



Analyse von sulfidischen Erzen und Konzentraten mit Hilfe der RFA

Dr. Rainer Schramm

Bruker Anwendertreffen, 21. September 2022

Häufige sulfidische Erze¹:

- Acanthite Ag_2S
- Chalcocite Cu_2S
- Bornite Cu_5FeS_4
- Galena PbS
- Sphalerite ZnS
- Chalcopyrite CuFeS_2
- Pyrrhotite Fe_{1-x}S
- Millerite NiS
- Pentlandite $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$
- Covellite CuS
- Cinnabar HgS
- Realgar AsS
- Orpiment As_2S_3
- Stibnit Sb_2S_3
- Pyrite FeS_2
- Marcasite FeS_2
- Molybdenite MoS_2

Pyrit FeS_2 Realgar AsS Stibnit Sb_2S_3 ¹Wikipedia ‚Sulfide mineral‘ viewed 09.08.2022

Chemische und mechanische Beständigkeit:



- Tiegellegierung Pt/Au 95/5
- Schmelzpunkt 1675 -1745°C
- Schmelztemperatur 1200 -1250°C



- **Schmelzpunkt mit S 1240°C**
- Zum Vergleich andere Platingifte:
- Schmelzpunkt mit Si 830°C
 - Schmelzpunkt mit Pb 290°C

➔ Schaden am Tiegel!

Auch wichtig: Memory-Effekt!

Probe mit Cu / %	Cu
Prep#1	47,13
Nach der Reinigung im Ultraschallbad und Säure	
Probe CaO/SiO ₂ / %	Cu
Prep#1	0,29

Probe mit Co / %	Co
Prep#1	52,04
Nach der Reinigung im Ultraschallbad und Säure	
Probe CaO/SiO ₂ / %	Co
Prep#1	0,06

Schmelztablette noch immer leicht bläulich!

Oxidation von Sulfiden:



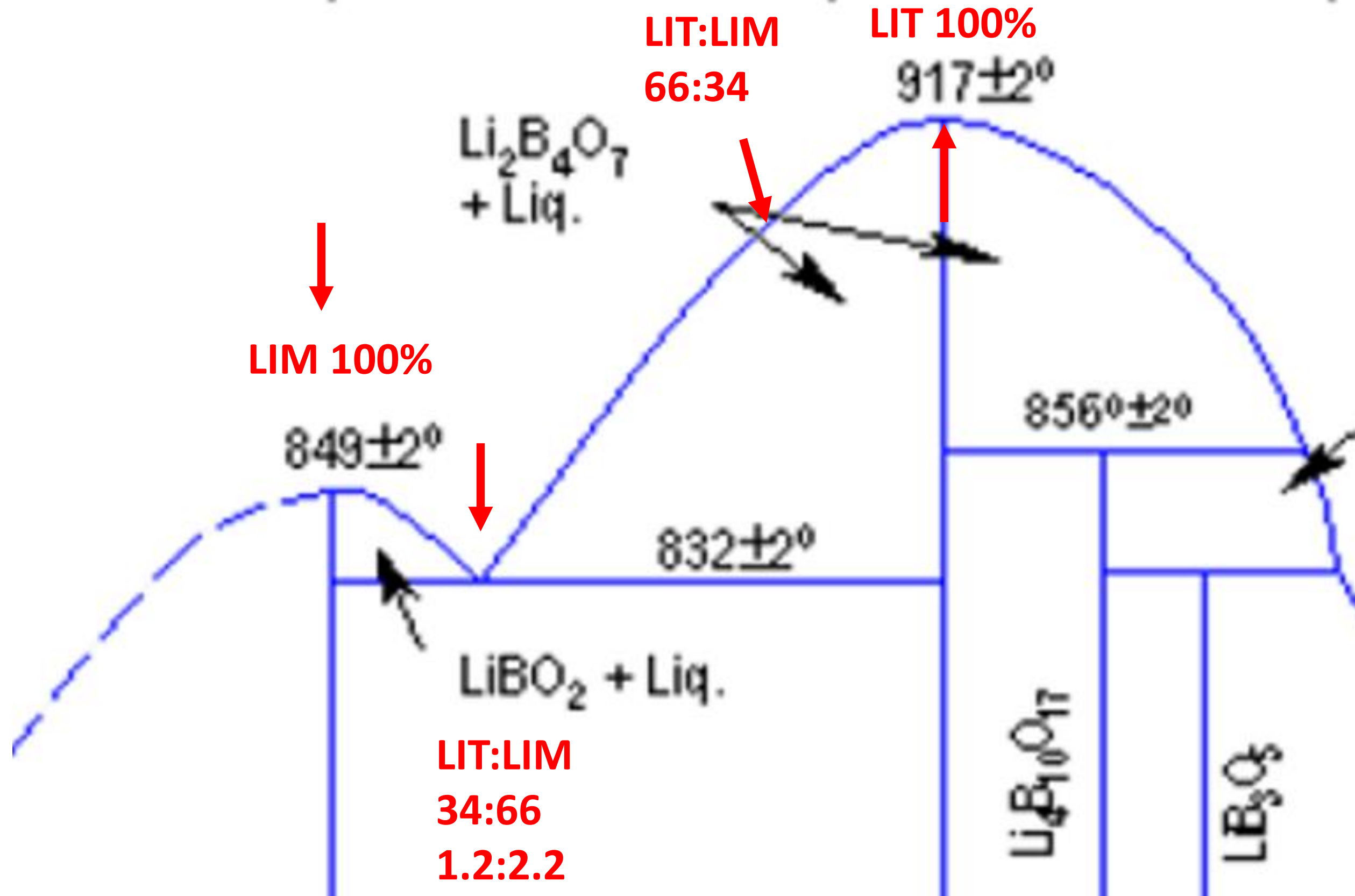
Auch möglich:



 **Quantifizierung von Schwefel schwierig!**

Diagramm $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$

Phase Equilibria Diagrams CD-ROM
Fig.00180, System $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$;
; Hummel, F. A.; J. Am. Ceram. Soc.,



Bleikonzentrat DC35003

FX-X35 7g

Probe 0,8g

Oxidationsmittel NaNO_3 1,2g

Antibenetzungsmittel: NH_4I flüssig 0,6ml

FX-X35 LIT:LIM 34:66 1.2:2.2



FX-X65 LIT:LIM 66:34



Bleinkonzentrat DC35003

FX-X35 **8,5g**

Probe **0,5g**

Verdünnung x2

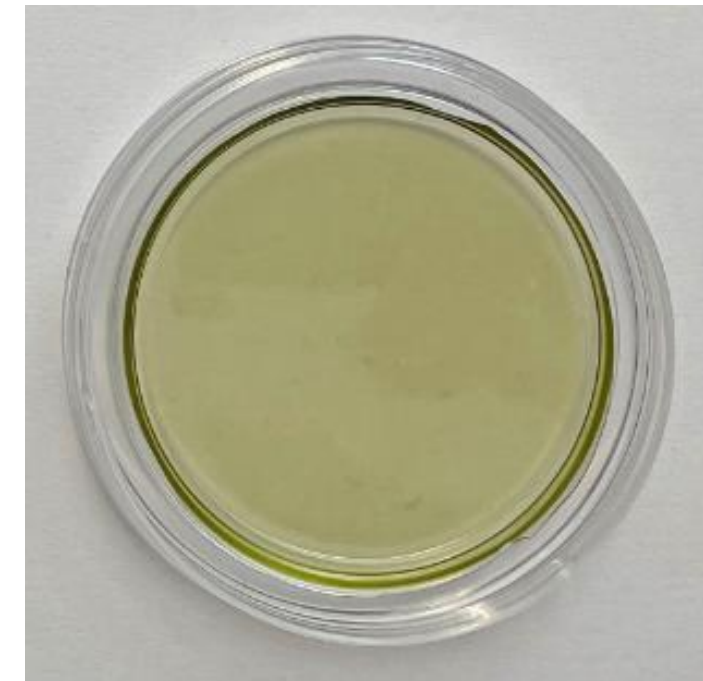
Oxidationsmittel NaNO_3 **1,1g**

Antibenetzungsmittel: NH_4I flüssig 0,6ml

FX-X35 LIT:LIM 34:66 1.2:2.2



FX-X65 LIT:LIM 66:34



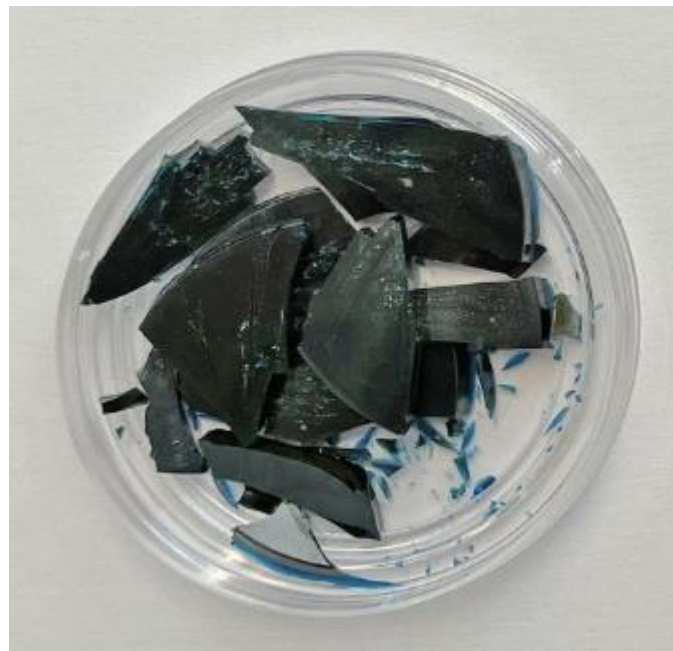
Kupfersulfid OREAS 992

FX-X35 7g

Probe 0,5g

Oxidationsmittel NaNO_3 1g

NWA: NH_4I liquid 0,6ml



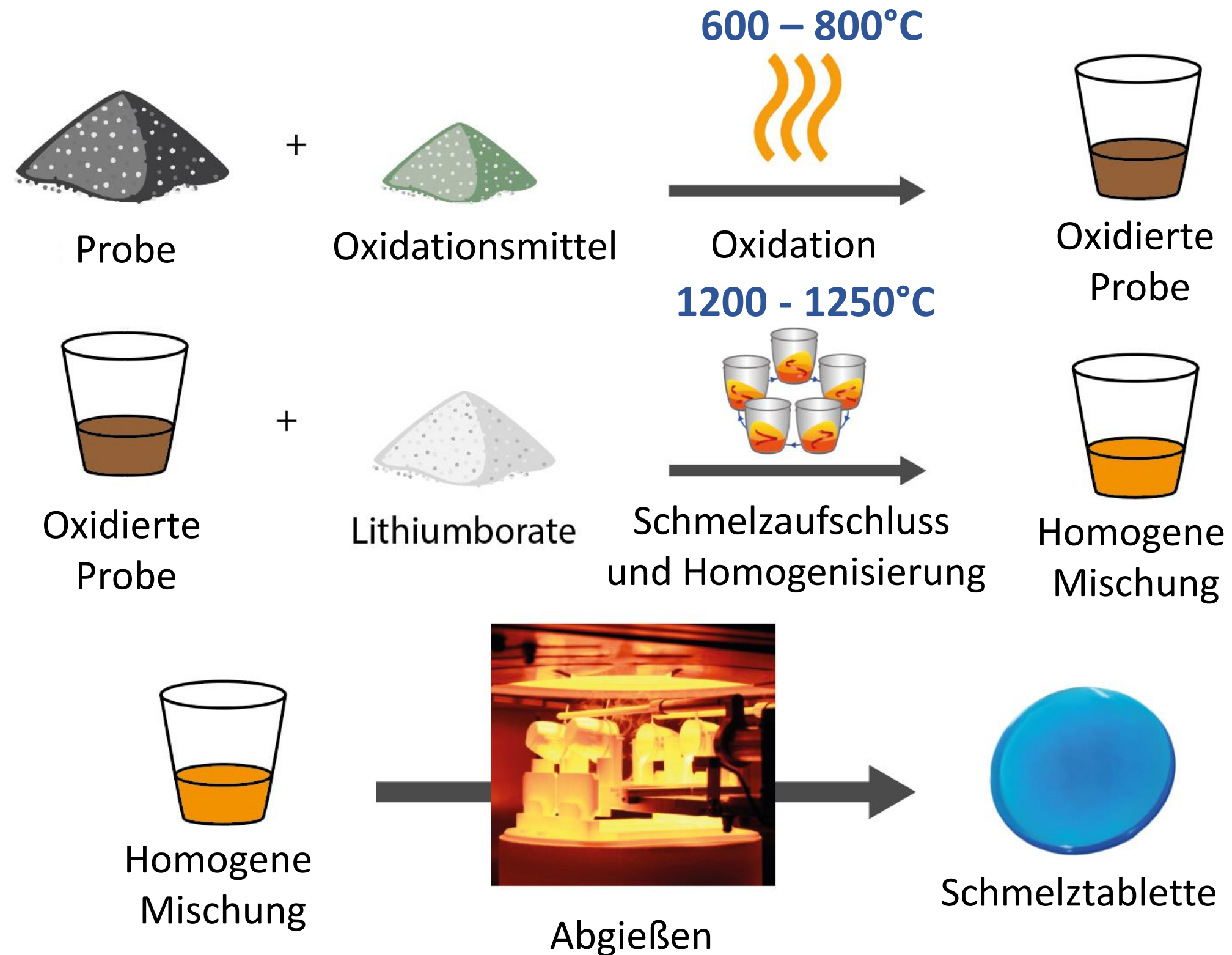
NWA: NH_4I solid 0,3g



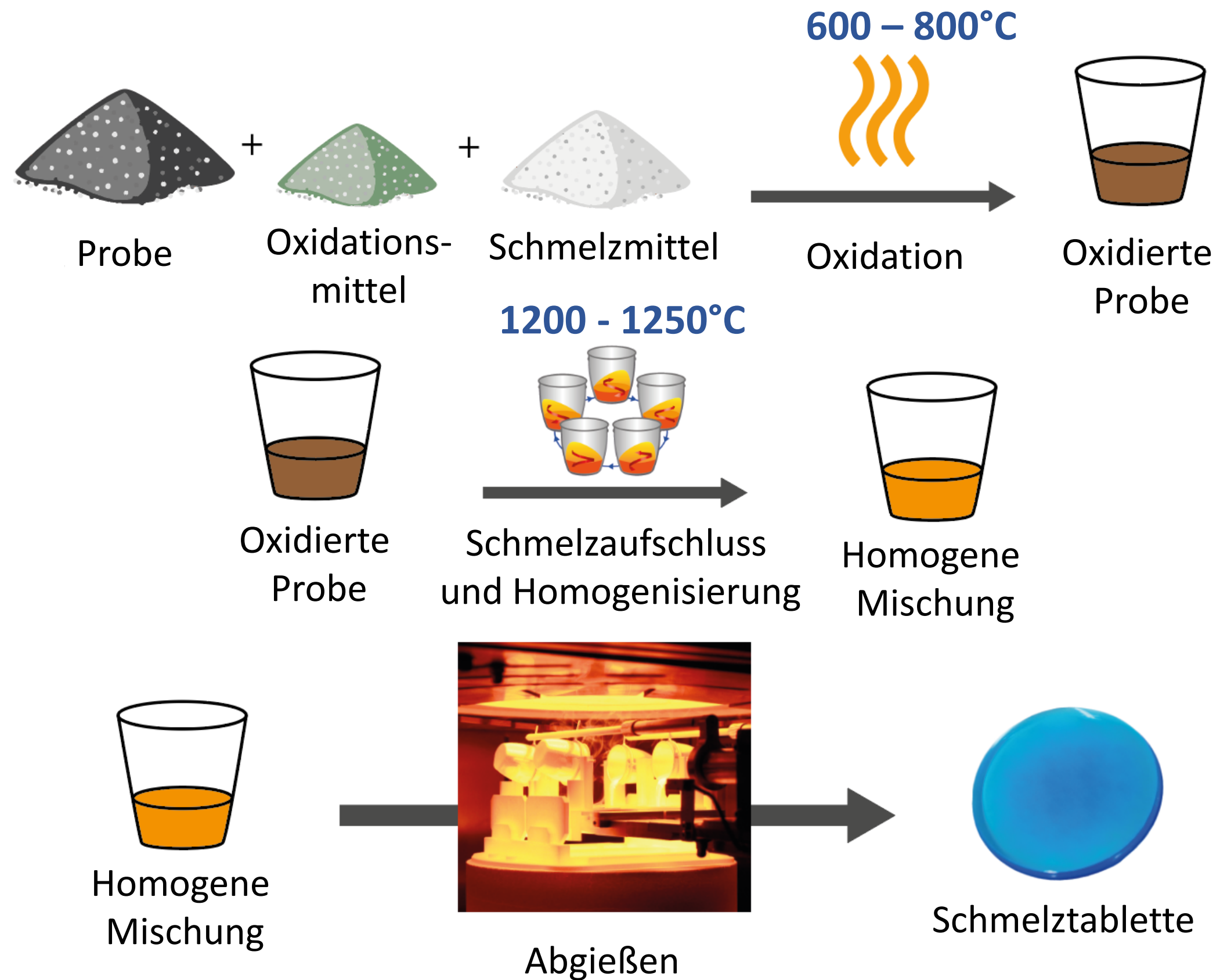
NWA: LiBr solid 0,2g

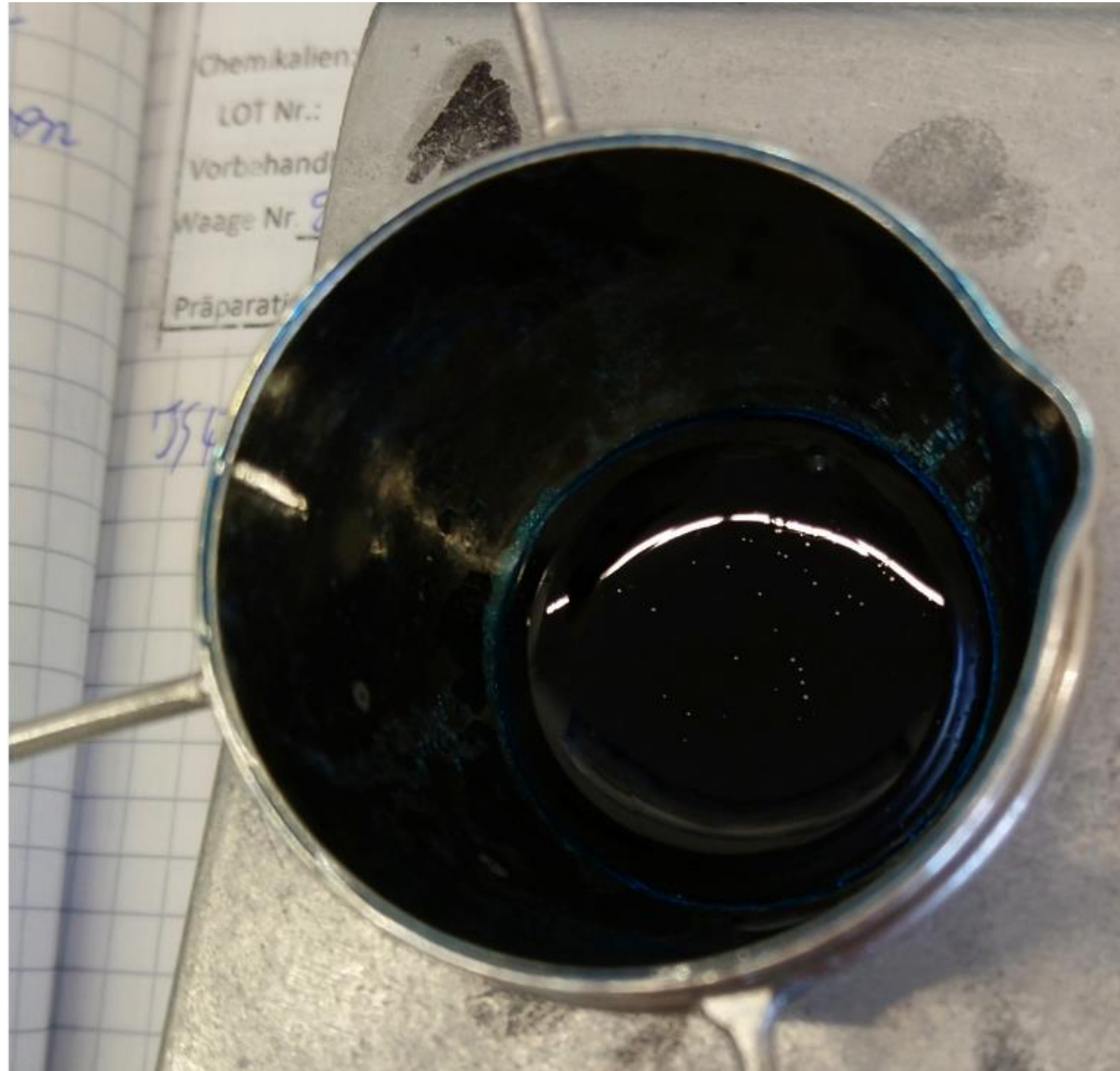


Schmelzaufschluss sulfidischer Erze: Methode 1



Schmelzaufschluss sulfidischer Erze: Methode 2





Hohes Risiko einer Überreaktion

Aus diesem Grund haben wir die Methode ausgelassen!



Schmelzmittel
+
interner
Standard WO_3

NaNO_3 +
Probe



Einfüllen in
den Tiegel



Mischen



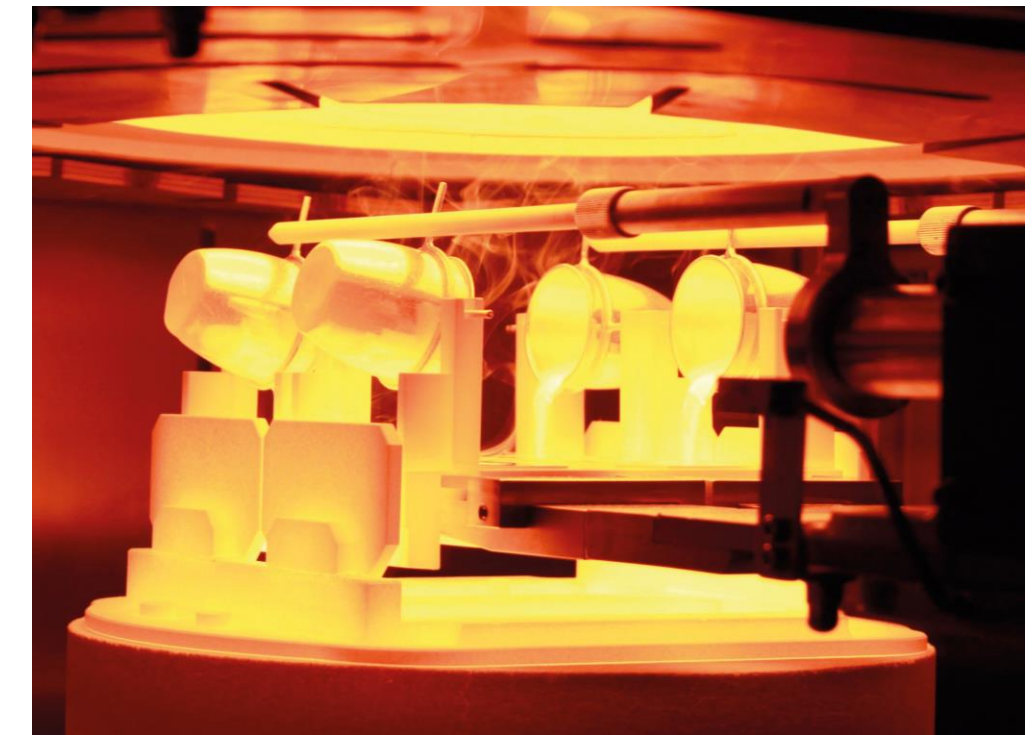
Probe +
Oxidationsmittel
obenauf



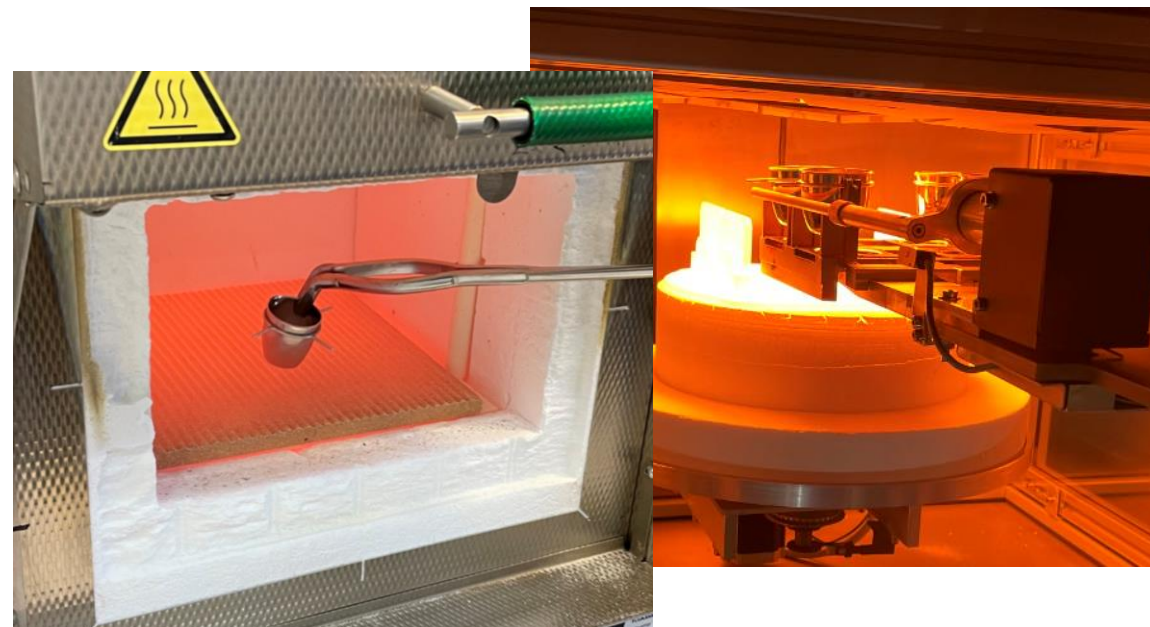
Vor der
Oxidation



Nach der
Oxidation



Schmelzaufschluss



Oxidation im VITRIOX
4+ oder Muffelofen



Nach dem Schmelzaufschluss



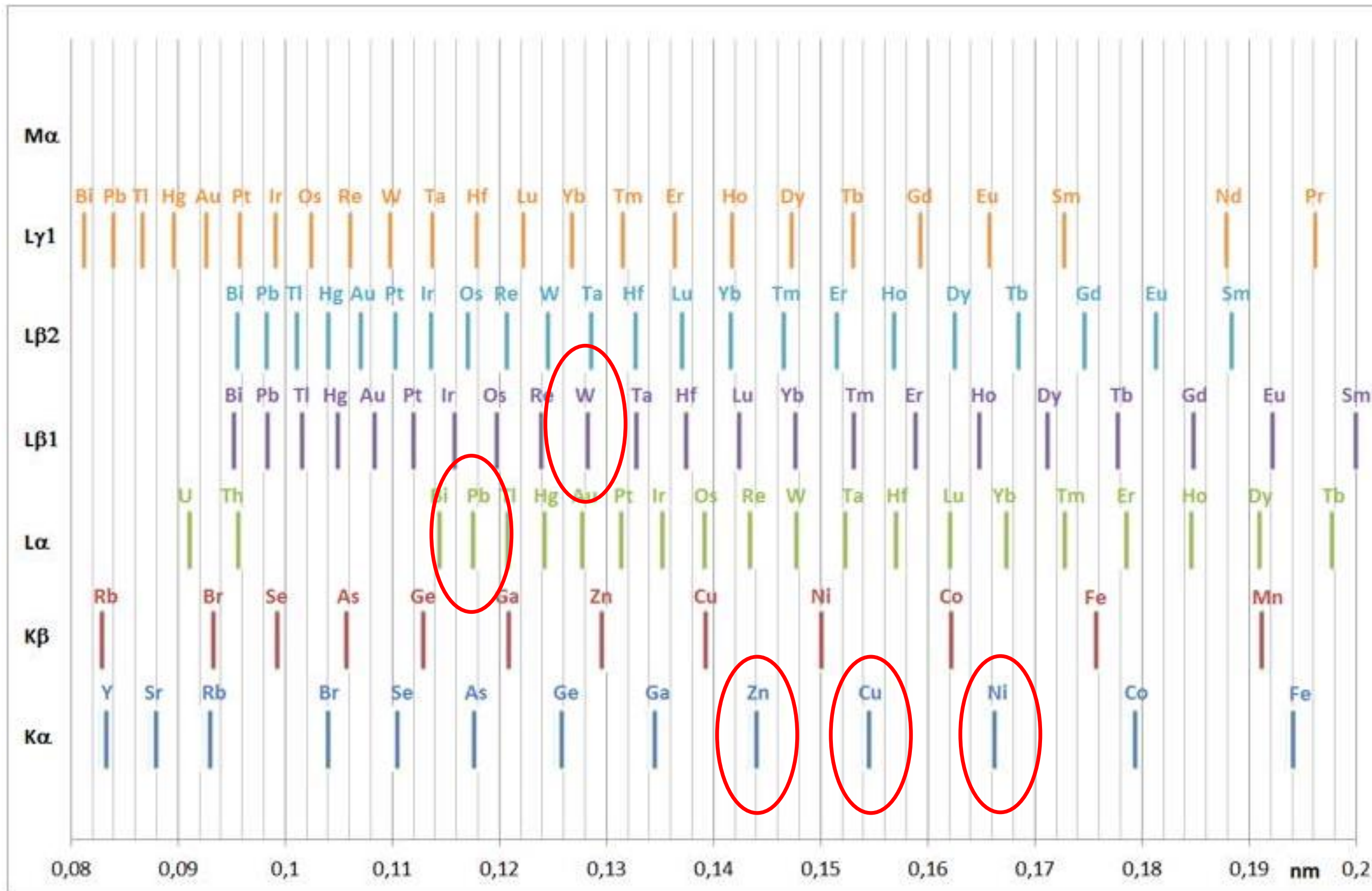
Kalte Schmelztabletten

Auswahl der ZRMs

CRM / %	Ag	Al ₂ O ₃	As	Ba	Bi	CaO	Cd	Co	Cr	Cu	Fe tot.	K	MgO	Mn	Ni	Pb	S	SiO ₂	Sn	Zn
1	0,093									0,350	15,380					42,840	3,940	6,550		1,530
2	0,021	2,240	0,022	0,149		6,180	0,057			0,134	12,690		3,450			13,360	20,740	12,980		18,030
3	0,010	1,209	0,090	0,001		0,490	0,093			0,854	5,230	0,450	0,436			8,220	28,820	6,120		44,120
4	0,001	0,888	0,011	0,002		2,043	0,006			0,064	0,519	0,300	0,161			58,140	11,850	3,550		2,210
5	0,050					1,147	0,780			0,295	2,077		0,446			2,731	30,032			56,490
6	0,005		0,040				0,250			0,685	9,976					0,113	31,600	0,942		50,920
7	0,210	0,140	1,270		0,151					0,487	10,680		0,043			58,060	1,130	0,344	3,480	0,982
8	0,004	6,708	0,001		0,071	0,448				12,550	22,890		1,330	0,070		0,023	11,830		0,011	0,069
9	0,005		0,017			1,511				20,660										
10	0,003									43,900							36,970			
11	0,010	0,777		0,144	0,001	0,231	0,116			0,139	9,650	0,354	0,090	1,520		1,580	31,360		0,000	49,300
12	0,003		0,024				0,002			13,300	28,000					0,025				0,416
13		0,120	0,120			1,910					8,430		0,890			60,460	17,950	0,580		2,480
14	0,001	13,230	0,006	0,218		3,700	0,019			0,194	4,250	3,400	1,690	0,860		1,730	2,290	55,400		2,440
15		1,980	0,008					0,086	0,112	0,193	19,000		22,600		5,110		12,600			
16		1,710	0,011					0,119	0,087	0,285	25,000		16,600		7,290		17,200			
17		1,450	0,015					0,171	0,071	0,431	34,300		7,250		10,590		24,400			
18								23,740							25,790		28,610			
19		1,070				1,140		0,307	0,287	3,147	27,070	0,058	7,440		5,240		27,270	15,740		
20	0,0015	1,040	0,004			1,16	0,0004	0,200	0,046	2,470	33,820	0,0498	6,300	0,0295	9,010	0,0116	27,830	14,13		0,0134
21		3,910				6,47	0,047	0,042	0,015	0,270	23,730		1,140	0,037	5,710	0,04	2,510	21,1		4,65
22	0,0101			0,0239				0,1419		47,1	16,25						21,12			
23	0,054									34,390	3,680									
24	0,007	0,880	5,130		0,059	0,230		0,015		15,880	26,640									0,932
25	0,037	0,530			0,069	1,670				23,210	19,930	0,091	0,480	0,046						1,530

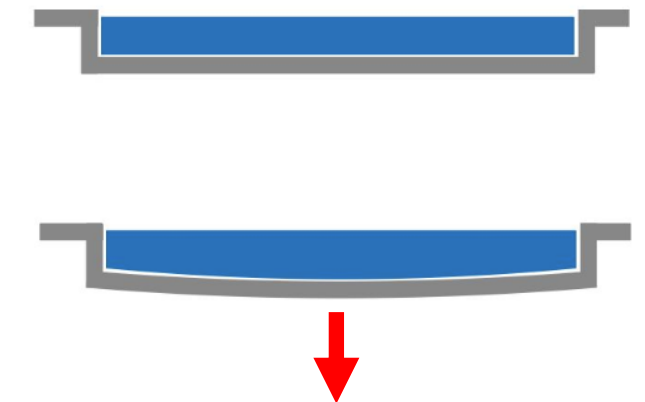
ZRMs von AMIS, OREAS, NIST, NCS, CANMET und reine Oxide

Verwendung interner Standards

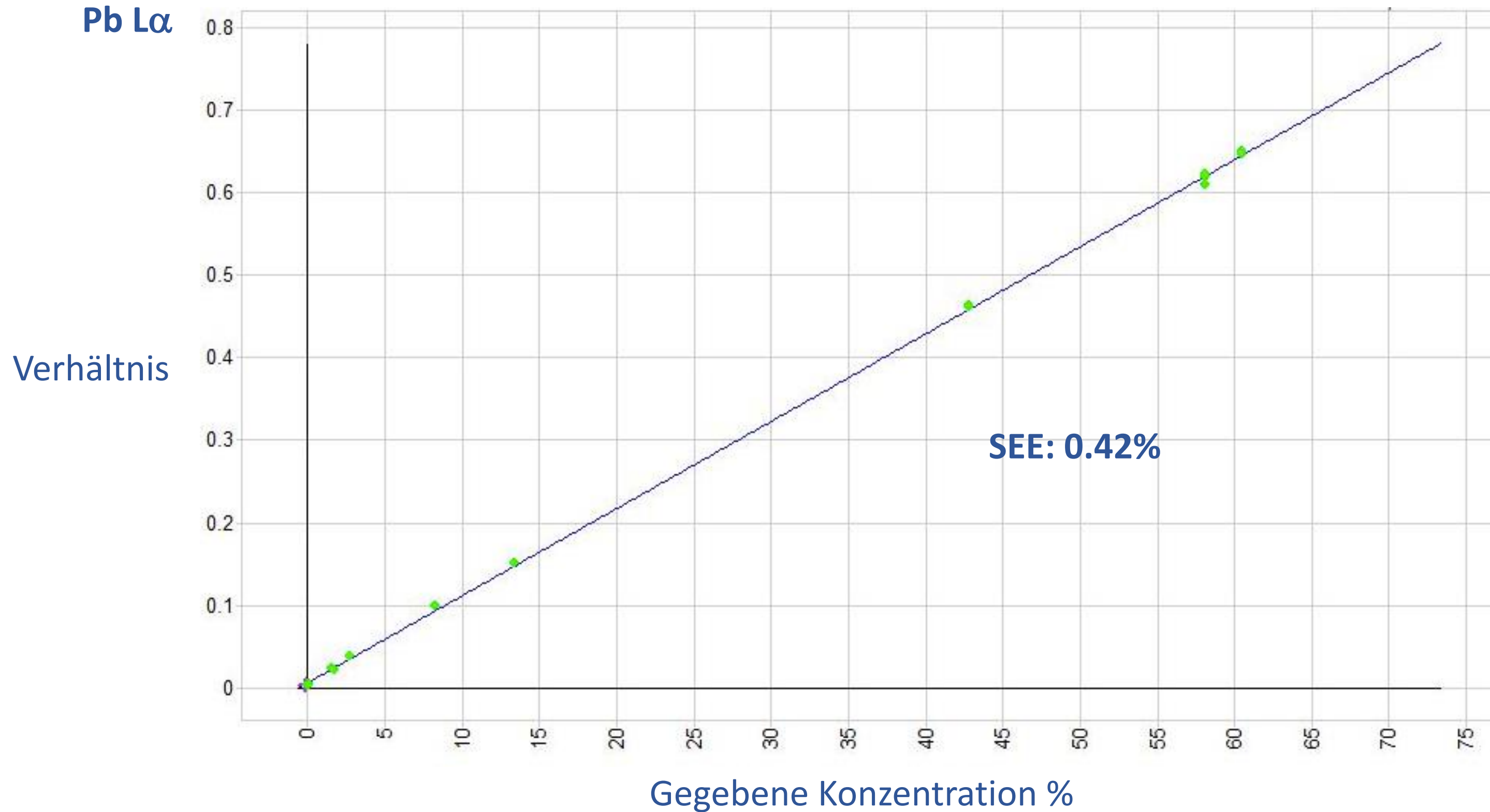


IS: W Lβ1

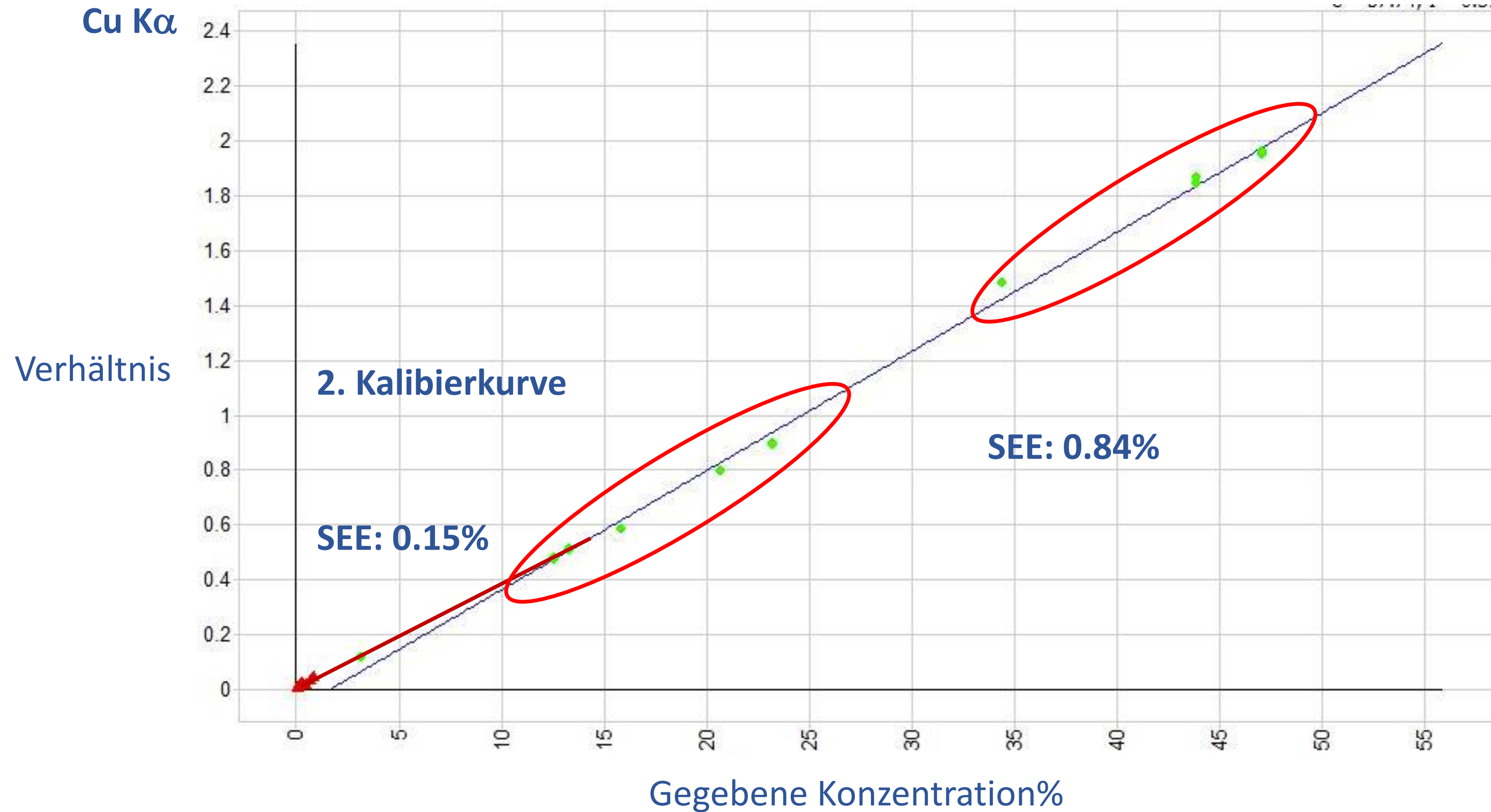
$$\text{Verhältnis} = \frac{I_{\text{Zn K}\alpha}}{I_{\text{W L}\beta 1}}$$



Kalibrierkurve: Beispiel Pb



Kalibrierkurve: Beispiel Cu



Einige Ergebnisse von Routineproben

Sample 1 / %	Ag	Al ₂ O ₃	As	Ba	CaO	Co	Cu	Fe	MgO	Ni	Pb	S	SiO ₂	Sn	Zn
Prep#1	0,025	1,438	0,338	0,144	0,790	0,110	29,79	21,86	0,555	1,855	0,105	20,07	6,665	< 0,04	0,627
Prep#2	0,026	1,463	0,336	0,135	0,795	0,111	29,81	21,82	0,509	1,855	0,103	20,33	6,602	< 0,04	0,627
Mean	0,026	1,451	0,337	0,139	0,792	0,111	29,80	21,84	0,532	1,855	0,104	20,20	6,633		0,627
Diff	0,001	0,025	0,002	0,008	0,004	0,002	0,020	0,037	0,046	0,000	0,002	0,251	0,063		0,000

Sample 2 / %	Ag	Al ₂ O ₃	As	Ba	CaO	Co	Cu	Fe	MgO	Ni	Pb	S	SiO ₂	Sn	Zn
Prep#1	0,159	0,722	< 0,05	0,000	0,327	0,067	0,307	5,053	1,203	1,550	58,91	12,71	5,179	< 0,04	4,870
Prep#2	0,164	0,742	< 0,05	0,003	0,327	0,065	0,325	5,036	1,217	1,549	58,96	12,63	5,139	< 0,04	4,849
Mean	0,161	0,732		0,001	0,327	0,066	0,316	5,045	1,210	1,550	58,94	12,67	5,159		4,860
Diff	0,006	0,021		0,002	0,000	0,002	0,018	0,017	0,014	0,002	0,045	0,081	0,040		0,021

Sample 3 / %	Ag	Al ₂ O ₃	As	Ba	CaO	Co	Cu	Fe	MgO	Ni	Pb	S	SiO ₂	Sn	Zn
Prep#1	< 0,04	0,625	0,064	< 0,02	0,170	49,38	0,020	4,371	0,109	4,644	0,087	3,507	0,408	< 0,04	0,014
Prep#2	< 0,04	0,643	0,064	< 0,02	0,161	49,29	0,019	4,369	0,121	4,632	0,093	3,449	0,411	< 0,04	0,015
Mean		0,634	0,064		0,166	49,34	0,020	4,370	0,115	4,638	0,090	3,478	0,409		0,015
Diff		0,018	0,000		0,010	0,093	0,001	0,001	0,012	0,012	0,006	0,058	0,003		0,001

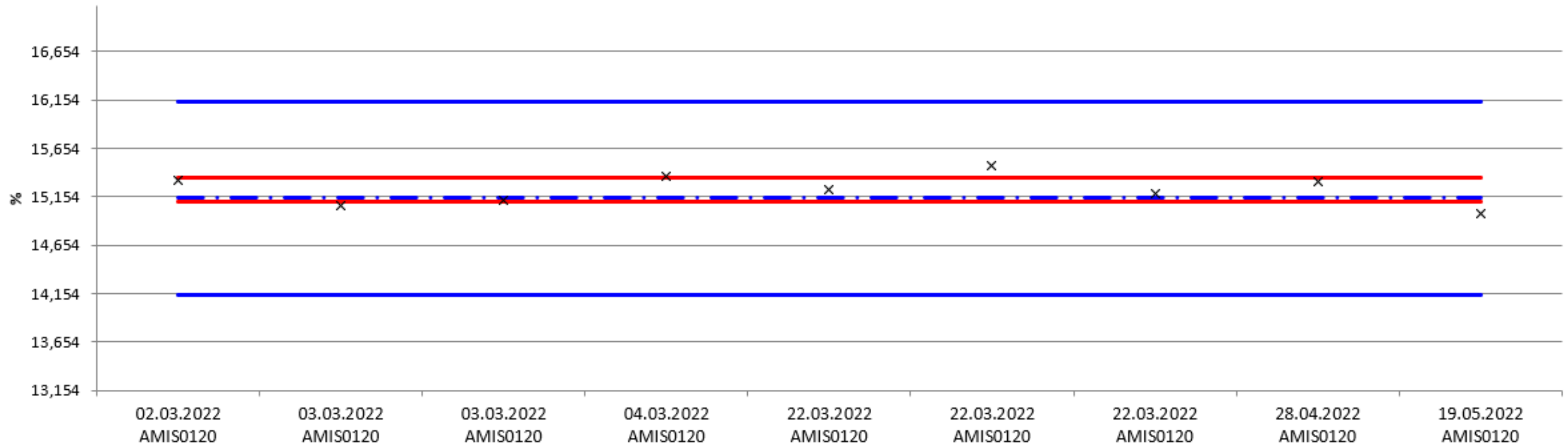
Beispiel einer Kontrollprobe

Kontrollprobe Kupfersulfid-Erz AMIS0120

Cu Schmelzaufschluss $15.14 \% \pm 0.993 \%$

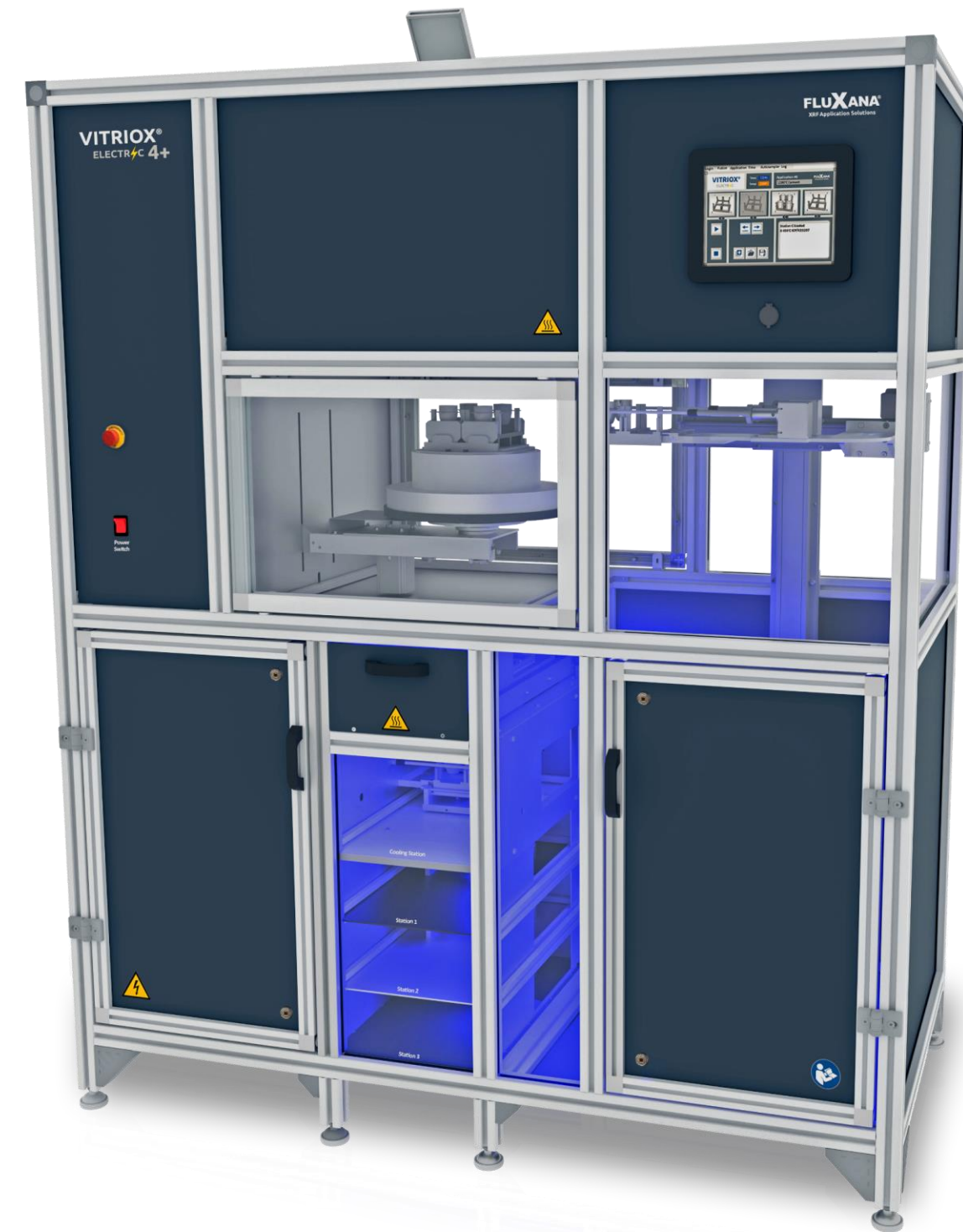
FLUXANA Cu Schmelzaufschluss $15.22 \% \pm 0.12 \%$ (95% Konfidenzintervall)

Cu



Anforderungen an das Schmelzen von sulfidischen Erzen

- Oxidationsmittel
- Oxidationsbedingungen für Pt-Geschirr
- 2-Schritt Prozedur
- Interner Standard
- Auswahl von ZRMs
- Reproduzierbarer Schmelzaufschlussprozess
- Säuberung des Pt-Geschirrs



Video



Kostenloses “Inside XRF” Webinar:

Fehlerfortpflanzungen und deren Auswirkungen auf die Ergebnisse in der RFA

Wie wirken sich verschiedene Fehler auf die analytischen Ergebnisse aus? Welche Fehlerquellen gibt es und wie kann ich sie vermeiden?

12. Oktober 2022 – 3:00 PM (CET)



Besuchen Sie unseren Youtube-Kanal
www.youtube.com/fluxana für
Aufnahmen vergangener Webinare.

Melden Sie sich für unseren
Newsletter unter www.fluxana.de an
und erhalten Sie monatliche
Webinareinladungen

Weitere Informationen auf www.fluxana.de/webinare