

DIN EN ISO 12677



ICS 81.080

Ersatz für
DIN EN ISO 12677:2012-01

**Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch
Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) –
Schmelzaufschluss-Verfahren (ISO 12677:2011);
Deutsche Fassung EN ISO 12677:2011**

Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) –
Fused cast-bead method (ISO 12677:2011);
German version EN ISO 12677:2011

Analyse chimique des matériaux réfractaires par fluorescence de rayons X –
Méthode de la perle fondue (ISO 12677:2011);
Version allemande EN ISO 12677:2011

Gesamtumfang 92 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 12677:2011) wurde in Zusammenarbeit der Technischen Komitees ISO/TC 33 „Refractories“ und CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“, deren Sekretariate vom BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten werden, erarbeitet.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-02-61 AA „Chemische Analyse von oxidischen Roh- und Werkstoffen“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN.

In ISO 12677:2011, Tabelle H.5, (Fall 1), ist das Verhältnis von Probesubstanz zu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ missverständlich angegeben. Wie in (Fall 2) und (Fall 3) ist auch hier ein Verhältnis von Probesubstanz zu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ von 1:10 vorgesehen. In der deutschen Fassung von EN ISO 12677:2011 wurde (Fall 1) entsprechend (Fall 2) und (Fall 3) angepasst.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 565	siehe DIN ISO 565
ISO 3534-2	siehe DIN ISO 3534-2
ISO 21068-1	siehe DIN EN ISO 21068-1
ISO 21068-2	siehe DIN EN ISO 21068-2
ISO 21068-3	siehe DIN EN ISO 21068-3
ISO 26845	siehe DIN EN ISO 26845

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 12677:2003-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) normative Verweisungen aktualisiert;
- b) im Anhang C Beispiele bzgl. Aufschlussmitteln und im Anhang D und E bzgl. zertifizierter Referenzmaterialien ergänzt;
- c) im Anhang I Werte weiterer Referenzmaterialien ergänzt;
- d) in allen Anhängen Werte für bestimmte Bestandteile ergänzt und berichtigt;
- e) Inhalt redaktionell überarbeitet.

Gegenüber DIN EN ISO 12677:2012-01 wurden folgende Korrekturen vorgenommen:

- a) Unterabschnitt 5.8, Anmerkung: Aufgrund englischer Referenzfassung wurde "dürfen" in "können" geändert;
- b) Unterabschnitt 11.1: Aufgrund englischer Referenzfassung wurde " $\text{MgK}\beta$ " in " $\text{MgK}\alpha$ " geändert;
- c) Anhang A, Tabelle A.8, Tabellenfußnote a: Aufgrund englischer Referenzfassung wurde "j)" in den Satz aufgenommen;
- d) Anhang H, Tabelle H.8, 8. Spalte, 3. Zelle: Aufgrund englischer Referenzfassung wurde das Minuszeichen vor dem Zahlenwert "0,001 14" entfernt;

- e) Anhang I, Tabellenüberschriften I.3 und I.4 jeweils 9. Spalte: Aufgrund englischer Referenzfassung wurde " Mn_2O_3 " in " Mn_3O_4 " geändert;
- f) Anhang I, Tabelle I.6, 9. Spalte, 4. Zelle: Aufgrund englischer Referenzfassung wurde der folgende Zahlenwert korrigiert: Der Wert "0,000" wurde in "0,002" geändert;
- g) Anhang I, Tabelle I.8, 3. Spalte, 2. und 3. Zelle: Aufgrund englischer Referenzfassung wurden folgende Zahlenwerte korrigiert: Der Wert "0,030" wurde in die leere Zelle eingefügt und der Wert "0,030" durch das Zeichen "—" ersetzt;
- h) Anhang I, Tabelle I.8, 8. Spalte, 3. Zelle: Aufgrund englischer Referenzfassung wurde der folgende Zahlenwert korrigiert: Der Wert "0,0170" wurde in "0,170" geändert;
- i) redaktionelle Überarbeitung.

Frühere Ausgaben

DIN 51001-1: 1983-07

DIN 51001-1Bbl 1: 1987-08

DIN EN ISO 12677: 2003-08, 2012-01

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 21068-1, *Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen — Teil 1: Allgemeine Angaben und Probenvorbereitung*

DIN EN ISO 21068-2, *Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen — Teil 2: Bestimmung des Glühverlustes und Gehaltes an Gesamtkohlenstoff, freiem Kohlenstoff und Siliciumcarbid, des Gehaltes an gesamtem und freiem Silicium(IV)-oxid sowie an gesamtem und freiem Silicium*

DIN EN ISO 21068-3, *Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen — Teil 3: Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, Sauerstoff sowie metallischen und oxidischen Bestandteilen*

DIN EN ISO 26845, *Chemische Analyse feuerfester Erzeugnisse — Allgemeine Anforderungen an die nasschemische Analyse, Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)-Verfahren, Atomemissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-AES)*

DIN ISO 565, *Analysensiebe — Metalldrahtgewebe, Lochplatten und elektrogeformte Siebfolien — Nennöffnungsweiten*

DIN ISO 3534-2, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 2: Angewandte Statistik*

Deutsche Fassung

Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch
Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) —
Schmelzaufschluss-Verfahren
(ISO 12677:2011)

Chemical analysis of refractory products by X-ray
fluorescence (XRF) —
Fused cast-bead method
(ISO 12677:2011)

Analyse chimique des matériaux réfractaires par
fluorescence de rayons X —
Méthode de la perle fondue
(ISO 12677:2011)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 10. September 2011 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Werkstoffarten	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Geräte	6
6 Probenzerkleinerung	7
7 Massenänderung beim Glühen (und/oder Trocknen)	8
8 Aufschlussmittel	8
8.1 Auswahl des Aufschlussmittels und Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe	8
8.2 Ausgleich für Feuchte im Aufschlussmittel	9
9 Schmelz-Aufschluss	9
9.1 Aufschmelzen der Probe und Gießen der Tabletten	9
9.2 Automatische Tablettenherstellung	12
9.3 Lagerung	12
9.4 Besondere Probleme	12
10 Kalibrierung	12
10.1 Kalibrier-Standardproben	12
10.2 Reagenzien und Serien-Referenzmaterialien (SeRMs)	13
10.3 Kalibrierung unter Verwendung von Reagenzien	14
10.4 Kalibrierung mit SeRMs	21
11 Korrekturen	22
11.1 Linienüberlagerungs-Korrektur	22
11.2 Untergrundkorrektur	22
11.3 Driftkorrektur	23
11.4 Berechnung der Ergebnisse	23
11.5 Anforderungen an das Rechenprogramm	24
12 Vergleichpräzision und Wiederholpräzision	25
12.1 Schmelzversuche	25
12.2 Häufigkeit der Geräteprüfungen	25
12.3 Wiederholpräzision der Probenhalter	25
12.4 Messposition der Probe	26
12.5 Wiederholpräzision des Gerätes	26
12.6 Sequenzsysteme	26
12.7 Totzeit	27
12.8 Weitere Prüfungen	27
12.9 Zählgas	27
13 Mit zertifizierten Referenzmaterialien gemessene Präzision	27
13.1 Gültigkeit einer synthetischen Kalibrierung	27
13.2 Gültigkeit einer SeRM-Kalibrierung	27
13.3 Neue Aufschlüsse der zur Überprüfung der SeRM-Kalibrierungen verwendeten ZRMs oder synthetischen Standards	28
14 Definition der Nachweisgrenzen	28
15 Prüfbericht	28

Anhang A (normativ) Kalibrierbereiche und Nachweisgrenzen.....	30
Anhang B (normativ) Korrekturen für Wolframcarbid-Mahlwerkzeuge	37
Anhang C (informativ) Beispiele für Aufschlussmittel/Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe.....	39
Anhang D (normativ) Beispiele für ZRMs zur Überprüfung von synthetischen Kalibrierungen	40
Anhang E (normativ) Beispiele für SeRM	46
Anhang F (normativ) Gleichung zur theoretischen Berechnung.....	51
Anhang G (normativ) Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRMs)	52
Anhang H (normativ) Korrekturverfahren zur Kompensierung von durch Nebenbestandteilen hervorgerufenen Effekten bei der Anwendung von SeRMs bei der Kalibrierung	55
Anhang I (normativ) Mit zertifizierten Referenzmaterialien erreichte Standardabweichungen	81
Literaturhinweise	88

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 12677:2011) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 33 „Refractories“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 187 „Feuerfeste Erzeugnisse und Werkstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2012, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2012 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN ISO 12677:2003.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 12677:2011 wurde vom CEN als EN ISO 12677:2011 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur chemischen Analyse von feuerfesten und technischen Keramikwerkstoffen, Zwischenprodukten und Erzeugnissen mittels Schmelzaufschluss-Verfahren in Verbindung mit der Röntgenfluoreszenz-Analyse fest. Typische Werkstoffe, die unter Anwendung dieser Norm analysiert werden können, sind in Abschnitt 3 aufgeführt. Diese Internationale Norm darf nicht auf nicht oxidische Werkstoffe, wie z. B. Siliciumcarbide oder -nitride, angewendet werden. Das Verfahren ist auf eine Vielzahl an Werkstoffen, die zahlreiche Elemente enthalten, anwendbar.

ANMERKUNG 1 Das Vorhandensein beträchtlicher Mengen an bestimmten Elementen, wie z. B. Zinn, Kupfer, Zink und Chrom, können Schwierigkeiten beim Schmelzprozess verursachen. In diesem Fall können Literaturhinweise herangezogen werden.

ANMERKUNG 2 Bestandteile mit Massenanteilen größer als 99 % (bezogen auf die getrocknete Substanz) werden als Differenz angegeben, vorausgesetzt, alle wahrscheinlichen Nebenbestandteile und die Massenänderung durch Glühen wurden ermittelt. Auch diese Angaben können durch direkte Bestimmungen geprüft werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO Guide 35:2006, *Reference materials — General and statistical principles for certification*

ISO 565, *Test sieves — Metal wire cloth, perforated metal plate and electroformed sheet — Nominal sizes of openings*

ISO 26845, *Chemical analysis of refractories — General requirements for wet chemical analysis, atomic absorption spectrometry (AAS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) methods*

3 Werkstoffarten

Nachstehend sind verschiedene Arten von Keramikwerkstoffen aufgeführt, die mit diesem Verfahren erfolgreich analysiert wurden und für die statistische Daten vorliegen (siehe Anhang I). Die Liste ist nicht erschöpfend und dient vielmehr als Anleitung für diejenige, die diese Internationale Norm zum ersten Mal anwenden.

- a) aluminiumoxidreiche Werkstoffe, Massenanteil > 45 % Al_2O_3 ;
- b) Alumosilicate, Massenanteil von 7 % bis 45 % Al_2O_3 ;
- c) Silicium(IV)-oxid, Massenanteil > 93 % SiO_2 ;
- d) Zirkonium;
- e) Zirkoniumoxid und Zirkonate;
- f) Magnesiumoxid;
- g) Magnesiumoxid/Aluminiumoxid-Spinell (~ 70/30);
- h) Dolomit;
- i) Kalkstein;
- j) Magnesiumoxid/Chromoxid;
- k) Chromerz;
- l) Chrom-Aluminiumoxid;
- m) Aluminiumoxid/Magnesiumoxid-Spinell (~ 70/30);

- n) Alumina-Zirconia-Silika, schmelzgegossenes Material (AZS);
- o) Calciumsilicate;
- p) Calciumaluminate;
- q) Magnesiumsilicate.

Eine Liste der Konzentrationsbereiche und der notwendigen Nachweisgrenzen wird im Anhang A angegeben.

ANMERKUNG 1 Die Analysen einiger o. a. Werkstoffarten können zusammen kalibriert werden (siehe 10.3.4).

ANMERKUNG 2 Reduzierte Werkstoffe, wie Siliciumcarbid, können mithilfe dieser Internationalen Norm nicht direkt bestimmt werden und sind deshalb oben nicht aufgeführt. Derartige Werkstoffe erfordern spezielle Verfahren sowohl für die Bestimmung des Glühverlustes als auch den Schmelzaufschluss vor der RF-Analyse. Geeignete Vorgehensweisen sind in ISO 21068-1, ISO 21068-2 und ISO 21068-3 beschrieben, und weitere Verfahren sind innerhalb des Feuerfest-Normensystems in Erarbeitung. Einmal reduzierte Werkstoffe werden geeignet geglüht und anschließend als Schmelztabletten hergestellt, diese Norm kann dann für den Rest der Verfahrensweise angewendet werden.

WARNUNG — Werden reduzierte Werkstoffe, wie Siliciumcarbid, nicht richtig vorbehandelt, führt dies nicht nur zu fehlerhaften Ergebnissen, sondern auch zur Beschädigung der wertvollen Tiegel und Schalen aus Platinlegierung.

4 Kurzbeschreibung

Die pulverförmige Probe wird mit einem geeigneten Aufschlussmittel aufgeschmolzen, um ihre mineralische und körnige Struktur zu zerstören. Die Schmelze wird zu einer Glastablette gegossen, die in das RFA-Spektrometer gesetzt wird. Die Intensitäten der angeregten Röntgenfluoreszenzstrahlung der einzelnen Elemente in der Tablette werden gemessen. Die chemische Zusammensetzung der Probe wird durch Vergleich mit zuvor erstellten Kalibrierkurven oder -gleichungen unter Berücksichtigung von Korrekturen für gegenseitige Elementbeeinflussungen berechnet. Die Kalibrierkurven und die Interelementkorrekturen werden durch Messung von Tabletten erhalten, die aus reinen Substanzen und/oder Serien-Referenzmaterialien (SeRMs) in der gleichen Weise wie die Proben hergestellt wurden. Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRMs) dürfen verwendet werden, vorausgesetzt sie erfüllen alle Anforderungen nach 10.2.2 und 10.4.1.

Wegen der vielseitigen Anwendbarkeit der Schmelztablettenteknik werden verschiedene Aufschlussmittel und Kalibrierverfahren zugelassen, vorausgesetzt, dass die Erreichbarkeit von bestimmten Anforderungen an die Wiederholpräzision, die Empfindlichkeit und die Genauigkeit nachgewiesen wurde. Wenn ein Laborverfahren die verschiedenen festgelegten Kriterien erfüllt, wird es als übereinstimmend mit dieser Internationalen Norm betrachtet.

5 Geräte

5.1 Schmelztiegel, mehrere, aus einer nicht benetzbaren Platinlegierung (Pt/Au 95 %/5 % ist geeignet). Deckel, falls verwendet, müssen aus einer Platinlegierung (Nichtbenetzbarkeit ist nicht notwendig) bestehen.

ANMERKUNG Eine nützliche Leitlinie für den Umgang mit Platin ist unter [5] der Literaturhinweise angegeben.

5.2 Gießformen, aus einer nicht benetzbaren Platinlegierung (Pt/Au 95 %/5 % ist geeignet).

ANMERKUNG Es können Tiegel genutzt werden, die sowohl als Schmelztiegel als auch als Gießform verwendet werden.

5.3 Warmhalte-Einrichtung für die Gießform, (bei Bedarf) erforderlich in einigen speziellen Fällen, damit die Form nach der Entnahme aus dem Schmelz-Aufschlussgerät nicht zu schnell abkühlt. Ein kleines Stück eines ebenen feuerfesten Materials ist hierfür geeignet, z. B. ein Stück Sillimanitstein mit den Maßen 10 mm × 50 mm × 50 mm.

5.4 Luftstrahl, (bei Bedarf) erforderlich, um die Schmelze schnell abzukühlen. Hierzu darf jede Einrichtung verwendet werden, mit der ein enger Luftstrahl auf die Mitte der Unterseite der Gießform gerichtet werden kann. Zweckdienlich kann hierfür ein Unterteil eines Bunsenbrenners ohne Trommel als Luftdüse dienen.

ANMERKUNG In den meisten Fällen ist es sehr wichtig, die Schmelze schnell abzukühlen. Dies ist notwendig, um eine homogene Tablette zu erhalten und um die Schmelze von der Form zu lösen.

Es darf auch eine wassergekühlte Metallplatte verwendet werden.

5.5 Schmelz-Aufschlussgeräte, elektrische Widerstandsöfen oder Hochfrequenzinduktions-Öfen, die bis zu einer Temperatur zwischen 1 050 °C und 1 250 °C aufheizbar sind.

5.6 Automatisches Schmelz-Aufschlussgerät, zur Verwendung bei der automatischen Tablettenherstellung (siehe 9.2), falls notwendig.

5.7 Waage, zum Wägen auf $\pm 0,1$ mg.

5.8 Mechanischer Mischer, der eine lineare Bewegung oder eine Rotationsbewegung ausführt.

ANMERKUNG Vibrationsmischer können nicht verwendet werden, weil diese eine Entmischung verursachen.

6 Probenzerkleinerung

Diese Internationale Norm muss von einer Laborprobe ausgehen.

ANMERKUNG 1 Die Probenahme liegt nicht im Anwendungsbereich dieses Verfahrens, jedoch in dem von ISO 26845.

Die Probe muss mithilfe des Wolframcarbid-Mahlwerkzeuges zerkleinert werden. Die entsprechenden Korrekturen für Wolframcarbid (und, falls notwendig, für das Bindemittel) müssen auf die Massenänderung durch Glühen und die Analysenergebnisse nach dem normativen Anhang B angewendet werden.

ANMERKUNG 2 Es ist zulässig, für die genannten Werkstoffgruppen, die in den Vorschriften für konventionelle chemische Analytik angegebenen Probenzerkleinerungs-Verfahren anzuwenden. Das Verfahren unter Verwendung von Wolframcarbid-Mahlwerkzeug ist jedoch das bevorzugte Verfahren.

Die maximale Korngröße muss 100 μm betragen.

ANMERKUNG 3 Die Probe muss durch das Mahlen so fein zerkleinert werden, dass sie leicht aufschließbar ist, wobei der Anteil an eingebrachten Verunreinigungen unterhalb eines festgelegten Grenzwertes liegen muss. Für bestimmte schwer aufschließbare Proben (z. B. Chromerz) könnte jedoch feineres Aufmahlen unter 60 μm notwendig sein.

Zum Erreichen der notwendigen Korngröße muss eines der zwei folgenden Verfahren angewendet werden:

- a) Für mechanische Mahlgeräte ist die ausreichende Mahldauer zum Erreichen der notwendigen Feinheit für die verschiedenen zu analysierenden Proben zu ermitteln und anschließend ist diese Mindest-Mahldauer anzuwenden. Zur Ermittlung der Mahldauer ist das mechanische Mahlgerät zur Herstellung der Proben von üblichen zu analysierenden Werkstoffen zu verwenden, wobei die Mahldauer stufenweise um etwa 2 min erhöht wird. Jede gemahlene Probe ist durch ein 100- μm -Sieb zu sieben, bis eine Mahldauer erreicht ist, nach der die gesamte Probe das Sieb passieren kann. Diese Mahldauer ist anschließend auf diesen Werkstoff anzuwenden oder, falls die Mahldauer auf alle Werkstoffe angewendet wird, ist die längste für die jeweiligen zu analysierenden Werkstoffe ermittelte Mahldauer, anzuwenden. Beim Mahlen harter Materialien, wie z. B. Chromit, muss gesiebt werden, wodurch jedoch Entmischungen entstehen können. Deshalb muss die Probe nach dem Sieben gründlich durch Rühren oder Rütteln durchmischt werden, bevor diese ins Probenröhrchen usw. überführt wird. Da sich schwerere Mineralien beim Stehen entmischen können, wird empfohlen, die Probe vor dem Wägen noch einmal zu durchmischen.
- b) Nach 20 s Handzerkleinerung ist das gemahlene Pulver durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 100 μm nach ISO 565 zu sieben. Das auf dem Sieb zurückbleibende Material ist weitere 20 s zu zerkleinern und dann erneut zu sieben; dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Probe vollständig das Sieb passiert. Die Probe ist in einen geeigneten Behälter zu füllen und 1 min mit einem mechanischen Mischer, wie z. B. einem vertikalen Linearmischer, zu mischen.

ANMERKUNG 4 Da das Ziel der Zerkleinerung das Erhalten einer für den Aufschluss geeigneten Probe und nicht das Prüfen der Feinheit der Probe selbst ist, wird im Allgemeinen Verfahren a) bevorzugt.

7 Massenänderung beim Glühen (und/oder Trocknen)

Die Prüfung der Massenänderung beim Glühen muss nach ISO 26845 durchgeführt werden.

8 Aufschlussmittel

8.1 Auswahl des Aufschlussmittels und Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe

8.1.1 Ein Vorteil des Schmelz-Aufschluss-Verfahrens für die RFA ist die Verwendungsmöglichkeit einer großen Auswahl von Aufschlussarten. Für eine bestimmte Kalibrierung muss durchgängig dieselbe Aufschlussart verwendet werden. Die in 8.1.2 bis 8.1.9 angegebenen Bedingungen müssen für jedes Aufschlussmittel und für jedes Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe erfüllt sein.

ANMERKUNG Aufschlussmittel, die erfolgreich bei der Analyse von feuerfesten Erzeugnissen verwendet wurden, sind im Anhang C aufgelistet. Vorgeschmolzene Aufschlussmittel haben den Vorteil geringerer Feuchtegehalte.

8.1.2 Bei der Herstellung muss die Probe vollständig im Aufschlussmittel gelöst sein und darf sich während des Abgießens nicht aus der Lösung auskristallisieren.

8.1.3 Die Schmelztablette muss durchscheinend sein und darf keine Anzeichen von Entglasungen zeigen.

8.1.4 Die geforderten Nachweisgrenzen für die gemessenen Elemente müssen in vertretbaren Zählzeiten (≤ 200 s) erreicht werden. Die Nachweisgrenzen sind in Abschnitt 14 definiert und in Anhang A aufgelistet.

8.1.5 Die für jedes gemessene Element aufgezeichneten Impulse müssen in vertretbaren Zählzeiten (≤ 200 s) den geforderten Standard der Wiederholpräzision für die Bestimmung dieses Elementes erfüllen (gemessen nach 12.1 und definiert in Anhang G.1).

8.1.6 Ein Absorptionsmittel für schwere Elemente darf dem Aufschlussmittel zugegeben werden, vorausgesetzt, dass:

- a) es die Empfindlichkeit nicht in der Weise herabsetzt, dass die Bedingungen in 8.1.4 und 8.1.5 nicht erfüllt werden;
- b) das schwere Element keine Linienüberlagerung mit einem der zu bestimmenden Elemente besitzt.

8.1.7 Falls flüchtige Bestandteile zu bestimmen sind, muss ein Aufschlussmittel mit ausreichend niedrigem Schmelzpunkt verwendet werden, das eine ausreichend niedrige Aufschlusstemperatur erlaubt, um das Element beim Aufschluss nicht auszutreiben.

8.1.8 Für die Bestimmung der Elemente, die mit Platin Legierungen bilden (z. B. Blei, Zink, Cobalt), muss der Schmelzpunkt den Aufschluss unterhalb der Reaktionstemperatur (1 050 °C) zulassen.

8.1.9 Das Aufschlussmittel muss in Bezug auf die zu bestimmenden Analyten rein sein. Da das Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe größer als 1 ist (siehe Anhang C), können Verunreinigungen das Messergebnis negativ beeinflussen. Je größer das Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe ist, desto größer ist die Beeinflussung. Daher dürfen die zulässigen Massenanteile an Verunreinigungen des Analyten im Aufschlussmittel nicht größer als

$D/(3R)$ sein.

Dabei ist

R das Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe;

D die geforderte Nachweisgrenze für die Bestimmung des Analyten.

Die meisten Reagenzien, die von namhaften Herstellern als Aufschlussmittel-Qualität verkauft werden, erfüllen diese Anforderung, es muss jedoch für jede Aufschlussmittel-Lieferung eine Analyse angefordert werden. Wenn Änderungen in der Aufschlussmittel-Lieferung eintreten, sind die Kalibrierungen zu überprüfen.

8.2 Ausgleich für Feuchte im Aufschlussmittel

Das Aufschlussmittel enthält eine gewisse Feuchte, die nach einer von zwei Möglichkeiten ausgeglichen werden muss:

- Die gesamte benötigte Aufschlussmittel-Menge unmittelbar vor dem Gebrauch zur Analyse über Nacht bei 700 °C glühen und anschließend in einem Exsikkator aufbewahren.
- Die Massenänderung durch Glühen von Mengen von 1 g von jedem gut gemischten Kilogramm Aufschlussmittel in Doppelbestimmung ermitteln. Die Proben sind bei der normalen Aufschlusstemperatur entweder 10 min oder die übliche Aufschlussdauer, je nachdem, welches die größere Dauer ist, zu glühen (siehe 9.1.2 f)). Das Aufschlussmittel ist, wenn es nicht im Gebrauch ist, dicht verschlossen aufzubewahren. Die Massenänderung durch Glühen, w_L , angegeben in Massenprozent, wird dann benutzt, um einen Aufschluss-Faktor F zu berechnen (siehe Gleichung (1)), der verwendet wird, um die benötigte Masse ungeglühten Aufschlussmittels für die benötigte Masse Aufschlussmittel auf geglühter Basis zu berechnen ($F \times$ benötigte Masse geglühten Aufschlussmittels = benötigte Masse ungeglühten Aufschlussmittels). Die Bestimmung der Massenänderung durch Glühen ist wöchentlich oder für jedes verwendete Kilogramm Aufschlussmittel, je nach dem, was häufiger ist, durchzuführen.

$$F = \frac{100}{100 - w_L} \quad (1)$$

ANMERKUNG Der Ausgleich könnte nicht erforderlich sein, wenn die Massenänderung kleiner oder gleich 0,50 % beträgt (vorgeschmolzene Aufschlussmittel).

9 Schmelz-Aufschluss

9.1 Aufschmelzen der Probe und Gießen der Tabletten

9.1.1 Auswahl der Verfahrensweise

Bei verschiedenen Schritten wird eine Auswahl von Verfahrensweisen angegeben. Nachdem die Wahl getroffen ist, muss die gewählte Verfahrensweise beibehalten werden, es sei denn, eine Rekalibrierung wird durchgeführt.

9.1.2 Anforderungen

Bevor die Proben aufgeschmolzen und die Tabletten gegossen werden, sind die folgenden Anforderungen zu erfüllen:

- es dürfen Doppelproben oder Einzeltabletten hergestellt werden; die verwendete Anzahl ist im Prüfbericht anzugeben;
- die Gesamtmasse von Probe und Aufschlussmittel ist entsprechend der verwendeten Gießform festzulegen; diese Masse muss immer gleich groß sein;
- das Massenverhältnis R von Aufschlussmittel zu Probe muss für die analysierte Materialgruppe gleich groß sein;
- die erzeugten Schmelzen müssen sichtbar homogen sein;
- während des Schmelzens darf kein messbarer Verlust irgendeiner Komponente aus der Probe auftreten, z. B. Verlust durch Reduktion oder Verdampfen (zu hohe Temperatur);
- Schwankungen jeglichen Verlusts von Aufschlussmittel müssen minimiert werden durch Konsistenz von Zeit und Temperatur während des Aufschlusses sowohl der Kalibrierstandards als auch der Proben;
- bei Probenvorbereitung darf die Probe in keiner Weise durch irgendeinen Bestandteil, der in der Teilprobe gemessen wird, verunreinigt werden. Das kann entweder durch die Kenntnis der Mahlwerkzeug-Zusammensetzung ermittelt werden oder durch die Messung der Menge der verunreinigenden Substanz, die reinen Mahlwerkzeugen oder Mahlwerkzeugen bekannter Zusammensetzung hinzugefügt wird;

- h) die Schmelztabletten müssen auf der gewählten Messoberfläche frei von Fehlstellen sein;
- i) wenn die Oberseite der Tablette für die Analyse gewählt wird, muss sie entweder konvex oder eben und entlang jeden Durchmessers symmetrisch sein;
- j) Referenz-Glastabletten bekannter Zusammensetzung müssen in der gleichen Weise hergestellt werden wie Proben-tabletten;
- k) wenn die Formen durch den Gebrauch verbogen werden, sollten sie mit einem geeigneten Formwerkzeug nachgeformt werden. Wenn die (ebene) Unterseite der Tablette zur Analyse verwendet wird, ist die Oberseite der Form eben und frei von Fehlstellen zu halten;
- l) die Schmelztabletten müssen gegenüber der gemessenen Wellenlänge der Röntgenstrahlen unendlich dick sein. Für die bei der Feuerfest-Analyse verwendeten Parameter ist die Forderung nach unendlicher Dicke üblicherweise erfüllt.

ANMERKUNG 1 Doppelproben sind Einzeltabletten vorzuziehen. Wenn jedoch alle im Anhang A für die entsprechende Materialgruppe angegebenen Oxide bestimmt werden, wird eine Analysensumme erreicht, die zur Prüfung des Analysenergebnisses dient.

ANMERKUNG 2 Bei Schmelzaufschlüssen bei 1 200 °C verdampfen einzelne Elemente, z. B. Schwefel, sogar wenn ein Oxidationsmittel verwendet wird.

9.1.3 Umwandlung der Probe in Tablettenform

Die zu analysierende Probe darf auf verschiedene Arten in Tablettenform überführt werden.

- a) Die Probe ist bis zur Massenkonzanz bei $(1\,025 \pm 25)^\circ\text{C}$ zu glühen und im Exsikkator bis auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Die Probe ist in den Schmelztiegel einzuwägen und die Masse m auf 0,000 1 g aufzuzeichnen. Das Aufschlussmittel ist nach 8.2 einzuwägen.
- b) Eine Probe des ungeglühten Aufschlussmittels der Masse $R \cdot m \cdot F$ ist gründlich mit der Probe zu mischen, wobei F der in 8.2 b) bestimmte Aufschlussmittel-Faktor ist. Die Probe ist bis zur Massenkonzanz bei $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ zu trocknen. Dann ist eine Probenmasse auf 0,000 1 g in den Schmelztiegel einzuwägen,

$$m \left(1 + \frac{w_L}{100} \% \right),$$

wobei

w_L der Prozentsatz des Massenverlustes der Probe durch Glühung bei $(1\,025 \pm 25)^\circ\text{C}$ ist.

Wie in 9.1.3 a) darf die Probe entweder mit geglühtem oder ungeglühtem Aufschlussmittel gemischt werden.

ANMERKUNG 1 Für Probleme, die den Aufschluss von chromoxidhaltigen oder zirkoniumoxidhaltigen Materialien betreffen, siehe 9.4.

Probe und Aufschlussmittel sind unter gelegentlichem gründlichen Schwenken des Tiegels aufzuschmelzen, bis die Probe vollständig gelöst ist und die Schmelze homogen erscheint.

Zu Beginn des Schmelzprozesses sind Carbonatproben langsam zu schmelzen, um „Aufspritzen“ (Überlaufen von Probe oder Aufschlussmittel) zu vermeiden.

ANMERKUNG 2 Bei Kalkstein, Dolomit und Magnesiumcarbonat ist es vorteilhaft, einen Anteil der getrockneten Probe, der bezüglich der Massenänderung beim Glühen korrigiert ist, für den Aufschluss auszuwägen.

ANMERKUNG 3 Die Aufschlusstemperatur kann entsprechend der Materialart festgelegt werden.

9.1.4 Manuelles Gießen der Tabletten

9.1.4.1 Allgemeines

Der letzte Teil des Schmelzprozesses besteht im Aufheizen des Schmelzgefäßes, der Gießform und der Warmhalteeinrichtung (wenn verwendet) in einem Muffelofen auf $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ für 5 min. Danach sind die Tabletten nach einem der folgenden Verfahren zu gießen.

- a) **Außerhalb des Ofens:** Nach 5 min bei $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ ist die Warmhalteeinrichtung (5.3) aus dem Schmelz-Aufschlussgerät (siehe 5.5) zu nehmen und auf eine waagerechte Fläche zu stellen. Die Gießform ist sofort auf die Warmhalteeinrichtung zu setzen. Dann ist der Deckel des Schmelztiegels abzunehmen, der Tiegel aus dem Schmelz-Aufschlussgerät zu nehmen und die Schmelze sofort in die Gießform (5.2) zu gießen.
- b) **Im Ofen:** Nach 5 min bei $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ ist der Deckel vom Schmelztiegel (5.1) zu entfernen und die Schmelze im Schmelz-Aufschlussgerät (5.5) in die Gießform (5.2) zu gießen, wobei so viel Schmelze wie möglich in die Form zu übertragen ist. Die Form ist aus dem Schmelz-Aufschlussgerät zu nehmen und auf eine waagerechte Fläche zu stellen.
- c) **Kombinierte Schmelzaufschluss-Gießform:** Nach 5 min bei $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ ist der Schmelztiegel aus dem Schmelz-Aufschlussgerät zu nehmen. Wenn kein Trennmittel verwendet wird, kann die Schmelze an den Seiten des Gefäßes hochkriechen. Deshalb ist bei der Überführung der Schmelze in die Gießform Vorsicht geboten. Das Schmelzgefäß ist zur Abkühlung auf einen Graphitstein zu setzen.
- d) **Über einem Brenner erhitzte Form:** Nach der Herstellung der Schmelze bei der Aufschlusstemperatur und -zeit, die für das jeweilige Material gewählt wurden, ist diese in die vorgeheizte Form zu gießen und der Brenner abzustellen. Die Schmelze ist erstarren zu lassen; ein Luftstrahl (5.4), wie in 9.1.4.2 beschrieben, oder eine wassergekühlte Metallplatte sind zur Beschleunigung des Abkühlprozesses einzusetzen.

Wenn die Oberseite der Tablette für die nachfolgende Analyse ausgewählt wird (nicht c)), kann eine wellige Oberfläche, die durch den Gießvorgang erzeugt wurde, fehlerhafte Ergebnisse bewirken. Um die Wellenerzeugung zu vermeiden, sollte die Schmelze näher am Rand der Form als in der Mitte in die Form gegossen werden. Wenn die obere Fläche gewählt wird, ist es notwendig, so viel Schmelze in die Form zu füllen wie möglich, um eine gleichmäßige Oberflächenkrümmung zu erhalten und um übereinstimmende Tablettenmassen zu erzielen.

ANMERKUNG Die meisten feuerfesten Werkstoffe enthalten kleine Mengen (so wie 0,1 %) an Cr_2O_3 , ZrO_2 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die, falls der Aufschluss bei $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ nicht vollständig abgelaufen ist, zum Entglasen der Schmelze führen. Wenn jedoch die Erfahrung zeigt, dass diese Entglasung kein Problem darstellt, können die Proben auch bei einer minimalen Temperatur von $(1\,050 \pm 25)^\circ\text{C}$ gegossen werden, vorausgesetzt, die Kalibrier-Standardproben sind in der gleichen Weise hergestellt worden.

Um Rissbildung der Schmelztabletten zu verhindern und das Lösen aus der Form zu unterstützen, können kleine Mengen Lithiumiodid oder -iodat oder Ammoniumiodat der Schmelze zugegeben werden. Iod hat eine kleine Überlagerung mit der $\text{Ti-K}\alpha$ -Linie; wenn kleine Mengen an TiO_2 zu bestimmen sind, können Korrekturen notwendig sein. Falls kleine Mengen Trennmittel zugegeben werden, sollten alle Proben und alle Kalibrier-Standardproben dasselbe Trennmittel in derselben Menge in demselben Stadium der Tablettenherstellung enthalten. Die Erhaltung von gut polierten Oberflächen der Gießformen sollte die Verwendung solcher Trennmittel überflüssig machen; es gibt jedoch Probleme mit höheren Cr_2O_3 -Gehalten in Proben. Es ist auch möglich, NH_4Br oder LiBr zu verwenden, es sollte jedoch beachtet werden, dass nahe der $\text{Al-K}\alpha$ -Linie eine $\text{Br-L}\alpha$ -Linie auftritt. Hohe Mengen an Brom können zu Problemen führen, wenn niedrige Aluminiumoxidkonzentrationen gemessen werden und Korrekturen erforderlich sind. Bei geringen Mengen an Al_2O_3 werden Iod oder Iodate empfohlen. Die zugefügte Menge an NH_4Br oder LiBr sollte 1 mg je Gramm der Probe nicht überschreiten. Falls eine Chromröhre verwendet wird, ist die Wirkung von Brom größer; daher sollte die Wirkung von Brom auf Aluminium überprüft werden, bevor ein bromabgebendes Mittel verwendet wird.

9.1.4.2 Abkühlen der Tabletten

Wenn kein Luftstrahl verwendet wird, ist die Form auf einer waagerechten Fläche abkühlen zu lassen. Wird ein Luftstrahl benutzt, ist die Form über diesem zu positionieren, wenn die Schmelze von Rotglut abgekühlt ist. Die Schmelze kann zu diesem Zeitpunkt flüssig oder fest sein; ist sie flüssig und werden die oberen Flächen analysiert, ist sicherzustellen, dass die Halterung über dem Luftstrahl waagerecht ist.

Die Form ist in waagerechter Position so über den Luftstrahl zu halten, dass die Luft gegen die Mitte der Unterseite der Form gerichtet ist. Wenn die Tablette fest ist und sich von der Form gelöst hat, wird der Luftstrahl abgestellt.

ANMERKUNG Es könnte notwendig sein, das Lösen der Tablette aus der Form zu diesem Zeitpunkt durch vorsichtiges Klopfen der Gießform auf einer festen Fläche zu unterstützen.

9.2 Automatische Tablettenherstellung

Schmelzaufschluss-Automaten dürfen als Alternative zu 9.1.4 verwendet werden, wobei die Bedingungen nach 9.1.2 und 12.1 erfüllt sein müssen.

9.3 Lagerung

Die Schmelztabletten können durch ungünstige Temperatur- und Feuchtebedingungen zerstört werden, daher sollten sie so gelagert werden, dass Hydratation und Verunreinigung vermieden werden.

Messflächen der Tabletten müssen vor dem Gebrauch gründlich gereinigt oder nach langer Lagerung poliert werden.

ANMERKUNG Bekannte Quellen für Verunreinigungen sind:

- a) Schwefel aus dem Vakuum des Spektrometers oder aus der Laboratmosphäre;
- b) Natrium und Chlor aus der Atmosphäre, wenn das Labor in Meeresnähe liegt;
- c) Kalium aus Zigarettenrauch;
- d) Oberflächenverunreinigung von Kunststoffbeuteln, die für die Aufbewahrung von Tabletten benutzt werden dürfen.

9.4 Besondere Probleme

Proben mit hohem Chromoxid- oder Zirkoniumoxidgehalt können Probleme beim Aufschluss verursachen. Das Chromoxid lässt sich nur schwer im geschmolzenen Aufschlussmittel lösen, während das Zirkoniumoxid, wenn auch weniger von diesem Problem betroffen, ebenfalls eine Entglasung beim Abkühlen sogar nach vollständiger Auflösung verursachen kann. Bevor Schmelz-Aufschluss-Verfahren für diese Werkstoffe festgelegt werden, sind Schmelzversuche erforderlich, um ein Verfahren zur Herstellung der Proben mit dem höchsten Gehalt an diesen Oxiden, der im Laboratorium wahrscheinlich vorliegen wird, festzulegen. In diesen Versuchen müssen die optimalen Parameter hinsichtlich Aufschlussmittel, Verhältnis Probe/Aufschlussmittel, Temperaturen und Aufschlussdauer ermittelt werden. Üblicherweise sind unterschiedliche Verfahren für chromhaltige Werkstoffe, Zirkonium und Zirkoniumoxid erforderlich.

ANMERKUNG Sogar wenn die Lagerungsbedingungen nach 9.3 eingehalten werden, tendieren Tabletten mit hohem Gehalt an ZrO_2 mehr dazu als andere Tabletten, Feuchte aufzunehmen. Dies führt zur Erhöhung des Untergrunds an leichten Elementen. Das Problem kann durch Trocknen der Tabletten über Nacht bei 220 °C behoben werden.

10 Kalibrierung

10.1 Kalibrier-Standardproben

Die Kalibriergleichungen und Zwischenelement-Korrekturen werden mithilfe von Schmelztabletten aufgestellt, die aus reinen Reagenzien oder Serien-Referenzmaterialien (SeRMs) hergestellt sind. SeRMs sind verschieden von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRMs), die die Kalibrierung bei Verwendung von reinen Reagenzien gültig machen. ZRMs und SeRMs sind im Anhang D bzw. Anhang E aufgezeigt. Serien von ZRMs, die die Anforderungen nach 10.2.2 und 10.4.1 erfüllen, dürfen als SeRMs betrachtet werden.

10.2 Reagenzien und Serien-Referenzmaterialien (SeRMs)

10.2.1 Reinheit und Herstellung der Reagenzien

Die Reagenzien für Referenztabletten für Kationen müssen reine Oxide oder Carbonate von mindestens 99,95 % Reinheit (ohne Feuchte oder CO_2) für die Nebenbestandteile sein und mindestens 99,99 % Reinheit für Silicium(IV)-oxid und Aluminiumoxid besitzen. Für die Kalibrierung solcher Elemente wie Schwefel oder Phosphor, die keine stabilen Oxide oder Carbonate bilden, ist eine bestimmte stöchiometrische Sicherheit erforderlich.

Wesentlich ist es, dass die Reagenzien bei der Einwaage zum Aufschluss frei von Wasser sind (oder die Einwaage entsprechend korrigiert ist) (im Fall von Oxiden gilt dies für Kohlenstoffdioxid). Auch muss die Oxidationsstufe der Reagenzien bekannt sein.

Die angegebenen Verfahrensschritte stellen sicher, dass die richtige Oxidationsstufe erreicht ist. Die Reagenzien, die für die Kalibrierung verwendet werden, müssen hochrein sein und, wenn frische Lieferungen erworben werden, müssen diese mit der vorausgegangenen Lieferung verglichen werden. Es wird daher eine frische Schmelztablette mit dem höchsten kalibrierten Gehalt angefertigt und gegen eine gleichartige Tablette mit Material aus der vorausgegangenen Lieferung gemessen. Die gemessenen Intensitäten für die Elemente, die nicht aus dem Reagens stammen, dürfen sich nicht um mehr als die Nachweisgrenze für dieses Element voneinander unterscheiden.

Um die Reagenzien auf stöchiometrisch bekannten Gehalt einzustellen, sind sie vor dem Gebrauch, wie folgt, zu behandeln:

- a) Silicium(IV)-oxid, Aluminium- und Magnesiumoxid: Die Massenänderung durch Glühen ist wie folgt zu bestimmen: Eine Masse von 5 g des Materials ist bei $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ mindestens 30 min zu glühen. Im Exsikkator ist auf Raumtemperatur abzukühlen und zurückzuwägen. Mit Berücksichtigung dieser Massenänderung ist der entsprechende Anteil ungeglühten Materials zur Herstellung der Referenztablette zu wägen;
- b) Manganoxid (Mn_2O_3), Titan(IV)-oxid und Nickel(II)-oxid, Chrom(III)-Oxid, Zirkonium-, Hafnium-, Cer-, Yttrium-, Lanthanoxid und andere seltene Erden. Eine Masse von 5 g des Materials ist bei $(1\,000 \pm 25)^\circ\text{C}$ mindestens 30 min zu glühen. Vor dem Gebrauch ist in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen;

ANMERKUNG 1 Seltene Erden absorbieren Wasser und Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre.

- c) Eisen(III)-oxid, Zinn(IV)-oxid, Cobaltoxid (Co_2O_3) und Lithiumorthophosphat: Eine Masse von 5 g des Materials ist bei $(700 \pm 25)^\circ\text{C}$ mindestens 30 min zu glühen. Vor dem Gebrauch ist in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen;
- d) Calciumcarbonat, Barium- und Strontiumcarbonat, Kalium- und Natriumcarbonat, Wolframoxid, Galliumoxid, Lithiumsulfat: Das Material ist bei $(230 \pm 20)^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonstanz zu trocknen. Vor dem Gebrauch ist in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen;

Zu den Kalibrierungen dürfen andere Oxide hinzugefügt werden, solange wie die Oxide oder ihre Verbindungen, die zur Kalibrierung benutzt werden, durch die Aufheizbehandlung usw. ausreichend rein und von sichergestellter Stöchiometrie sind. Zusätzlich werden Probleme hinsichtlich der Flüchtigkeit jenes Elements/Oxids beim Schmelzen sowie jegliche Neigung des Elements, mit dem Schmelzgefäß während des Schmelzprozesses zu legieren, berücksichtigt. Eine Liste nützlicher Verweisungen zum Umgang mit diesen Erscheinungen ist in den Literaturhinweisen [5] bis [9] gegeben. Diese Liste ist nicht erschöpfend, andere Verweisungen können auch von Nutzen sein. Die Kalibrierungen sollten zusätzlich die anderen Anforderungen dieser Internationalen Norm erfüllen.

ANMERKUNG 2 Für die Trocknung sind 2 h üblicherweise ausreichend.

Wolframcarbid (WC) wird als Verunreinigung eingebracht, falls daraus hergestelltes Mahlwerkzeug benutzt wird. Laboratorien, die Wolframcarbid-Mahlwerkzeuge benutzen, sollten WO_3 kalibrieren, um sein Vorkommen in Proben zu prüfen und die Analyse und die Massenänderung durch Glühen für WC-Verunreinigungen zu korrigieren (siehe Anhang B). Anders als das nasschemische Verfahren wird die Röntgenfluoreszenz-Analyse nicht durch Wolfram gestört und Wolframverunreinigungen können leicht überwacht werden.

Wenn die Wolframverunreinigung mehr als 0,5 % beträgt, sollte eine Korrektur vorgenommen werden. Siehe Anhang B.

10.2.2 Herstellung von Serien-Referenzmaterialien (SeRMs)

SeRMs dürfen anstelle von Reagenzien für die Kalibrierung verwendet werden. SeRMs müssen die folgenden Punkte erfüllen:

- a) SeRMs müssen die Bedingungen nach den ISO Guide 35:2006 erfüllen;
- b) SeRMs müssen so zusammengestellt sein, dass sie regelmäßige Konzentrationsintervalle abdecken;
- c) die Konzentrationsunterschiede der Oxide der SeRMs müssen unabhängig voneinander sein;
- d) in einer Serie müssen mindestens zehn SeRMs vorhanden sein;
- e) die SeRMs müssen homogen sein;
- f) die Zertifizierung der SeRMs muss einen vollständigen statistischen Nachweis über Schwankungen zwischen Laboratorien und innerhalb eines Laboratoriums enthalten;
- g) die chemische Analyse muss mithilfe einer zweiten Technik [z. B. induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)] überprüft sein.

10.3 Kalibrierung unter Verwendung von Reagenzien

10.3.1 Kalibrier-Standardproben

Die Verwendung binärer Kalibrier-Standardproben wird wegen der Einfachheit empfohlen.

Damit erstellte Kalibrierungen sind eindeutig und Wägefehler werden leicht entdeckt und berichtigt.

ANMERKUNG Obwohl multi-lineare Regressionen von Multi-Oxid-Standardproben verwendet werden können, falls sie alle anderen Anforderungen erfüllen, könnten ernste Schwierigkeiten bei unerfahrenen Anwendern entstehen. Darunter fallen Wägefehler und die Möglichkeit, Effekte durch Linienüberlagerungen nicht mehr isolieren zu können.

10.3.2 Kalibrierverfahren mit binären und ternären Standardproben

10.3.2.1 Allgemeines

Das Prinzip dieses Kalibrieransatzes besteht darin, Kalibrier-Referenztabletten in der gleichen Weise wie Proben tabletten herzustellen, jedoch aus einfachen Mischungen der reinen Oxide oder Carbonate. Die Zusammensetzung dieser Standardproben ist darauf abgestimmt, spezifisch und voneinander unabhängig jede der drei Größen zu bestimmen, die eine Kalibrierung ausmachen:

- a) die Koeffizienten zur Beschreibung der Kalibrierkurve;
- b) die Linienüberlagerungs-Korrekturen;
- c) die Massenschwächungskorrekturen (z. B. Alpha-Koeffizienten).

Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass die Parameter klar voneinander getrennt sind und dass Fehler bei der Einwaage der Standardproben leicht erkannt werden. Obwohl anfangs möglicherweise mehr Standardproben als bei der Multi-Element-Kalibrierung benötigt werden, erfordern diese Standardproben nur die Zugabe von ein, zwei oder höchstens drei Bestandteilen, und einmal erstellte Kalibrierungen können leicht im Konzentrationsbereich erweitert werden oder zusätzliche Elemente können hinzugefügt werden, ohne die bereits erstellten Kalibrierkoeffizienten, Linienüberlagerungs-Korrekturen oder Massenschwächungs-Korrekturen neu definieren oder neu messen zu müssen.

10.3.2.2 Definition der Matrix

Die im Abschnitt 3 aufgelisteten Materialien können drei Matrixtypen zugeordnet werden:

- a) ein Hauptbestandteil (z. B. Zirkoniumoxid);
- b) zwei Hauptbestandteile (z. B. Alumosilicate);
- c) drei oder mehr Hauptbestandteile (z. B. Chromerze).

Im ersten Fall darf angenommen werden, dass die Matrix zu 100 % aus dem Hauptbestandteil besteht und Korrekturen auf diese Basis bezogen werden. Damit können die kalibrierten Konzentrationsbereiche mit minimalem Aufwand erweitert werden. Die Kalibrierung für alle Nebenbestandteile wird mit binären Mischungen des Hauptbestandteiles und des Nebenbestandteiles zur Summe von 100 % durchgeführt.

In den beiden anderen Fällen wird ein Bestandteil als Hauptbestandteil gewählt und damit binäre Standardproben wie in 10.3.2.4 hergestellt. Es wird üblicherweise das vorwiegende Oxid gewählt (z. B. im Fall der Alumosilicate das SiO_2). Der einzige Unterschied zum ersten Fall ist, dass 100 % des zweiten Hauptbestandteiles als Nullpunkt für den ersten Hauptbestandteil gewählt wird und dass die Kalibrierung für beide Hauptbestandteile mit binären Mischungen dieser beiden vorgenommen wird. Für Linienüberlagerungen werden Korrekturen auf 100 % des vorwiegenden Oxids bezogen (oder im Fall des ersten Hauptbestandteiles selber auf 100 % des zweiten Hauptbestandteiles). Alpha-Koeffizienten werden üblicherweise so gestaltet (siehe 10.3.2.9, 10.3.2.10 und 10.3.2.11), dass sich die Korrektur auf eine binäre Mischung des Nebenbestandteiles und des Hauptbestandteiles bezieht.

10.3.2.3 Driftkorrektur

Es gibt zwei Verfahren zur Kompensierung der Drift des Spektrometers:

- a) Monitor-Standardproben (Kompensierung mittels Zählrate)

Wenn dieses Verfahren angewendet wird, müssen Untergrundmessungen für jedes Element durchgeführt werden.

Monitor-Standardproben sind stabile Schmelztabletten, die alle Elemente der Kalibrierung in einer Konzentration enthalten, die zu einer Zählrate mit einer statistischen Unsicherheit kleiner oder gleich der statistischen Unsicherheit der Kalibrierung führt. Vor Beginn der Kalibrierung müssen die Monitor-Standardproben gemessen und jedesmal für die erste Messung der zu analysierenden Proben verwendet werden.

Die Zählraten der ersten Messung (d. h., wenn die Kalibrierung das erste Mal vorgenommen wird) und der letzten Messung werden gespeichert und ergeben den Korrekturfaktor für die Drift des Spektrometers.

Eine Rekalibrierung (zweites Verfahren, siehe b)) ist für den Fall notwendig, in dem der Driftfaktor größer 1,3 und kleiner 0,7 ist (höchste Drift ± 30 %).

b) Driftkorrektur-Standardproben (Rekalibrierungs-Standardproben)

Um Drifts im Untergrund oder in der Empfindlichkeit auszugleichen, wird ein Satz Driftkorrektur-Standardproben benötigt. Für jedes in die Kalibrierung einbezogene Element muss eine Standardprobe ohne das Element und eine mit hoher Konzentration des Elementes in dem Standard-Probensatz enthalten sein. Die Standardprobe mit hoher Konzentration muss mehr als das 0,6fache der Höchstkonzentration des kalibrierten Oxids enthalten. Eine zusätzliche Standardprobe mit 100 % des Hauptbestandteiles dient als Nullprobe für alle anderen Bestandteile (falls notwendig, dient eine 100-%-Standardprobe des zweiten Hauptbestandteiles als Nullprobe für den ersten Hauptbestandteil). In einigen Fällen müssen bei Linienüberlagerungen andere Möglichkeiten gesucht werden (z. B. 100 % SiO_2 kann nicht als Nullprobe für $\text{SrL}\alpha$ oder 100 % TiO_2 für $\text{BaL}\alpha$ dienen). Es ist ebenfalls falsch, zwei Elemente, die sich durch Linienüberlagerung beeinflussen, in derselben Driftkorrektur-Standardprobe zusammenzumischen.

Die Driftkorrektur-Standardproben müssen während der gesamten Kalibrierung, die mehrere Tage in Anspruch nehmen kann, gemessen werden.

ANMERKUNG Gewöhnlich werden Driftkorrektur-Standardproben nicht als Kalibrierstandards verwendet.

Diese Standardproben müssen jedes Mal eingesetzt werden, wenn Proben zu analysieren sind. Das Rechenprogramm, das mit den meisten Geräten geliefert wird, verwendet automatisch Zweipunkt-Rekalibrierung bei den Messungen. Falls das Gerät nicht mit einem solchen Programm ausgestattet ist, dürfen die in 11.3 angegebenen geeigneten Algorithmen in die anwendereigenen Programme übernommen werden.

10.3.2.4 Kalibrier-Standardproben

Diese bestehen aus binären Mischungen des Hauptoxides und des zu kalibrierenden Oxides. Die folgende Anzahl von Standardproben sollte zusätzlich zur Nullprobe hergestellt werden:

- < 2 %, mindestens zwei Konzentrationen in etwa gleichem Abstand;
- < 10 %, mindestens drei Konzentrationen in etwa gleichem Abstand;
- < 20 %, mindestens vier Konzentrationen in etwa gleichem Abstand;
- > 20 %, mindestens eine 5-%-Standardprobe plus 10 %, 20 %, 30 % usw. bis zum nächsten ganzzahligen Vielfachen von 10 % über den Kalibrierbereich hinaus bis maximal 100 %.

ANMERKUNG Synthetische Multioxid-Standardproben oder SeRMs können auch verwendet werden.

10.3.2.5 Berechnung der Kalibrierkoeffizienten

Die Kurve der Intensitäten (oder ihr Verhältnis zu einer Driftkorrektur-Referenzprobe) wird gegen die Konzentrationen aufgetragen. Falls einzelne Punkte außerhalb der Kurve liegen, ist die entsprechende Referenztablette neu zu messen. Wenn auch der neue Messwert von der Kurve abweicht, ist eine neue Tablette anzufertigen. Die meisten Kalibrierkurven erscheinen als Geraden; daher können lineare Gleichungen zur Beschreibung der Verhältnisse und später zur Berechnung unbekannter Konzentrationen verwendet werden. Andere Kalibrierungen können glatte Kurven darstellen, die auf eine von drei Weisen beschrieben werden können:

- a) eine quadratische Gleichung;
- b) eine lineare Gleichung, die einen Alpha-Koeffizienten des zu analysierenden Oxids auf sich selbst anwendet (diese nähert sich einer quadratischen Gleichung und stellt für die Programme einiger Hersteller die einzige Möglichkeit dar, quadratische Zusammenhänge auszudrücken);
- c) eine lineare Gleichung, die eine Alpha-Korrektur des Hauptbestandteiles auf den Analyten anwendet.

ANMERKUNG Diese Gleichungen werden für weniger als zehn Standardproben nicht empfohlen.

Für sehr flache Kurven (z. B. Aluminiumoxid in Alumosilicaten) darf jedes der drei oben genannten Verfahren angewendet werden. Für ausgeprägte Kurven muss Verfahren c) angewendet werden und falls das Verhältnis noch nicht linear ist, muss zusätzlich entweder Alternative a) oder b) in das Modell aufgenommen werden.

10.3.2.6 Standardproben zur Korrektur von Linienüberlagerung

In allen Fällen werden die in 10.3.2.4 angegebenen Standardproben verwendet. Falls die Matrix aus einem Hauptbestandteil besteht, sind diese Standardproben ausreichend. Wenn zwei Hauptbestandteile vorhanden sind, wird ein weiterer Satz von Standardproben benötigt, um die Linienüberlagerung der Nebenbestandteile mit dem zweiten Hauptbestandteil zu korrigieren. Diese Standardproben bestehen aus binären Mischungen des Nebenbestandteiles und des zweiten Hauptbestandteiles und ergeben eine Summe von 100 %. Der Anteil des Nebenbestandteiles in diesen Mischungen muss gleich oder größer sein als die größte kalibrierte Konzentration dieses Nebenoxids.

ANMERKUNG Der Satz binärer Standards kann auch zur Bestimmung der Massenabsorptions-Korrekturkoeffizienten in 10.3.2.8 verwendet werden.

10.3.2.7 Korrektur von Linienüberlagerung

Nachdem die Kalibrierkoeffizienten festgelegt sind, werden sie berechnet, indem der Satz binärer Standardproben (siehe 10.3.2.4) im Spektrometer als unbekannte Proben gemessen werden. Die scheinbaren Konzentrationen, die die binären Mischungen ergeben, werden aufgezeichnet und verwendet, um die Linienüberlagerungs-Korrekturen zu berechnen. Da es eine Reihe solcher Standardproben gibt, können unrichtige Ergebnisse durch Vergleiche festgestellt werden. Bei der Berechnung mittlerer Linienüberlagerungs-Koeffizienten muss den Standardproben, die die höhere Konzentration des störenden Elementes enthalten, eine größere Bedeutung beigemessen werden. Falls die Software nicht ausreicht, um die Driftkorrektur zur Linienüberlagerung anzuwenden, müssen die Korrekturen immer von Konzentration auf Konzentration angebracht werden. In diesem Fall kann der Intensitätsansatz zu Fehlern führen, weil sich die Empfindlichkeit von Kristallen und Detektoren mit der Zeit ändert. Für Konzentration-auf-Konzentration-Korrekturen ist es wahrscheinlich, dass die Linienüberlagerungen gewöhnlich als 1 % des überlagernden Oxids angegeben werden würden; dies ergibt eine Überlagerung, die x % des zu analysierenden Oxids entspricht, wobei x der Linienüberlagerungs-Koeffizient ist.

Diese Korrekturen müssen während der Analyse zusammen mit den Massenschwächungs-Korrekturen wiederholt werden.

Derselbe Ansatz darf auf Untergrundeffekte angewendet werden, obwohl im Falle der Beeinflussung von $\text{NaK}\alpha$ und $\text{MgK}\alpha$ durch ZrO_2 ein Verhältnis zweiter Ordnung notwendig sein kann, wenn der Massenanteil an ZrO_2 20 % übersteigt.

In einigen Fällen von starker Überlagerung von Linien erster Ordnung, wobei die überlagernde Linie tatsächlich mit derselben Kristall/Zähler-Kombination gemessen wird, kann eine nicht-iterative Intensitätskorrektur vorteilhaft sein. Dies ist in das Ermessen des jeweiligen Laboratoriums gestellt, aber eine solche Korrektur und der Grund für ihre Wahl müssen angegeben werden.

10.3.2.8 Standardproben zur Korrektur der Massenschwächung

Die in 10.3.2.4 aufgeführten Kalibrier-Standardproben werden verwendet, um die Alpha-Koeffizienten der Nebenbestandteile für den Hauptbestandteil zu berechnen, und, wenn notwendig, die in 10.3.2.6 aufgeführten, um die Alpha-Koeffizienten der Nebenbestandteile auf den zweiten Hauptbestandteil zu berechnen und umgekehrt. Die Alpha-Koeffizienten der Hauptbestandteile auf den jeweils anderen oder auf die Nebenbestandteile (wenn anwendbar) werden oft als Teil der Regressionen bestimmt, die mithilfe von Gerätesoftware durchgeführt werden.

Standardproben zur Bestimmung der Alpha-Koeffizienten der Hauptbestandteile auf den jeweils anderen erfordern ternäre Mischungen der beiden Nebenbestandteile mit ihrem höchsten Gehalt und dem Hauptbestandteil bis zur Summe 100 %. Wenn keine anderen Informationen verfügbar sind, müssen diese Standardproben zweifach hergestellt werden, um auf Wägefehler prüfen zu können. Es ist eine zeitaufwändige Aufgabe, für z. B. acht Nebenbestandteile jeweils zweifach Standardproben herzustellen; daher wird ein alternativer Ansatz zugelassen, wenn zuvor empirisch berechnete Alpha-Koeffizienten für dieselbe Matrix und die gleiche Röntgenröhre verfügbar sind oder wenn theoretische Alpha-Korrekturen berechnet sind. Die Letzteren können von dem Gerätehersteller geliefert werden oder können mit handelsüblichen oder geeigneten selbstgeschriebenen Programmen berechnet werden. Das Modell zur Berechnung theoretischer Alpha-Koeffizienten wird im Anhang F angegeben. Werte, die zuvor mit einem anderen Gerät mit einer Röntgenröhre mit der gleichen Anode, der gleichen Materialart (Abschnitt 3) und dem gleichen Verhältnis von Aufschlussmittel zu Probe ermittelt wurden, dürfen ebenfalls verwendet werden. Diese theoretischen oder empirisch ermittelten Alpha-Koeffizienten dürfen statt jener, die mit speziell hergestellten Standardproben bestimmt worden sind, verwendet werden, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

a) $\alpha_{ij} \cdot C_j < 0,025$ (2)

Dabei ist

α_{ij} der Alpha-Koeffizient eines beeinflussenden Oxids auf das zu analysierende Oxid;

C_j die Höchstkonzentration des beeinflussenden Oxids, angegeben in Prozent.

ANMERKUNG Die obige Gleichung beschränkt die Abweichung in der Bestimmung eines Analyten auf fünf Tausendstel, wenn der verwendete Alpha-Koeffizient eine Abweichung von 20 % aufweist.

b) Der Alpha-Koeffizient wird nicht durch Absorption einer Linie des Analyten in der Nähe einer Absorptionskante des beeinflussenden Elementes verursacht.

Wenn eine der beiden obigen Bedingungen a) oder b) nicht erfüllt ist, müssen synthetische Standardproben hergestellt werden, um empirische Alpha-Koeffizienten zu bestimmen.

ANMERKUNG Es könnten Schwankungen des Austrittswinkels und der Anregungsspannung auftreten. In diesem Fall ist es ratsam, solche Korrekturen zu messen.

10.3.2.9 Modell für Alpha-Koeffizienten

$$nV_C = V_u \left(1 + \sum \alpha_{ij} \cdot C_j \right) \quad (3)$$

Dabei ist

α_{ij} der Alpha-Koeffizient eines beeinflussenden Oxids j auf das zu analysierende Oxid i;

C_j die Konzentration des beeinflussenden Oxids j;

V_u die scheinbare Intensität, das Verhältnis oder die Konzentration des zu analysierenden Oxids (nach der Korrektur der Linienüberlagerung oder des Untergrundeffekts), wie durch das Spektrometer für den Standard gegeben (Wert vor Korrektur);

V_C die wahre Intensität oder das von der Kalibrierkurve abgelesene Verhältnis, das der tatsächlichen Konzentration des zu analysierenden Oxids in dem Standard entspricht, oder falls Konzentrationen die tatsächliche Konzentration verwenden (Wert nach Korrektur).

Für die Kalibrierung der Analyse von Schmelzaufschlüssen werden üblicherweise keine komplexeren Gleichungen benötigt.

10.3.2.10 Berechnung von Alpha-Koeffizienten

Die Standardproben zur Bestimmung der Alpha-Koeffizienten erlauben die Bestimmung von jeweils einer Korrektur; daher kann der einfache Überlagerungsfall aus Gleichung (3) auch wie folgt geschrieben werden:

$$\alpha_{ij} = \frac{V_C - V_u}{V_u \cdot C_j} \quad (4)$$

Es sollten durchgängig die gleichen Größen, d. h. Intensität, Verhältnis oder Konzentration, für V verwendet werden.

Die Differenz zwischen Doppelbestimmungen $\Delta\alpha_{ij}$ der empirischen Massenabsorptions-Korrekturkoeffizienten müssen $\Delta\alpha_{ij} \cdot C_j < 0,005$ sein (siehe Gleichung (2)). Im Fall von Einzelbestimmungen $\Delta\alpha_{ij} \cdot C_j < 0,005$ (siehe Gleichung (2)) wird $\Delta\alpha_{ij}$ durch Verwendung der empirischen und theoretischen Alpha-Korrektur berechnet. Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, sind die entsprechenden Tabletten neu zu messen; wenn auch dadurch keine Übereinstimmung erzielt wird, sind neue Schmelztabletten anzufertigen, um den entsprechenden Koeffizienten neu zu bestimmen.

10.3.2.11 Kriterien zur Bestimmung theoretischer Alpha-Koeffizienten

Um die Notwendigkeit zur Herstellung einer großen Zahl von Standardproben zur Berechnung empirischer Alpha-Korrekturen zu umgehen, dürfen annehmbare theoretische Alpha-Korrekturen mit selbstgeschriebenen, handelsüblichen oder vom Gerätehersteller gelieferten Rechenprogrammen berechnet werden. Die verwendeten Programme müssen folgende Anforderungen erfüllen:

- a) das verwendete Modell berücksichtigt nicht nur die Massenschwächungseffekte auf die Fluoreszenzstrahlung, sondern auch auf die Anregungsstrahlung(en). Letztere darf als einzelne Wellenlänge behandelt werden;
- b) das Modell enthält Terme zur Berücksichtigung des Einfallwinkels der Anregungsstrahlung und des Austrittswinkels der Fluoreszenzstrahlung;
- c) das Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe wird als Konstante behandelt;
- d) die zur Berechnung der theoretischen Koeffizienten verwendete Matrix entspricht der Matrix bei der Kalibrierung (siehe 10.3.2.2).

In 10.3.2.5 werden verschiedene Möglichkeiten angegeben, die Kalibrierkoeffizienten zu erzeugen.

Im Fall vieler moderner Geräte kann die Aufstellung nicht möglich sein, wenn die o. g. Anforderungen nicht eingehalten werden. Wenn dies der Fall ist, müssen die Koeffizienten immer, wie am Ende von 10.3.2.1 beschrieben, überprüft werden.

Wenn die Software keine Alpha-Korrekturen erbringt, jedoch Fundamentalparameter anwendet, muss die Genauigkeit der Kalibrierungen mit einer Reihe von zertifizierten Referenzmaterialien überprüft werden. Falls zertifizierte Referenzmaterialien nicht verfügbar sind, müssen „In-House-“ oder synthetische Standards eingesetzt werden.

Wenn bei der Kalibrierung keine Alpha-Koeffizienten des Hauptoxids auf das zu bestimmende Oxid benötigt werden, muss die Matrix als binäre Mischung des zu analysierenden Oxids und des Hauptoxids angenommen werden, und die Auswirkung der Zugabe des störenden Oxids ist der Ersatz des Hauptoxids. Die Matrix darf üblicherweise als Mischung der Höchstmenge des zu bestimmenden Oxids mit dem Hauptoxid als Rest zu 100 % angenommen werden.

Wenn andererseits eine Korrektur für den Einfluss des Hauptmatrixoxids auf das zu bestimmende Oxid angewendet wird, ist die Matrix 100 % des zu bestimmenden Oxids und die Auswirkung der Zugabe des störenden Oxids ist der Ersatz des zu bestimmenden Oxids.

10.3.3 Mehr-Element-Kalibrierung

10.3.3.1 Nach den Verfahren, die in 10.3.1 und 10.3.2.1 beschrieben sind, werden Kalibrierungen mit unbedeutendem Einfluss von anderen Elementen erstellt und Zwischenelementüberlagerungen (Alpha-Korrekturen) werden mit Schmelzaufschlüssen von binären oder ternären Mischungen berechnet. Auf diese Weise wird der Einfluss eines Elementes auf ein anderes in Abwesenheit von anderen beeinträchtigenden Elementen bestimmt. Eine Alternative hierzu ist die Mehr-Element-Kalibrierung, mit der Kalibrierungen erzeugt werden und gleichzeitig die Einflüsse vieler Elemente auf ein bestimmtes ermittelt werden.

10.3.3.2 Es wird eine Reihe synthetischer Kalibrier-Schmelztabletten oder Serien-Referenzmaterialien (siehe 10.2.2) aus hochreinen Reagenzien (siehe 10.2.1), mit verschiedenen Mischungen der zu bestimmenden Elemente hergestellt. Die Konzentrationen der zu bestimmenden Elemente werden von Mischung zu Mischung so verändert, dass für jedes Element der analytische Bereich abgedeckt wird und dass Linienüberlagerungen und Zwischenelementeffekte ermittelt werden können.

Die für die Erarbeitung der verschiedenen Korrekturfaktoren notwendige Mathematik ist so komplex, dass ein Computerprogramm, wie MVR (multivariable Regression) hierfür notwendige Voraussetzung ist.

Die Anzahl der notwendigen Kalibrier-Standardproben hängt offensichtlich von der Anzahl der analytischen Bestandteile n des Analysenprogrammes ab. Eine näherungsweise Abschätzung der Anzahl N ergibt folgende Gleichung:

$$N = n^2 + 1$$

Dabei ist

n die Gesamtzahl der mit der Regressionsrechnung zu bestimmenden Faktoren, einschließlich Kalibrierkurve, Linien- und Untergrundkorrekturen und Massenabsorptions-Korrekturen.

10.3.3.3 Um das Verfahren erfolgreich anwenden zu können, ist eine gründliche Kenntnis der erwarteten Interferenzen und auch eine sorgfältige Planung der Zusammensetzung der Standardproben notwendig. Bei zunehmender Anzahl der zu analysierenden Bestandteile n des Analysenprogrammes und damit zunehmender Anzahl von Tabletten nimmt die Wahrscheinlichkeit von Fehlern zu, z. B. Wägefehler oder Fehler bei der Tablettenherstellung. Diese Fehler können schwierig zu erkennen sein und zu fehlerhaften Interferenzfaktoren führen. Eine Möglichkeit, Fehler zu erkennen ist, jede Kalibrier-Referenzprobe doppelt herzustellen, sodass die Intensitäten bei der Doppelbestimmung verglichen werden können. Das verdoppelt offensichtlich den Aufwand der Kalibrierung. Wenn das analytische Programm sehr umfangreich ist, muss außerdem das MVR-Programm untersucht werden, um sicherzustellen, dass es die Aufgabe bewältigen kann.

10.3.4 Kalibrierbereiche

Obwohl dieses Verfahren nicht einschränkend ist, sind typische Bereiche für die wichtigsten Oxide in den behandelten Materialien in den Tabellen im Anhang A angegeben.

Die im Abschnitt 3 aufgelisteten Materialien sind nach Typen klassifiziert. Diese Klassifizierung braucht jedoch nicht für die Kalibrierung angewendet zu werden; beispielsweise können Magnesiumoxid-Chromoxid, Chrom-Magnesia und Chromerz Bestandteile in einer kontinuierlichen Reihe innerhalb einer Kalibrierung sein. Ein anderes Beispiel hierfür ist Magnesiumsilicat, für das dieselben Kalibrierungen und Zwischenelement-Korrekturen verwendet werden können, wie für feuerfeste Erzeugnisse aus Alumosilicat, mit Ausnahme einer Magnesiumoxid-Kalibrierung, auf die einfach erweitert wird. Andere mögliche Kombinationen werden im Folgenden genannt, die Liste ist jedoch nicht erschöpfend.

Wenn Korrekturen der Massenabsorption von SiO_2 auf Al_2O_3 und umgekehrt angewendet werden und der Nullpunkt übergewichtet wird, dann muss eine einzelne Kalibrierung für diese beiden Oxide von 0 % bis 100 % durchgeführt werden, die sowohl am oberen als auch unteren Ende des Kalibrierbereiches exakt ist. Trotz der Anwendung dieser Massenabsorptions-Korrekturen kann es vorkommen, dass die Kalibrierkurve nicht linear ist. In diesem Fall ist es erlaubt, für die Kalibrierkurve eine quadratische Gleichung anzugeben, jedoch niemals eine Gleichung höherer Ordnung. Beide Enden der erweiterten Kalibrierkurve müssen immer mit geeigneten synthetischen Standards überprüft werden.

Zirkonium, AZS und Aluminiumoxid-Magnesiumoxid-Spinell könnten eine Erweiterung der Alumosilicat-Reihe sein.

Zirkonium könnte ein Teil der Zirkoniumoxid-Reihe sein.

Dolomit und Kalksteine könnten in einer Serie untergebracht werden.

Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Spinell könnte eine Erweiterung der Magnesiumoxid-Reihe sein.

10.4 Kalibrierung mit SeRMs

10.4.1 Kalibrier-Standardproben

Kalibrier-Schmelztabletten müssen unter Verwendung von SeRMs, die im Anhang E aufgeführt sind, hergestellt werden. Es sollten Kalibrier-Standardproben hergestellt werden, die den Konzentrationsbereich der Proben für die Analyse abdecken. Falls die Konzentrationsbereiche der zu analysierenden Proben nicht durch diese Standardproben abgedeckt werden, ist eine Mischung von SeRMs oder die Zugabe reiner Reagenzien erlaubt. Wenn SeRMs zur Durchführung einer Kalibrierung verwendet werden, muss die Kalibrierung mit einer synthetischen Standardprobe überprüft werden (siehe Anhang G).

Wenn SeRMs zur Kalibrierung verwendet werden, sollte die Differenz zwischen dem theoretischen Wert eines synthetischen Standards (berechnet aus der zugefügten Masse des Reagenz als Prozent in der Probe) und den Ergebnissen der Kalibrierung der Grenzabweichung von zertifizierten Materialien (ZRMs) entsprechen (siehe Anhang G).

10.4.2 Kalibrierkurve und -gleichung

10.4.2.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

Es ist die Intensität der Röntgenstrahlung der Referenz-Schmelztabletten zu messen, um die Kalibrierkurve zu erhalten. Die Bezugsgleichung der Bestandteile und der Röntgenstrahlintensitäten der für die Kalibrierkurve verwendeten Schmelztabletten ist mit der quadratischen Regressionsgleichung oder der linearen Regressionsgleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu erstellen.

$$C_i = aI_i^2 + bI_i + c \quad (5)$$

Dabei ist

- C_i der Massenanteil des Bestandteiles i ;
- I_i die Intensität der Röntgenstrahlung des Bestandteiles i ;
- a, b, c Koeffizienten (bei linearer Funktionsgleichung, $a = 0$).

10.4.2.2 Aufstellen der Kalibriergleichung

Für den Fall, dass eine adäquate Genauigkeit der Kalibrierkurve in 10.4.2.1 nicht erreicht worden ist, muss mithilfe der im Anhang H definierten Methode die folgende Kalibriergleichung aufgestellt werden:

$$C_i = (aI_i^2 + bI_i + c) \left(1 + \sum \alpha_j C_j \right) + \sum l_j C_j \quad (6)$$

Dabei ist

- C_i die Analytkonzentration;
- α_j der Matrix-Korrekturkoeffizient des Nebenbestandteiles j ;
- C_j der Massenanteil des Nebenelementes j ;
- l_j der Überlagerungs-Korrekturkoeffizient des Nebenbestandteiles j .

Die Genauigkeit der Kalibrierkurve ist mit der folgenden Gleichung zu überprüfen. Falls der Wert die geforderte Analysenunsicherheit überschreitet, ist es notwendig, die Kalibriergleichung mit den Korrektorkoeffizienten der Nebenbestandteile zu verwenden.

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum (C_i - C'_i)^2}{N - \phi}} \quad (7)$$

Dabei ist

- s_i die Genauigkeit des Bestandteiles i ;
- C'_i der Massenanteil des Bestandteiles i aus der Kalibrierkurve, in Prozent;
- N die Anzahl der für die Kalibrierkurve verwendeten Schmelztabletten;
- ϕ die Anzahl der erhaltenen Koeffizienten (lineare Gleichung = 2, quadratische Gleichung = 3).

In vielen Fällen kann dieser Wert zusammen mit der Berechnung der Kalibrierkurven durch den Rechner, der an das Röntgenfluoreszenz-Spektrometer angeschlossen ist, gewonnen werden. In Fällen, in denen die Standardabweichung der Schätzung bedeutend verbessert ist und sogar, wenn sie kleiner als die geforderte Analysenunsicherheit ist, sollte noch die Kalibriergleichung mit den Neben-Korrektorkoeffizienten verwendet werden.

ANMERKUNG Linienüberlagerungs-Korrektur bei der Kalibrierung mit SeRMs ist die gleiche Korrektur wie bei der Kalibrierung mit Reagenzien (siehe 10.3.2.6 und 10.3.2.7).

11 Korrekturen

11.1 Linienüberlagerungs-Korrektur

Die Korrekturen werden am besten mit binären Standardproben ermittelt. Die Korrekturen müssen, wie üblich, in Prozent gemessenes Oxid je Prozent Störoxid (siehe 10.3.2.7) sein. In Ausnahmefällen ist es möglich, Intensität-auf-Intensitätskorrekturen zu verwenden.

Es besteht eine Interferenz von Zr auf HfL α , daher sollte HfL β oder HfM α mit einem feinen Kollimator verwendet werden. Interferenzen von Zr auf NaK α , Ca auf MgK α und Cr auf MnK α sollten ebenfalls beachtet werden.

11.2 Untergrundkorrektur

Diese Einflüsse werden im Allgemeinen in gleicher Weise wie in 11.1 berücksichtigt, insbesondere bei Simultanspektrometern. Falls mit einem Sequenzspektrometer gearbeitet wird, können als Alternative eine oder zwei Untergrundmessungen außerhalb einer Linie vorgenommen werden. Der Einsatz von Untergrundmessungen ist bei der Bestimmung von Na oder Mg mit einer Cr-Röntgenröhre oder von Bestandteilen mit Massenanteilen an Oxiden < 0,05 % unumgänglich.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine Anzahl von Kalibrierungen mit niedrigen Spannweiten vorzunehmen, die so ausgerichtet sind, dass Schwankungen des Untergrundes innerhalb der Bereiche ohne Einfluss sind.

Die Untergrundsubtraktion macht die Messungen sowohl von physikalischen Unterschieden infolge der Probenherstellung als auch von Schwankungen in der Primär-Anregung unabhängig.

In der Röntgenfluoreszenzspektrometrie hat der Untergrund drei wesentliche Quellen:

- a) Die von der Röhre gestreute Strahlung:
 - 1) mit derselben Energie: diese kann nicht ausgeschaltet werden, da sie Photonen mit derselben Energie wie jenen der untersuchten Linie entspricht;

ANMERKUNG Wenn nicht ein Primärstrahlenfilter eingesetzt wird, ist es ratsam, Linien, die an die Primärröhrenlinien angrenzen, zu verwenden (z. B. MnK α , falls eine Cr-Röntgenröhre benutzt wird).

- 2) ihren Oberschwingungen: sie entsprechen Photonen mit zweifach, dreifach oder vierfach höherer Energie als die der Photonen, gemessen in der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (bei 50 kV werden die höheren Ordnungen nicht angeregt).
- b) Die von der Probe emittierte Strahlung:
- 1) Spektrallinien zweiter, dritter oder vierter Ordnung eines anderen in der Probe vorhandenen Elementes;
 - 2) Strahlung derselben Energie, von einem anderen Element emittiert, die einer anderen Linie als der gemessenen entspricht (dies ist ein Fall von unlösbarer Überlagerung, der die Wahl einer anderen Spektrallinie erfordert).
- c) Fluoreszenzstrahlung des Analyse-Kristalls. Diese hängt von der Art der Probe und des Analyse-Kristalls ab.

11.3 Driftkorrektur

Mit jeder Probenserie müssen oberes und unteres Ende jeder Kalibrierung bei der Kalibrierung überwacht werden. Eine Serie von Verhältnis-(oder Rekalibrier-)Standardproben muss hergestellt werden, um die Drift zu korrigieren (siehe 10.3.2.3). Die Verhältnisse werden wie folgt berechnet:

$$R = N_b + \frac{(N'_s - N'_b) \cdot (N_t - N_b)}{N'_t - N'_b} \quad (8)$$

Dabei ist

- N_b die Impulsrate, die ursprünglich von der Referenztablette mit niedrigem Verhältnis für dasselbe Element erhalten wurde;
- N'_s die Impulsrate von der Probe oder der Referenztablette für das zu bestimmende Element;
- N'_b die aktuelle Impulsrate, die von der Referenztablette mit niedrigem Verhältnis für dasselbe Element erhalten wird;
- N_t die Impulsrate, die ursprünglich von der Referenztablette mit hohem Verhältnis für dasselbe Element erhalten wurde;
- N'_t die aktuelle Impulsrate, die von der Referenztablette mit hohem Verhältnis für dasselbe Element erhalten wird.

Wenn $N_b = 0$ und $N_t = 1$ sind, vereinfacht sich Gleichung (8) zu:

$$R = \frac{N'_s - N'_b}{N'_t - N'_b} \quad (9)$$

ANMERKUNG Solange die Driftkorrektur auf den Untergrund sowie die Empfindlichkeit angewendet wird, ist die Gleichung geeignet.

11.4 Berechnung der Ergebnisse

Üblicherweise erfordern die Schritte b) bis d) unten eine Neuberechnung. Die Alpha-Korrekturen werden üblicherweise auf driftkorrigierte Intensitäten (oder Verhältnisse) angewendet, dann werden die Konzentrationen berechnet und dann die Linienüberlagerung korrigiert. Wenn jedoch die Kalibrierung eine angenäherte Gerade ergibt, dürfen die Alpha-Korrekturen auf die Konzentrationen angewendet werden und nur die Schritte c) und d) erfordern eine Neuberechnung. Linienüberlagerungs-Korrekturen dürfen als Intensität auf Intensität oder als Konzentration auf Konzentration angewendet werden. Dieser Ansatz darf nicht verwendet werden, wenn die gemessene Linie des überlagernden Elements deutlich bezüglich seiner Energie von derjenigen abweicht, die die Überlagerung verursacht.

- a) Driftkorrektur;
- b) Umwandlung von Verhältnissen oder Impulsraten in Konzentrationen;
- c) Alpha-Korrekturen;
- d) Linienüberlagerungs-Korrekturen;
- e) Korrekturen der Massenänderung durch Glühen wegen Wolframcarbid nach Anhang B.

Das Rechenprogramm muss die Driftkorrektur (siehe 11.3) mit einer oberen und einer unteren Proben-Driftkorrekturen erlauben. Falls der Untergrund gemessen wird, dann an nur einem Punkt nahe dem oberen Ende der Kalibrierung, da der Untergrund als Nullpunkt dient. Die Korrektur darf als Verhältnis vorgenommen werden oder dadurch, dass die Impulsrate der Drift-Standardproben korrigiert wird, die bei der Kalibrierung des entsprechenden Elementes gemessen wurde.

11.5 Anforderungen an das Rechenprogramm

11.5.1 Das Rechenprogramm muss eine Regression von den Kalibrierdaten ausführen können und Folgendes beinhalten:

- a) Möglichkeit der Übergewichtung des Nullpunktes;
- b) Möglichkeit, Kalibrier-Standardproben (für andere Elemente) von der Regression ausschließen zu können.

11.5.2 Es muss möglich sein, für ein normales analytisches Programm (etwa 10 Oxide) alle Linienüberlagerungen und Koeffizienten bis zu etwa 20 Korrekturen je Element für das 10-Elemente-Programm speichern zu können. Für Programme, die mehr Bestandteile und breitere Konzentrationsbereiche einschließen, sind größere Korrekturmatriizes notwendig.

Es muss möglich sein, Interelementwirkungs-Koeffizienten, Linienüberlagerungen, Kalibrierfunktions-Koeffizienten und Rekalibrierdaten (Verhältnisse) von Hand eingeben und von Hand überarbeiten zu können. Das erlaubt, theoretische α -Koeffizienten oder andere getrennt berechnete Koeffizienten einzugeben.

Nachdem die Anfangskalibrierung durchgeführt ist, können neue Anforderungen die Erweiterung von Kalibrierungen erfordern. Die Software muss in diesem Fall in der Lage sein, Änderungen hinsichtlich der Kalibrierkoeffizienten, von Hand oder anderweitig, zu akzeptieren.

11.5.3 Oft werden zusätzliche Daten, die nicht mit RFA bestimmt wurden, zur Berechnung einer Analyse benötigt. Daher müssen die unten aufgelisteten Dateneingaben sowohl bei manueller Probeneingabe als auch bei Verwendung eines Probenwechslers möglich sein.

- a) Lithiumoxid-Gehalt;
- b) Boroxid-Gehalt;
- c) Fluorgehalt;
- d) Massenänderung durch Glühen, auch wenn negativ (Massenzuwachs durch Glühen);
- e) andere Elemente oder Oxide in außergewöhnlichen Materialien.

11.5.4 Massenschwächungs-Korrekturkoeffizienten und Untergrundeffekte von Lithiumoxid, Boroxid und Fluor sind zusammen mit anderen nicht mit der RFA bestimmten Elementen oder Oxiden in außergewöhnlichen Materialien sowie den mit dem Spektrometer ermittelten Konzentrationsdaten in die Rechenschleifen einzubeziehen.

11.5.5 Versuchsweise berechnete Konzentrationsdaten müssen mit der Massenänderung durch Glühen und mit Wolframcarbid-Verunreinigungen korrigiert werden können, mit Letzterem muss auch die Massenänderung durch Glühen korrigiert werden.