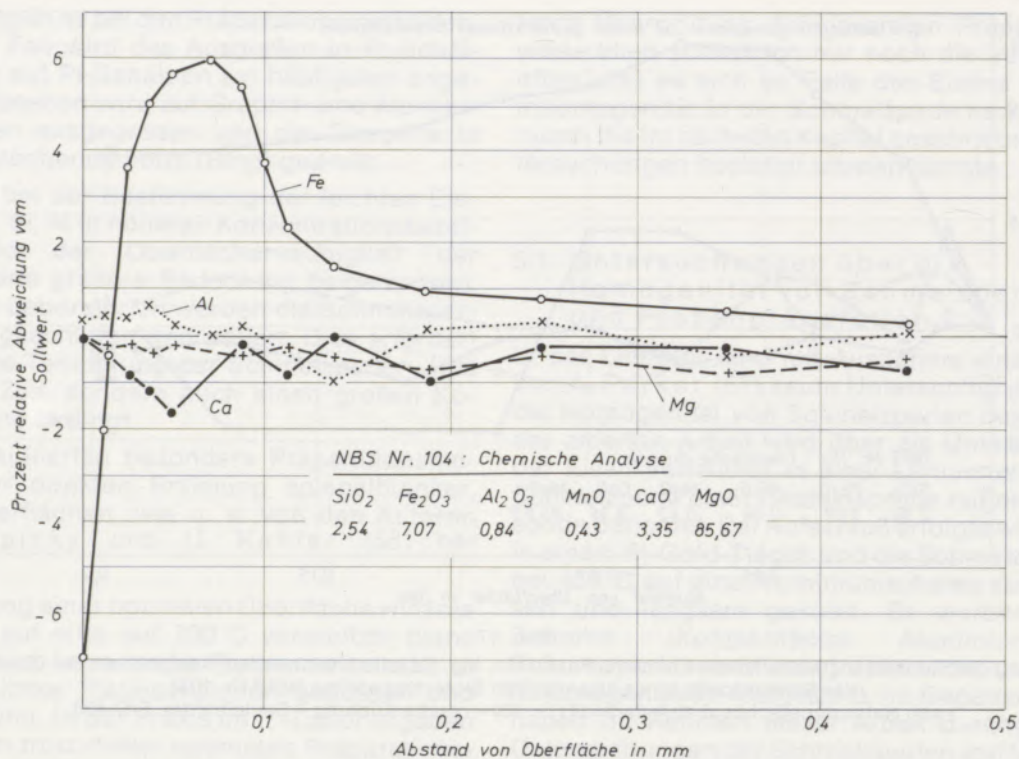


Abb. 18

Verteilung der Elemente Fe, Al, Mg, Ca in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche einer Schmelzperle eines eisenreichen Sintermagnesites (NBS Nr. 104) nach Natriummetaphosphat-Aufschluß (1+10) – langsame Kühlung – Schleifmittel: SiC-400

ausgegossen und mit einem Stempel aus Holz oder Aluminium flachgedrückt wird, angewendet. Man erhält keine plane, sondern eine wellige Oberfläche, was jedoch bei der Analyse von Proben der Magnesia- und Chrom-Magnesia-Reihe zu keiner wesentlichen Herabsetzung der Analysengenauigkeit führt, wenn das RF-Gerät mit einem Spinner ausgerüstet ist.

Nachteile ergeben sich nur bei der Bestimmung des Magnesiums, das aber in der Praxis bei diesen Proben meist als Differenz berechnet wird, da bei so hohen Gehalten auch bei bester Probenpräparation mit einem Fehler von etwa einem Relativprozent zu rechnen ist und somit die Differenzrechnung bei bekannten Proben genauer ist und in keinem Verhältnis zum erforderlichen Präparationsaufwand steht. Auf Proben unbekannter Zusammensetzung ist die Differenzrechnung nicht anzuwenden, da dabei ein Element übersehen werden könnte. Für Proben der Silika-, Schamotte- und Hochtonerdereihe, wo es sich um die Bestimmung hoher Gehalte von SiO₂ und Al₂O₃ handelt und meistens Natrium- oder Lithiumtetraborat-Aufschlüsse angewendet werden, kommt der Güte der Oberfläche der Schmelzperle größere Bedeutung zu. In diesen Fällen sind die Eisengehalte im allgemeinen niedriger als bei den Proben der Magnesia- bzw. Magnesia-Chromit-Reihe und, durch das Aufschlußmittel bedingt, die Eisenprofil-Ausbildung nicht so stark, so daß der Vorteil der besseren Oberfläche, welcher durch

Ausgießen der heißen Schmelze auf ein Pt-Blech erzielt wird, bei der SiO₂- und Al₂O₃-Bestimmung zum Tragen kommt.

Für die einzelnen Stoffgruppen wurden für die weiteren Untersuchungen folgende Aufschlußtypen angewendet:

Variante 1: Magnesia und Magnesia-Chromit bis etwa 30 % Cr₂O₃

1,000 g Probe (geglüht)
10,000 g NaPO₃
0,200 g BaO₂

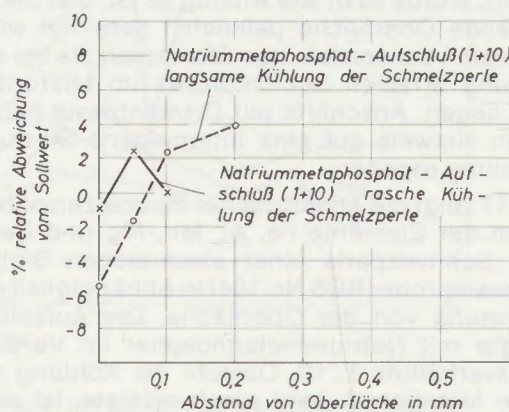


Abb. 19

Eisenverteilung in Schmelzperlen, bestimmt durch Messungen mittels Mikrosonde

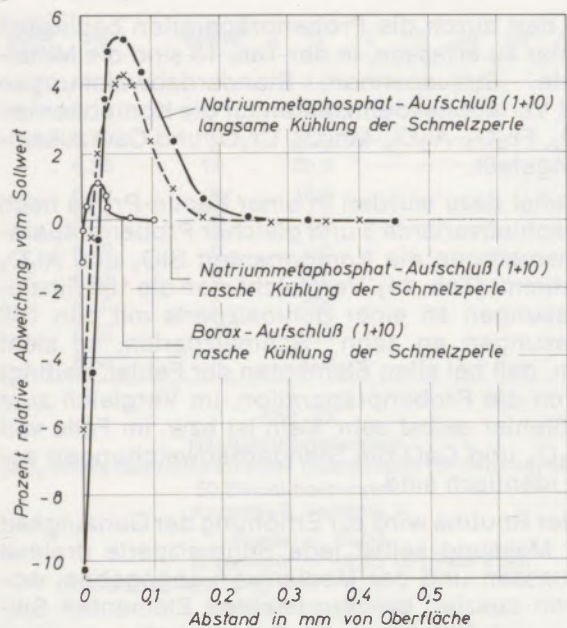


Abb. 20

Eisenverteilung in Schmelzperlen
in Abhängigkeit von Aufschlußmittel und
Kühlgeschwindigkeit (Probe: NBS Nr. 104)

Variante 2: Magnesia-Chromit über 30 % Cr_2O_3

0,700 g Probe (geglüht)
0,300 g MgO (um Cr_2O_3 in Lösung zu halten)
10,000 g NaPO_3
0,500 g BaO_2

Variante 3: Silika – Schamotte – Hochtonerde – Zement – Dolomit

1,000 g Probe (geglüht)
8,500 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
1,000 g LiF
0,500 g BaO_2

Die Aufschlüsse werden in Platin-Gold-Tiegeln bei 1100°C im elektrischen Ofen durchgeführt.

Bei der Wahl der Aufschlußmittel bzw. der Festlegung des Probe-Aufschlußmittel-Verhältnisses wurde getrachtet, mit einem Minimum an Rezepten ein möglichst breites Stoffgebiet zu umfassen und einen quantitativen homogenen Aufschluß zu gewährleisten. Durch unvollständigen Aufschluß oder durch Ausscheidungen in der Schmelze nicht löslicher Phasen kommt es zu sehr beträchtlichen Analysefehlern.

Abschließend wird zum Thema der Probenpräparation noch auf die Wichtigkeit der Reinheit des Aufschlußmittels hingewiesen. Ist der Gehalt an Verunreinigungen im Aufschlußmittel nicht konstant, drückt sich dies speziell bei der Bestimmung kleiner Gehalte in Untergrundschwankungen und beträchtlichen Analysefehlern aus, wenn diesem Umstand nicht ständig durch Untergrund- und Blindwert-Bestimmungen Rechnung getragen wird. In den Abb. 21 und 22 sind die Ergebnisse einer während des Zeitraumes von

mehr als zwei Jahren wöchentlich immer wieder nach derselben Methode (Natriummetaphosphat-Aufschluß 1+10) analysierten Sintermagnesia-Probe mit einem sehr niedrigen SiO_2 -Gehalt von 0,14 % in Form von zwei Häufigkeitsdiagrammen dargestellt. In den ersten 41 Wochen (Abb. 21) wurde das Aufschlußmittel Natriummetaphosphat aus 1-kg-Packungen verwendet und nur fallweise neu geeicht, wenn die Werte der Kontrollproben zu weit abwichen. Bei kritischer Betrachtung der SiO_2 -Werte konnte festgestellt werden, daß vielfach von Packung zu Packung eine Neueichung und Untergrundkorrektur erforderlich waren.

Im Anschluß daran wurde das Aufschlußmittel in 50-kg-Packungen eingekauft und vor der Verwendung homogenisiert (Abb. 22). Der Vergleich beider Häufigkeitsdiagramme zeigt, daß durch letztere Maßnahme die Standardabweichung bzw. Analysengenauigkeit trotz nicht so häufiger Neueichung um ein Mehrfaches verbessert werden konnte.

5.2. Reproduzierbarkeit und Analysengenauigkeit

Im Falle des Einsatzes einer Analysenmethode im Industrie-Laboratorium ist zwischen Analysengenauigkeit, Geschwindigkeit und Kostenaufwand zu optimieren.

Die nachstehend angestellten Betrachtungen über die Reproduzierbarkeit und Analysengenauigkeit beziehen sich auf das im Routinebetrieb angewendete, vom Kosten- und Zeitaufwand her gesehen sehr wirtschaftliche Präparationsverfahren, wobei die Schmelze auf eine auf etwa 200°C vorerhitzte Aluminiumscheibe ausgegossen, flachgedrückt und rasch gekühlt wird. Die Messungen wurden mit einem Philips-Simultangerät PW 1250 und folgenden Anregungsbedingungen durchgeführt: 2,4-kW-Silberöhre, 60 kV, 40 mA, Ratiomessung. Eine sehr schwer aufschließbare

von	bis	Werte	%	0	10	20	30%
	0,00	: 1	2,4	—			
—	0,03	: 3	7,3	—			
—	0,06	: 5	12,2	—			
—	0,09	: 9	22,0	—			
—	0,12	: 9	22,0	—			
—	0,15	: 4	9,8	—			
—	0,18	: 8	19,5	—			
—	0,21	: 2	4,9	—			
—	0,24	: 0	0,0	—			
—	0,27	: 0	0,0	—			
—	0,30	: 0	0,0	—			

Abb. 21

Häufigkeitsverteilung: DSP-Sinter-Eichprobe, % SiO_2
Aufschlußmittel in 1-kg-Mengen gekauft
Eine Probe pro Woche
Aufschluß: Variante 1
Werte = 41,00
Mittelwert = 0,13 (0,00 bis 0,23)
Standardabweichung S = 0,05
Varkoeff = 38,46 %

von	bis	Werte	%	0	20	40	60%
	0,00	:	0	0,0	—		
—	0,03	:	0	0,0	—		
—	0,06	:	1	1,4	—		
—	0,09	:	12	16,2	—		
—	0,12	:	39	52,7	—		
—	0,15	:	16	21,6	—		
—	0,18	:	6	8,1	—		
—	0,21	:	0	0,0	—		
—	0,24	:	0	0,0	—		
—	0,27	:	0	0,0	—		
—	0,30	:	0	0,0	—		

Abb. 22

Häufigkeitsverteilung: DSP-Sinter-Eichprobe, % SiO₂
 Aufschlußmittel jeweils 50 kg homogenisiert
 Eine Probe pro Woche
 Aufschluß: Variante 1
 Werte = 74,00
 Mittelwert = 0,14 (0,09 bis 0,21)
 Standardabweichung S = 0,02
 Varkoeff = 14,28 %

Simultansinterprobe mit einem Cr₂O₃-Gehalt von 24,2 % wurde zehnmals nach Aufschlußvariante 2 aufgeschlossen. An einer Schmelzperle wurden 100 Messungen hintereinander gemacht, um die Reproduzierbarkeit der Messung selbst festzustellen. Außerdem wurden an allen zehn Schmelzperlen je zehn Einzelmessungen durchgeführt,

um den durch die Probenpräparation bedingten Fehler zu erfassen. In der Tab. 13 sind die Mittelwerte, Streuspannen, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten für die Komponenten SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Mn₃O₄, Cr₂O₃ und CaO zusammengefaßt.

Parallel dazu wurden in einer Kaolin-Probe nach Aufschlußvariante 3 und gleicher Probenpräparationsmethode die Komponenten SiO₂ und Al₂O₃ bestimmt (Tab. 14). Vergleicht man die 100 Einzelmessungen an einer Schmelzperle mit den 100 Messungen an zehn Schmelzperlen, so sieht man, daß bei allen Elementen der Fehler, bedingt durch die Probenpräparation, im Vergleich zum Meßfehler selbst sehr klein ist bzw. im Falle von Mn₃O₄ und CaO die Standardabweichungen sogar identisch sind.

In der Routine wird zur Erhöhung der Genauigkeit der Messung selbst jede Schmelzperle dreimal gemessen und der Medianwert angegeben, wodurch speziell bei den leichten Elementen Silizium und Aluminium die Genauigkeit wesentlich erhöht werden kann. Dies wird in den Abb. 23, 24 und 25 demonstriert. Aus den Häufigkeitsverteilungen von jeweils 50 SiO₂-Werten einer Sintermagnesiaprobe, die in Abb. 23 fünfzig Einzelmessungen, in Abb. 24 Mittelwerte aus 3 Einzelmessungen und in Abb. 25 Medianwerte aus 3 Einzelmessungen darstellen, sieht man, daß nach der

Tabelle 13

Analysengenauigkeit und Reproduzierbarkeit Chrommagnesit, Aufschlußvariante 2

		100 Messungen an einer Glstablette	10 Messungen an je 10 Glstabletten
SiO ₂	M	1,96 (1,88–2,04)	1,96 (1,88–2,09)
	S	0,03	0,04
	V	1,53 %	2,04 %
Fe ₂ O ₃	M	10,34 (10,28–10,41)	10,32 (10,21–10,42)
	S	0,02	0,04
	V	0,19 %	0,38 %
Al ₂ O ₃	M	5,46 (5,33–5,74)	5,46 (5,31–5,72)
	S	0,08	0,08
	V	1,46 %	1,46 %
Mn ₃ O ₄	M	0,31 (0,28–0,39)	0,30 (0,28–0,42)
	S	0,02	0,02
	V	6,45 %	6,66 %
Cr ₂ O ₃	M	24,21 (24,00–24,38)	24,14 (23,91–24,33)
	S	0,06	0,08
	V	0,24 %	0,33 %
CaO	M	0,86 (0,84–0,89)	0,85 (0,80–0,88)
	S	0,01	0,01
	V	1,16 %	1,17 %

M = Mittelwert, S = Standardabweichung, V = Variationskoeffizient

von	bis	Werte	%	0	10	20	30	40%
	6,10	: 1	2,0	—				
—	6,15	: 7	14,0	—				
—	6,20	: 18	36,0	—				
—	6,25	: 15	30,0	—				
—	6,30	: 8	16,0	—				
—	6,35	: 0	0,0	—				
—	6,40	: 0	0,0	—				
—	6,45	: 0	0,0	—				
—	6,50	: 0	0,0	—				
—	6,55	: 1	2,0	—				
—	6,60	: 0	0,0	—				

Abb. 23

Häufigkeitsverteilung:
 SiO₂-Werte bestimmt an einer Glastablette (Sintermagnesia)
 50 Einzelmessungen
 Aufschluß: Variante 1
 Werte = 50,00
 Mittelwert = 6,25 (6,15 bis 6,56)
 Standardabweichung S = 0,06
 Varkoeff = 0,96 %

letzten Verfahrensweise die höchste Genauigkeit erzielt wird. Betrachtet man in den wiedergegebenen Auswertungen die Reproduzierbarkeit und den Wiederholstreubereich und zieht man das zuletzt erwähnte Auswertverfahren (3-Messungen-Medianwert) in Betracht, so kann festgestellt werden, daß trotz des relativ geringen Präparationsaufwandes die erreichte Genauigkeit in allen Fällen mit jener klassischer Analysenmethoden vergleichbar ist bzw. in manchen Fällen, wie z. B. der CaO-Bestimmung, diese weit übertroffen wird. Die Genauigkeit der RFA läßt sich noch steigern, wenn der Präparationsaufwand erhöht wird.

6. Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse auf dem Gebiet der Steine und Erden

In Abb. 26 ist das Schema der Qualitätskontrolle des Magnesitwerkes Radenthein dargestellt. Dar-

von	bis	Werte	%	0	20	40	60%
	6,10	: 0	0,0	—			
—	6,15	: 2	4,0	—			
—	6,20	: 29	58,0	—			
—	6,25	: 14	28,0	—			
—	6,30	: 2	4,0	—			
—	6,35	: 3	6,0	—			
—	6,40	: 0	0,0	—			
—	6,45	: 0	0,0	—			
—	6,50	: 0	0,0	—			
—	6,55	: 0	0,0	—			
—	6,60	: 0	0,0	—			

Abb. 24

Häufigkeitsverteilung:
 SiO₂-Werte bestimmt an einer Glastablette (Sintermagnesia)
 50 arithmetische Mittel von je drei Messungen
 Aufschluß: Variante 1
 Werte = 50,00
 Mittelwert = 6,25 (6,17 bis 6,40)
 Standardabweichung S = 0,04
 Varkoeff = 0,64 %

aus geht die Vielfalt der zu untersuchenden Probenotypen hervor. Der Großteil aller Rohmagnesitproben und Proben auf Magnesiabasis bzw. die Cr₂O₃-Kontrollen in Pressenmischungen usw., denen eine Steuerfunktion zukommt, wird nach der RFA-Pulver- bzw. Pastillenmethode analysiert.

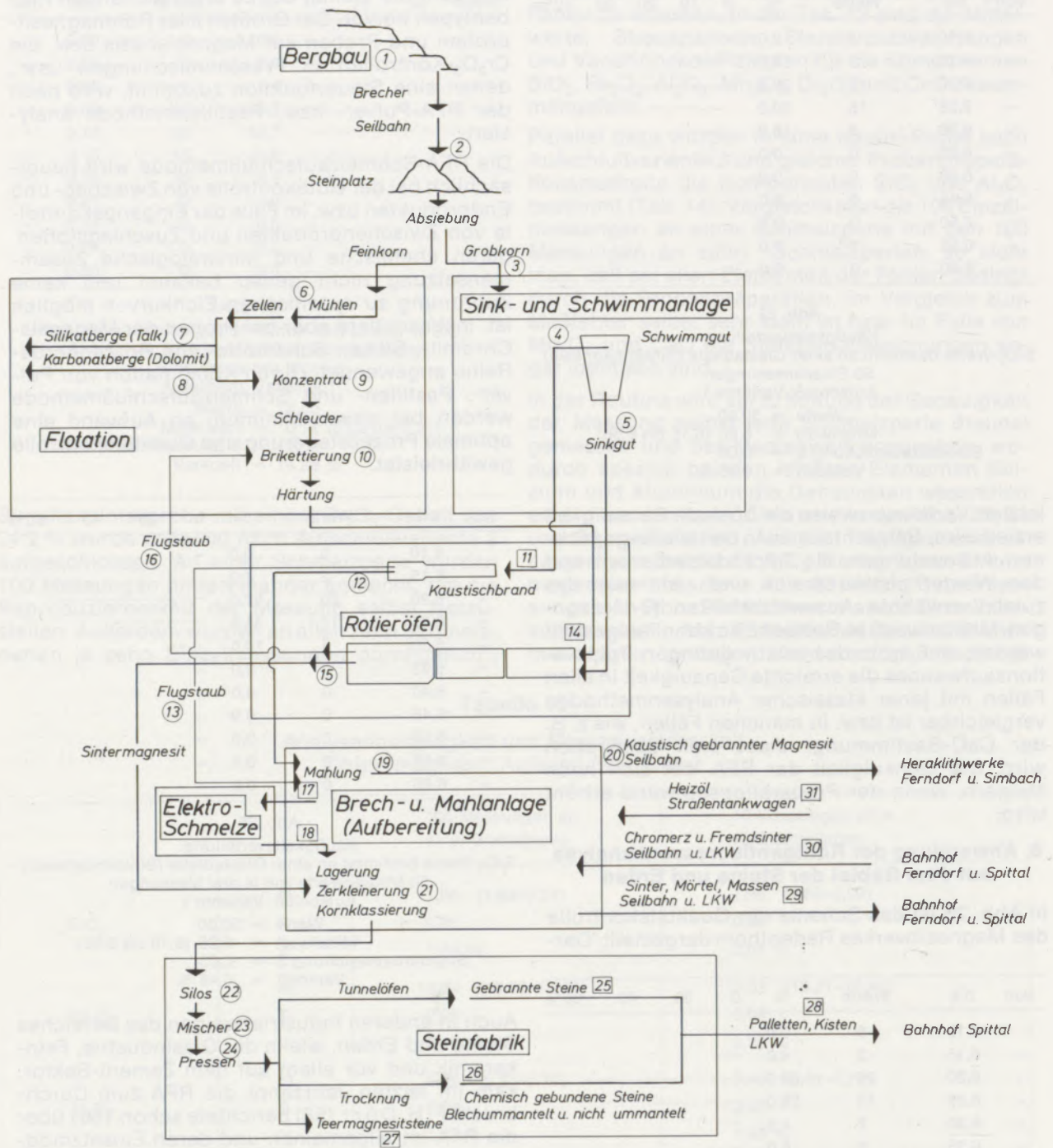
Die RFA-Schmelzaufschlußmethode wird hauptsächlich bei der Gütekontrolle von Zwischen- und Endprodukten bzw. im Falle der Eingangskontrolle von Zwischenprodukten und Zuschlagstoffen, deren chemische und mineralogische Zusammensetzung nicht genau bekannt und keine Zuordnung zu spezifischen Eichkurven möglich ist, insbesondere aber bei Proben der Magnesia-Chromit-, Silika-, Schamotte- und Hochtonerde-Reihe angewendet. Durch Kombination von Pulver-, Pastillen- und Schmelzaufschlußmethode werden bei einem Minimum an Aufwand eine optimale Prozeßsteuerung und Qualitätskontrolle gewährleistet.

von	bis	Werte	%	0	20	40	60%
	6,10	: 0	0,0	—			
—	6,15	: 2	4,0	—			
—	6,20	: 26	52,0	—			
—	6,25	: 17	34,0	—			
—	6,30	: 5	10,0	—			
—	6,35	: 0	0,0	—			
—	6,40	: 0	0,0	—			
—	6,45	: 0	0,0	—			
—	6,50	: 0	0,0	—			
—	6,55	: 0	0,0	—			
—	6,60	: 0	0,0	—			

Abb. 25

Häufigkeitsverteilung:
 SiO₂-Werte bestimmt an einer Glastablette (Sintermagnesia)
 50 Medianwerte von je drei Messungen
 Aufschluß: Variante 1
 Werte = 50,00
 Mittelwert = 6,25 (6,19 bis 6,33)
 Standardabweichung S = 0,03
 Varkoeff = 0,48 %

Auch in anderen Industriezweigen des Bereiches Steine und Erden, wie in der Glasindustrie, Feinkeramik und vor allem auf dem Zement-Sektor, kam im letzten Jahrzehnt die RFA zum Durchbruch. F. H. Dörr (58) berichtete schon 1961 über die RFA im allgemeinen und deren Einsatzmöglichkeiten auf dem Glassektor. Im Falle von Gläsern ist vielfach kein Aufschluß mehr erforderlich. Es wurde die Messung an feingeschliffenen bzw. polierten Glasstücken empfohlen bzw. wenn dies nicht möglich ist, vorgeschlagen, das Glas feinzumahlen und zu einer Pastille zu pressen. F. Gebhardt und S. Kimmel (59) berichteten später über die Herstellung von Standardproben für die Flachglasanalyse und Analyse von Rohstoffen wie Dolomit, Kalkstein und Sand. Glasproben, deren Oberfläche nicht für die gesamte Glaszusammensetzung repräsentativ ist, müssen poliert werden. Die Autoren V. Caimann und E. Winter (60) und M. J. Austin et al (61) berichteten über die



- | | | | |
|--------------------|----------------------------------|-------------------|---|
| Bergbau | 1 Bohrmehlproben | Elektroschmelze | 17 Aufgabe |
| Rohmagnesitaufgabe | 2 Proben Anlieferung | HZ - Ferndorf | 18 Schmelzmagnesit |
| | 3 Aufgabe Sink- u. Schwimmanlage | Aufbereitung | 19 Mahlung - kaustischer Magnesit |
| | 4 Schwimmgut | Steinfabrik | 20 Abgangskontrolle - kaustischer Magnesit |
| | 5 Sinkgut | | 21 Zerkleinerung und Klassierung |
| | 6 Flotationsaufgabe | | 22 Silokontrolle |
| | 7 Silikatberge | | 23 Mischerkontrolle |
| | 8 Karbonatberge | | 24 Pressenkontrolle |
| | 9 Flotationskonzentrat | | 25 Steinkontrolle - gebr. Steine |
| | 10 Brikettproduktion | | 26 Steinkontrolle - chem. geb. Steine |
| Kautischbrand | 11 Ofenaufgabe | Abgangskontrolle | 27 Steinkontrolle - Teermagnesitsteine |
| | 12 Kaustischer Magnesit | | 28 Abgangskontrolle - Steine |
| | 13 Flugstaub | Eingangskontrolle | 29 Abgangskontrolle - Sinter, Mörtel, Massen |
| Sinterbrand | 14 Ofenaufgabe | | 30 Eingangskontrolle - Chromerz u. Fremdsinter |
| | 15 Sintermagnesit | | 31 Eingangskontrolle - Heizöle u. Zuschlagstoffe bzw. Bindemittel |
| | 16 Flugstaub | | |

○ RFA - Pastillenmethode bzw. Pulvermethode
 □ RFA - Schmelzaufschlußmethode

Abb. 26
 Schema Qualitätskontrolle

Tabelle 14
Analysengenauigkeit und Reproduzierbarkeit
Kaolin, Aufschlußvariante 3

		100 Messungen an einer Glastypelette	10 Messungen an je 10 Glastypeletten
SiO ₂	M	55,20 (54,73–55,75)	55,09 (54,28–55,87)
	S	0,21	0,28
	V	0,38 %	0,50 %
Al ₂ O ₃	M	41,90 (41,42–42,41)	41,87 (41,34–42,45)
	S	0,19	0,23
	V	0,45 %	0,54 %

M = Mittelwert, S = Standardabweichung, V = Variationskoeffizient

praktischen Möglichkeiten von mathematischen Korrekturverfahren bei der Analyse von Kalk-Natron-Gläsern. Über die prinzipielle Einsatzmöglichkeit der RFA-Pulvermethode zur Analyse von Zementen berichteten u. a. F. W. Locher und W. Richartz (62). Von W. Lahl (63) und F. Henkel (64) und (67) wurden der Einsatz der RFA-Pulvermethode und eine Methode des Li₂B₄O₇-Aufschlusses beschrieben.

Weitere Arbeiten, die die automatische Prozeßsteuerung bzw. Prozeßkontrolle in der Zementindustrie und den Einsatz von Rechnern zur Rohmehleinstellung betreffen, wurden beispielsweise von W. Görtz (65), P. Scheve (68) und K. Nishida und K. Kira (70) veröffentlicht. Schließlich wurde von der Firma Philips ein Automat zur

Herstellung von Schmelzperlen durch Borax-Aufschluß für Zementproben entwickelt und über diese Art der Probenpräparation von P. R. Dijksterhuis (66) berichtet. Dieses Gerät ist leider im ff.-Labor nicht allgemein anwendbar. Abschließend wird noch auf eine Arbeit von W. Richartz (69) verwiesen, in der über die Ausschaltung von Fehlerquellen bei der RFA berichtet wird.

Ohne auf weitere Literaturstellen hinzuweisen, kann die Feststellung gemacht werden, daß die RFA nicht nur auf dem Gebiet der Steine und Erden, sondern auf dem gesamten Gebiet der Analyse von Stoffen auf Oxidbasis andere Verfahren wie z. B. die Spektralanalyse verdrängt und auch auf dem Sektor der metallischen Stoffe immer mehr Bedeutung gewonnen hat.

Zusammenfassung

Die klassischen analytischen Methoden reichten wegen des hohen Zeitaufwandes zur Prozeßsteuerung, Prozeßkontrolle und Qualitätsüberwachung in der Feuerfestindustrie nicht mehr aus. Es war daher die Anwendung der verschiedenen Röntgenfluoreszenzmethoden zur Analyse von feuerfesten Rohstoffen, Zwischenprodukten und Endprodukten der Magnesia-, Magnesia-Chromit-, Silika- und Tonerde-Reihe Hauptzweck der durchgeführten Arbeit. Im Zusammenhang mit der Röntgenfluoreszenz-Pulvermethode und Röntgenfluoreszenz-Pastillenmethode wurden systematische Untersuchungen über die Fragenkomplexe Mahlbarkeit, Mahlfeinheit, Korngrößeneffekte bei der Probenpräparation

und über Interelementbeeinflussungen durchgeführt. Im Falle des Röntgenfluoreszenz-Schmelzaufschlußverfahrens stellen Homogenitätsuntersuchungen an Schmelzperlen einen wichtigen Teil der Arbeit dar. Daneben wurden Vergleiche mit naßchemischen Methoden vor allem in bezug auf die Analysengenauigkeit angestellt. Die beschriebenen Untersuchungen und gewonnenen Erkenntnisse haben wesentlich zum Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse im Feuerfest-Laboratorium beigetragen. Heute bilden diese Methoden die Grundlage für die moderne Betriebsführung und Betriebsüberwachung von der Lagerstätte bis zur Gütekontrolle.

Summary

Because of the time factor, the classical analytical methods are no longer suitable for process control and quality control for the refractories industry. The main goal of this work, therefore, was the application of various methods of X-ray-fluorescence analysis to analyze refractory raw-, intermediary- and final products of the types of magne-

sia, magnesia-chromite, silica and alumina. In connection with the X-ray fluorescence-powder-method and the X-ray fluorescence-tablet-method systematic investigations were conducted on the fields of millability, fineness, effects of grain size in sample preparation and on the inter-element influencing. In the case of the X-ray-

fluorescence fusion-process the investigation of the homogeneity of the fused samples are of prominent importance in this paper. With regard to the analytical exactness, comparisons were made with the wet-chemical methods. The investigations described and the knowledge gained have

considerably contributed to introducing the X-ray-fluorescence analysis in the refractories laboratory. Today, these methods are a basis for modern process control from the mine to quality control of the finished product.

Résumé

Les méthodes d'analyse classiques ne suffisent plus, en raison de leur longueur, pour assurer la commande des procédés, le contrôle de fabrication et le contrôle de qualité dans l'industrie des réfractaires. On a donc étudié l'application de différentes méthodes d'analyse par fluorescence X à la détermination de la composition de matières premières réfractaires, de produits intermédiaires et de produits finis appartenant aux types de réfractaires de magnésie, de magnésie-chrome, de silice et d'alumine, ce qui a été le but principal de ce travail. Des études systématiques ont été effectuées sur l'ensemble des caractéristiques de broyabilité, de finesse de broyage, d'effets granulométriques au cours de la préparation des échantillons et sur les interactions entre les

éléments, en les mettant en relation avec la méthode d'analyse par fluorescence X sur des poudres ou des pastilles. Dans le cas de la méthode d'appréciation de la fusion par fluorescence X, les études d'homogénéité de perles constituent une partie importante de ce travail. On a de plus établi des comparaisons avec des méthodes chimiques humides en ce qui concerne principalement la précision des analyses. Les essais décrits et les données obtenues ont contribué considérablement à la mise en application de l'analyse par fluorescence X au laboratoire des réfractaires. Ces méthodes sont aujourd'hui à la base de la conduite moderne des entreprises et du contrôle de production depuis le gisement des matières premières jusqu'au stade du contrôle de qualité.

7. Literaturverzeichnis

- Kahler, F., H. Haas u. Chr. Fischer: Spektrochemische Analyse von Magnesit; Radex-Rdsch., Heft 1, 1952.
- Pertl, A.: Anwendung der UV-spektralanalytischen Methoden auf die Schnellanalyse von Schlacken; Diplomarbeit, Analyt. Inst., TH Graz, 1962/63.
- Birks, L. S., u. E. J. Brooks: Hafnium-zirkonium und tantalum-columbium-systems, Quantitative analysis by X-Ray fluorescence; Anal. Chem. 22, 1017, Abstract, 1950.
- Parrish, W.: Spektrochemische Analyse mit Röntgenstrahlen; Philips Technische Rundschau, 17, 1956.
- Vogel, W.: X-Ray spectrography – a new tool for spectrochemical analysis; Philips, Science and Industrie, Vol 6, No. 2/3, 1959, and Some applications of X-Ray diffraction and X-Ray spectrography; Philips, Science and Industrie, Vol. 4, No. 4, 1957.
- Tögel, K.: Spektrochemische Analyse mit Röntgenstrahlen; Siemens-Zeitschrift, 32, 1958, und Über die Röntgenspektralanalyse im Vakuum auf Elemente der Ordnungszahlen 12–22; Siemens-Zeitschrift, 34, 1960.
- Moseley, H. G. J.: Phil. Mag. 26, 1024, 1913; Phil. Mag. 27, 703, 1914.
- Barkla, C. G.: Proc. Cambridge, Phil. Soc. (1909), und Proc. Cambridge, Phil. Mag. 22, 376, 1909.
- Kahler, F.: Anwendung der röntgenspektroskopischen Analyse in der Magnesit-Industrie; Berichte der 1. Informationstagung der C. H. F. Müller-AG, Hamburg-Darmstadt, 1958.
- Treffner, W.: Instrumental analysis of refractories; Technical Bulletin, Refractories Institute, Pittsburg, 1959.
- Kahler, F., u. Fischer, Chr.: Einfache Automaten zur Auswertung von RFA-Reihenanalysen; Radex-Rdsch., Heft 2, 1961.
- Weiss, V.: Besonderheiten der Magnesiaaufbereitung und die Entwicklung in Radenthein; Radex-Rdsch., Heft 4, 1966.
- Bloch, M. A.: Methoden der Röntgenfluoreszenzspektralanalyse übersetzt aus dem Russischen, B. G. Teubner Verlagsges., Leipzig, 1964.
- Müller, R.: Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz; R. Oldenbourg, München-Wien, 1967.
- Jenkins, R., u. J. L. de Vries: Practical X-Ray spectrometry; Philips Technical Library, 1967.
- Jenkins, R., u. J. L. de Vries: Worked examples in X-Ray analysis; Philips, Macmillan Press Limited, 1970.
- Birks, L. S.: X-Ray spectrochemical analysis, Chemical analysis; Vol. 11, Interscience Publishers, 1969.
- Neff, H.: Messung von Röntgenstrahlen mit verbesserten Detektoren und Zählmethoden; Siemens Zeitschrift, 33, 1959.
- Fünfer, E., u. H. Neuert: Zählrohre und Szintillationszähler; Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1954.
- Siemens: Vertrauensbereiche verschiedener statistischer Sicherheit bei den Impulzzählungen in der Strahlungstechnik; Eg 4/900, August 1969.
- Kahler, F.: Eine Anwendung der Bremsstrahlungsfluoreszenzanalytik in der Magnesitindustrie; Radex-Rdsch., Heft 4/5, 1968.
- Kahler, U., K. Wohlleben, u. K. Konopicky: Anwendungsmöglichkeit für ein transportables Röntgenfluoreszenzgerät; Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Band 46, Heft 4, 1969.
- Wecht, P., u. E. Schulz: Weitere Erfahrungen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse in der grobkeramischen Industrie; Keramische Zeitschrift 17, Nr. 10, 1965.
- Haftka, F. J.: Röntgenfluoreszenzanalyse von Pulvern; Rev. univers. Mines 15, 549, 1959.
- Claisse, F., u. C. Samson: Effects des heterogenites en fluorescence des rayons X; Lab. Ministère des richesses naturelles, Rapport S. 67, Quebec, 1962.
- Müller, R.: Einfluß der Korngröße und der Kornbeschaffenheit auf die Fluoreszenzintensität von pulverförmigen Proben; Vortrag, gehalten im Kolloquium für angewandte Röntgenographie, Wien, 1963.
- Wohlleben, K.: Studien zur Anwendbarkeit der RFA für die quantitative Analyse – RFA von tonerereichen Substanzen; Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1380, Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen, 1965.
- Müller, E. A. W.: Die Schwächung der Röntgenstrahlen im Wellenlängenbereich 0,01 m μ bis 10 m μ ; ATM, Februar 1956.

29. Jongh, W. K. de: Heterogeneity effects in X-Ray fluorescence analysis; Philips Bulletin, 1970.
30. Jenkins, R., u. P. W. Hurley: Effects of surface finish in the X-Ray fluorescence analysis of bulk metals; Philips Bulletin, 1965.
31. Kraft, U.: Probenaufbereitung für die Röntgenfluoreszenzanalyse durch Feinstmahlung, Zement-Kalk-Gips, 8, 1970.
32. Madlem, K. W.: Matrix and particle size effects in analyses of light elements, zinc through oxygen, by soft X-Ray spectrometry, Advances in X-Ray Analysis; Vol. 9, 1966.
33. Lachance, G. R., u. R. J. Traill: A practical solution to the matrix problem in X-Ray analysis; Canadian Spectroscopy, March-May, 1966.
34. Jenkins, R.: Application of the computer for the solution of matrix effects arising in X-Ray fluorescence spectrometry; Philips Bulletin, 1967.
35. Tertian, R.: Controle de l'effet de matrice en fluorescence X et principe d'une methode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide; Spectrochimica Acta, Vol. 23 B, 1968.
36. Hughes, H., u. A. A. Tunney: Fully computerised systems (with matrix corrections) for the X-Ray fluorescence analysis of oxide materials over a wide range of compositions; The Analyst, Vol. 97.
37. Jenkins, R., J. de Klerck, u. S. van Gelder: Use of the computer controlled spectrometer for the analysis of elements with matrix correction based on the use of intensities; Philips Bulletin, 1970.
38. Jenkins, R.: Determination of interelement correction factors for matrix correction procedures in X-Ray fluorescence spectrometry; Philips Bulletin, 1970.
39. Böinck, J.: Determination of a linear calibration curve with the aid of regression analysis; Philips Bulletin.
40. Böinck, J., u. P. Hertroys: Determination of interelement correction constants for use with the PW 1261 Data Processor; Philips Bulletin, 1969.
41. Tertian, R.: Chemical analysis with X-Ray fluorescence progress in matrix correction procedures; Spectrochimica Acta, 24 B, 1969.
42. Pfundt, H.: Einsatz eines Computers bei der Röntgenfluoreszenz- und Spektralanalyse im Metallhüttenwesen; Erzmetall, 24, Heft 12, 1971.
43. Vries, J. L. de: Some sources of error in X-Ray spectrometry; Philips Bulletin, 1971.
44. Pertl, A.: Beitrag zur chemischen Analyse basischer feuerfester Erzeugnisse; Radex-Rdsch., Heft 4/5, 1968.
45. Luke, C. L.: Determination of refractory metals in ferrous alloys and high-alloy steel by the borax disk X-Ray spectrochemical method; Analytical Chemistry, 56, 1963.
46. Luke, C. L.: Trace analysis of metals by borax disk X-Ray spectrometry; Analytical Chemistry, 35, 1963.
47. Rose, H. J., I. Adler, u. F. J. Flanagan: X-Ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals; Applied Spectroscopy, 4, 1963.
48. Hooper, P. R.: Rapid analysis of rocks by X-Ray fluorescence; Analytical Chemistry, 36, 1964.
49. Kodama, H., J. E. Brydon, u. B. C. Stone: X-Ray spectrochemical analysis of silicates using synthetic standards with a correction for interelement effects by a computer method, Cosmochimica Acta, 31, 1967.
50. Claisse, F.: Veröffentlichung des kanadischen Ministeriums für Gruben; P. R. No. 327, Quebec, 1956.
51. Rinaldi, F. F., u. P. E. Aguzzi: X-Ray spectrographic analysis of iron-bearing materials in a pyrite-processing plant; Philips Bulletin, 1966.
52. Konopicky, K., u. Kahler, U.: Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse; Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1973, 1968.
53. Jenkins, R.: New development in X-Ray spectrometry; Philips Bulletin, 1968.
54. Jenkins, R.: Rapid solutions to the particle size problem in X-Ray fluorescence spectrometry; Philips Bulletin, 1970.
55. Dobner, W., G. Wronka, u. W. Becker: Probenvorbereitung für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Ferrolegierungen; Archiv für das Eisenhüttenwesen, 42, 1971.
56. Konopicky, K.: Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse für feuerfeste Rohstoffe und Erzeugnisse; Glastechnische Berichte, 515, 1971.
57. Parker, A.: An electron-microprobe study of the homogeneity of glass discs for X-Ray fluorescence analysis; Anal. Chim. Acta, 40, 1968.
58. Dörr, F. H.: Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden für die Glasanalyse; Glastechnische Berichte, 34, 1961.
59. Gebhardt, F., u. S. Kimmel: Beitrag zur Überwachung der Rohstoffe und Fertigprodukte in der Glasindustrie mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie; Glastechnische Berichte, 307, 1967.
60. Caimann, V., u. E. Winter: Praktische Anwendung eines Korrekturverfahrens zur Beseitigung von Interelementeffekten bei der Röntgenspektralanalyse von Gläsern; Glastechnische Berichte, 519, 1971.
61. Austin, M. J., W. W. Fletcher, u. R. J. Leech: The mathematical correction of matrix effects in the analysis of sodalime-silica glasses by X.R.F.; Glastechnische Berichte, 528, 1971.
62. Locher, F. W., u. W. Richartz: Schnellbestimmung der chemischen Zusammensetzung von Zementrohstoffen mit physikalischen Verfahren; Zement-Kalk-Gips, 1, 1962.
63. Lahl, W.: Röntgenfluoreszenzanalyse zur Steuerung und Kontrolle im Zementwerk; Zement-Kalk-Gips, 2, 1965.
64. Henkel, F.: Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse im Schichtlaboratorium; Zement-Kalk-Gips, 5, 1965.
65. Görtz, W.: Einsatz von Röntgenfluoreszenz-Geräten für die automatische Prozeßkontrolle; Erzmetall, 4, 1968.
66. Dijksterhuis, P. R.: Automatic X-Ray analysis of cement-materials, including sample preparation by fusion or pressing; Philips Bulletin, 1968.
67. Henkel, F.: Röntgenfluoreszenzanalytische Vergleichsversuche an Zementrohmehlen; Zement-Kalk-Gips, 1, 1969.
68. Scheve, P.: Röntgenfluoreszenzanalyse als Grundlage der Prozeßsteuerung; Zeitschrift der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 47, 1970.
69. Richartz, W.: Ausschalten von Fehlerquellen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse; Zement-Kalk-Gips, 2, 1971.
70. Nishida, K., u. K. Kira: Digital-Rechner und RFA-Gerät für die Rohmehleinstellung; Zement-Kalk-Gips, 3, 1972.