



LEHRSTUHL FÜR ROHSTOFFMINERALOGIE

Montanuniversität Leoben

Peter-Tunner Straße 5

<http://rohmin.unileoben.ac.at/>

A-8700 Leoben

Der Lehrstuhl ist Teil des Departments für Angewandte Geowissenschaften und Geophysik

Masterarbeit

Untersuchung von Schlacken und Aschen zur Erweiterung einer Datenbank für die FTIR- Spektroskopie

Vorgelegt von:

Elisabeth Diethart-Jauk

00935033

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr.phil. Johann Raith

Ass.Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Daniel Vollprecht

DI Dr. Alexia Aldrian

Leoben, August 2018

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während dieser Abschlussarbeit und während des gesamten Studiums an der Montanuniversität Leoben unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinen Betreuern, Univ.-Prof. Dr.phil. Johann Raith, Ass.Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Daniel Vollprecht und Dr. Alexia Aldrian, die meine Arbeit betreut und begutachtet haben. Herzlich bedanken möchte ich mich auch beim gesamten Laborteam des Lehrstuhles für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft. Danke für die Unterstützung, die hilfreichen Tipps und die tolle Betreuung während der Laborarbeit.

Ebenso gilt mein Dank Frau Amtsdirektorin Maria Hierz von der Technischen Universität Graz, die mir hilfreiche Hinweise zur Erstellung von Presslingen gab. Danke auch an Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. Walter Prochaska, der mir bei der Besorgung der Proben half.

Des Weiteren möchte ich Frau Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Nina Gegenhuber danken, die stets ein offenes Ohr für all meine Sorgen und Probleme hat.

Mein größter Dank gebührt meinen Eltern und Stephan, ohne euch hätte ich schon längst das Handtuch geworfen. Danke für euren Zuspruch und eure stets anhaltende Motivation.

Zum Schluss möchte ich meinen Studienkollegen danken, allen voran, Amra Joldic. Danke, dass du mich immer wieder angetrieben hast nicht aufzugeben.

Kurzfassung

Untersuchung von Schlacken und Aschen zur Erweiterung einer Datenbank für die FTIR-Spektroskopie

Diese Masterarbeit soll der Erweiterung der Datenbank des **Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)**-Spektrometer am Lehrstuhl für Abfallverfahrenstechnik und Abfallwirtschaft dienen, um in Zukunft den Phasenbestand von Schlacken- und Aschenproben qualitativ und quantitativ bestimmen zu können. Dafür werden häufig vorkommende Minerale (Anhydrit, Calcit, Chromit, Hämatit, Magnetit, Periklas, Quarz, Wüstit) in Schlacken und Aschen ausgewählt. Diese Minerale wurden aufbereitet und können danach direkt mit der Technik der Abgeschwächten Totalreflexion (ATR) analysiert werden. Zusätzlich wurden noch Kaliumbromidpresslinge angefertigt, um Spektren im Transmissionsmodus erstellen zu können. Diese Spektren wurden in der Datenbank hinterlegt. Zusätzlich werden von den ausgewählten Mineralen unterschiedlichste Mischungen erstellt, um quantitative Analysen mit der Software Resolutions Pro durchzuführen. Diese Software bietet einige Parameter zur Bearbeitung und Auswertung der Spektren. Auf diese wird in der vorliegenden Arbeit eingegangen und zusätzlich wird eine Anleitung für die quantitative Analyse erstellt. Röntgendiffraktometrie diente zur Feststellung der Phasen-Zusammensetzung der Schlacken- und Aschenproben. Zusätzlich wurden die Spektren mit den Referenzspektren der Datenbank abgeglichen. Es konnte festgestellt werden, dass sich die FTIR-Spektroskopie hervorragend zur qualitativen Phasenanalyse von Aschen und Schlacken eignet, wohingegen andere Methoden für die quantitative Analyse bevorzugt verwendet werden sollten.

Abstract

Investigation of slag and ash samples to extend the FTIR-spectroscopy database

This thesis should help to extend the database of the **Fourier-Transform-Infrared (FTIR)** spectrometer at the Chair of Waste Processing Technology and Waste Management. The aim for the future is the qualitative and quantitative phase analyses of slag and ash samples. Therefore, common minerals in slags and ashes (anhydrite, calcite, chromite, hematite, magnetite, periclase, quartz, wuestite) were analysed. These minerals are processed and can be analysed directly with the attenuated total reflection (ATR) technique. Additionally, the KBr pellet method was used to obtain spectra using the transmission mode. All spectra are saved in a database. A number of different mixtures were used to conduct quantitative analyses with the software *ResPro*. This software offers many possibilities of editing and analysing the spectra. The possibilities of the software are discussed and an instruction on how to do a quantitative analysis is also given in this thesis. X-ray diffraction patterns were used to determine the phase composition of the slag and ash samples and compared with the FTIR-spectrometer data. It has been shown that FTIR-spectrometry is an excellent tool for qualitative but not yet for quantitative phase analysis. Other methods should be preferably used for quantitative measurements.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
1.1 Problemstellung	3
1.2 Zielsetzung	3
2 GRUNDLAGENTEIL.....	5
2.1 Schlacken	5
2.2 Zusammensetzung von Stahlwerksschlacken	7
2.3 Aschen.....	8
2.3.1 Holzaschen	8
2.3.2 Müllverbrennungsaschen.....	8
2.4 Zusammensetzung der Aschen	9
2.4.1 MV-Aschen.....	9
2.4.2 Biomasse-Aschen	10
2.5 Ausgewählte Minerale.....	11
2.6 FTIR-Spektroskopie	14
2.6.1 Theoretische Grundlagen	14
2.6.2 Spektrum und qualitative Interpretation.....	17
2.6.3 Aufbau	20
2.6.4 Fourier-Transformation	23
2.6.5 Probenpräparation	24
2.6.6 Reflexionsmodus	26
2.6.7 Quantitative Analyse	27
2.6.8 Vorteile der FTIR-Spektroskopie	29
2.6.9 Geräteparameter.....	29
3 EXPERIMENTELLER TEIL	31
3.1 Probenpräparation	31
3.2 Messmethode und Auswertung	35
3.2.1 Messmethode.....	35
3.2.2 Auswertung	40
3.3 Qualitative Analysen der Spektren.....	42
3.3.1 Calcit	42
3.3.2 Quarz.....	44
3.3.3 Anhydrit	45



3.3.4	Periklas.....	46
3.3.5	Magnetit.....	47
3.3.6	Hämatit.....	48
3.3.7	Chromit.....	50
3.3.8	Wüstit.....	51
3.3.9	Schlacken und Aschen.....	52
3.4	Quantitative Analysen.....	61
3.4.1	Anleitung.....	61
3.4.2	Anhydrit - Calcit - Quarz.....	66
3.4.3	Hämatit - Magnetit - Periklas.....	72
3.4.4	Weitere Mischungen.....	75
4	DISKUSSION.....	81
4.1	Probenbeschaffung.....	81
4.2	Qualitative Auswertung.....	81
4.3	ATR-Technik vs. Transmissionsmodus.....	82
4.4	Quantitative Auswertung.....	83
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	85
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	87
6.1	Abbildungen.....	90
6.2	Tabellen.....	93
6.3	Formeln.....	95
ANHANG.....	I
Apodisation.....	I
Einwaage.....	III
Wiederholbarkeit.....	IV
Diffraktogramme.....	XIII



1 Einleitung

Die Infrarotspektroskopie durchlebte in den letzten Jahrzehnten einen enormen Aufschwung. Dispersive Spektrometer sind heute nahezu von der **Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie** abgelöst. Die FTIR-Spektroskopie wird vorwiegend in der organischen Chemie zur Ermittlung funktioneller Gruppen verwendet. Da diese Technik aber zahlreiche Vorteile bietet, ist die FTIR-Spektroskopie auch zu einem beliebten Instrument für qualitative und quantitative Bestimmungen von anorganischen Substanzen geworden, wobei der Schwerpunkt auf der qualitativen Bestimmung von Substanzen liegt. Der technische Fortschritt führt zu einer höheren Messgenauigkeit und Messgeschwindigkeit, somit kann ein hoher Probendurchsatz erzielt werden. Des Weiteren ist es möglich sowohl flüssige, feste als auch flüssige und gasförmige Proben schnell und einfach zu analysieren. Interaktive Softwarepakete und käuflich erwerbbar Datenbanken runden die Analysemethoden ab. Damit ist die FTIR-Spektroskopie aus modernen Laboratorien nicht mehr wegzudenken.

1.1 Problemstellung

Schlacken und Aschen sind durch ihre inhomogene mineralogische Zusammensetzung charakterisiert. Viele verschiedene Mineralphasen, die in unterschiedlichen Anteilen in den Proben vorkommen, machen es schwierig eine allgemeine Aussage über die Zusammensetzung zu treffen. Die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung dieser Proben erfolgt in Projekten des Lehrstuhls für Abfallverfahrenstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) bislang mit der an der TU Graz vorhandenen Röntgendiffraktometrie. Eine Analyse mit dem FTIR-Spektrometer würde eine erhebliche Zeitersparnis mit sich bringen, da kaum eine Probenpräparation notwendig wäre, die Mess- und Auswertzeit geringer ist als bei der Röntgendiffraktometrie und der Lehrstuhl selbst ein FTIR-Spektrometer des Typs *Agilent Cary 630* und zahlreiches Zubehör besitzt. Bisher wurde das FTIR-Spektrometer größtenteils für die Bestimmung von Kunststoffproben herangezogen. Ein weiteres Einsatzgebiet ist der Vergleich zweier Stoffe miteinander, um beurteilen zu können ob es sich dabei um dasselbe Material handelt.

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Masterarbeit war es, die am Lehrstuhl für Abfallverfahrenstechnik und Abfallwirtschaft bereits vorhandene Datenbank für die FTIR-Spektroskopie zu erweitern. In Zukunft soll es möglich sein, den Phasenbestand mineralischer Abfälle und Nebenprodukte qualitativ und wenn möglich auch quantitativ zu bestimmen. Abbildung 1 fasst die Methodik und die Ziele dieser Arbeit zusammen.



Abbildung 1: Methodik und Ziele der Masterarbeit.

Dabei sollten basierend auf einer umfangreichen Literaturstudie die am häufigsten vorkommenden Minerale in Schlacken und Aschen bestimmt werden. Diese ausgewählten Minerale wurden entweder aus der Mineraliensammlung des Lehrstuhls für Rohstoffmineralogie der Montanuniversität Leoben beschafft oder es wurden analysenreine Phasen von Chemikalienhändlern bezogen. Anschließend wurden zehn Minerale ausgewählt und Spektren im Reflexions- und Transmissionsmodus für eine Datenbank erstellt. Des Weiteren wurden Phasenpaare für die Herstellung von Mischungen verwendet und, wenn möglich, sollten auch ternäre Mischungen erstellt werden. Diese dienten der quantitativen Analyse. Zum Abschluss sollen Schlacken- und Ascheproben mittels FTIR-Spektroskopie untersucht und mit den Spektren der erstellten Datenbank abgeglichen werden.

2 Grundlagenteil

2.1 Schlacken

Schlacken werden als industriell erzeugte künstliche Gesteine bezeichnet, deren natürlichen Analoga vulkanische, glasige oder tuffartige Gesteine sind (Gumz et al., 1958). Einteilen kann man die Schlacken in zwei Großgruppen:

- Metallhüttenschlacken und
- Eisenhüttenschlacken

Metallhüttenschlacke bezeichnet Schlacken die bei der Verhüttung von Blei-, Chrom-, Kupfer-, Nickel-, und Zinkerzen anfallen (DIN 4301, 2009).

Bei Eisenhüttenschlacken kann, je nach Entstehung kann zwischen verschiedenen Schlackentypen unterschieden werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Arten von Eisenhüttenschlacken.

Hochofenschlacke (HOS)	Stahlwerksschlacke (SWS)
Hüttensand Hochofenstückschlacke	Linz-Donawitz Schlacke (LDS) Elektroofenschlacke (EOS) Edelstahlschlacke (EDS) Sekundärmetallurgische Schlacke (SEKS) Stahlwerkslagerschlacke (SWLS)

Bei einem Verhüttungsprozess wird aus dem vorliegenden Erz durch Reduktion Metall erzeugt, dabei entmischen sich Schlackenschmelze und Metallschmelze (Götze und Göbbels, 2017). Bei der Erzeugung von 1000 kg Roheisen können bis zu 300 kg Schlacke entstehen. Abbildung 2 gibt einen Überblick der Eisen- und Stahlherstellung. Einerseits lässt sich aus Eisenerzen, Zuschlagsstoffen und Reduktionsmittel Roheisen im Hochofen gewinnen, das im nachgeschalteten Sauerstoffkonverter (= LD-Konverter) zu Rohstahl umgewandelt wird. Andererseits können die Einsatzstoffe in einer Direktreduktionsanlage reduziert werden, dabei entsteht sogenannter Eisenschwamm, der im Elektrolichtbogenofen zu Rohstahl umgewandelt wird. Rohstahl kann auch über recycelten Stahlschrott im Lichtbogenofen hergestellt werden.

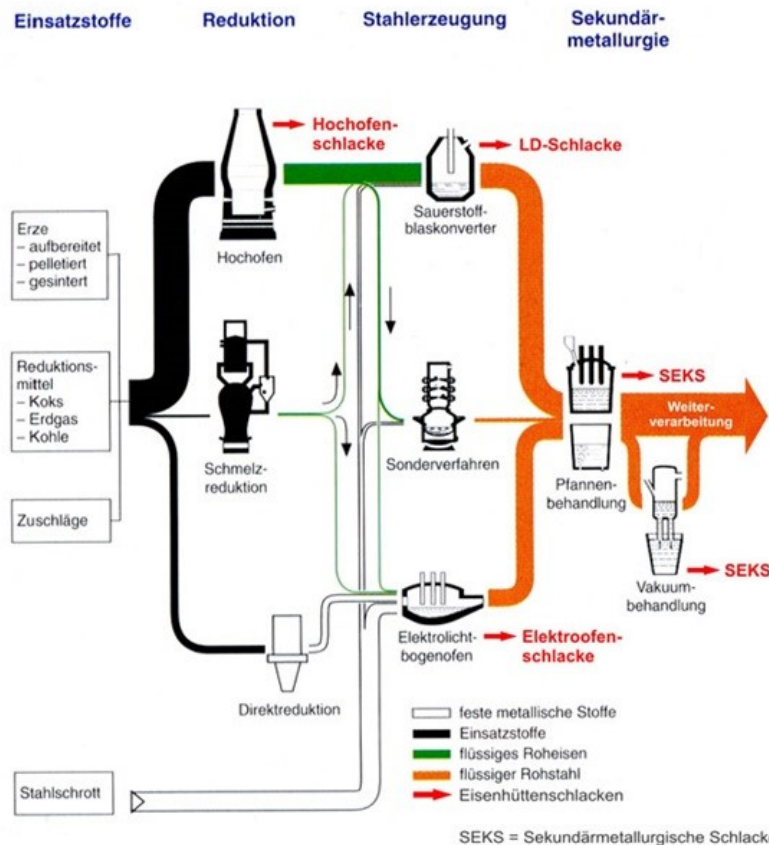


Abbildung 2: Ablaufschema der Rohstahlherstellung (www.fehs.de/eisenhuettenschlacken/).

Die Materialeigenschaften von Schlacken werden während der Verarbeitung gezielt beeinflusst. Ihre Entstehung entspricht dennoch natürlichen magmatischen Gesteinen und Schlacken ersetzen diese oft im Straßenbau oder in der Zementherstellung.

Bei circa 1500 °C entsteht aus der Gangart und den Schlackenbildnern (Sand, Kalk oder Dolomit) die Gesteinsschmelze der Hochofenschlacke. Wird diese Schmelze rasch mit Wasser abgekühlt, entsteht glasiger Hüttensand. Seltener findet die langsame Abkühlung in Beeten statt, dabei entsteht die kristalline Hochofenstückschlacke. Stahlwerksschlacke entsteht bei höheren Temperaturen (circa 1650 °C) und ist die Gesteinsschmelze, die bei der Stahlerzeugung entsteht (DIN 4301, 2009). Im Stahlwerk wird Sauerstoff zugeführt, um den Restkohlenstoff im Roheisen zu oxidieren, da dieser im Stahl schaden würde. Ein Teil des Eisens wird oxidiert, so dass dieser zum Teil in die Schlacke geht und Stahlwerksschlacken somit eisenreicher sind als Hochofenschlacken. LDS entsteht bei dem Blastschmelz- bzw. Konverterverfahren und EOS entsteht im Lichtbogenofen, wobei Schrott durch elektrischen Strom aufgeschmolzen wird. Diese Schlacken werden als Primärschlacken bezeichnet. Die Edelstahlschlacke wird bei der Herstellung von höherwertigem Stahl produziert. Bei der Nachbehandlung von Stahl werden verschiedene Verfahren benutzt und die dabei anfallenden Schlacken als sekundärmetallurgische Schlacken zusammengefasst. Stahlwerkslagerschlacke, die nach dem Siemens-Martin-Verfahren hergestellt wurde, wurde in Deutschland bis 1993 produziert und ist heutzutage nur noch als Altbestand aufzufassen (www.fehs.de/eisenhuettenschlacken/).

2.2 Zusammensetzung von Stahlwerksschlacken

Stahlwerksschlacken werden genauso wie natürliche Gesteine aus Mineralen/festen Phasen aufgebaut und sie werden vor allem auf Grund ihres Gefüges häufig mit Vulkaniten verglichen. Höllen und Pomberger (2014) und Höllen et al. (2013) beschäftigten sich mit der Mineralogie und Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken, wobei ein guter Überblick über die Zusammensetzung der Stahlwerksschlacken gegeben wird. Drissen (2004) gibt eine gute Zusammenfassung über die Mineralogie von Eisenhüttenschlacken an. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Literaturrecherche zusammengefasst (Bodor et al., 2013; Drissen, 2004; Drissen und Mudersbach, 2012; Höllen und Pomberger, 2014; Höllen et al., 2013; Nicolae et al., 2007; Piatak et al., 2015; Yildirim und Prezzi, 2011).

Tabelle 2: Zusammenstellung von Phasen in Stahlwerksschlacken.

Phasen	Chemische Formel	Anmerkungen
Bredigit	$\text{Ca}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4$	
Brownmillerit	$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_5$	
Calcit	CaCO_3	
Chromit	FeCr_2O_4	Chrom-Spinelle bilden häufig Mischkristalle.
Clinoenstatit	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	
Cuspidin	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$	
Dicalciumferrit	$2\text{CaO}^*\text{Fe}_2\text{O}_3$	
β -Dicalciumsilikat	Ca_2SiO_4	
γ -Dicalciumsilikat	Ca_2SiO_4	Natürliches Äquivalent ist Calcio-Olivin (Ca_2SiO_4).
Fayalit	Fe_2SiO_4	
Ferrosilit	$(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	
Freikalk	CaO	
Fluorit	CaF_2	
Hämatit	Fe_2O_3	
Jasmondit	$10\text{CaO}^*\text{CaS}^*4\text{SiO}_2$	
Kirschsteinit	CaFeSiO_4	
Magnesit	MgCO_3	
Magnesiochromit	MgCr_2O_4	
Magnetit	Fe_3O_4	
Mayenit	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	
Melilith	$(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Al})[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Mischkristallreihe zwischen Gehlenit und Äkermanit.
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	
Monticellit	CaMgSiO_4	
Oldhamit	CaS	
Periklas	MgO	
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hydratationsprodukt.
Quarz	SiO_2	
Scheelit	CaWO_4	
Srebrodolskit	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	
Tricalciumaluminat	$3\text{CaO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$	
Wollastonit	CaSiO_3	
Wüstit	FeO	Bilden eine Mischkristallreihe mit MgO und MnO. Häufig wird anstatt Eisen und Magnesium Chrom eingebaut.



2.3 Aschen

2.3.1 Holzaschen

Die „Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen“ (BMLFUW, 2011) beinhaltet folgende Begriffserklärungen:

Bei Pflanzenaschen aus Biomassefeuerungen handelt es sich um Rückstände aus der Verbrennung von chemisch unbehandelter Biomasse (unter anderem: Hackgut, Stückholz, Grünholz, Stroh, usw.). Bei der Verbrennung können verschiedene Aschefraktionen anfallen.

Grob- oder Rostasche: Damit wird der größtenteils mineralische Rückstand der verwendeten Biomasse bezeichnet. Darin lassen sich auch Verunreinigungen, z.B. Steine, Sand oder Erde, finden.

Kesselasche bezeichnet den Staub, der direkt im Kessel abgeschieden wird. Sie kann getrennt oder mit der Grob- oder Zyklonflugaschenfraktion gesammelt werden.

Zyklonflugasche: Dabei handelt es sich um die Fraktion, die mit dem Abgasstrom mittransportiert wird und im Zyklon abgeschieden wird. Diese besteht hauptsächlich aus anorganischen Bestandteilen.

Feinstflugasche: Darunter versteht man die feinste Aschefraktion, die in der Verbrennung nachgeschalteten Abgasreinigung anfallen. Toxische und/oder lösliche Stoffe sind Bestandteile dieser Fraktion.

Obernberger (1997) gibt einen guten Überblick über die anfallenden Aschefraktionen (Abbildung 3).

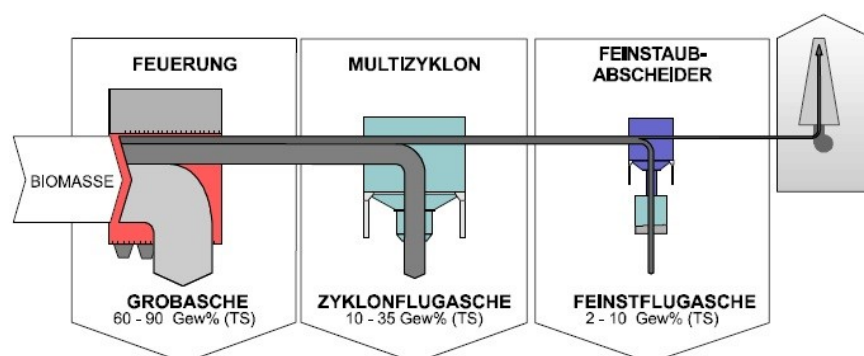


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Aschefraktionen der Biomasseverbrennung (Obernberger, 1997)

2.3.2 Müllverbrennungaschen

Aus dem Hausmüll werden die wiederverwertbaren Materialien, wie u.a. Glas, Papier, Metall, aussortiert und anschließend wird der Hausmüll verbrannt. Bei der Abfallverbrennung unterscheidet man zwischen der Rostfeuerung und der Wirbelschichtfeuerung. Dabei entsteht Müllverbrennungasche (MV-Asche), die im Fall der Rostfeuerung in eine MV-Rostasche und in eine MV-Flugasche unterteilt werden kann. MV-Rostasche bezeichnet den Rückstand, der

den Verbrennungskessel über den Rost verlässt. Die Flugasche bezieht sich auf den feinen Anteil, der im Abgas ausgetragen wird und über Filter abgeschieden wird. MV-Rückstände werden als Mischung von Aschen, Schmelzprodukten und materialspezifischen Komponenten beschrieben. Aschen stellen ein Gemisch von anorganischen Rückständen, Rußpartikeln, nichtbrennbaren Staubpartikeln und feinkörnigem Abrieb dar (Lichtensteiger, 1996).

2.4 Zusammensetzung der Aschen

2.4.1 MV-Aschen

Aufgrund der Heterogenität des Brennstoffes (Restmüll, Sperrmüll, Plastik, etc.) gibt es bei der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung große Unterschiede. MV-Rostaschen bestehen zu 20 – 40 % aus kristallinen Phasen, die restliche Masse setzt sich aus amorphen oder metallischen Bestandteilen zusammen (Lechner et al., 2010).

Pfrang-Stotz und Schneider (1995) untersuchten MV-Aschen aus 15 verschiedenen Müllverbrennungsanlagen und stellten fest, dass die chemischen Hauptbestandteile Silizium, Aluminium, Eisen und Calcium sind. Untergeordnet fanden sie u.a. Magnesium, Kalium, Natrium, Barium, Strontium, etc. Bei der MV-Asche handelt sich damit um „ein mit Eisen durchsetztes Calcium-Aluminium-Silikat“.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die mineralogischen Bestandteile von Rostaschen (Götze und Göbbels, 2017; Pfrang-Stotz und Schneider, 1995).

Tabelle 3: Mineralogische Zusammensetzung von MVA-Rostaschen.

Hauptbestandteile	Chemische Formel	Anmerkungen
Glas		Während des Verbrennungsprozesses neu gebildet.
Magnetit	Fe_3O_4	Sehr häufig.
Melilith	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$	Gehlenit, dominant.
	$\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Äkermanit Tritt weniger häufig als Gehlenit auf.
Quarz	SiO_2	Tritt sehr häufig auf, oft gemeinsam mit Melilith.
Nebenbestandteile		
Calcit	CaCO_3	Alterationsprodukt von Plagioklas.
Feldspäte	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4)(\text{Al}, \text{B}, \text{Si})_4\text{O}_8$	Häufig.
Akzessorien		
Anhydrit	CaSO_4	
Augit	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$	
Chromit	FeCr_2O_3	
Chromiumoxid	Cr_2O_3	als Mineral Eskolait
Diopsid	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Mehrmals gefunden, jedoch in sehr geringen Mengen.
Elementares Al, Si, Cu		Sehr häufig.
Fayalit	$\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$	
Gips	$\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Goethit	$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	



Hämatit	Fe_2O_3	
Hedenbergit	$\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	
Illit	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_2$	
Jacobsit	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$	
Johannsenit	$\text{CaMn}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$	
Klinochlor	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3[(\text{OH})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$	
Korund	Al_2O_3	
Larnit	Ca_2SiO_4	
Maghemit	Fe_2O_3	
Monticellit	CaMgSiO_4	
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hydratationsprodukt von Freikalk. Häufig in frischer MV-Rostasche.
Pyrit	FeS_2	
Pyroxferroit	$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$	
Sepiolith	$\text{Mg}_8[(\text{OH})_2 \text{Si}_6\text{O}_{15}]_2 \cdot (4+8)\text{H}_2\text{O}$	
Talk	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	
Tridymit	SiO_2	Hochtemperaturmodifikation von SiO_2 .
Ulvöspinell	$\text{TiFe}_2^{2+}\text{O}_4$	
Wüstit	FeO	

Diopsid wird von Pfrang-Stotz und Schneider (1995) als akzessorischer Bestandteil beschrieben. Lichtensteiger (1996) führte eine petrologische Charakterisierung mittels Dünnschliffanalysen von MVA-Rostaschen durch und fand eine ähnliche Zusammensetzung wie Pfrang-Stotz und Schneider (1995) vor. Dabei dominieren bei den Schmelzprodukten der Rostaschen neben amorphen Phasen die kristallinen Melilithe, Pyroxene (Hedenbergit, Augit, Diopsid), Amphibole und Minerale der Olivingruppe.

Wanga et al. (2016) untersuchten MV-Aschen auf ihre chemische und mineralogische Zusammensetzung mit Röntgenfluoreszenzanalyse bzw. Röntgendiffraktion. Die detektierten Phasen waren Åkermanit, Wollastonit, Anhydrit, Natriumsulfat und Kaliumcalciumsulfate (Calciolangbeinit und Lasurit).

2.4.2 Biomasse-Aschen

In Biomasse-Flugaschen lassen sich Kaliumchlorid (KCl) oder Kaliumsulfat (K_2SO_4) identifizieren, des Weiteren tritt Calcium in Form von Sulfat, Karbonat oder Silikat auf. Metallische Bestandteile lassen sich als Oxide wiederfinden und Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) kann auch beobachtet werden (Dahl et al., 2009; Gatternig et al., 2010; Llorente et al., 2006; Steenari und Lindqvist, 1999; Vamvuka et al., 2008).

Michalik und Wilczyńska-Michalik (2012) untersuchten acht Ascheproben von Biomassekraftwerken in Polen. Dabei identifizierten sie kalium- und magnesiumreiche Phosphate, Karbonate (Calcit, Fairchildit, Kutnahorit), Arkanit, Quarz, Cristobalit und "Eisenoxide".

Koukouzas et al. (2007) beobachteten an Flugascheproben, die von Hackgut stammen, folgende Minerale: Quarz, Hämatit, Anhydrit, Periklas, Portlandit, Calciumoxid und Sylvin.



Vassilev et al. (2013) geben einen ausführlichen Überblick über die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Biomasseaschen. Dabei identifizierten sie 229 Mineralphasen. Die am häufigsten auftretenden Minerale sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4: Mineralogische Zusammensetzung von Biomasseaschen.

Hauptbestandteile	Chemische Formel	Anmerkungen
Anhydrit	CaSO ₄	
Calcit	CaCO ₃	
Glas		Viele verschiedene Elemente.
Hämatit	Fe ₂ O ₃	
Kaliumsulfat	K ₂ SO ₄	
Kohle		Unverbrannte organische Rückstände.
Periklas	MgO	
Quarz	SiO ₂	
Sylvin	KCl	
Nebenbestandteile		
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	
Ca-Phosphate	CaKPO ₄	
Cristobalit	SiO ₂	Hochtemperaturmodifikation von SiO ₂ .
Fairchildit	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	
Halit	NaCl	
Hydroxylapatit	Ca(PO ₄) ₃ (OH), Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) oder Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	
K-Ca Silikate	K ₂ CaSiO ₄ , K ₄ CaSi ₃ O ₉	Die zwei Mineralformeln sind nur als Beispiele angeführt.
K Feldspat	KAlSi ₃ O ₈	
K Karbonat	K ₂ Mg(CO ₃) ₂ *4H ₂ O K ₂ Ca(CO ₃) ₂ Ca ₂ K ₂ (CO ₃) ₃	
Larnit	Ca ₂ SiO ₄	
Portlandit	Ca(OH) ₂	

2.5 Ausgewählte Minerale

Basierend auf der Literaturrecherche wurden 20 häufige Minerale identifiziert, die ausgewählten Minerale sind grau hinterlegt (Tabelle 5). Diese Mineralphasen werden im folgenden Absatz genauer beschrieben, da mit diesen Referenzspektren erstellt wurden.

Tabelle 5: 20 häufig vorkommende Minerale in Schlacken und Aschen.

Bestandteil	Chemische Formel
Äkermanit	$\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$
Anhydrit	CaSO_4
Calcit	CaCO_3
Chromit	FeCr_2O_4
Cuspidin	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Feldspat	$(\text{Ba},\text{Ca},\text{Na},\text{K},\text{NH}_4)(\text{Al},\text{B},\text{Si})_4\text{O}_8$
Freikalk	CaO
Hämatit	Fe_2O_3
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$
Gips	$\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kirschsteinit	CaFeSiO_4
Larnit	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
Magnetit	Fe_3O_4
Monticellit	CaMgSiO_4
Periklas	MgO
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Quarz	SiO_2
Sylvin	KCl
Wüstit	FeO

Melilith-Reihe

Dazu gehören die Gruppensilikate (Sorosilikate):

- **Gehlenit, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$**
- **Äkermanit, $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$.**

Sorosilikate bestehen im Wesentlichen aus 2 SiO_4 -Tetraedern, die zu $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ Gruppen verknüpft sind. Die Verknüpfung erfolgt über ein gemeinsames Sauerstoffatom von zwei Tetraedern. Zwischen den beiden Endgliedern besteht eine lückenlose Mischkristallreihe. Sie sind besonders häufig in Stahlwerksschlacken und Müllverbrennungaschen. In der Natur kommen sie, eher selten, in Vulkaniten, die Ca-reich und Si-untersättigt sind, vor. Gehlenit kann in kontaktmetamorphen Kalksteinen auftreten (Okrusch und Matthes, 2010).

Quarz, SiO_2

Quarz gehört zu den Gerüstsilikaten (Tektosilikaten), dabei ist jedes O-Atom mit zwei Si-Atomen verbunden. Dieses Mineral ist nach den Feldspäten das zweithäufigste Mineral der Erdkruste und kommt in fast allen Gesteinen vor. Ausgewählt wurde es, da es in allen drei Schlacken bzw. Aschen auftritt.

Calcit, CaCO_3

Das trigonale Karbonat Calcit ist durch einen CO_3^{2-} -Anionenkomplex und ein Ca^{2+} -Kation charakterisiert. In der Natur tritt Calcit häufig auf und ist unter anderem in Marmoren, in Karbonatiten und in kalkreichen Sedimenten zu finden. Calcit bildet auch einen der



Hauptbestandteile der Biomasseaschen (Vassilev et al., 2013). Calcit zersetzt sich bei Temperaturen von rund 800 °C, findet sich jedoch auch in Materialien, die höhere Temperaturen durchlaufen haben, da der bei der Kalzinierung gebildete Freikalk bei der Abkühlung durch den Kontakt mit der Atmosphäre rekarbonatisiert (Rodriguez-Navarro et al., 2009).

Spinell-Gruppe

Zur Spinell-Gruppe gehören Minerale der Oxidgruppe mit der allgemeinen Formel $X^{2+}Y_2^{3+}O_4$, wobei $X = Fe^{2+}, Mg, Zn, Mn^{2+}$ und $Y = Fe^{3+}, Al, Cr, Ti^{4+}, Mn^{3+}$ sein können. Dabei wird zusätzlich zwischen Normal-Spinellen mit obigen Formeltyp und Invers-Spinellen ($Y[XY]O_4$) unterschieden (Okrusch und Matthes, 2010). Zu den Invers-Spinellen zählen unter anderem Magnetit, Jacobsit und Ulvöspinell.

- **Magnetit, Fe_3O_4**

Magnetit, eines der wichtigsten Eisenerzminerale, tritt besonders häufig in MV-Aschen auf. In der Natur tritt Magnetit sedimentär, magmatisch und metamorph auf und ist in vielen Gesteinen akzessorisch vorhanden.

- **Chromit, $FeCr_2O_4$**

Chromit kommt, außer in der Biomasseasche, akzessorisch vor. In der Natur tritt Chromit in ultramafischen Gesteinen auf und ist sehr verwitterungsbeständig.

Hämatit, Fe_2O_3

Hämatit bildet einen Hauptbestandteil von Biomasseaschen und tritt in Stahlwerksschlacken und MV-Aschen untergeordnet auf. In der Natur kommt Roteisenerz, wie Hämatit noch genannt wird, vor allem in Banded Iron Formations vor.

Wüstit, FeO

Wüstit gehört zur Gruppe der Oxide und Hydroxide und tritt in der Natur äußerst selten auf. Finden lässt sich Wüstit in Roten Tiefseetonen, in Meteoriten und in kosmischen Staub. Er stellt allerdings eine Phase des unteren Erdmantels dar. Dieses Mineral bildet eine der Hauptphasen der Stahlwerksschlacken und tritt akzessorisch in MV-Aschen auf.

Periklas, MgO

Periklas gehört ebenfalls zur Gruppe der Oxide und Hydroxide und bildet mit Wüstit eine lückenlose Mischkristallreihe. Das Mineral tritt natürlich eher selten in SiO_2 -untersättigten Magmatiten auf und wird in Gesteinen der Kontaktmetamorphose gefunden. Freies MgO (= Periklas) ist Hauptbestandteil von Stahlwerksschlacken und Biomasseaschen.

Anhydrit, $CaSO_4$

Anhydrit gehört zu den wasserfreien Sulfaten und besteht aus einem SO_4^{2-} -Anionenkomplex, das Schwefelatom in der Mitte wird von 4 O-Atomen umgeben. Anhydrit tritt in Evaporiten auf und wandelt sich bei Kontakt mit Wasser in Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) um.



Calcium- bzw. Dicalciumsilikat

Dicalciumsilikat tritt in der Natur als Larnit auf. Bei der Herstellung von Zement wird ebenfalls Dicalciumsilikat, Belit, erzeugt, dessen Zusammensetzung aber von der des Larnits abweicht. $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ wird synthetisch hergestellt und ist das Äquivalent zum natürlichen Calcio-Olivin. Larnit, monoklines $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, ist ein Polymorph von Calcio-Olivin (Deer et al., 1992). In Schlacken entsteht die Hochtemperaturphase Bredigit durch die Reaktion von CaO und SiO₂. Calcium kann dabei teilweise durch Magnesium ersetzt werden (Drissen, 2004). Bei der Abkühlung kommt es zur Umwandlung in die Tieftemperaturphase oder bei Anwesenheit von Bor kann Bredigit stabilisiert werden. Larnit tritt in Gesteinen der Sanidinitfazies mit Mineralen wie Sanidin, Tridymit und Mullit auf. Die Sanidinitfazies gehört zur Kontaktmetamorphose und benötigt geringe Druck- aber extrem hohe Temperaturbildungsbedingungen (Correns und Zemmann, 1968).

2.6 FTIR-Spektroskopie

2.6.1 Theoretische Grundlagen

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, kurz FTIR-Spektroskopie, gilt als effizient, leistungsfähig und kostengünstig. Aufgrund des geringen Aufwands bei der Probenvorbereitung liefert sie schnell Ergebnisse. Bei der FTIR-Spektroskopie sind sowohl qualitative als auch quantitative Analysen möglich und es lassen sich sowohl organische als auch anorganische Verbindungen analysieren. Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase können untersucht werden.

IR-Strahlung gehört ebenfalls wie UV- und VIS-Strahlung zur elektromagnetischen Strahlung (Abbildung 4).

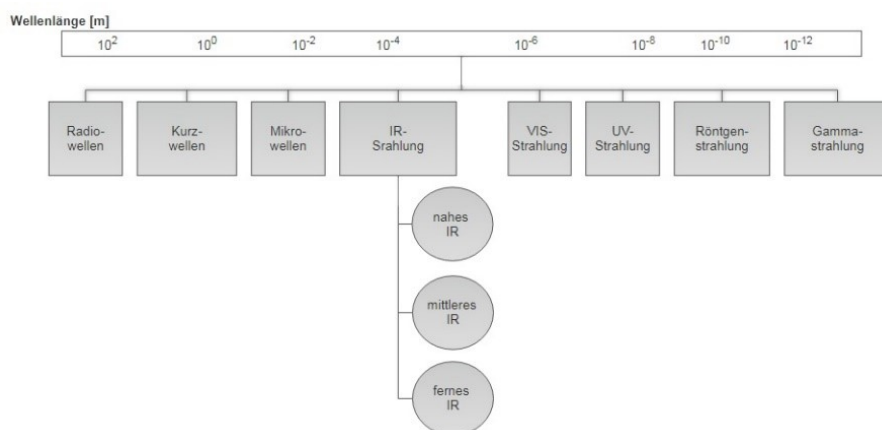


Abbildung 4: Schematische Darstellung der elektromagnetischen Strahlung, abgeändert nach Gottwald und Wachter (1997).

Tabelle 6 gibt die Unterteilung der Infrarotstrahlung in drei Bereiche mit den dazugehörigen Wellenzahlen $\bar{\nu}$ an (Gottwald und Wachter, 1997).

Tabelle 6: Einteilung der Infrarotstrahlung.

	Abkürzung	Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]
Nahes IR	NIR	13000 - 4000
Mittleres IR	MIR	4000 - 400
Fernes IR	FIR	< 400

Hediger (1971), Günzler und Gremlich (2003) und Smith (2011) geben einen kompakten Überblick über die Theorie der Infrarotspektroskopie. Der folgende Textteil stellt eine Zusammenfassung daraus dar.

Elektromagnetische Strahlung kann durch die Wellenlänge λ , der Frequenz und der Wellenzahl charakterisiert werden. Die Wellenlänge λ beschreibt die Strecke zwischen zwei Wellenbergen bzw. zwischen zwei Wellentälern in der Einheit Meter (häufig μm). Die Intensität wird durch die Amplitude angegeben. Die Schwingungszahl pro Zeit wird durch die Frequenz wiedergegeben. Die Einheit ist das Hertz [1/s]. Die Lichtgeschwindigkeit c ergibt sich aus der Multiplikation von Wellenlänge und Frequenz. Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm^{-1}], die die Anzahl der Wellen pro Zentimeter beschreibt, siehe dazu Formel 1.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda[\text{cm}]} = \frac{1 * 10^4}{\lambda[\mu\text{m}]}$$

Formel 1: Zusammenhang zwischen Wellenzahl $\bar{\nu}$ und Wellenlänge λ .

Je kleiner die Wellenlänge, desto größer ist die Wellenzahl. Das Plancksche Gesetz gibt die Energie E der elektromagnetischen Strahlung wieder, wobei h die Plancksche Wirkungskonstante ($6,63 * 10^{-34}$ Js) und die c die Lichtgeschwindigkeit ($2,9979 * 10^8$ m/s) beschreiben (Formel 2).

$$E = h * \nu \rightarrow E = \frac{h * c}{\lambda}$$

Formel 2: Plancksches Gesetz.

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Transmission. Die Transmission T (Durchlässigkeit oder Reintransmissionsgrad) gibt den Teil der Strahlung wieder, der von der Probe durchgelassen wird und lässt sich anhand Formel 3 berechnen, wobei I_0 die Strahlung nach und I die Strahlung vor der Probe beschreibt.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Formel 3: Beschreibung der Transmission T .

Absorbiert die Probe keine Strahlung, so ist die Transmission 1 oder 100 %. Anstatt der Transmission wird häufig die Extinktion A (Absorbanz) benutzt. Diese wird als der negative, dekadische Logarithmus der Transmission beschrieben (Formel 4).



$$A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg T$$

Formel 4: Zusammenhang zwischen Extinktion A und der Strahlungsintensität bzw. der Transmission T.

Wird eine Probe mit IR-Strahlung bestrahlt, kann eine Probe Strahlung absorbieren. Dadurch wird die Lage oder die Bindungslänge zwischen den Atomen in Molekülen schwingungsartig verändert. Die Energie aus der IR-Strahlung wird in eine Rotations- und Schwingungsenergie (Bewegungsenergie) im Molekül umgewandelt. Ein zweiatomiges Molekül wird häufig als zwei mit einer Feder verbundenen Punktmassen beschrieben. Für die weitere Darstellung der Schwingungsvorgänge wird häufig der harmonische bzw. der realistischere anharmonische Oszillator gewählt.

Es lassen sich nur Moleküle anregen, die ein Dipolmoment besitzen bzw. Moleküle, bei denen sich das Dipolmoment durch die Anregung ändert. Man spricht dann von IR-aktiven Verbindungen. Andernfalls bezeichnet man die Verbindungen, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, als IR-inaktiv. Des Weiteren sind Verbindungen IR-inaktiv, wenn sich der Massenschwerpunkt durch die Anregung nicht verändert. Die Schwingungsbewegungen komplexer Moleküle lassen sich einfach über die Freiheitsgrade beschreiben. Die theoretisch ermittelten maximalen Schwingungsanzahlen sind nicht gleich mit den Bandenzahlen im Spektrum (Gottwald und Wachter, 1997). Ein lineares Molekül besitzt $3N-5$ Freiheitsgrade, wenn N die Anzahl der Atome im Molekül ist. Ein gewinkeltes Molekül besitzt $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade. Die ermittelte Zahl, der Schwingungsfreiheitsgrad, wird auch als Anzahl der Normal- oder Grundschnwingungen bezeichnet und ist gleich der Zahl der Eigenschwingungen. Dazu gehören sowohl Deformations- als auch Valenzschwingungen. Deformations- bzw. Beugungsschwingungen entstehen bei einer Änderung des Bindungswinkels der Moleküle. Werden die Bindungslängen zwischen Molekülen verändert, spricht man von Valenz- bzw. Streckerschwingungen. Wie in Abbildung 5 ersichtlich kann diese Veränderung sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch erfolgen.

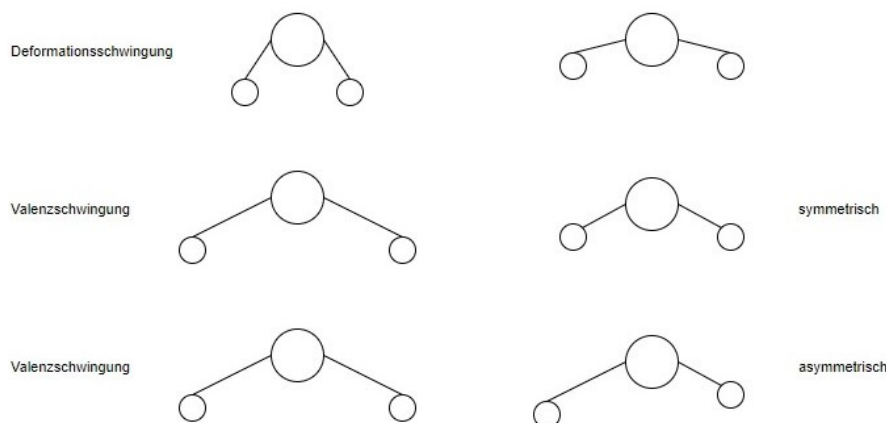


Abbildung 5: Schwingungstypen von einem dreiatomigen gewinkelten Molekül nach Gottwald und Wachter (1997).

In Günzler und Heise (1996) und Günzler und Gremlich (2003) findet man ein gutes Schema zur weiteren Unterteilung der Valenz- und Deformationsschwingungen am Beispiel des Methylens (CH_2) (Abbildung 6).

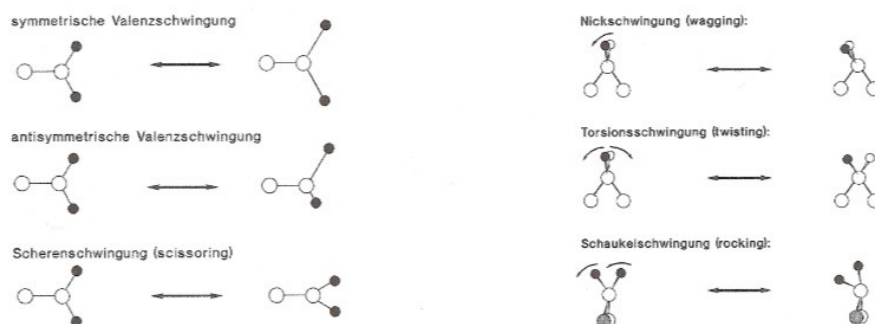


Abbildung 6: Einteilung der Normalschwingungen (Günzler und Gremlich, 2003; Günzler und Heise, 1996).

Tabelle 7 informiert über genauere Bezeichnungen (Günzler und Gremlich, 2003) der Normalschwingungen.

Tabelle 7: Bezeichnungen der Schwingungen aus Günzler und Gremlich (2003).

Symmetrische Valenzschwingungen	V_{sy}
Antisymmetrische Valenzschwingungen	V_{as}
Symmetrische Deformationsschwingungen	δ_{sy}
Antisymmetrische Deformationsschwingungen	δ_{as}
Unterformen:	
Schaukelschwingungen (rocking)	r
Scherenschwingung (scissoring)	δ'
Torsionsschwingung (twisting)	t
Nickschwingung (wagging)	ω

Des Weiteren können noch Ober- und Kombinationsschwingungen auftreten. Oberschwingungen sind weniger stark ausgeprägt als Grundschwingungen und treten großteils im nahen IR-Bereich auf. Treten Grundschwingungen mit kleiner Wellenzahl auf, kann deren Oberschwingung noch im mittleren IR-Bereich liegen (Günzler und Gremlich, 2003). Kombinationsschwingungen stellen stets schwächere Banden dar. Sowohl Kombinations- als auch Oberschwingungen führen zu einer Erhöhung der Bandenzahl (Beran, 2001). Die angeführten Beispiele der organischen Chemie lassen sich auf die Thematik der Schlacken und Aschen bzw. deren Bestandteile die Minerale übertragen. Minerale sind in der Regel chemisch homogene und kristalline Festkörper, deren Bausteine Atome, Ionen oder Molekülgruppen sind (Okrusch und Matthes, 2010).

2.6.2 Spektrum und qualitative Interpretation

Bei einem IR-Spektrum wird auf der Abszisse die lineare Wellenzahl und auf der Ordinate entweder die Extinktion oder die Transmission aufgetragen (Abbildung 7). Bei der Analyse von Spektren wird normalerweise die Transmission bevorzugt, hingegen bei der quantitativen

Analyse die Extinktion bzw. Absorbanz (Stuart, 2004). Des Weiteren kann auf der Ordinate rechnerisch abgeleitete Spektren in Kubelka-Munk-Einheiten oder Ableitungsspektren (Derivativspektren) aufgetragen werden. Wenn Spektren mit der diffusen Reflexion aufgenommen wurden, muss eine rechnerische Umwandlung in Kubelka-Munk-Einheiten erfolgen um den Zusammenhang zwischen Probenkonzentration und Bandenintensität herzustellen (Gottwald und Wachter, 1997).

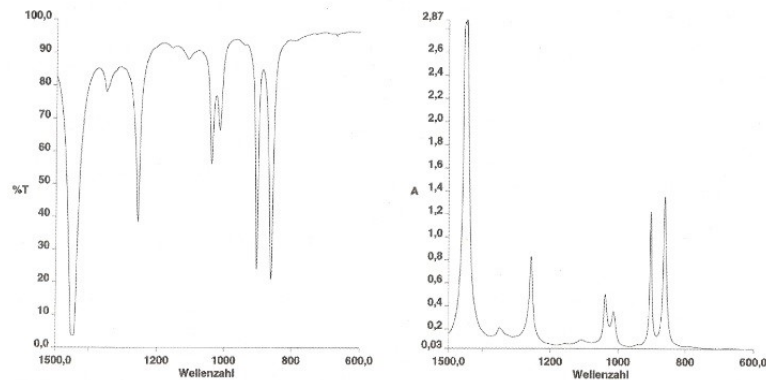


Abbildung 7: Transmission vs. Extinktion (Gottwald und Wachter, 1997).

Die Grundlinie (Basis, Background) ist eine waagrecht verlaufende Trendlinie, die aufgrund unterschiedlicher Einflüsse (z.B. Eigenabsorption des Einbettungsmittels) nicht genau waagrecht bei 100 % verläuft (

Abbildung 8). Die Untergrundabsorption beschreibt den Bereich zwischen der Grundlinie und einer Transmission von 100%. Störungen können z.B. durch Absorption von H_2O aus der Luft entstehen. Eine Schulter bezeichnet den Bereich zweier nicht aufgetrennter Banden. Ein Absorptionsmaximum bezeichnet die maximale Strahlungsenergieaufnahme durch ein Molekül.

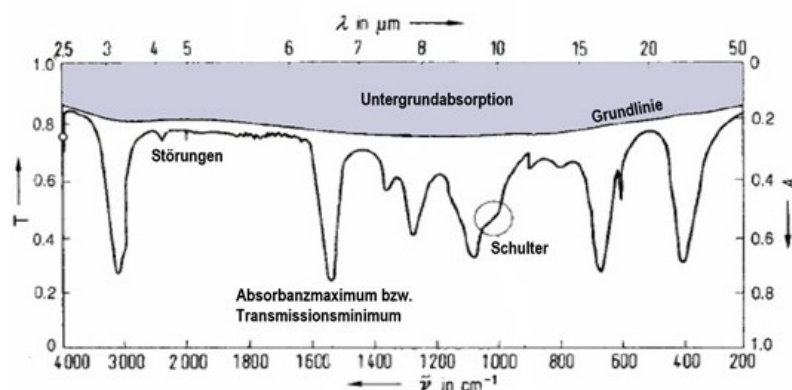


Abbildung 8: Beschreibung eines Spektrums, abgeändert nach Günzler und Gremlich (2003).

Abbildung 9 zeigt die Unterteilung des mittleren IR-Bereiches in vier unterschiedliche Teilbereiche. Von $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ treten X-H Valenzschwingungen auf, dabei handelt es sich um O-H, C-H oder N-H Streckschwingungen. Diese Banden lassen sich relativ leicht auseinander halten, z.B. O-H Streckschwingungen treten bei $3700 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ auf, N-H Schwingungen hingegen bei $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ (Stuart, 2004, 2004). Von $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ treten Deformationsschwingungen in Dreifachbindungen auf. Zusätzlich können im Bereich

2400 - 2200 cm^{-1} X-H Valenzschwingungen auftreten, wobei X für Phosphor oder Silizium steht (Stuart, 2004).

Der Bereich 2000 - 1500 cm^{-1} umfasst C-C-Doppelbindungen. Die Wellenzahlen zwischen 1500 - 600 cm^{-1} geben den Fingerprint-Bereich an. Bei der Analyse von Mineralen handelt es sich dabei um den wichtigsten Bereich, denn jedes Mineral besitzt einen individuellen Fingerabdruck und kann somit identifiziert werden. Unter anderem können so die Deformationsschwingungen der Karbonatgruppen oder der Silikatgruppen identifiziert werden (Nyquist und Kagel, 1997).

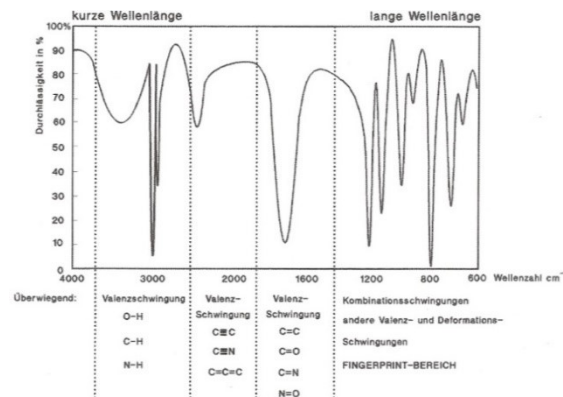


Abbildung 9: Unterteilung des Spektrums in vier Teilbereiche (Günzler und Gremlich, 2003).

Bei der qualitativen Interpretation werden die Banden genauer studiert, die Intensität, die Lage und die Form dieser Banden spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die Stoffidentifizierung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Entweder vergleicht man das erhaltene Spektrum mit einem Referenzspektrum (aus der Literatur) oder man führt einen „vorher-nachher“ Vergleich bei einer Synthese durch. Die dritte Möglichkeit wäre eine direkte Untersuchung der Spektren mit Strukturaufklärung, dabei wird die Lage der funktionellen Gruppen den Banden zugeordnet. Aufgrund von Schwingungsüberlagerungen kann es zu Lageverschiebungen kommen, was eine eindeutige Zuordnung erschwert (Gottwald und Wachter, 1997). Das Spektrum muss immer vorher auf mögliche Fehler bzw. Anomalien überprüft werden. Ist zum Beispiel bei Presslingen die Korngröße zu groß, führt dies zu einem Anstieg der Untergrundabsorption im kurzwelligen Bereich (Günzler und Gremlich, 2003).

Bei der Detektion von Mineralen mit der IR-Spektroskopie sind nach Beran (2001) folgende funktionelle Gruppen von Bedeutung:

- OH^- ,
- CO_3^{2-} ,
- SO_4^{2-} ,
- AsO_4^- ,
- PO_4^{3-} und
- SiO_4^- .

Chukanov (2013) führt als komplexe Anionen zusätzlich noch $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ an. Eine gute Übersicht über die Wellenzahlen der Deformations- bzw. Streckschwingungen der wichtigen

funktionellen Gruppen ist in Beran (2001) in Farmer (1974) und in Nakamoto (1970) enthalten (Tabelle 8).

Tabelle 8: Zuordnung der funktionellen Gruppen zu den Schwingungsarten (Beran, 2001).

Funktionelle Gruppe	Streck- Schwingungen (cm ⁻¹)	Deformations- Schwingungen (cm ⁻¹)
H ₂ O	3700-2900	1650-1600
CO ₃ ²⁻	1600-1300	950-650
NO ₃ ⁻	1500-1250	900-700
BO ₃ ³⁻	1300-1200	800-600
SO ₄ ²⁻	1200-1050	700-600
PO ₄ ³⁻	1100-950	600-550
SiO ₄ ⁴⁻	1000-800	550-400
Si _x O _y ^{z-}	1200-900	800-400
AsO ₄ ³⁻	900-750	400
VO ₄ ³⁻	900-750	400
WO ₄ ²⁻	850-750	350-300

Im Gegensatz zu Spektren organischer Verbindungen treten weniger Banden in Spektren anorganischer Verbindungen auf, diese sind breiter und werden bei niedrigeren Wellenzahlen beobachtet (Stuart, 2004).

Calcit (CaCO₃) besitzt ein planares Anion (CO₃²⁻), das anhand von Absorptionsbanden bei charakteristischen Wellenzahlen identifiziert werden kann: Streckschwingungen bei 1600 – 1300 cm⁻¹ und Deformationsschwingungen bei 950 – 650cm⁻¹ (Beran, 2001; Farmer, 1974). Stuart (2004) gibt an, dass es fast keine Rolle spielt, welches Kation gebunden ist, das Kation verändert die Wellenzahlen nur geringfügig. Dabei ist gerade dies entscheidend und ermöglicht die Unterscheidung z.B. von Calcit und Dolomit. Die Bestimmung des Mischungsverhältnisses in einem Mischkristall mittels FTIR-Spektrometer ist kompliziert, aber grundsätzlich möglich (Chukanov, 2013).

2.6.3 Aufbau

Im Gegensatz zu den dispersiven Geräten werden beim FTIR-Spektrometer die Wellenlängen nicht separiert. Mit allen Wellenlängen gemeinsam wird ein Interferogramm dargestellt. Daraus wird mit Fourier-Transformation das Spektrum erzeugt. Anstelle eines Monochromators wird bei der FTIR-Spektroskopie ein Interferometer benutzt, das am häufigsten verwendete ist das Michelson-Interferometer. Das *Agilent 630* Spektrometer verwendet ein Michelson-Interferometer Permatrac 3. Ein FTIR-Spektrometer besteht aus folgenden Komponenten (Abbildung 10).

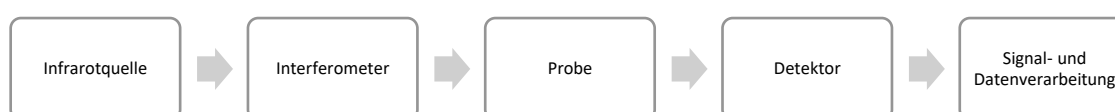


Abbildung 10: Bestandteile eines FTIR-Spektrometers.

Strahlungsquelle

In der IR-Spektroskopie werden thermische Lichtquellen verwendet, die sich annähernd wie Planck'sche Strahler verhalten. Die Lage des spektralen Strahlungsmaximums ist temperaturabhängig und je nachdem, ob die kurz- oder langwellige Seite der Strahlungsleistungskurve betrachtet wird, fällt die Kurve steil bzw. flach ab (Abbildung 11).

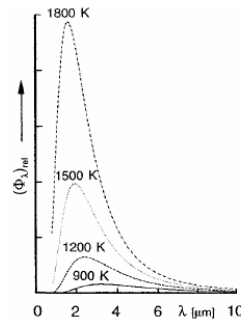


Abbildung 11: Lage des Strahlungsmaximums (Günzler und Gremlich, 2003).

Unterschiedliche Strahlungsquellen werden abhängig vom zu untersuchenden Spektralbereich (fernes, mittleres oder nahes IR) verwendet, siehe Tabelle 9. Grau hinterlegt ist die Keramikquelle, welche im *Agilent Cary 630* verbaut ist.

Tabelle 9: Strahlungsquellen und deren Eigenschaften, entnommen aus Günzler und Gremlich (2003).

Spektralbereich	Eigenschaften
<p>Fernes IR</p> <ul style="list-style-type: none"> • Quecksilber-Hochdrucklampe • Globar • Laser 	<p><u>Material:</u> Siliciumkarbid <u>Form:</u> Stäbe oder Wendel Direkt zündbar. Brenntemperatur 1500 K → Wasserkühlung erforderlich.</p>
<p>Mittleres IR</p> <ul style="list-style-type: none"> • Globar • Nernst-Stift 	<p><u>Material:</u> Zirkoniumoxid mit Zusätzen von Yttriumoxid und Oxiden anderer seltener Erden. Mechanisch empfindlich. Benötigt zur Zündung eine Hilfsheizung.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Metallische Wendeln • Halbleiterdiodenlaser 	<p><u>Material:</u> Chrom-Nickel-Legierungen oder Wolfram Betriebstemperatur: 1300 K → Luftkühlung</p> <p><u>Material:</u> Bleibsalz, Galliumarsenid, Gallium-Aluminiumarsenid</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Metallische, mit Keramik ummantelten Leiter 	<p><u>Material:</u> Platin oder einer Platinlegierung, die mit einer gesinterten Schicht aus Aluminiumoxid, Thoriumoxid, Zirkoniumsilikat oder ähnlichem Material umgeben sind. Unproblematisch und wartungsfrei.</p>
<p>Nahes IR</p> <ul style="list-style-type: none"> • Wolfram-Halogen-Lampe 	

Interferometer

Abbildung 12 zeigt den Aufbau eines Michelson Interferometers, dessen Bestandteile ein Strahlteiler, ein fester (M1) und ein beweglicher Spiegel (M2) sind. Strahlung wird von einer IR-Quelle emittiert und trifft auf den Strahlteiler. Dabei wird je die Hälfte der Strahlen durchgelassen bzw. reflektiert. Die reflektierten Strahlen treffen nach dem Passieren von einer Wegstrecke L auf den feststehenden Spiegel, werden dort reflektiert und treffen nach $2L$ wieder auf den Strahlteiler. Die durchgelassenen Strahlen treffen auf den um x verschiebbaren Spiegel und werden ebenso reflektiert und treffen nach einer Gesamtstrecke von $2(L+x)$ auf den Strahlteiler. Der bewegliche Spiegel besitzt somit einen variablen Interferometerarm (optische Weg Strahlteiler-Spiegel-Strahlteiler), der feststehende Spiegel hingegen einen konstanten. Diese zurückgeworfenen Strahlen rekombinieren mit einer Wegdifferenz von $2x$. Beide Strahlen interferieren (überlagern) zu einer gemeinsamen Welle und somit kann konstruktive und destruktive Interferenz erzeugt werden. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn eine Erhöhung der Amplitude entsteht, dies geschieht wenn die Wegdifferenz $2x$ ein ganzzahliges Vielfaches von der Wellenlänge ist. Destruktive Interferenz bezeichnet eine Verkleinerung des Detektorsignals. Dabei kann es, wenn die Wegdifferenz ein ungerades Vielfaches der halben Wellenlänge ist, zur kompletten Auslöschung kommen. Im Interferometer werden also die Strahlen moduliert und passieren die Probe und gelangen auf den Detektor. Der bewegliche Spiegel (M2) wird mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt, damit werden die auf den Detektor auftreffenden Strahlen zeitabhängig. Die genaue Position des Spiegels wird durch einen Laserstrahl bestimmt. Dabei entsteht das Interferogramm, das die Signalintensität als Funktion von der Auslenkung des Spiegels bzw. der Zeit wiedergibt. Des Weiteren bezieht sich das Interferogramm auf den gesamten Spektralbereich, hingegen ist im IR-Spektrum jeder Messwert einer Wellenzahl zugeordnet. Deswegen wird die Fourier-Transformation benötigt, die das Interferogramm entschlüsselt (Kapitel 2.6.4).

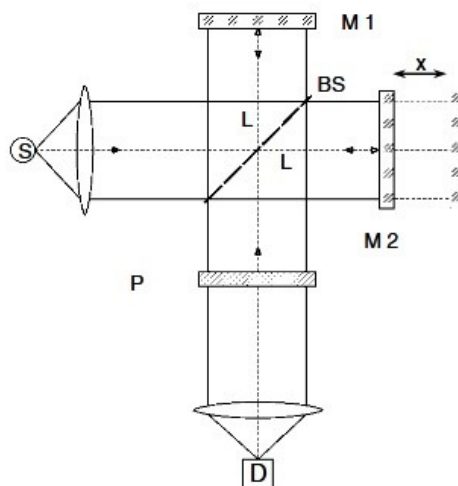


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Michelson Interferometer, S...Strahlungsquelle, M1...Spiegel, M2...Spiegel, BS...Strahlenteiler (beam splitter), P...Probe, D...Detektor, x...Spiegelauslenkung, L...Wegstrecke, abgeändert nach Günzler und Gremlich (2003).

Detektor

Es stehen zwei Gruppen von Detektoren zur Verfügung: Thermische Detektoren und Quantendetektoren. Da im Gerät *Agilent Cary 630* ein thermischer Detektor verbaut ist, wird nun auf diesen genauer eingegangen. Die physikalische Materialeigenschaft des pyroelektrischen Effektes wird bei thermischen Detektoren ausgenutzt. Dabei besteht der strahlungsempfindliche Kondensator aus deuteriertem Triglycinsulfat, weshalb der Detektor auch umgangssprachlich als DTGS-Detektor bezeichnet wird. Ändert sich die Temperatur durch IR-Strahlung so ändert sich das interne Dipolmoment bzw. die Polarisation. Diese Änderung wird als Spannungsstoß detektiert (Abbildung 13). Dieses elektrische Signal ist proportional zur Änderung der Strahlungsleistung bzw. zur Änderung der Temperatur (Günzler und Gremlich, 2003). Thermoelemente finden sich auch in dispersiven Geräten wieder, da sie aufgrund des robusten Aufbaues langlebig sind, nebenbei sind sie günstig in der Anschaffung.

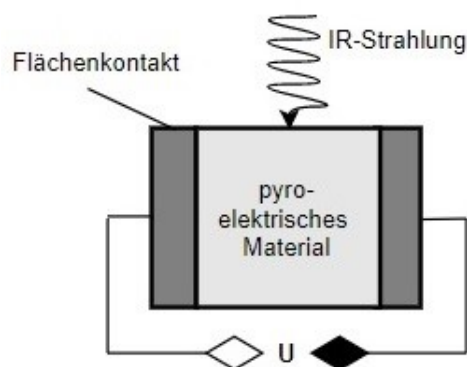


Abbildung 13: Pyroelektrischer Detektor, U beschreibt die Spannung, in Anlehnung an www.chemgapedia.de/vsengine/.

2.6.4 Fourier-Transformation

Bei der Fourier-Transformation handelt es sich um eine mathematische Funktion, die die Umwandlung des Interferogrammes (Zeitdomäne) in ein Spektrum (Frequenzdomäne) erlaubt. Jede periodische Funktion kann als Summe von Sinus- und Cosinus-Wellen ausgedrückt werden. Dabei sind folgende zwei Gleichungen essentiell, die als Cosinus Fourier-Transformations-Paar bezeichnet werden (Formel 5). Dabei wird die Beziehung der gemessenen Lichtintensität am Detektor $I(x)$ und der spektralen Energiedichte $B(\nu)$ bei einer bestimmten Wellenlänge ν , beschrieben. Die erste Gleichung gibt die Änderung der Energiedichte als Funktion der Weglängendifferenz an. Mit der zweiten Gleichung wird die Veränderung der Intensität als Funktion der Wellenzahl beschrieben. Mit Hilfe der mathematischen Methode der Fourier-Transformation können die beiden Gleichungen ineinander überführt werden (Stuart, 2004).

$$I(x) = \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu$$

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx$$

Formel 5: Fourier-Transformations-Paar.

Ebenso kann auch aus einem Spektrum ein Interferogramm berechnet werden, dies wird als inverse Fourier-Transformation bezeichnet.

Die diskrete Fourier-Transformation wird benötigt um das diskrete Signal mit dem Fast Fourier Transform (FFT) Algorithmus umzuwandeln. Dieser Algorithmus hat aber zufolge, dass Artefakte im Spektrum generiert werden. Theoretisch werden z.B. unendliche Spiegelwege vorausgesetzt, die aber praktisch nicht umsetzbar sind, deshalb entsteht beim Umkehren des Spiegels ein schlagartiger Abbruch des Interferogramms. Im Spektrum werden diese Artefakte als sogenannte Füßchen ersichtlich, das sind Nebenmaxima beidseitig zu einer Bande. Normalerweise spielt dies nur bei Gasphasenspektren eine messbare Rolle. Um diese Artefakte zu beseitigen bzw. zu dämpfen wird die Apodisation, eine mathematische Operation, verwendet. Da es sich bei FTIR-Geräten meistens um Einstrahl-Geräte handelt, muss zuerst das Backgroundspektrum (Spektrum ohne Probe) aufgenommen werden. Der Quotient aus Probenspektrum und dem Backgroundspektrum liefert das FTIR-Spektrum, siehe Abbildung 14. Es ist darauf zu achten, dass Background und Probe stets mit der gleichen Apodisationsfunktion bestimmt werden.

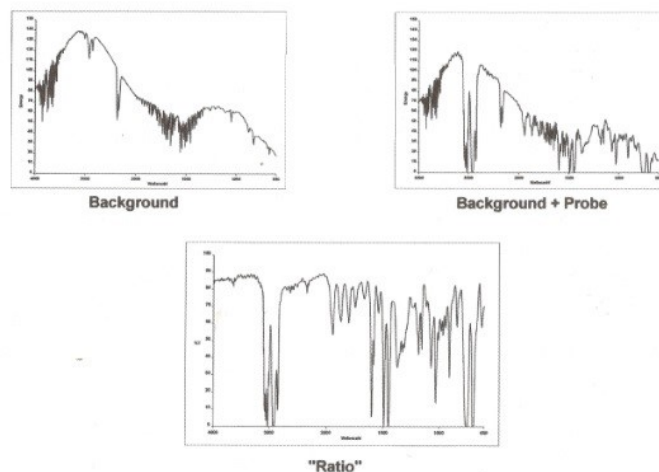


Abbildung 14: Einstrahlverfahren, Entstehung eines Spektrums, abgeändert nach Gottwald und Wachter (1997).

2.6.5 Probenpräparation

Sowohl Feststoffe als auch Flüssigkeiten und Gase können mit dem FTIR-Spektrometer untersucht werden. In dieser Arbeit wird nur auf die Probenpräparation von Feststoffen eingegangen. Für die Untersuchung von Mineralen ist die Verwendung von Pulvern üblich. Dafür wird die Probe zuerst entweder mittels einer Mühle auf eine Korngröße von 325 Mesh (< 0,044 mm) gemahlen oder mit einem Achatmörser zerrieben (Stuart, 2004). Die Trocknung der Pulverproben erfolgt bei 105°C im Trockenschrank. Zur Untersuchung von Einkristallen

kann man hingegen geschliffene, planparallele und beidseitig polierte Kristalle verwenden (Beran, 2001).

KBr-Presstechnik

Die KBr-Presstechnik stellt eine der bekanntesten Methoden zur Probenpräparation fester Substanzen dar. Bei dieser Methode wird die Probe zusammen mit einem Einbettungsmittel bei sehr hohen Drucken ($7-10 \cdot 10^4 \text{ Ncm}^{-2}$) zu einem Pressling (durchsichtige Tablette) gepresst. An das Einbettungsmittel werden folgende Anforderungen gestellt:

- Es sollte einen ähnlichen Brechungsindex wie die zu untersuchende Substanz besitzen.
- Bei hohen Drücken sollte ein flüssigkeitsähnlicher Zustand eingenommen werden („kalter Fuß“).
- Das Einbettungsmittel muss spektroskopisch rein sein.

Damit kommen als Einbettungsmittel vor allem Alkalihalogenide, wie zum Beispiel Kaliumbromid in Frage.

Tabelle 10 beschreibt je nach vorhandener Menge der zu untersuchenden Substanz drei verschiedene Arten der Presstechnik, die Makro-, Halb-Mikro- und Mikro-Technik, wobei bei der Mikro-Technik spezielles Presswerkzeug benötigt wird (Gottwald und Wachter, 1997)

Tabelle 10: Beschreibung der verschiedenen Presstechniken (Gottwald und Wachter, 1997).

Presstechnik	Halb-Mikro	Makro
Menge KBr	20 mg	300 mg
Probenmenge	50 µg	1 mg
Durchmesser Pressling	3 mm	13 mm

Die Tablette wird im Probenhalter fixiert und im Transmissionsmodus untersucht. Entscheidend für eine gute Qualität der Spektren sind, reine Einbettungsmittel und fein gemahlene Probenmaterial. Das Einbettungsmittel sollte frei von Absorptionsbanden sein und einen ähnlichen Brechungsindex wie das Probenmaterial aufweisen.

Suspensionstechnik

Als Alternativ zur KBr-Presstechnik gibt es die Suspensionstechnik, dabei wird der Analyt zusammen mit einem paraffinartigem Einbettungsmittel in Suspension gebracht.

Herstellung von Filmen

Diese Methode findet häufig in der Polymeranalytik Anwendung.

Herstellung von Lösungen

Ein Analyt kann auch in Lösung gebracht werden und dann in Küvetten analysiert werden, dabei ist ein Augenmerk auf das Fenstermaterial und die Schichtdicke zu legen.



2.6.6 Reflexionsmodus

Die Reflexionsmethode wird häufig verwendet, wenn Proben zu dick oder zu schwer zum Aufbereiten sind oder wenn mittels Transmissionsverfahren nicht der gewünschte Erfolg erzielt wird, wie zum Beispiel bei stark absorbierenden Stoffen. Dabei kann man zwischen internen (abgeschwächte Totalreflexion) und externen Reflexionsmodi unterscheiden. In dieser Arbeit wird nur auf die abgeschwächte Totalreflexion eingegangen, da das Gerät *Agilent Cary 630* über zwei verschiedene ATR-Einheiten verfügt.

Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

ATR steht für „attenuated total reflexion“, dabei wird die Probe in optischen Kontakt mit einem Kristall gebracht, der einen höheren Brechungsindex (n_2) als die Probe (n_1) besitzt. Die erzeugte Strahlung kann trotz Totalreflexion einige Mikrometer in die Probe eindringen (Abbildung 15). Wellenlänge und Einfallswinkel bestimmen die Eindringtiefe. Die Eindringtiefe vergrößert sich mit zunehmender Wellenlänge und oder mit kleinerem Einfallswinkel. Das heißt, dass Banden im Spektrum bei größeren Wellenzahlen intensiver erscheinen (Günzler und Gremlich, 2003). Die Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe ist ungefähr in der Größenordnung der Wellenlänge. Absorbiert die Probe Strahlung, so wird die total reflektierte Strahlung um diese absorbierte Energie abgeschwächt. Daraus folgt, dass Signale bei kleineren Wellenlängen bzw. größeren Wellenzahlen weniger intensiv erscheinen. Die zu untersuchende Probe wird, um einen guten Kontakt herzustellen, für die Spektrenaufnahme mit einer Schraube am Kristall angepresst. Bei sehr unregelmäßigen Proben wird es schwierig einen guten Kontakt herzustellen (Griffiths und De Haseth, 2007). Von dem zu untersuchenden Mineral wird entweder eine geschliffene und polierte Fläche benötigt bzw. ein dünnes Kristallplättchen oder man verwendet eine pulverförmige Probe zur Messung (Beran, 2001). Die ATR-Einheit kann aus Zinkselenid, Germanium, Diamant oder Silicium bestehen. Das Background-Spektrum ist das Spektrum des unbeschichteten Kristalls.

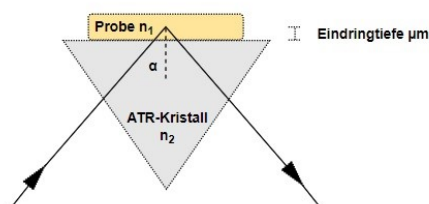


Abbildung 15: Schematische Darstellung der ATR-Technik, α beschreibt den Einfallswinkel, Brechungsindex Probe $n_1 <$ Brechungsindex Kristall n_2 muss gelten.

Das Gerät am Lehrstuhl für AVAW verfügt über zwei verschiedene ATR-Einheiten. Einerseits ist eine ATR-Einheit mit einem Diamantkristall vorhanden und andererseits eine mit einem Germaniumkristall (Ge ATR-Einheit). Germanium besitzt einen höheren Brechungsindex und wird deswegen für hoch absorbierende Proben eingesetzt, siehe Tabelle 11. Dabei handelt es sich um schwarze bzw. dunkle Kunststoffe, zum Beispiel werden Dichtungen, Gummireifen etc. auf diese Weise analysiert. Mineralproben mit einem höheren Brechungsindex werden sowohl mit der Normalen ATR-Einheit als auch mit der Ge ATR-Einheit untersucht.

Tabelle 11: Eigenschaften der Kristalle, entnommen aus der Software ResPro - Help.

Material	Brechungsindex	Messbereich [cm ⁻¹]
Ge	4,0	5500 - 870
Diamant	2,4	30000 - > 250

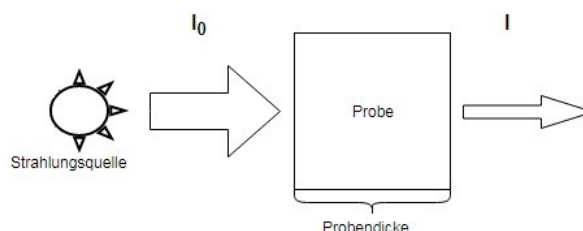
Daraus lässt sich ableiten, dass ein größerer Teil des Fingerprintbereiches mit dem Diamantkristall abgedeckt wird und bevorzugt dieser verwendet werden sollte.

2.6.7 Quantitative Analyse

Das Lambert-Beer'sche Gesetz (Formel 6) dient als Grundlage für die quantitative Bestimmung, siehe auch Abbildung 16.

$$I = I_0 * e^{-\varepsilon * c * d}$$

Formel 6: Beschreibung des Lambert-Beer'schen Gesetzes.

Abbildung 16: Schematische Darstellung der Strahlungsintensität I_0 vor der Probe und I nach der Probe.

Die IR-Strahlung trifft mit I_0 auf eine Probe der Dicke d auf und verlässt diese mit einer abgeschwächten Intensität I . Wobei ε den Extinktionskoeffizienten (Stoffkonstante) und c die Konzentration beschreibt. Der Extinktionskoeffizient besitzt die Einheit (Länge * Konzentration)⁻¹ und die Konzentration kann in ppm, mol/l oder Gewichtsprozent angegeben werden. Die Gleichung kann auch als Funktion der Extinktion (Absorbanz) A angegeben werden, dabei wird die lineare Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion deutlich (Formel 7).

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} \rightarrow A = \varepsilon * c * d$$

Formel 7: Zusammenhang zwischen Absorbanz A , Konzentration c , Extinktionskoeffizienten ε und Schichtdicke d .

Deshalb wird bei der quantitativen Analyse auf der Ordinate stets die Extinktion aufgetragen. Die Absorbanz wird als Höhe oder Fläche der Banden direkt aus dem Spektrum abgeleitet.

Formel 8 wird für die Kalibrationsgerade verwendet.

$$y = k * x + d$$

Formel 8: Beschreibung der Geradengleichung.



Dabei gibt y den Wert auf der y -Achse, k den Geradenanstieg, d den Ordinatenabschnitt und x den x - Wert an. Theoretisch sollte aufgrund der benötigten Probendicke auf Reflexionsspektren verzichtet werden. Smith (2011) gibt dennoch an, dass die Verletzung des Lambert-Beer'sche Gesetz kein großes Problem darstellt und ATR-Spektren verwendet werden können. Zuerst muss mit Standardsubstanzen eine Kalibrationsgerade erstellt werden, die daraus erhaltenen Extinktionen werden gegen die Konzentrationen aufgetragen und eine lineare Regression mit der kleinsten quadratischen Abweichung wird durchgeführt. Als Resultat erhält man die Parameter k und d , die für die Geradengleichung benutzt werden.

Zum Lösen der Gleichung benötigt man sowohl die Extinktion der Probe als auch die Extinktionen des Standards. Die Extinktion kann mit verschiedenen Verfahren bestimmt werden, wobei das tangentielle Grundlinienverfahren am häufigsten verwendet wird (Gottwald und Wachter, 1997). Man kann beide Strahlungswerte (I und I_0) aus dem Spektrum direkt ablesen (Abbildung 17). Für die Strahlung vor der Probe I_0 wird die Grundlinie benötigt und eine parallel zur Transmission verlaufende Linie geht durch das Maximum und schneidet die Grundlinie. Die Differenz des Schnittpunktes (roter Punkt in Abbildung 17) und der Abszisse ergibt I_0 .

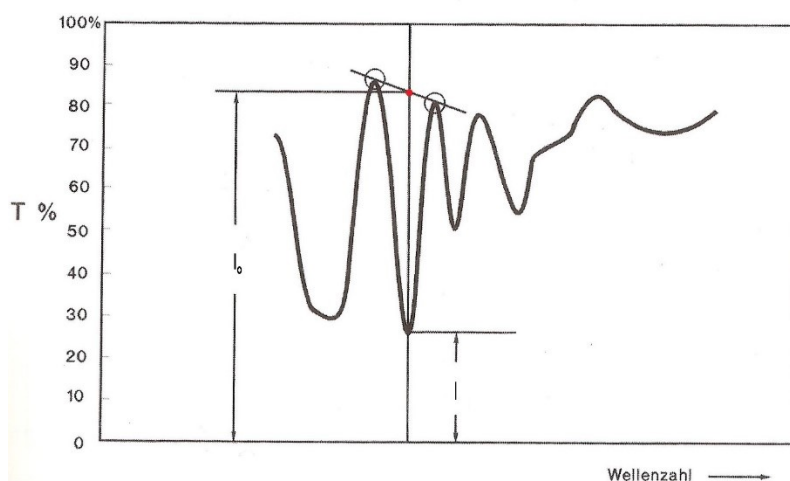


Abbildung 17: Darstellung zum Ablesen der Strahlungsintensitäten, abgeändert nach Gottwald und Wachter (1997).

Gottwald und Wachter (1997) geben einige Anforderungen an die Erstellung einer Kalibrationskurve an. Es muss unbedingt darauf geachtet werden, dass die Standardproben fehlerfrei hergestellt werden und dass mehrere Spektren pro Substanz aufgezeichnet werden.

Die quantitative Analyse mittels Presslingen bringt viele Nachteile mit sich und ist deshalb laut Günzler und Gremlich (2003) schlecht für die quantitative Analyse geeignet. Zu den Nachteilen gehören die schlechte Reproduzierbarkeit, die Inhomogenitäten der Konzentration und die ungleichmäßige Korngröße. Am besten geeignet für die quantitative Bestimmung sind Flüssigkeiten in Küvetten mit gleicher Schichtdicke (Gottwald und Wachter, 1997). Viele Softwareanwendungen führen beinahe automatisch, quantitative Analysen durch. Im Kapitel 3.4 wird genauer auf die quantitative Auswertung eingegangen.

2.6.8 Vorteile der FTIR-Spektroskopie

Multiplex- oder Fellgett-Vorteil

Während des Messens treffen stets alle Wellenlängen zur gleichen Zeit auf den Detektor auf, dies bedeutet, dass dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert wird.

Geschwindigkeitsvorteil

Die Aufnahme eines konventionellen Spektrums dauert einige Minuten, die Aufnahme eines FTIR-Spektrums hingegen ist in Bruchteilen von Sekunden erledigt. Grund dafür ist, dass der Spiegel Wegstrecken in sehr kurzer Zeit zurücklegen kann. Die Auflösung R hängt mit dem Spiegelweg x wie folgt zusammen: $R = \frac{1}{2} x \text{ (cm}^{-1}\text{)}$.

Daraus folgt, dass die Messzeit, die Zeit ist, die der Spiegel M2 braucht, um die Strecke x zu fahren.

Jacquiot- oder Throughput-Vorteil

Dispersive Geräte verwenden Spalten (z.B. Beugungsgitter) für den Strahlungsdurchsatz, bei FTIR-Geräte hingegen kommen kreisrunde Blenden zum Einsatz. Dadurch kann die Strahlungsenergie andauernd auf die Probensubstanz geschickt werden und geht somit nicht verloren.

Connes-Vorteil

Eine sehr hohe Wellenzahlgenauigkeit kann erreicht werden, weil die Spiegelposition mit höchster Genauigkeit mit einem He-Ne-Laser bestimmt wird. Die Wellenlänge dieses Lasers ist konstant und genau bekannt.

2.6.9 Geräteparameter

Auflösung

Im Handbuch der Software Resolution Pro (2011) wird die Auflösung als die schmalste Frequenzaufspaltung zweier einzelner Banden von gleicher Intensität, die noch als getrennte Signale aufgenommen werden können, bezeichnet. Die optische Auflösung und die Apodisation beeinflussen die Auflösung des Interferometers. Die optische Auflösung ist umgekehrt proportional zum Spiegelweg, sprich ist eine Auflösung von 2 cm^{-1} erwünscht, ist ein Spiegelweg von $0,5 \text{ cm}$ notwendig. Mit zunehmendem Spiegelweg wird somit die Auflösung besser, wenn der Spiegelweg aber zu groß wird, muss die Divergenz der Strahlung kompensiert werden. Dies geschieht in der Hardware normalerweise mit der Jaquinot-Blende (kleine Jaquinot-Blende entspricht guter Auflösung) (Gottwald und Wachter, 1997). In der Literatur wird eine ausreichende Auflösung von 4 cm^{-1} angegeben (Gottwald und Wachter, 1997). Um die Apodisation zu kompensieren kann diese abgeschaltet werden oder mit verschiedenen Funktionen vermindert werden.

Messdauer

Durch eine geeignete Messdauer wird das Signal-Rausch-Verhältnis minimiert, dabei hängt die Messdauer von der Auflösung ab. Die Anzahl der einzelnen Scans geben die Messzeit an.



Eine Faustregel lautet: Die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses nimmt mit dem Quadrat der Messzeit zu (Gottwald und Wachter, 1997). Ein Gedankenexperiment soll dies verdeutlichen: Wenn ein Scan eine Sekunde dauern würde, dann bräuchte man für 100 Scans 1,67 Minuten, für 1000 Scans knappe 17 Minuten,... . Das Signal-Rausch-Verhältnis wäre demnach für 100 Scans $\sqrt{100} = 10$ und für 1000 Scans wäre es die Quadratwurzel von 1000, sprich der Wert 31,6. Dies bedeutet nun, dass eine zehnfach längere Messzeit nur ein dreifach besseres Signal-Rausch-Verhältnis liefert. Eine schlechtere Wahl der Auflösung kann die Messdauer reduzieren. Einen guten Überblick über die geeignete Auflösung und Messzeit gibt Gottwald und Wachter (1997), siehe Tabelle 12.

Tabelle 12: Zusammenfassung der geeigneten Messzeiten und Auflösungen (Gottwald und Wachter, 1997).

Spektrenanforderung	Auflösung (cm ⁻¹)	Zahl der Scans
Übersichtsspektrum	4	1
<i>Routineanalyse</i>		
a) qualitativ	4	4
b) quantitativ	4	16
<i>Hochauflösung</i>		
a) qualitativ	≤2	4
b) quantitativ	2-4	16

Apodisation

Nebenmaxima einer Bande werden durch die Apodisation reduziert bzw. beseitigt. Es gibt verschiedene Apodisationsfunktionen, wobei die Funktion Triangular und Boxcar häufig verwendet werden. Mit der Funktion Boxcar wird die Apodisation ausgeschaltet. Diese wird verwendet, wenn eine höhere Auflösung gefragt ist, normalerweise bei Gasanalysen. Triangular kommt sowohl bei festen als auch bei flüssigen Proben zum Einsatz, die Bandenbreite wird um den Faktor 1,47 vergrößert. Weitere Eigenschaften sind das geringe Rauschen, die kleinere Auflösung und dass keine negativen Artefakte erzeugt werden.



3 Experimenteller Teil

3.1 Probenpräparation

In dieser Arbeit wurden die Proben mit einem Hammer zerkleinert und anschließend in einem Achatmörser zerrieben, bis eine mehligartige Konsistenz entstand. Die Änderung der Konsistenz von „körnig zu mehlig“ macht sich durch ein Kleben der Probe am Pistill und in der Reibschale bemerkbar (Abbildung 18).



Abbildung 18: a) Vorzerkleinerte Wüstitprobe b) Mit dem Mörser zermahlene Probe.

Die Dauer des Mahlvorganges kann nicht einheitlich angegeben werden, da diese von der Härte und dem Bruchverhalten der Mineralproben abhängig ist. Die Proben wurden anschließend im Trockenschrank bei 105°C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Zum Abkühlen wurden die pulverförmigen Proben in den Exsikkator (ohne Silicagel) gestellt. Die pulverförmigen Proben können nach dem Abkühlen direkt mit der ATR-Einheit gemessen werden.

Für die Herstellung der KBr-Presslinge sind weitere Schritte notwendig. Salbrechter (2016) stellte verschiedene KBr-Presslinge her, unter anderem wurden unterschiedliche Mengen von Kaliumbromid und unterschiedliche Presszeiten verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass eine Presszeit von drei Minuten und eine KBr-Menge von etwa 300 mg, sowie eine Trocknung des Kaliumbromids vor der Pressung, die besten Ergebnisse liefern Salbrechter (2016) verwendete eine Einwaage an Probe zwischen 2 und 5 mg. In der Literatur finden sich verschiedene Angaben zum Verhältnis von Probe und Einbettungsmittel. Beran (2001) gibt ein Verhältnis von 1:100 bis 1:500 an. Salisbury et al. (1987) geben im Anhang eine Anleitung zur Herstellung von KBr-Presslingen an. Dabei erwähnen sie, dass Proben, die sehr starke Schwingungsbanden aufweisen, wie zum Beispiel Quarz, eine Probenmenge von 0,6 mg benötigen. Gottwald und Wachter (1997) geben an, dass 1 mg Probe für 300 mg Einbettungsmittel benötigt wird. Daran lässt sich schon erkennen, dass die optimale Probenmenge nicht einfach zu bestimmen ist. Tabelle 13 zeigt den Vergleich zwischen verschiedenen Probenmengen von Anhydrit.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Probenmenge von Anhydrit.

Abbildung 19	KBr [mg]	Anhydrit [mg]
a	296	10
b	298	5
c	300	3
d	297	1

Abbildung 19 zeigt, dass bei einer zu großen Menge an Probe die einzelnen Peaks nicht deutlich ausgeprägt sind und je geringer die Probenmenge wird, desto geringer wird die Absorbanz. Die Verringerung der Absorbanz lässt das Spektrum außerhalb des Fingerprintbereiches unscharf erscheinen, dies spielt aber für den Fingerprintbereich selbst keine Rolle.

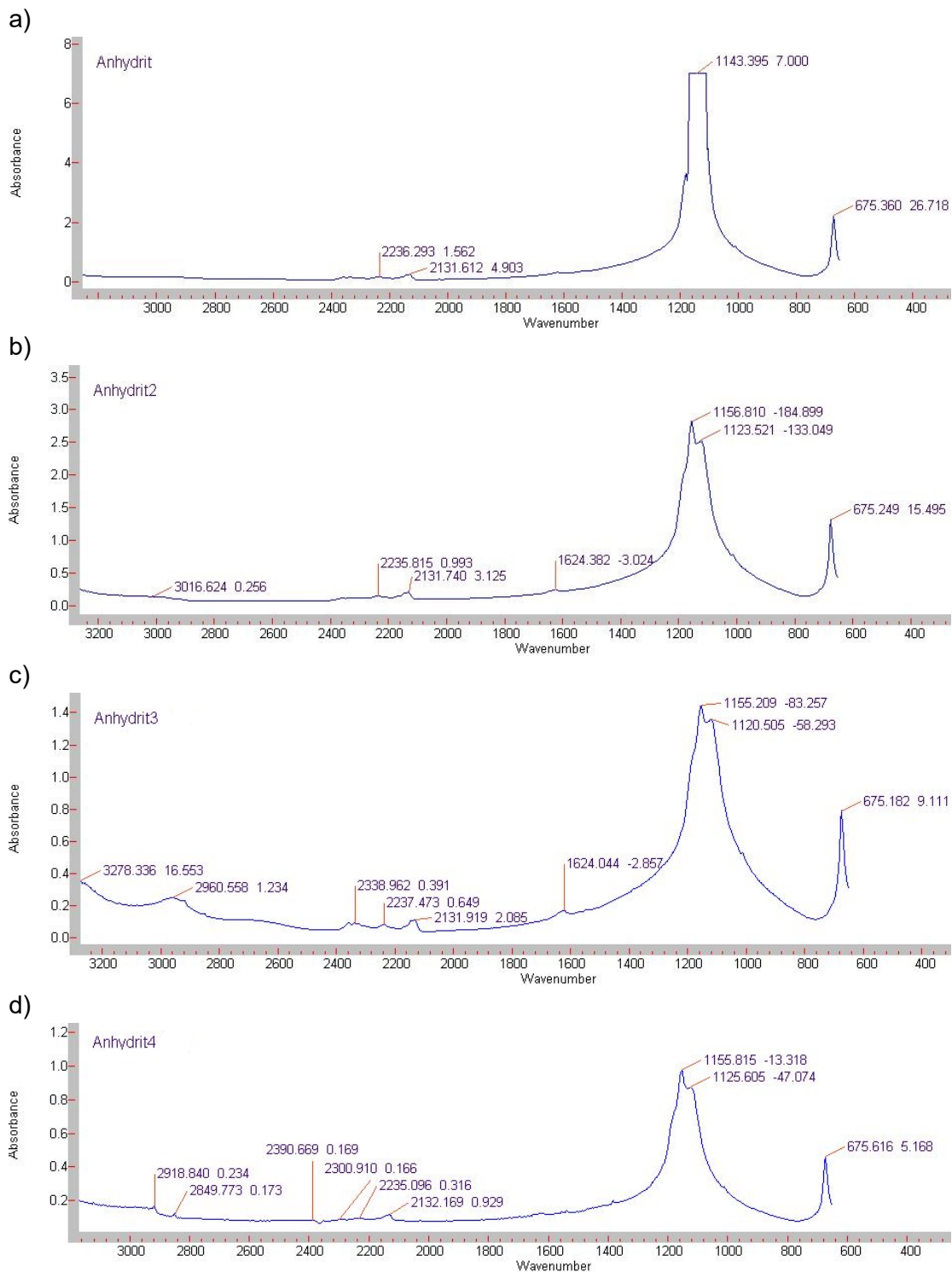


Abbildung 19 a-d: Spektren der KBr-Presslinge mit unterschiedlichen Mengen von Anhydrit.

Frau Amtsdirektorin Hierz von der Technischen Universität Graz gab mir Tipps zur Herstellung von Presslingen. Sie empfiehlt eine KBr-Menge von 200 mg und eine Probenmenge von 0,5 mg. Die Presslinge werden mit diesem Mischungsverhältnis klarer und sind somit besser zum Messen. Ein Nachteil ist, dass sie sehr leicht zerbrechen bzw. kleine Risse können am Rand des Presslings entstehen, siehe dazu Abbildung 20.



Abbildung 20: KBr-Pressling mit Riss.

Das Einbettungsmittel Kaliumbromid wurde ebenfalls mit einem Achatmörser zerrieben und im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden rund 200 mg KBr und $\sim 0,5$ mg Probe eingewogen, im Mörser homogenisiert und im Trockenschrank gemeinsam getrocknet. Dieser Schritt stellte sich als sehr nützlich heraus, da das KBr aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaft beim Einwiegen sofort Wasser aus der Luft absorbiert. Bei der Verwendung von feuchtem KBr werden die Presslinge trüb und neigen zum Bröseln. Des Weiteren zeigt feuchtes Kaliumbromid Banden in dem für Wassermoleküle typischen Bereich, zwischen $3700 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ und $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Dieses Phänomen wurde auch von Salbrechter (2016) beobachtet. Deshalb ist es wichtig sehr schnell zu arbeiten und das Einbettungsmittel sollte stets im Trockenschrank aufbewahrt werden und wenn überhaupt nur zum Abkühlen in den Exsikkator gestellt werden.

Die Proben wurden mit einer hydraulischen Handpresse bei einer Last von ca. 8,7 t zu Makro-Presslingen gepresst (Abbildung 21).

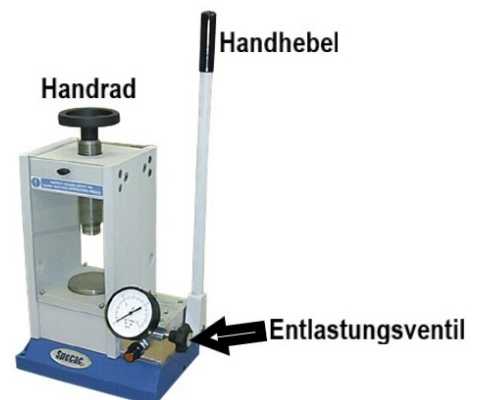


Abbildung 22 zeigt die Bestandteile des Presswerkzeuges, von links nach rechts: Amboss, kleiner O-Ring, Pressstempel, Mantel, Gehäuseoberteil, Abstandshalter.

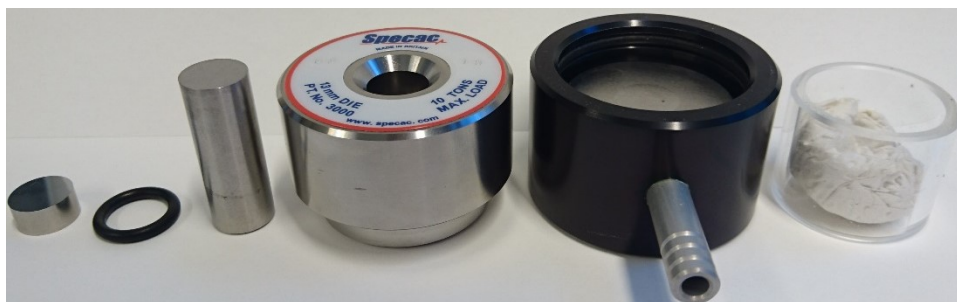


Abbildung 22: Bestandteile des Presswerkzeuges.

Tabelle 14 und die folgende Bilderreihe (Abbildung 23) sollen eine kurze Anleitung zur Herstellung von KBr-Presslingen geben.

Tabelle 14: Anleitung zur Herstellung von KBr-Presslingen.

-
- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Presswerkzeug zusammenbauen: | a) Amboss mit polierter Seite nach oben in die Mitte des Gehäusetopfes stellen
b) Mantel in den Gehäusetopf stellen
! Darauf achten, dass der Amboss nicht verkeilt
- Pulverförmige, trockene Probe einfüllen
c) Mahlgut durch leichtes Drehen des Stempels gleichmäßig verteilen.
Pressstempel mit polierter Seite nach unten in die Öffnung stellen und kleinen O-Ring um den Presstempel geben |
|---------------------------------|--|
-
- | | |
|-------------|--|
| 2. Pressen: | d) Presswerkzeug mittig in der Presse platzieren und mittels Handrad obere Pressplatte auf das Pressgut schrauben
- Entlastungsventil zudrehen (im Uhrzeigersinn)
- Pumpen mit dem Handhebel bis eingestellte maximal Last erreicht wird
- Drei Minuten warten
- Entlastungsventil öffnen, d.h. eine Umdrehung gegen den Uhrzeigersinn → Drucklast wird abgebaut
- Handrad ein paar Umdrehungen aufdrehen → Presswerkzeug entnehmen |
|-------------|--|
-
- | | |
|-----------------------|---|
| 3. Tablette ausbauen: | - Mit einer Drehung Mantel von Gehäusetopf drehen
e) Mantel auf Abstandshalter mittig in Presse platzieren
- Entlastungsventil zudrehen
- Mit Handrad obere Pressplatte auf Pressstempel drehen → Amboss rutscht raus
! Darauf achten, dass Tablette nicht auf Amboss fällt, da diese leicht zerbricht
- Abstandshalter und Presswerkzeug aus Presse nehmen
- Tablette kann nun durch Durchdrücken des Pressstempels entnommen werden |
|-----------------------|---|
-



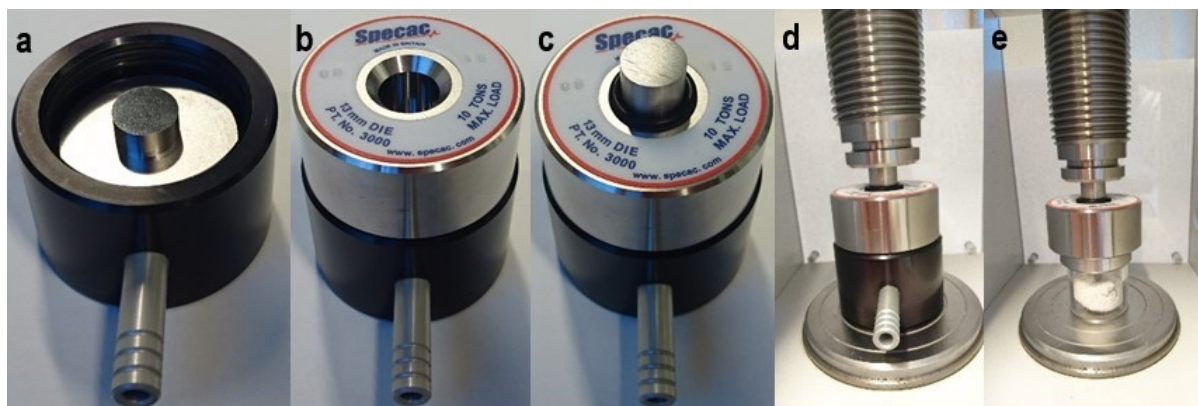


Abbildung 23 a-e: Bildliche Anleitung für die Herstellung von KBr-Presslingen.

Es soll angemerkt werden, dass das Presswerkzeug am Lehrstuhl AVAW über keinen großen und kleinen O-Ring verfügt, damit kann die Pressform vor dem Pressen nicht evakuiert werden, wie es von Gottwald und Wachter (1997) angegeben wird. Das Evakuieren führt dazu, dass während des Pressens keine Luft in der Pressform eingeschlossen ist und klare Presslinge entstehen können. Laut Salbrechter (2016) hat dies keinen Einfluss auf die Herstellung der Presslinge.

Für die quantitative Analyse werden Mischungen benötigt. Für eine Mischung wurden die Proben eingewogen, im Achatmörser gemeinsam homogenisiert und anschließend direkt mit der ATR-Einheit gemessen.

3.2 Messmethode und Auswertung

3.2.1 Messmethode

Qualitative Analyse

Die Spektren wurden mit der Software MicroLab aufgenommen. Die Messroutine für die qualitative Analyse, die die besten Ergebnisse lieferte, ist als Datei „Elisabeth_Masterarbeit1a“ am Gerät abgespeichert. Die Anzahl der Scans beträgt 48 und die Auflösung ist auf 4 cm^{-1} eingestellt. Es ist darauf zu achten, dass in der Software bei *Spectral Range* das Häkchen bei *Full* entfernt wird und der Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} eingestellt wird (Abbildung 24).

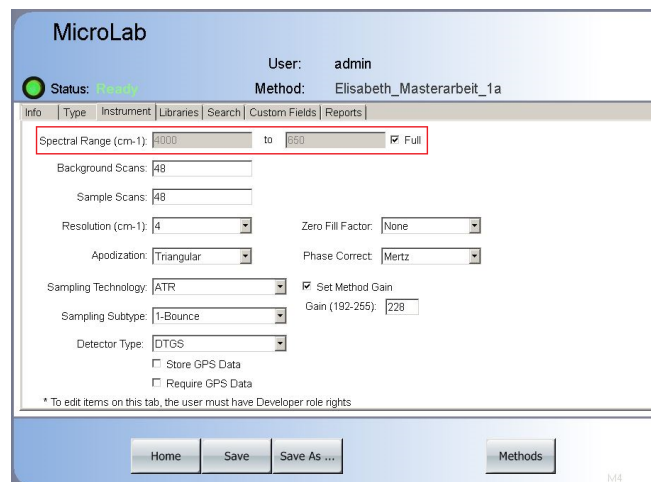


Abbildung 24: Software MicroLab, Häkchen bei Full entfernen.

Wird bei der Verwendung der Diamant ATR-Einheit der Bereich zwischen 4000 und 0 cm^{-1} ausgewählt, wird das Rauschen im Randbereich immer ausgeprägter (Abbildung 25). Bei der ATR-Einheit mit dem Germaniumkristall beginnt das Rauschen unter 600 - 550 cm^{-1} . Deshalb kann der Bereich unter dieser Wellenzahl nicht zur Auswertung herangezogen werden und das Spektrum unterhalb dieser Wellenzahl wird nicht dargestellt.

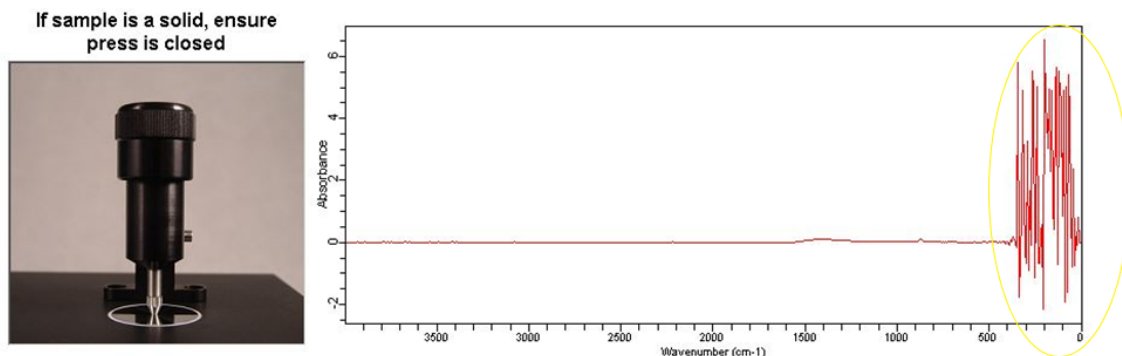


Abbildung 25: Rauschen der Diamanteinheit bei der Einstellung einer Wellenzahl von 4000 - 0 cm^{-1} .

Da eine hohe Anzahl an Scans eine bessere Mittelung der Werte, sprich eine bessere Auflösung liefert, wurden Versuche mit unterschiedlicher Anzahl an Scans durchgeführt. Abbildung 26 a zeigt das Ergebnis der Calcitprobe, von der 16 Scans aufgenommen wurden, Abbildung 26 b resultiert aus 32 Scans. Dabei lässt sich ein Rauschen im Bereich von Wellenzahlen $> 1800 \text{ cm}^{-1}$ beobachten, das bei einer höheren Anzahl der Scans verschwindet. Außerdem tritt ein Peak im Fingerprintbereich bei $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ auf, dieser ist nach Chukanov (2013) nicht charakteristisch für Calcit. Weir und Lippincott (1961) beobachteten hingegen in diesem Bereich einen charakteristischen Wert für Calcit. Gunasekaran et al. (2006) geben an, dass die diesem Peak zugrunde liegende Schwingung normalerweise nicht IR-aktiv ist. Zwischen den Abbildung 26 c und Abbildung 26 d sind kaum noch Unterschiede erkennbar. Deswegen wurde eine Standardscanzahl von 48 gewählt, da eine höhere Anzahl an Scans das Signal nicht mehr verbessert.

- HappGenzel (Hamming) oder
- Triangle,

wobei die Funktion NB Weak der Funktion Boxcar entspricht. Die Funktion Triangle wird von der Software ResPro zum allgemeinen Gebrauch empfohlen. Um höhere Auflösungen zu erzielen sollte allerdings die Funktion NB Weak genutzt werden. Die Mineralien wurden mit den unterschiedlichsten Funktionen gemessen. Als Beispiel sollen an dieser Stelle Calcit (Abbildung 27 a) und Hämatit (Abbildung 27 b) gezeigt werden.

Das Calcitspektrum wurde mit der Funktion Triangle, dargestellt in Blau und den Funktionen HappGenzel in Grün und NB Weak in Rot ausgewertet. Beim Betrachten des gesamten Spektrums ist kein Unterschied zwischen den einzelnen Funktionen erkennbar. Die gelbe Markierung stellt den herausgezoomten Bereich dar. Schwankungen zwischen den Apodisationsfunktionen sind erkennbar, diese sind aber vernachlässigbar klein.

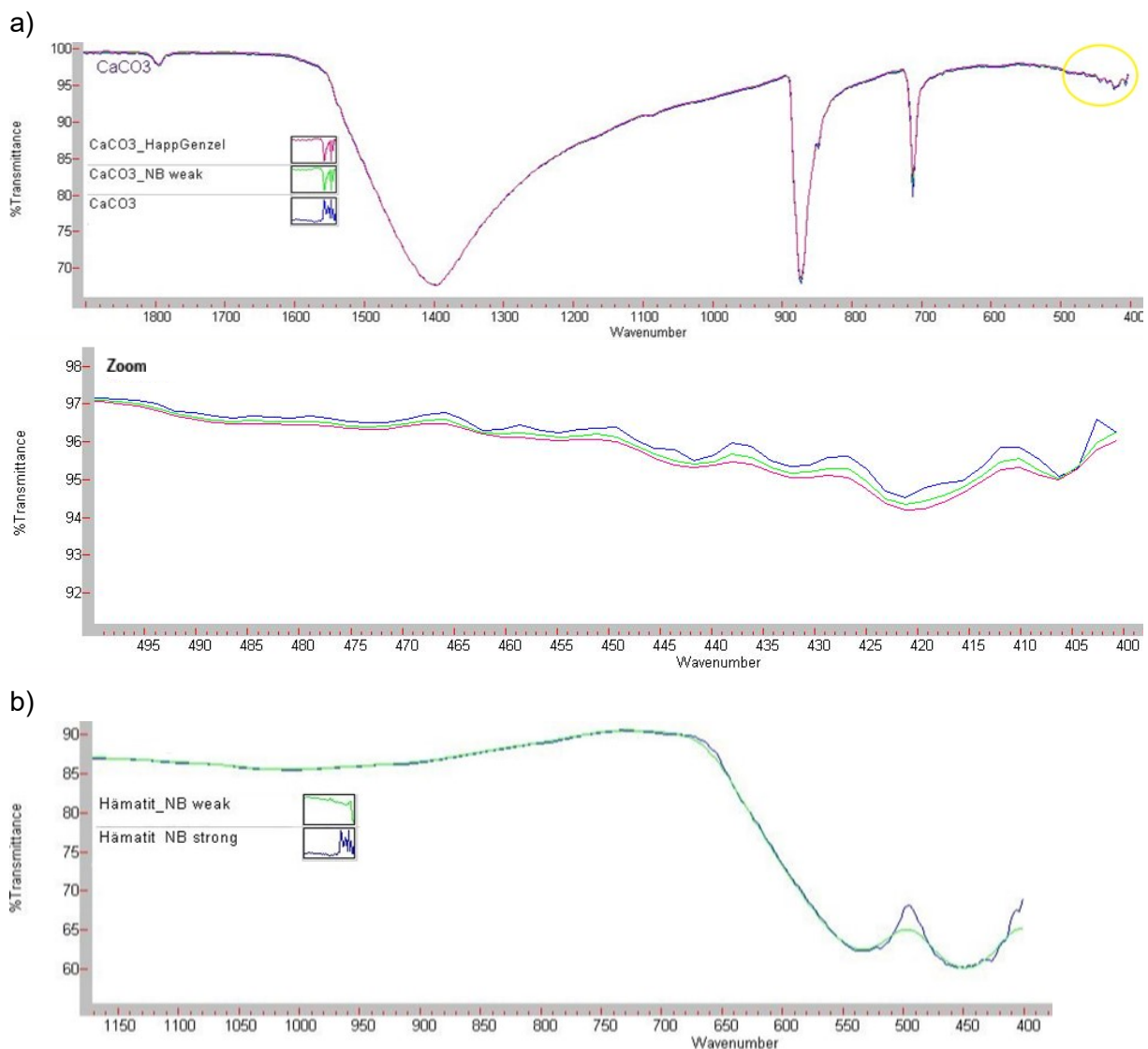


Abbildung 27: a) Darstellung von Calcit mit unterschiedlichen Apodisationsfunktionen b) Hämatit mit unterschiedlichen Apodisationsfunktionen.

Die Apodisationsfunktionen Triangle, HappGenzel und NB Weak verhalten sich auch bei Hämatit gleich wie bei Calcit. Deshalb wird in Abbildung 27 b der Unterschied zwischen einer „schwachen“ und „starken“ Funktion gezeigt. Allgemein gilt, je „stärker“ eine Apodisation ist, desto größer ist der Einfluss auf das Spektrum. Dies wird auch im angeführten Beispiel deutlich. Gottwald und Wachter (1997) raten eine „starke“ Apodisation bei nicht hochaufgelösten Spektren zu verwenden.

Für weitere Informationen siehe Anhang (Apodisation). Die Funktionen Triangle, Boxcar bzw. NB weak und HappGenzel liefern im Großen und Ganzen gleiche Ergebnisse. Da aber die Trianglefunktion die am häufigsten verwendete Methode ist, wurde sie ausgewählt. Alle Spektren wurden zweimal aufgenommen und mit der Funktion Average wurde ein Mittelwert von den Spektren berechnet.

Quantitative Analyse

Für die quantitative Analyse wurde die Messroutine „Elisabeth_Masterarbeit1b“ gewählt, der einzige Unterschied zur Methode „Elisabeth_Masterarbeit1a“ ist, dass bei *Method Type* „Components“ eingestellt ist (Abbildung 28). *Components* ist erforderlich um eine quantitative Auswertung durchführen zu können.

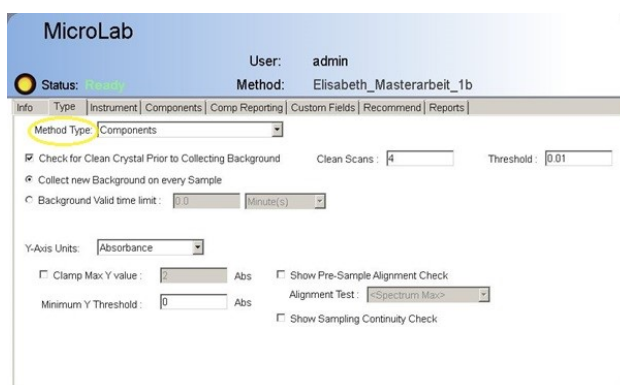


Abbildung 28: Einstellung der Parameter für quantitative Messungen; abgespeichert unter „Elisabeth_Masterarbeit_1b“.

Um das Lambert-Beer'sche Gesetz zu erfüllen, muss eine konstante Kontaktfläche zwischen der pulverförmigen Probe und dem Prisma eingehalten werden. In der Praxis gestaltet sich dies als schwierig, da eine konstante Kontaktfläche von der Anpresskraft, der Härte und der Form der Probe abhängig ist (www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk). Um dieses Problem zu minimieren wurden sowohl die Reinsubstanzen als auch die Mischungen drei Mal gemessen. Die gemessenen Spektren wurden übereinander gelegt und die Wiederholbarkeiten sind im Anhang abgebildet. Bei der Messung ist darauf zu achten, dass die gleiche Menge an Probe mittig auf den Kristall platziert wird. Während des Anpressens soll das Live-Spektrum beobachtet werden und es sollen die Spektren mit den höchsten Werten der Absorbanz aufgezeichnet werden. Abbildung 29 zeigt, wie es auf keinen Fall Sinn macht Spektren abzuspeichern. Wenn für die Auswertung z.B. die Peakhöhen herangezogen werden, würden sich falsche Werte aufgrund der unsorgfältigen Aufnahme der Spektren ergeben. Grund für die verschiedenen Intensitäten der Peaks, z.B. bei Peak $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, ist

der unterschiedliche Anpressdruck. Die ATR-Technik hat einen Mechanismus eingebaut, der verhindert, dass zu viel Druck aufgewandt wird, da sonst der Kristall beschädigt bzw. zerstört werden könnte.

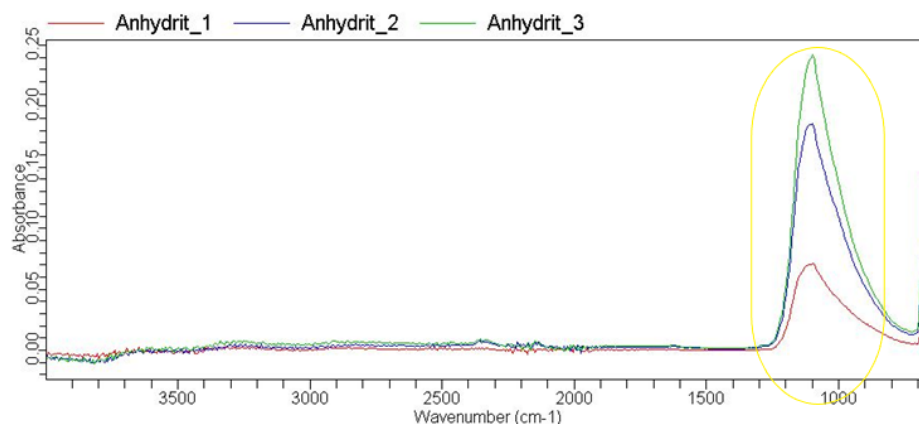


Abbildung 29: Spektrum von Anhydrit mit unterschiedlichem Anpressdruck.

3.2.2 Auswertung

Die Darstellung der Spektren erfolgte direkt nach jeder Messung mit der Software *Resolution Pro Search (ResPro)*. Peaks können manuell oder mittels Sensibilitätsfaktor detektiert werden. Das Spektrum wird anschließend in einem Grafikformat abgespeichert. Will man mehrere Spektren übereinanderlegen, gestaltet sich dies mit dieser Software schwierig, da sich die Farbe der darzustellenden Spektren nur erschwert ändern lässt. Die Software *MicroLab* bietet dafür eine weitaus bessere Lösung an. Dafür muss das Spektrum direkt im Programm *MicroLab* in ein .a2r-File exportiert werden. Dann wird am *Homescreen - Previous results* aufgerufen und das .a2r-File importiert und mit der Funktion *overlay* können Spektren übereinander gelegt werden. In der Software *ResPro* stehen verschiedene Bearbeitungsmöglichkeiten zur Verfügung, wie zum Beispiel Glätten der Datenpunkte, Basislinienkorrektur, Berechnung eines Spektrums anhand einer Mittelung von mehreren Spektren und noch viele weitere Methoden, auf die nicht weiter eingegangen wird. Die dargestellten Spektren sind, wenn nicht anders angegeben, unbearbeitet.

Für die quantitative Analyse steht neben der Software *ResPro* auch noch das Programm *MicroLab-Quant* zur Verfügung. Die Software *MicroLab-Quant* bietet eine recht schnelle, aber dafür ungenaue Auswertung. Mit der erstellten Kalibrationsgerade können sowohl Abszissenwerte (Konzentration) als auch Ordinatenwerte (Fläche oder Höhe des Peaks) nur abgeschätzt werden (Abbildung 30). Es ist leider nicht möglich, sich diese Werte ausgeben zu lassen. Zudem ist diese Darstellung invers zur physikalischen Logik, der zufolge die Absorption eine Folge der Konzentration ist.

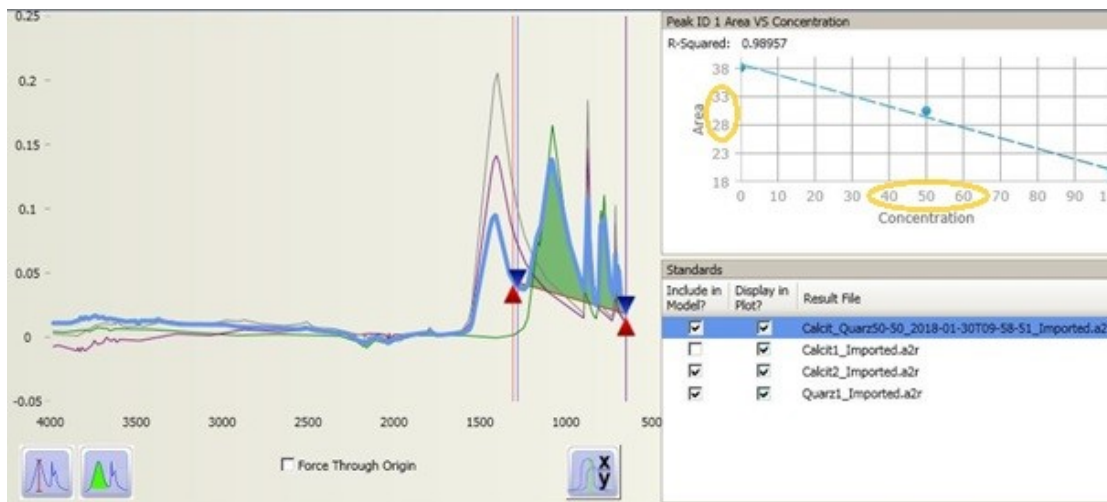


Abbildung 30: Quantitative Auswertung mit der Software *MicroLab-Quant*.

Deshalb wurde zur quantitativen Analyse das Programm *ResPro* verwendet. Dafür wurden die drei gemessenen Spektren in der Software mit der Funktion *Average* gemittelt und für die weiteren Berechnungen wurde dieses gemittelte Spektrum verwendet. Zum Auswerten der quantitativen Spektren stehen in der Software *ResPro* mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Es kann zum Beispiel eine charakteristische Peakhöhe oder Peakfläche ausgewählt werden, vorausgesetzt, sie ändert sich mit unterschiedlicher Konzentration. Smith (2011) empfiehlt eine Auswertung über die Fläche, da die Integration über mehrere Datenpunkte genauere Kalibrationen liefern sollten. Er erwähnt aber auch, dass je nach Fragestellung unterschiedliche Auswertungen herangezogen werden müssen. Des Weiteren gibt es die Möglichkeit den Befehl „peak intensity ratio“ zu verwenden, mit dem der Einfluss der Kontaktfläche bzw. dem Anpressdruck umgangen werden kann. Die *ResPro - Hilfe* empfiehlt, diese Variante bei einer Kalibrationsgeraden einer Substanz mit unterschiedlichen Konzentrationen zu nutzen. Wie in Abbildung 31 ersichtlich, ändert sich der Peak bei ~ 1600 cm⁻¹ für alle Spektren nicht. Eine solche fixe Bande ist für die Verwendung als Referenzpeak erforderlich. Es ist aber nicht immer möglich in jedem Spektrum einen derartigen Referenzpeak zu finden, sodass auf charakteristische Peakhöhen bzw. Peakflächen ausgewichen werden muss.

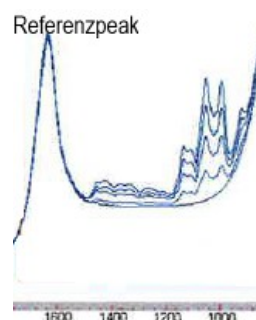


Abbildung 31: Referenzpeak, der zur Auswertung verwendet werden sollte, entnommen aus der Anleitung der Software *ResPro*.

Im Kapitel „Quantitative Analyse“ wird eine genaue Anleitung zum Erstellen und Auswerten einer Kalibrationsgerade gegeben.

3.3 Qualitative Analysen der Spektren

Folgende Unterkapitel sollen eine Zusammenfassung über die erstellten Spektren geben, dabei werden die Spektren mit Referenzspektren aus der Literatur (Chukanov, 2013) verglichen. Die Bandenlagen sind als Orientierungswerte zu verstehen, da sie von der Aufnahmetechnik, der Probenpräparation, verschiedenen Wechselwirkungen, usw., beeinflusst werden (Gottwald und Wachter, 1997). Tabelle 15 beschreibt die Abkürzungen, die im Laufe der Auswertungen immer wieder auftreten.

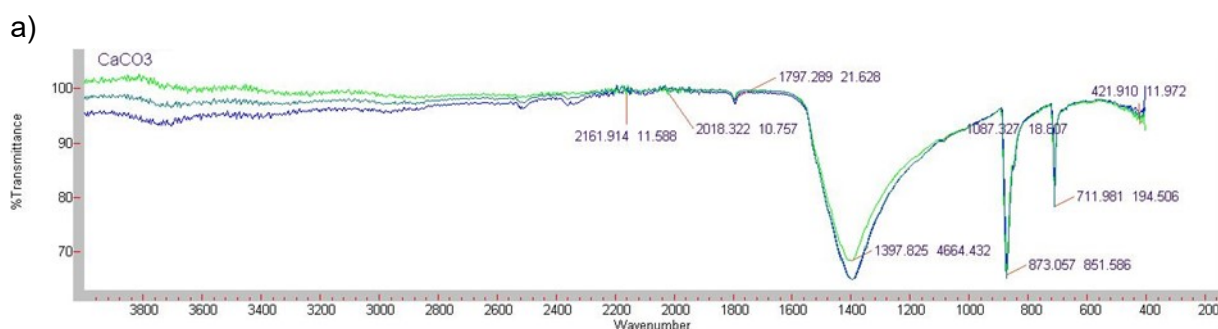
Tabelle 15: Bezeichnungen der Abkürzungen, die zur Beschreibung der Wellenzahlen in Chukanov (2013) verwendet werden.

Abkürzung	Bedeutung	
w	<i>weak</i>	Schwache Bande
sh	<i>shoulder</i>	Schulter
s	<i>strong</i>	Starke Bande

Darüber hinaus soll auf Besonderheiten, die während des Messens beobachtet wurden, eingegangen werden. Die erstellten Spektren sind in der Software *Agilent MicroLab* in einer Datenbank (Elisabeth_Masterarbeit) hinterlegt. Die Spektren wurden einerseits mit der ATR-Einheit und andererseits mit der Transmissionseinheit aufgenommen. Die Germanium ATR-Einheit wurde nur für Proben mit einem höheren Brechungsindex (Hämatit, Magnetit) verwendet.

3.3.1 Calcit

Zwei unterschiedliche Calcitproben wurden gemessen, einerseits wurde eine Mineralstufe (Abbildung 32 a) zermahlen und andererseits wurde ein CaCO_3 -Pulver (Abbildung 32 b) von einem Chemikalienhändler verwendet. Laut Chukanov (2013) sind folgende Wellenzahlen charakteristisch für Calcit: 3435w, 3350w, 2920w, 2870w bzw. 2865w, 2513w bzw. 2500w, 1795, 1470sh, 1427s bzw. 1420s, 876s bzw. 874s, 848w, 720 bzw. 712 cm^{-1} . Gunasekaran et al. (2006) geben vier Peaks bei 1437, 1092, 874, und 712 cm^{-1} an, aber es wurden auch Kombinationsmoden bei höheren Wellenzahlen beobachtet.



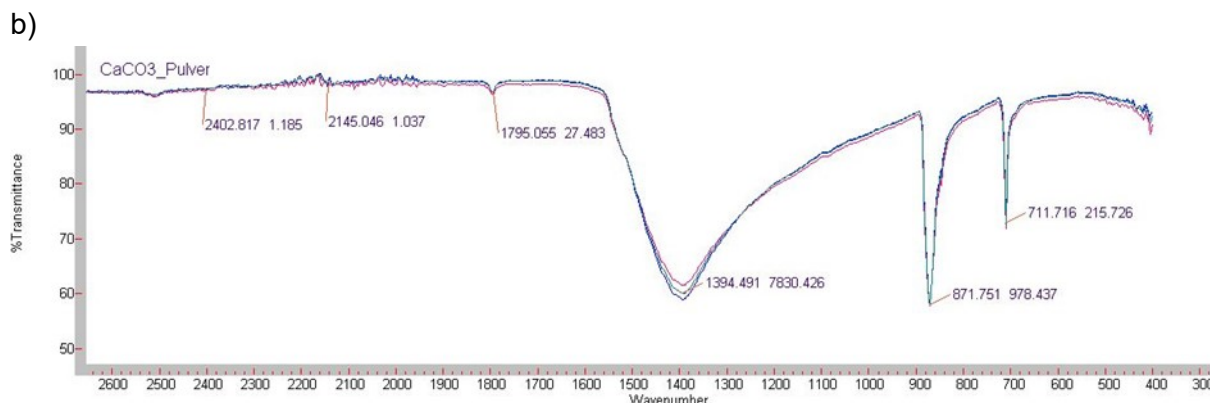


Abbildung 32: a) ATR-Spektrum von Calcit b) ATR-Spektrum des CaCO₃-Pulvers von CarlRoth.

Die schwachen Banden bei einer Wellenzahl von 3200 cm⁻¹ wurden mit einer Sensitivität von 3 durch die automatische Detektion der Peaks nicht erfasst. Dafür treten alle charakteristischen Wellenzahlen im Fingerprintbereich, bis auf die Schulter bei 1470 cm⁻¹ auf. Auffällig ist, dass die Kombinationsschwingungen in der Probe, welche direkt vom Chemikalienhändler stammt, deutlicher ausgeprägt sind. Der Peak bei ~ 1400 cm⁻¹ weicht um 20 cm⁻¹ vom Referenzwert ab. Nachstehende Tabelle gibt die Zuordnung der Wellenzahlen an (Gunasekaran et al., 2006; Hunt, 1977). Die symmetrische Valenzschwingung ist nicht IR-aktiv.

Tabelle 16: Zuordnung der Wellenzahlen zu den Schwingungsarten für Calcit nach Gunasekaran et al. (2006) und Hunt (1977).

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
~ 712	v4 Symmetrische Deformationsschwingung
~ 872	v2 Asymmetrische Deformationsschwingung
~ 1420	v3 Asymmetrische Valenzschwingung
~ 1794	Ober- oder Kombinationsschwingung
~ 2507	Ober- oder Kombinationsschwingung
~ 2876	Ober- oder Kombinationsschwingung

Abbildung 33 a zeigt das Spektrum von Calcit, welches im Transmissionsmodus aufgenommen wurde, wobei Kaliumbromid subtrahiert wurde, sodass das reine Calcitspektrum übrig bleibt. Die charakteristischen Peaks sind gut erkennbar. Dennoch sind viele Peaks überhaupt nicht zuordenbar. Diese Peaks kommen entweder durch Absorption von Wasser im KBr oder auch durch Streuung an zu groben Kristallkörnern zu Stande. Gottwald und Wachter (1997) geben Banden bei 3400, 2300 und 1630 cm⁻¹ als Folge von Luftfeuchtigkeit an. Schwache Banden in diesen Bereichen sind kaum vermeidbar. Bei ~1420 cm⁻¹ ist kein richtiger Peak erkennbar. Eine solche Verzerrung ist nicht eindeutig erklärbar, deshalb wurde die Mahldauer erhöht. Abbildung 33 b zeigt die Überlagerung des Reflexions- und Transmissionspektrums. Die Probe wurde aus dem Trockenschrank entnommen und noch „warm“ gepresst. Trotzdem sind noch Banden des Wassermoleküls erkennbar und der

Peak bei $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ ist noch immer nicht richtig aufgelöst. Das Reflexionsspektrum ist eindeutig und sollte deshalb für die qualitative Bestimmung verwendet werden.

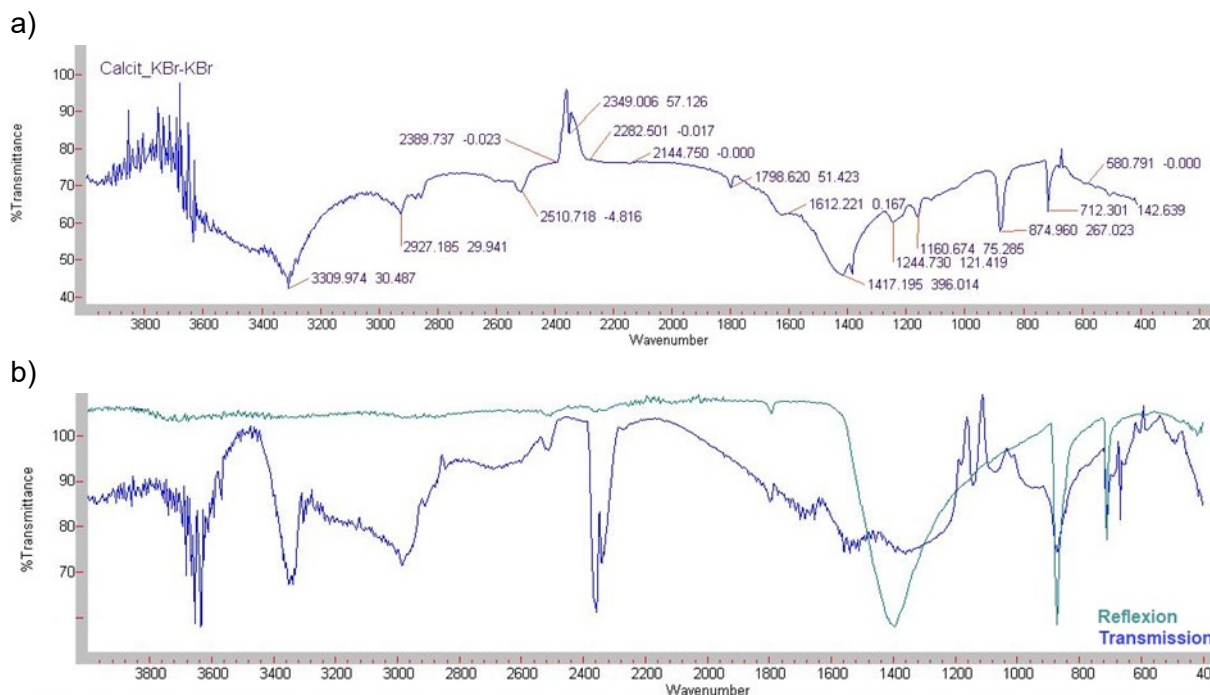


Abbildung 33: a) Transmissionsspektrum von Calcit. b) Vergleich zwischen Reflexions- und Transmissionsspektrum.

3.3.2 Quarz

Charakteristische Wellenzahlen liegen in folgenden Bereichen: 1880w bzw. 1877w, 1800w, 1173s bzw. 1171s bzw. 1170s, 1150sh bzw. 1145sh bzw. 1140sh, 1084s bzw. 1083s, 798, 780 bzw. 779, 696 bzw. 694, 513 bzw. 512, 460s bzw. 459s (Chukanov, 2013). Die Zuordnung der Wellenzahlen erfolgt nach Tabelle 17.

Tabelle 17: Zuordnung der Wellenzahlen nach Saikia et al. (2008).

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
~ 464	v4 antisymmetrische Deformationsschwingung
~ 695	v2 symmetrische Deformationsschwingung
$\sim 780 - 800$	v1 symmetrische Valenzschwingung
$\sim 1080 - 1175$	v3 antisymmetrische Valenzschwingung

Abbildung 34 a zeigt das Spektrum von Quarz, die charakteristischen Banden im Fingerprintbereich sind eindeutig zu finden. Abbildung 34 b zeigt den Vergleich zwischen dem Reflexions- und Transmissionsspektrum. Alle charakteristischen Banden lassen sich auch im Transmissionsspektrum wiederfinden. Das Spektrum bei Wellenzahlen $> 1400 \text{ cm}^{-1}$ verläuft unruhig weiter, wohingegen das ATR-Spektrum horizontal verläuft. Diese „Unruhe“ kann durch Absorption von Wasser zustande kommen. Dies stört aber den Fingerprintbereich nicht und somit können beide Spektren zur Auswertung verwendet werden.

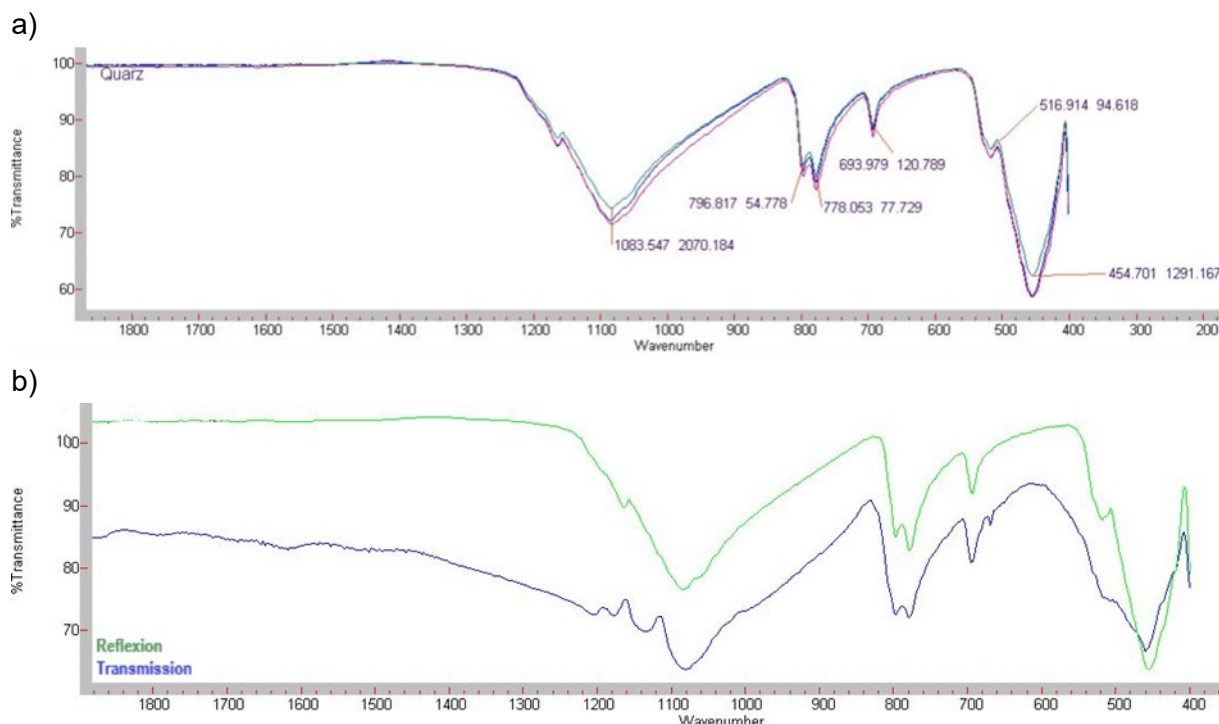


Abbildung 34: a) ATR-Spektrum von Quarz. b) Vergleich zwischen Reflexions- und Transmissionsspektrum.

3.3.3 Anhydrit

Charakteristische Wellenzahlen für Anhydrit: 2180w, 2125w, 1175sh bzw. 1170sh, 1156s bzw. 1155s, 1125s bzw. 1120s bzw. 1118s bzw. 1117s, 1012 bzw. 1010w bzw. 1009w, 677 bzw. 676 bzw. 674, 617 bzw. 616 bzw. 613, 595 bzw. 593, 509w bzw. 507w bzw. 505w, 455w (Chukanov, 2013). Nakamoto (1970) und Ross (1974) geben die fundamentalen Schwingungszahlen für das SO₄²⁻ Tetraeder in Tabelle 18 an.

Tabelle 18: Zuordnung der charakteristischen Wellenzahlen zu den Schwingungsarten.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
470 - 510	v2 symmetrische Deformationsschwingung
600 - 680	v4 antisymmetrische Deformationsschwingung
~ 980	v1 symmetrische Valenzschwingung
~ 1100	v3 antisymmetrische Valenzschwingung

Abbildung 35 a zeigt das mit der ATR-Einheit aufgenommene Spektrum von Anhydrit. Stark ausgeprägt sind die Banden bei 672 cm⁻¹ und um 592 cm⁻¹. Diese Banden werden auch von Liu et al. (2009) angeführt. Mit der ATR-Einheit gelingt es nicht den Peak um 1100 cm⁻¹ richtig aufzulösen, dieser erscheint leicht verzerrt. Mit der Transmissionseinheit ist dies aber besser möglich und mit einer höheren Peaksensitivität wird der zweite Peak bei ~ 1125 cm⁻¹ detektiert, siehe dazu die gelbe Markierung in Abbildung 35 b. Darüber hinaus lässt sich in Abbildung 35 b der Unterschied zwischen den beiden Spektren in den höheren Wellenzahlen erkennen. Die starke Bande bei ~ 3400 cm⁻¹ ist durch die Absorption von Wasser erklärbar.

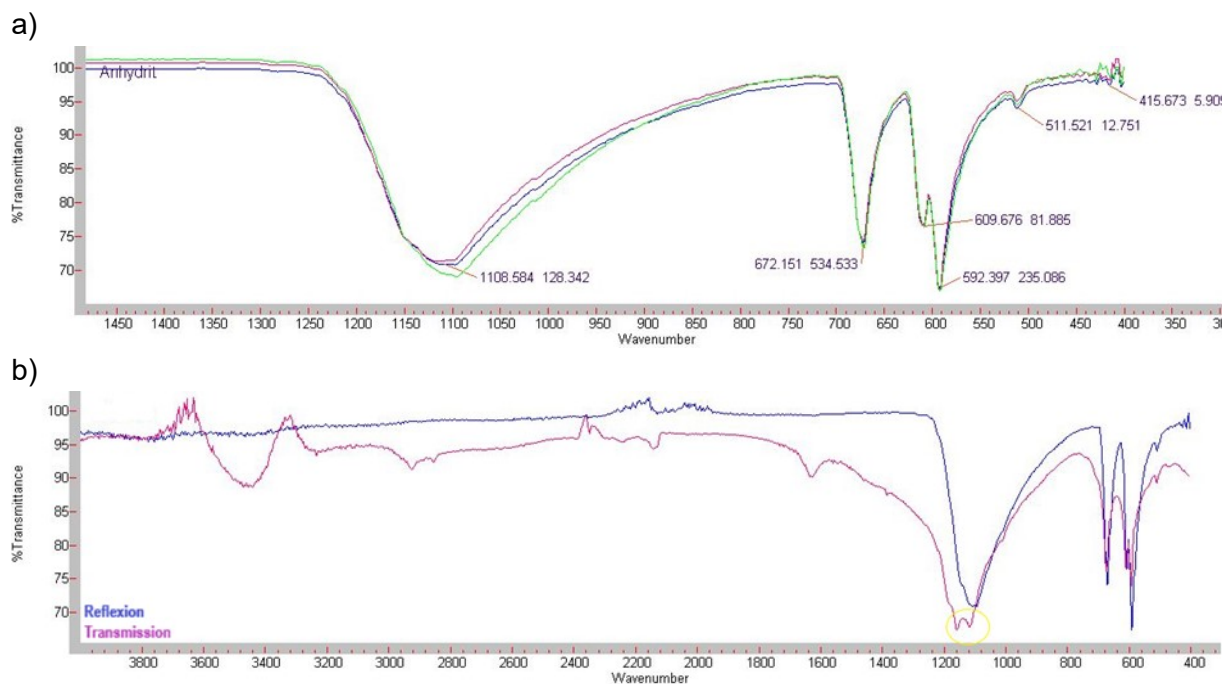
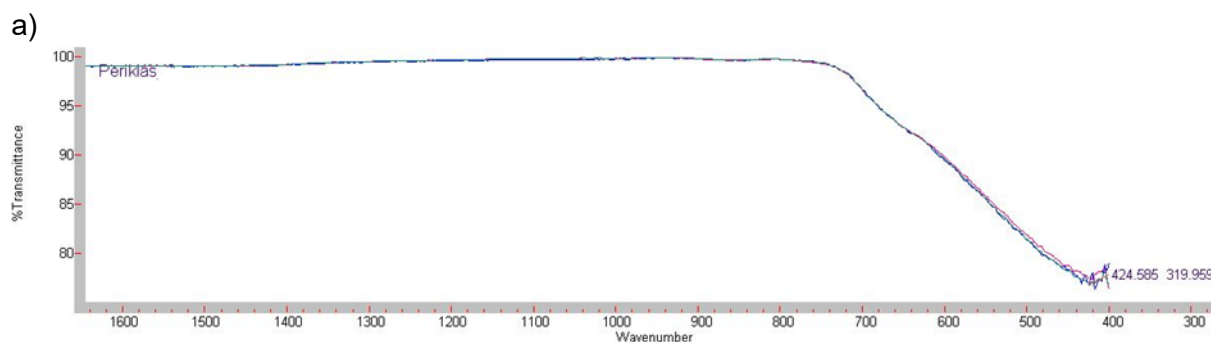


Abbildung 35: a) ATR-Spektrum von Anhydrit. b) Vergleich zwischen Reflexions- und Transmissionsspektrum.

3.3.4 Periklas

Für Periklas gibt es nur zwei charakteristische Wellenzahlen, 580sh und 443s (Chukanov, 2013).

Abbildung 36 a zeigt das Spektrum von Periklas, welches mit der ATR-Einheit aufgenommen wurde. Mit einer automatischen Peaksensitivität von drei wurden keinerlei charakteristische Banden detektiert. Eine Schulter ist zwischen 600 und 700 cm⁻¹ erkennbar, jedoch nicht bei 580 cm⁻¹. Des Weiteren fehlt auch der starke Peak bei 443 cm⁻¹. Abbildung 36 b zeigt das aufgenommene Transmissionsspektrum von Periklas (Einwaage 0,5 mg). Sowohl eine Glättung des Signals als auch eine Verlängerung der Verreibungszeit und auch eine Reduktion der Einwaage änderten das Spektrum kaum. Obwohl Periklas und KBr gemeinsam gemahlen und getrocknet wurden, wurden die Tabletten trüb bzw. milchig. Es muss angemerkt werden, dass Periklas blättrig bricht und dadurch kann es sein, dass der Zerkleinerungsgrad zu gering ist.



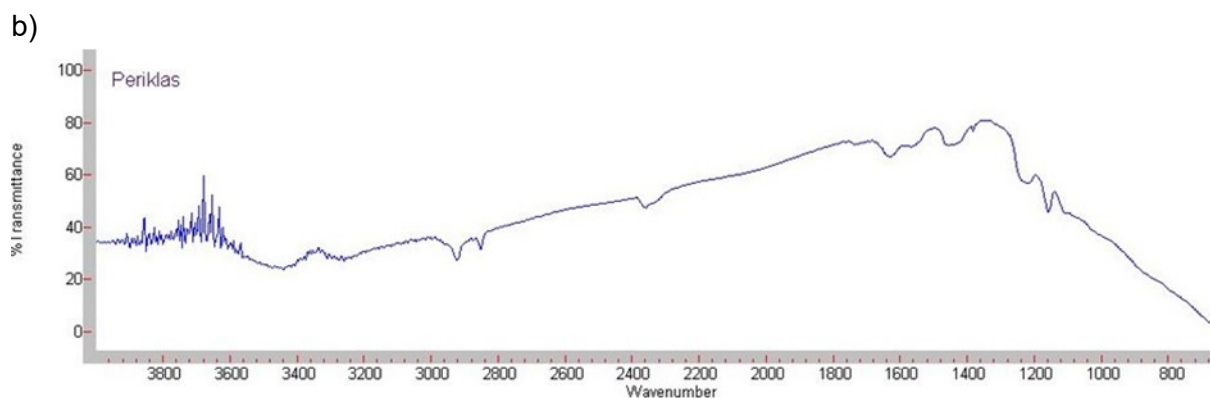
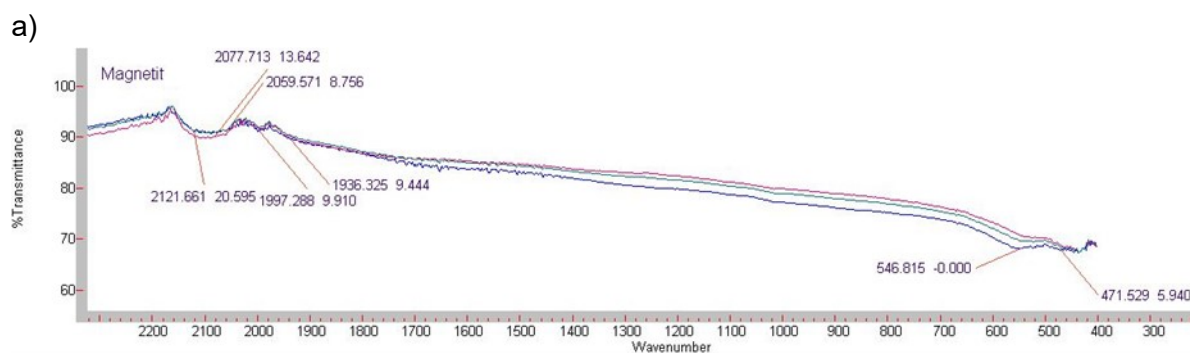


Abbildung 36: a) ATR-Spektrum von Periklas. b) Aufgenommenes Transmissionsspektrum.

3.3.5 Magnetit

Chukanov (2013) führt Spektren von zwei verschiedenen Magnetitproben an. Titanreicher Magnetit wird durch folgende Wellenzahlen beschrieben: 585s, 530sh, 453w cm^{-1} , nickel- und cobaltreicher Magnetit hingegen durch 900sh, 790sh, 572s, 385sh cm^{-1} . Die Spektren in Chukanov (2013) werden oberhalb des Fingerprintbereiches nicht dargestellt. Nasrazadani und Raman (1993) hingegen nennen für Magnetit zwei starke Banden bei 570 und 390 cm^{-1} , die aufgrund von Fe-O-Valenzschwingungen zu Stande kommen. Abbildung 37 a zeigt das ATR-Spektrum (Diamant) ohne Korrekturen, dabei lässt sich erkennen, dass die Basislinie nicht horizontal verläuft. Der Grund für eine ansteigend verlaufende Basislinie kann die zu geringe Aufmahlung der Probe sein (Smith, 2011). Eine längere Mahldauer brachte aber keine Verbesserung der Basislinie und deshalb wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt (Abbildung 37 b). Dadurch wird die Bande bei 570 cm^{-1} deutlich erkennbar. Der Bereich zwischen 4000 und 1500 cm^{-1} ist für beide Spektren gleich und zeigt keinerlei charakteristische Banden. Die Ge ATR-Einheit zeigt im Fingerprintbereich zwei charakteristische Schultern bei ~ 900 und 790 cm^{-1} (Abbildung 37 c gelbe Markierung). Abbildung 37 d zeigt das aufgenommene Transmissionsspektrum, nahezu die gesamte Strahlung wurde von den Molekülen absorbiert. Das Transmissionsspektrum ist nicht aussagekräftig und wird nur als Ergänzung angeführt.



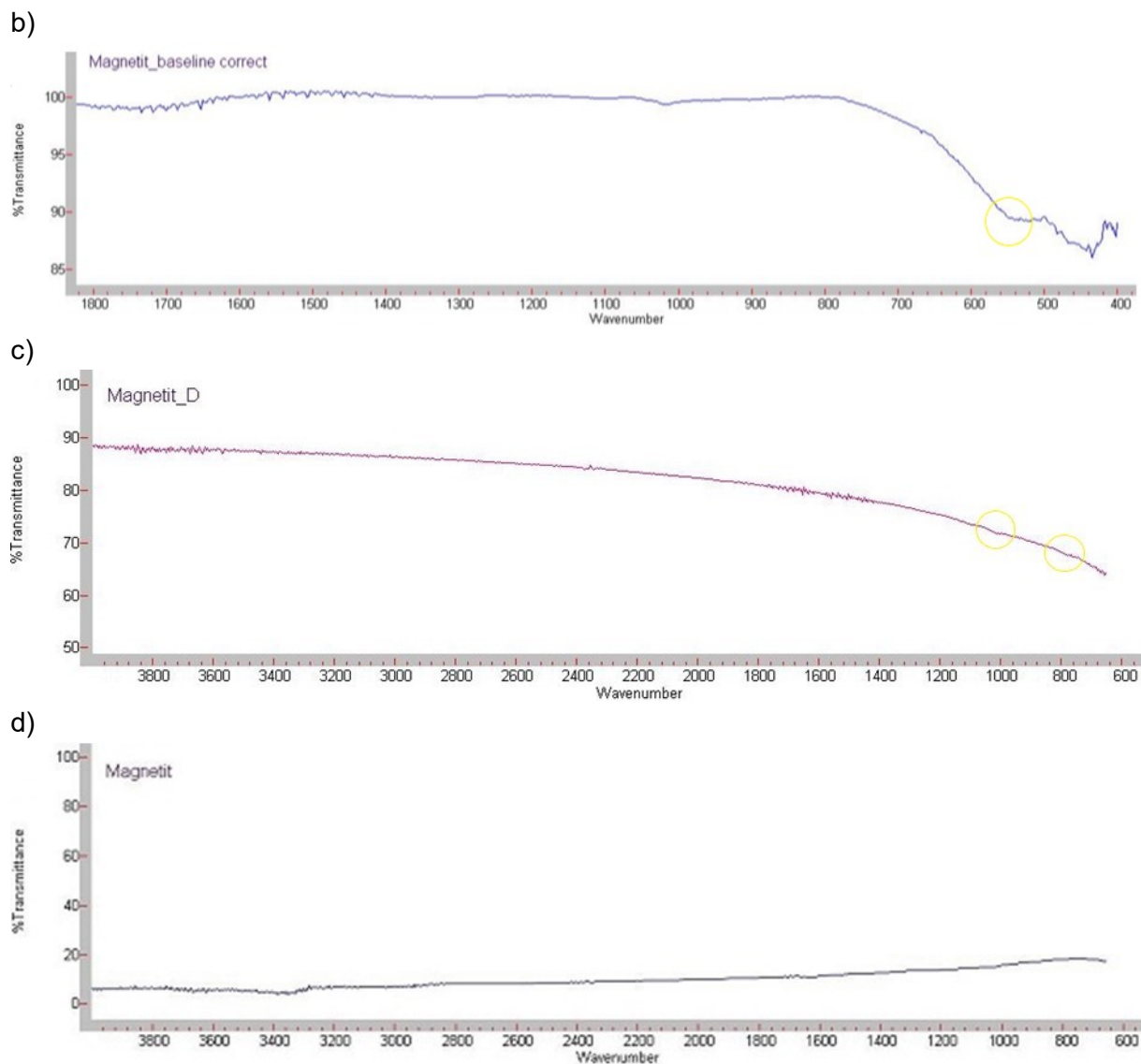


Abbildung 37: a) ATR-Spektrum ohne Korrekturen b) ATR-Spektrum mit Basislinienkorrektur c) ATR-Spektrum aufgenommen mit Ge-Kristall d) Transmissionsspektrum.

3.3.6 Hämatit

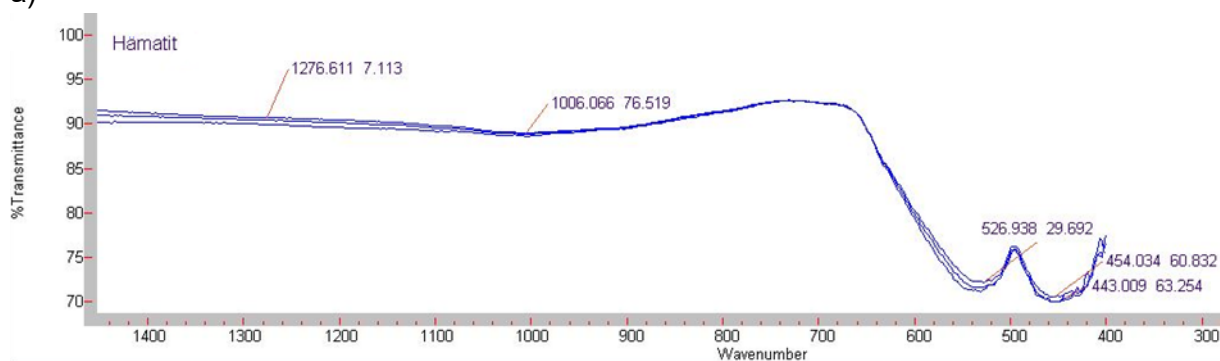
Das Mineral Hämatit wird durch die Banden bei 647, 532s, 455s und 401w beschrieben (Chukanov, 2013). In der Literatur findet man aber noch andere charakteristische Banden für Hämatit. Yariv und Mendelovici (1979) fassen die gefundenen Wellenzahlen zusammen, siehe dazu Tabelle 19. Diese Unterschiede werden mit Verunreinigungen, isomorpher Substitution der Elemente Al, Cr, Ga, Ge, In, Mn, Nd, Ni, Rh, Si, Sn, Ti (Cornell und Schwertmann, 2003) oder durch Kristalldefekte erklärt.

Tabelle 19: Charakteristische Wellenzahlen von Hämatit.

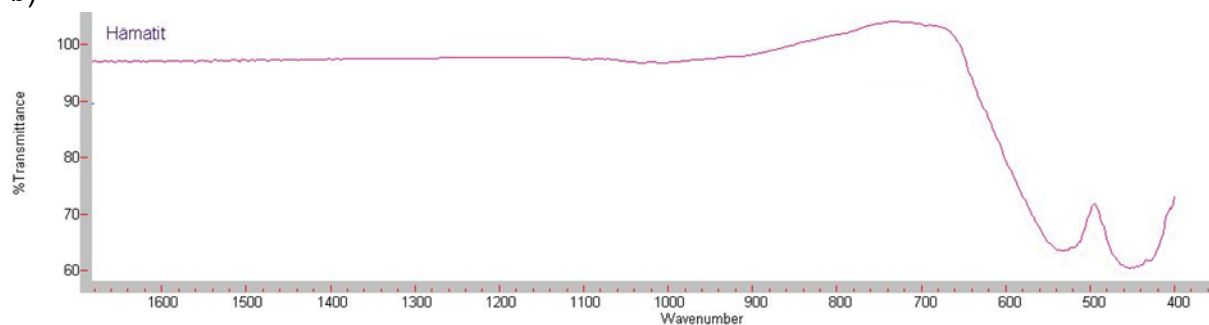
Charakteristische Wellenzahlen [cm^{-1}]	Literatur
560, 468, 370, 325	McDevitt und Baun (1964)
532, 449, 391, 312	Liese (1967)
540, 470, 345	Schwertmann und Taylor (1977)
580, 520, 475	Bodganovich et al. (1970)

Abbildung 38 zeigt das aufgenommene Spektrum mit den zwei verschiedenen ATR-Einheiten. In Abbildung 38 a ist das Rohspektrum von Hämatit dargestellt und bei Abbildung 38 b wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt und auf eine Beschriftung der Peaks wurde verzichtet um einen besseren Überblick zu gewährleisten. Die Diamant ATR-Einheit liefert im Fingerprintbereich ein ähnliches Ergebnis wie die Einheit mit dem Germaniumkristall (Abbildung 38 c). Dennoch sollte die ATR-Einheit mit dem Diamantkristall für Auswertungen herangezogen werden, da ein größerer Wellenzahlenbereich abgedeckt wird. Das Spektrum mit der Transmissionseinheit liefert leider keine Ergebnisse, es werden keine Banden angezeigt. Auch eine Reduzierung der Einwaage führte zu keinem gewünschten Ergebnis.

a)



b)



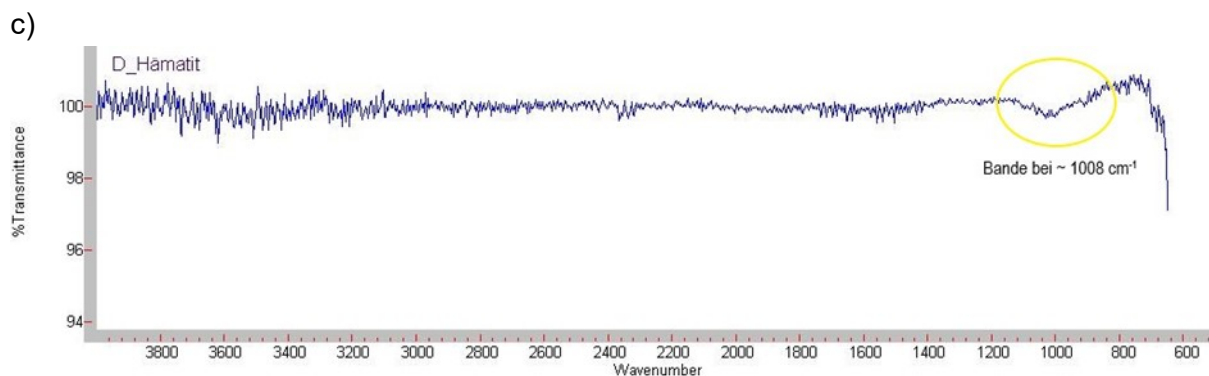
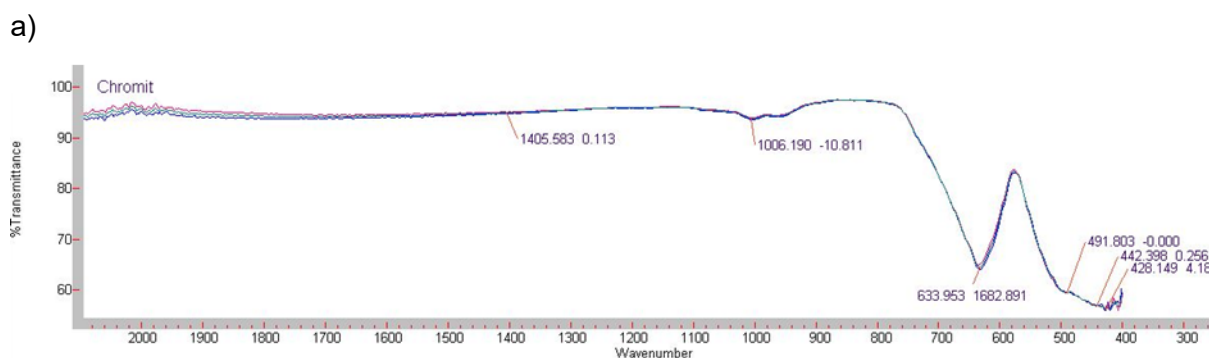


Abbildung 38: a) ATR-Spektrum von Hämatit b) ATR-Spektrum mit Basislinienkorrektur c) ATR-Spektrum mit Ge-Kristall

3.3.7 Chromit

Chukanov (2013) gibt für Chromit folgende charakteristische Werte an: 690sh, 629s, 502s, 450sh und 410sh. Reddy und Frost (2005) geben allgemein für Chromit die Banden bei 985, 770, 710 und 650 cm⁻¹ an. In Abbildung 39 ist das Reflexionsspektrum von Chromit dargestellt, der Peak bei 633 cm⁻¹ kann eindeutig dem von Chukanov (2013) beschriebenen Peak zugeordnet werden. Im Chromit wird häufig Fe²⁺ durch Mg²⁺ und Cr₂O₃ durch Al₂O₃ oder Fe₂O₃ ersetzt. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass es sich bei der Chromitprobe um ein massives Erz handelt und grüne Minerale, höchstwahrscheinlich Serpentinminerale, im Erz vorkommen. Diese grünen Minerale wurden mit höchster Sorgfalt per Hand vom Chromit abgetrennt, dennoch kann es sein, dass die Probe verunreinigt ist. Primäre Mineralphasen in massiven Chromiterzen können durch Metamorphose zerstört werden. Dabei kann Chrom freigesetzt werden und in Serpentinminerale eingebaut werden. Dadurch entsteht ein Fe-reicher Saum um Chromkerne, der eine Verschiebung der Peaks hervorrufen kann.



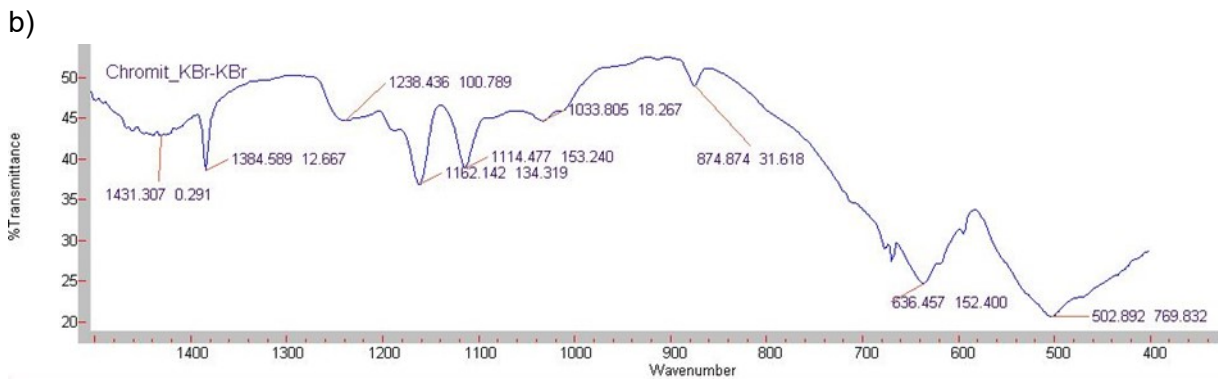


Abbildung 39: a) ATR-Spektrum b) Transmissionsspektrum von Chromit.

Die Messung mit der Germanium ATR-Einheit führte zu keinem brauchbaren Ergebnis und wird deshalb hier nicht dargestellt. Das Transmissionsspektrum ist in Abbildung 39 b abgebildet. Im Vergleich zum Reflexionsspektrum ist die starke Bande bei 502 cm^{-1} vorhanden. Das Spektrum bei einer Wellenzahl $> 900\text{ cm}^{-1}$ verläuft sehr unruhig, da aber in diesem Bereich keine charakteristischen Banden liegen, ist dies zu vernachlässigen.

3.3.8 Wüstit

Das Eisenoxid Wüstit wird durch die Banden bei 595w , 450s , 424s , 405s charakterisiert (Chukanov, 2013). Die gemessene Probe stammt vom Händler Sigma-Aldrich und dabei handelt es sich dabei um $99,7\%$ reines Fe^{2+}O . In Abbildung 40 ist lediglich eine schwache Bande bei 603 cm^{-1} erkennbar.

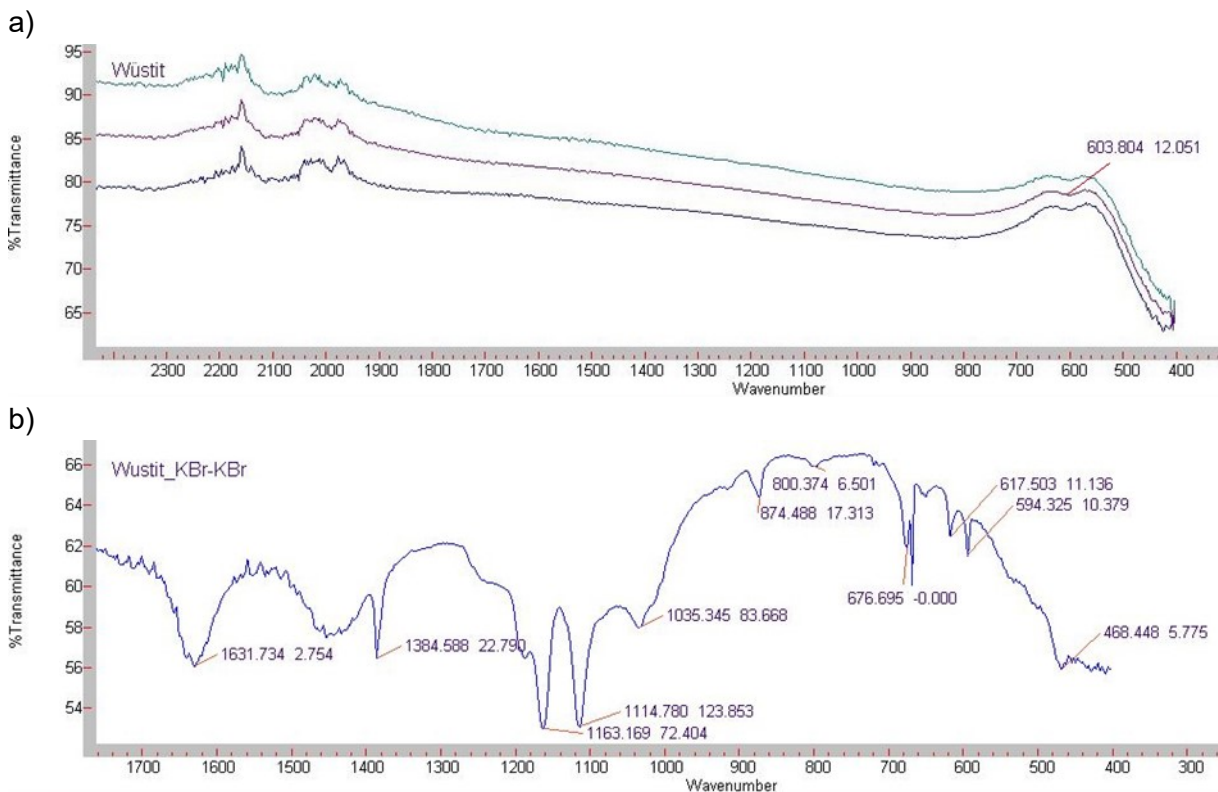


Abbildung 40: a) ATR-Spektrum b) Transmissionsspektrum von Wüstit.

Abbildung 40 b zeigt das Transmissionsspektrum von Wüstit. Dabei ist eindeutig erkennbar, dass das Transmissionsspektrum im Vergleich zum Reflexionsspektrum sehr unruhig verläuft. Die charakteristische Bande bei $\sim 595 \text{ cm}^{-1}$ ist allerdings klar erkennbar.

3.3.9 Schlacken und Aschen

In diesem Unterkapitel werden die Messergebnisse der untersuchten Schlacken- und Aschenproben dargestellt und diese werden mit den Ergebnissen aus den XRD-Analysen und den Spektren der Mineralphasen aus der Datenbank verglichen. Während der Messung der Schlacken- und Aschenproben wird von der Software *MicroLab* eine Tabelle erstellt, in der die theoretische Zusammensetzung der Probe vorgeschlagen wird. Dabei wird von der Software das gemessene Spektrum mit den in der Datenbank hinterlegten Spektren verglichen und ein Übereinstimmungsfaktor (*quality*) angegeben. Die Röntgendiffraktogramme sind dem Anhang „Diffraktogramme“ zu entnehmen. Die Diffraktogramme der Proben CR23, CR30, CR68, CR69 und CR97 wurden mit einem Diffraktometer des Typs Brucker D8 Advance mit einer Cu-Quelle aufgenommen und mit der Software *Diffac.eva v3.2* am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde an der Montanuniversität Leoben ausgewertet. Die Stahlwerksschlacken der Marienhütte und der Firma Böhler wurden hingegen an der TU Graz mit dem Diffraktometer PANalytical X'Pert Pro aufgenommen und mit der Software *X'Pert Highscore Plus* ausgewertet (Anodenmaterial: Co, Schrittweite [$^{\circ}2\theta$]: 0,0080).

Stahlwerksschlacken

Drei Stahlwerksschlacken wurden mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Eine Elektroofenschlacke (CR23), eine Edelstahlschlacke der Böhler Edelstahl AG (Harsco2) und eine Mischprobe der Elektroofenschlacke der Marienhütte Stahl- und Walzwerk GmbH.

Abbildung 41 zeigt das aufgenommene Spektrum der Elektroofenschlacke. Laut der XRD - Analyse besteht die Probe CR23 aus den folgenden Mineralen: Brownmillerit [$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_5$], Magnesiowüstit, Mayenit [$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$], Melilith-Reihe, Calciochromit, Alit [Ca_3SiO_5], Freikalk, Eisen, Srebrodolskit [$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$]. Die Software *MicroLab* schlägt mit einer Wahrscheinlichkeit von 46 % an erster Stelle Wüstit vor, darauf folgt mit einer Wahrscheinlichkeit von 33 % Periklas und mit 32 % Chromit. Chromit und Wüstit werden in der Probe wiedergefunden, obwohl sie nicht im XRD angeführt sind. Von den anderen Phasen der Probe liegen leider keine Spektren in der Datenbank vor.

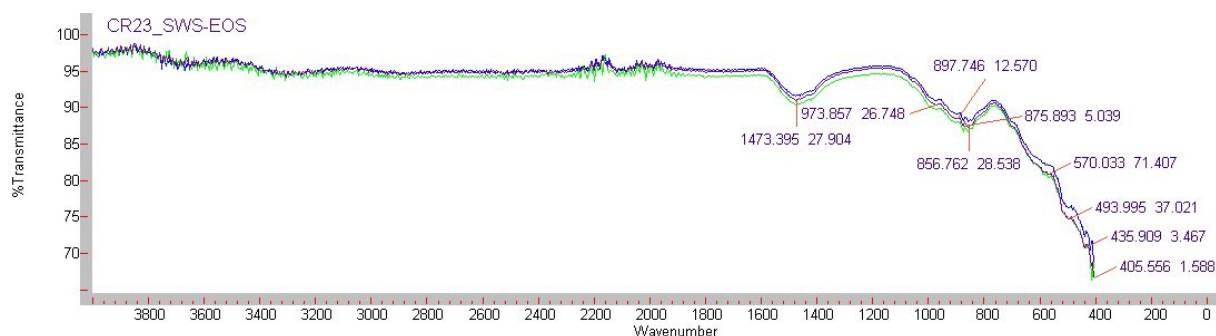


Abbildung 41: ATR-Spektrum der Elektroofenschlacke CR23.

Die XRD-Analyse ergab folgende Zusammensetzung der Edelstahlschlacke Harsco 2: Åkermanit, Cuspidin [$\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F},\text{OH})_2$], Magnetit, Monticellit, Wüstit und Zinkoxid. In Abbildung 42 ist das FTIR-Spektrum dargestellt. Tabelle 20 fasst die vorgeschlagene Zusammensetzung laut der Software *MicroLab* zusammen.

Der Vorschlag der Software stimmt nicht mit der mittels XRD ermittelten Zusammensetzung überein, wobei anzumerken ist, dass alle gemessenen Presslinge ein großes Rauschen besitzen und so höchstwahrscheinlich schnell eine Übereinstimmung zu finden ist. Berücksichtigt man dies, werden Magnetit und Wüstit eindeutig identifiziert. Das Mineral Monticellit ist in der Datenbank nicht vorhanden. Chukanov (2013) gibt die charakteristischen Wellenzahlen bei 981s, 948, 910sh, 885s, 830, 594, 516, 486, 436, 420sh für Monticellit an. Åkermanit weist Wellenzahlen bei 3360w, 3305w, 1040sh, 1019s, 980 bzw. 976s, 934 bzw. 920s, 905sh, 859 bzw. 853s, 706w, 680, 638, 620 bzw. 610sh, 587 bzw. 584, 472 bzw. 462s, 403, 395 auf (Chukanov, 2013). Für das Mineral Cuspidin gibt Chukanov (2013) die charakteristischen Banden bei 3595w, 3335w, 3465w, 3410w, 3355w, 1170sh, 1057s, 1031s, 980sh, 965s, 915sh, 854s, 649w, 624w, 595sh, 545sh, 536, 512, 488s, 476, 440sh an. Da alle Phasen sehr bandenreich sind und nicht alle Minerale in der Datenbank abgespeichert sind, ist eine Zuordnung der einzelnen Peaks kaum möglich. Beim Betrachten des Spektrums fallen vor allem die Peaks bei ~ 1446 , 874 und 712 cm^{-1} auf, diese wären eigentlich dem Calcit zuzuordnen, aber laut XRD-Analyse ist dieser kein Bestandteil dieser Probe. Es ist jedoch denkbar, dass nichtkristalliner Freikalk (CaO), der im XRD nicht nachweisbar gewesen wäre, über die jahrelange Lagerzeit mit dem Luft- CO_2 zu CaCO_3 reagiert hat.

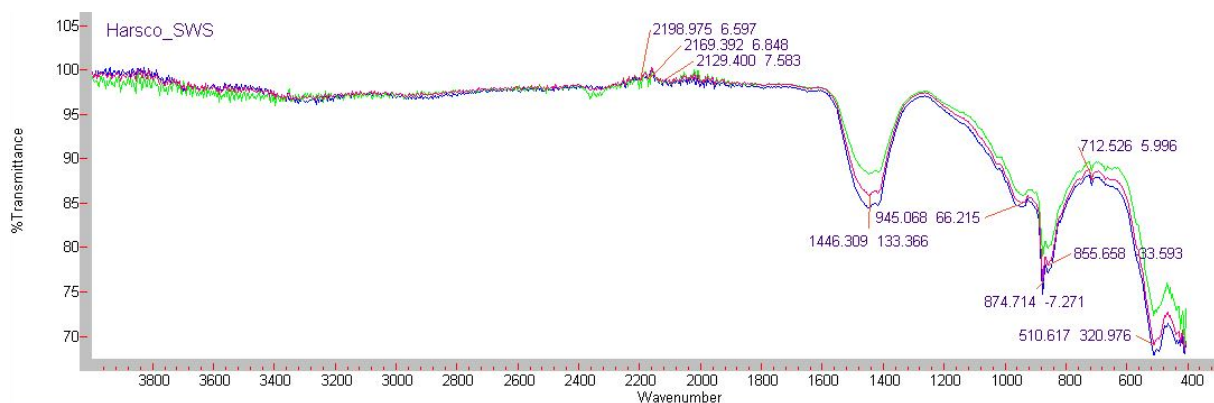


Abbildung 42: ATR-Spektrum der SWS Harsco.

Tabelle 20: Vorgeschlagene Zusammensetzung der SWS.

Results:

Quality	Library	CAS#	Name
0.97999	Elisabeth Masterarbeit (43)		Harsco_SWS
0.61333	Elisabeth Masterarbeit (37)		KBr
0.59518	Elisabeth Masterarbeit (36)		Calcit_KBr
0.54991	Elisabeth Masterarbeit (21)		Magnetit
0.46109	Elisabeth Masterarbeit (38)		Anhydrit-KBr
0.44425	Elisabeth Masterarbeit (39)		Quarz-KBr
0.23106	Elisabeth Masterarbeit (41)		Wuestit

Abbildung 43 zeigt das aufgenommene Spektrum der SWS von der Marienhütte. Die SWS der Marienhütte besteht laut XRD aus Gehlenit, Monticellit, Wüstit und Spinell. Von der Software *MicroLab* wird Tabelle 21 als Ergebnis vorgeschlagen, die sowohl einzelne Phasen als auch für die Kalibration verwendete Phasengemische enthält. Wüstit wird nicht identifiziert, Chromit allerdings schon, aber nur mit einer Qualität von 0,36. Sowohl Magnetit als auch Anhydrit wurden mittels XRD in dieser Schlacke nicht identifiziert. Der Fingerprintbereich dieser Schlacke ist sehr engbandig und es sind kaum starke Banden vorhanden. Dies erschwert eine Zuordnung der einzelnen Peaks.

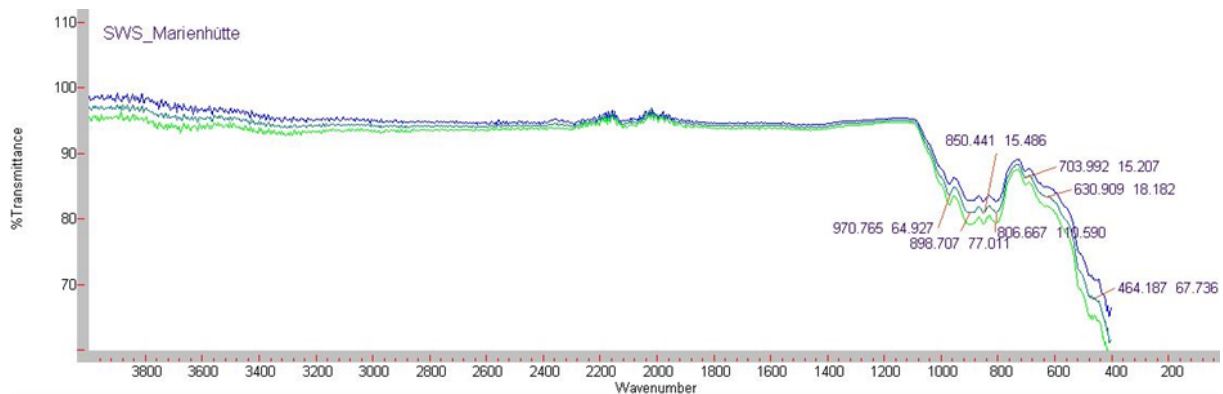


Abbildung 43: ATR-Spektrum der SWS Marienhütte.

Tabelle 21: Mögliche Zusammensetzung der Probe.

Results:

Quality	Library	CAS#	Name
0.94675	Elisabeth Masterarbeit (51)		SWS_Marienhutte
0.75495	Elisabeth Masterarbeit (43)		Harsco_SWS
0.71549	Elisabeth Masterarbeit (45)		CR23_SWS-EOS
0.66415	Elisabeth Masterarbeit (47)		CR69_Biomasse-Rostasche
0.62528	Elisabeth Masterarbeit (37)		KBr
0.61432	Elisabeth Masterarbeit (46)		CR30_MV-Rostasche
0.57556	Elisabeth Masterarbeit (48)		CR68_MV-Rostasche
0.54053	Elisabeth Masterarbeit (21)		Magnetit
0.48198	Elisabeth Masterarbeit (38)		Anhydrit-KBr
0.36281	Elisabeth Masterarbeit (6)		Chromit

Um zu sehen ob Wüstit und Chromit in der Probe identifiziert werden können, wurden die Spektren im Fingerprintbereich miteinander verglichen (Abbildung 44). Sowohl Wüstit als auch Chromit verlaufen bis zu 800 cm^{-1} nahezu parallel, die SWS allerdings nicht. Somit ist erkennbar, dass in diesem Bereich der Einfluss der anderen Bestandteile stark überwiegt. Des Weiteren ist die starke Chromitbande bei $\sim 634\text{ cm}^{-1}$ in der Schlacke nur schwach ausgeprägt. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Anteil der Spinelle an der Gesamtprobe gering ist.

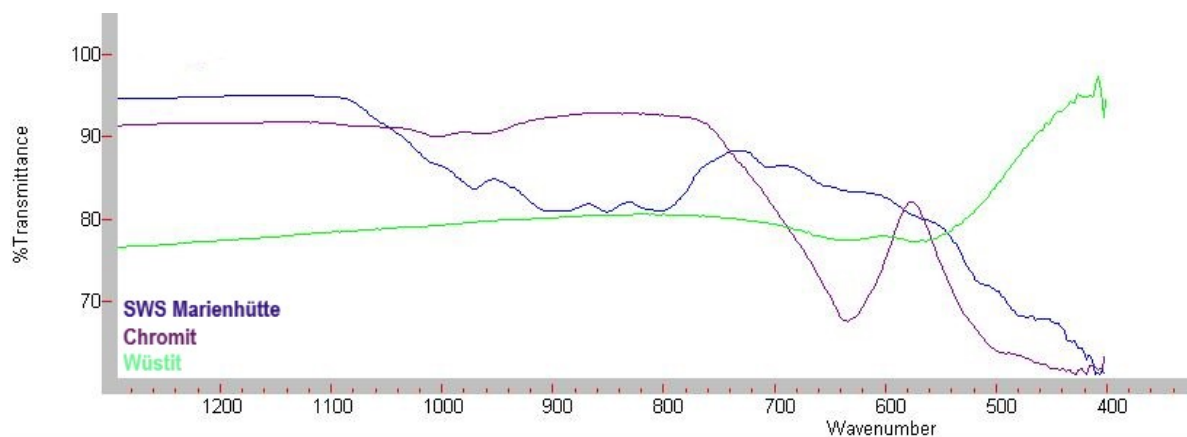


Abbildung 44: Vergleich der Spektren Marienhütte, Chromit und Wüstit.

Aus der Tabelle lässt sich schon eine gewisse Ähnlichkeit der SWS untereinander erkennen. Zusätzlich wurden noch alle drei SWS übereinander gelegt um diese Übereinstimmung zu verdeutlichen Abbildung 45. Dabei ist ersichtlich, dass alle drei SWS ähnliche Banden aufweisen. Die Elektroofenschlacke und die SWS von Harsco ähneln sich am meisten. Der starke Peak bei $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$, könnte die Ca-O Bindung des Freikalkes repräsentieren (Farmer, 1974).

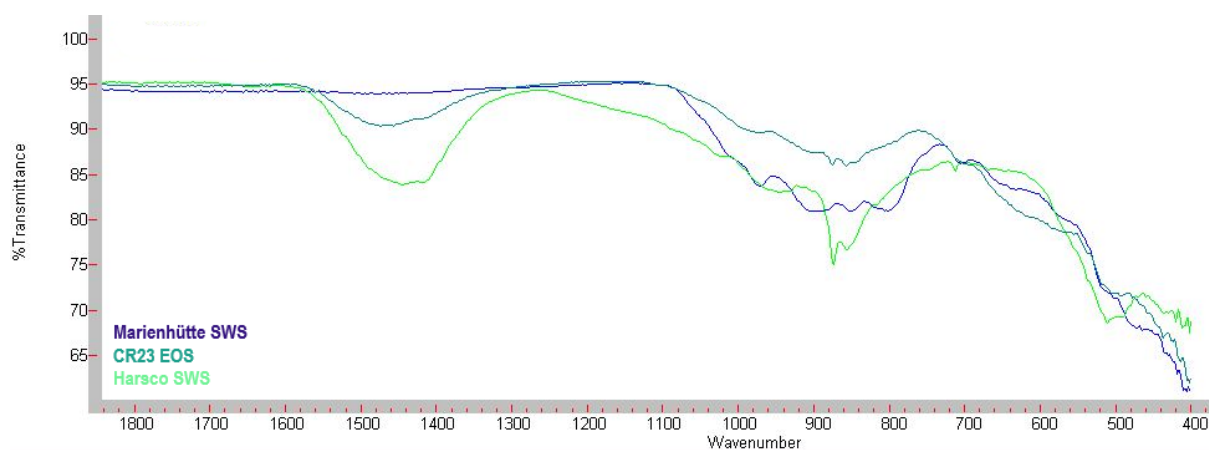


Abbildung 45: Vergleich der drei aufgenommenen SWS-Spektren.

MVA - Rostasche

Die Probe CR30 besteht aus den Mineralen Quarz, Melilith, Calcit, Albit und Magnetit und das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 46 dargestellt.

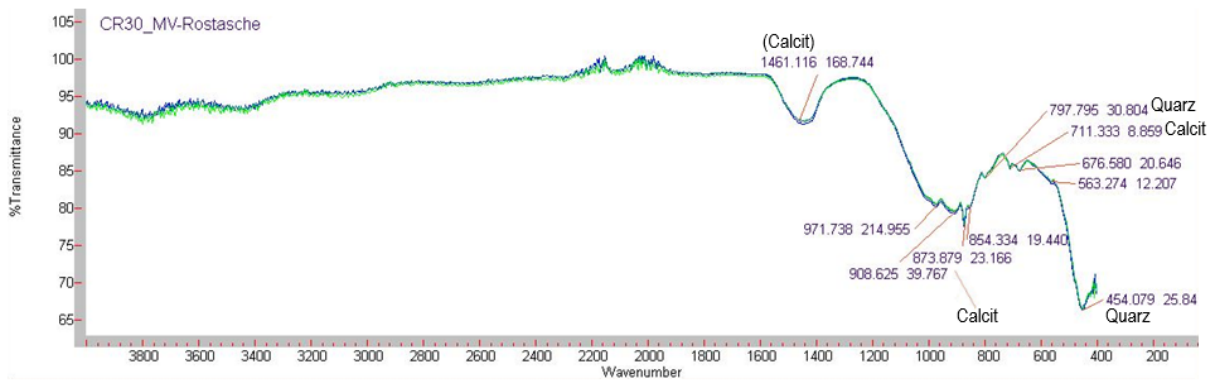


Abbildung 46: ATR-Spektrum der Probe CR30.

Die qualitative Auswertung mit der Software ergab, dass Quarz und Magnetit identifiziert werden können (Tabelle 22). Es werden aber Wüstit, Chromit und Anhydrit ebenfalls als mögliche Komponenten vorgeschlagen, diese wurden aber nicht mittels XRD gefunden. Die Banden von Calcit und Quarz können in der Probe CR30 eindeutig identifiziert werden (Abbildung 46).

Tabelle 22: Mögliche Zusammensetzung der Probe CR30.

Results:

Quality	Library	CAS#	Name
0.99599	Elisabeth Masterarbeit (46)		CR30_MV-Rostasche
0.75685	Elisabeth Masterarbeit (43)		Harsco_SWS
0.48809	Elisabeth Masterarbeit (41)		Wuestit
0.45976	Elisabeth Masterarbeit (3)		Quarz
0.32165	Elisabeth Masterarbeit (6)		Chromit
0.30632	Elisabeth Masterarbeit (30)		Anhydrit
0.29644	Elisabeth Masterarbeit (8)		KBr
0.26560	Elisabeth Masterarbeit (21)		Magnetit

Abbildung 47 zeigt den direkten Vergleich der Spektren der Reinsubstanzen Calcit und Quarz mit der Ascheprobe. Es ist zu sehen, dass der Peak bei $\sim 1461 \text{ cm}^{-1}$ höchstwahrscheinlich durch Calcit verursacht wird, der Peak bei 872 cm^{-1} ist eindeutig Calcit zuzuordnen und der Peak bei 712 cm^{-1} ist sehr schwach ausgeprägt. Der Quarzpeak bei 1084 cm^{-1} scheint leicht verzerrt zu sein und die Banden bei ~ 797 und 778 cm^{-1} sind schwach ausgebildet. Zusätzlich lässt sich auch die Quarzbande bei 454 cm^{-1} eindeutig detektieren.

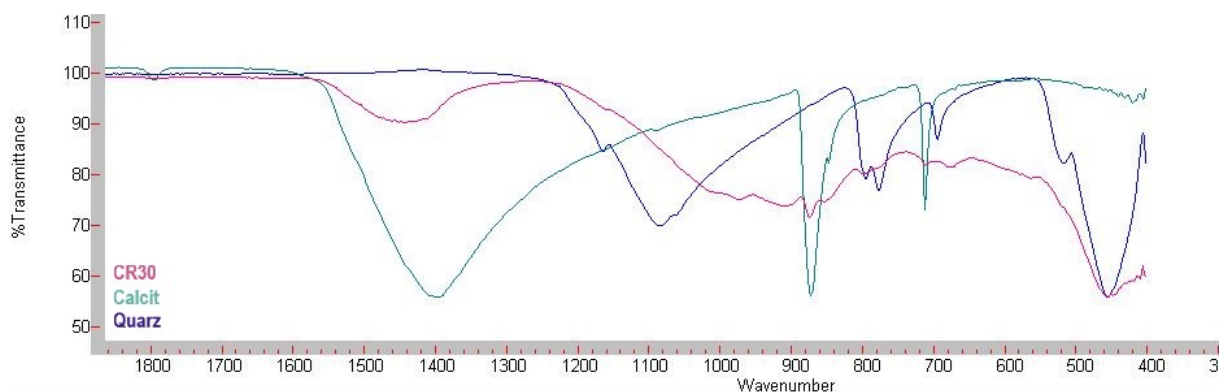


Abbildung 47: Vergleich von der Probe CR30 mit den Spektren von Calcit und Quarz.

Der Vergleich mit Magnetit bringt keine Erkenntnis über die Zuordnung von Banden und wird aufgrund dessen hier nicht dargestellt.

Die Probe CR68 setzt sich aus den Mineralen Quarz, Calcit, Glimmer (z.B. Muskovit), Melilith, Dolomit, Albit, Spinell (z.B. Hercynit) und Hämatit zusammen. Abbildung 48 präsentiert das FTIR-Spektrum der Probe CR68 und Tabelle 23 gibt die vorgeschlagene Zusammensetzung dieser Probe an. Alle charakteristischen Banden von Calcit und zwei von sechs Banden von Quarz können im folgenden Spektrum eindeutig zugeordnet werden.

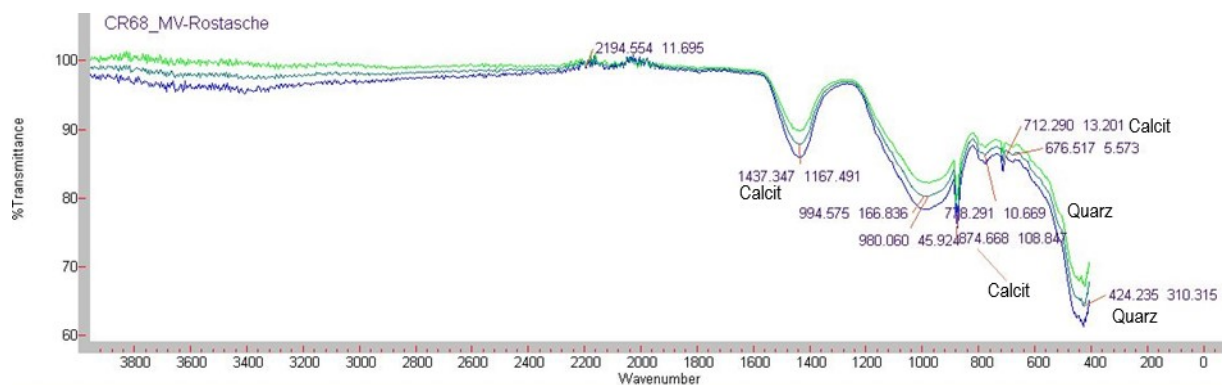


Abbildung 48: ATR-Spektrum der Probe CR68.

Die Zusammensetzung, die von der Software vorgeschlagen wird, deckt sich nur teilweise mit der aus den XRD Analysen. Weder Magnetit noch Anhydrit lassen sich in der Ascheprobe finden.

Tabelle 23: Vorgeschlagene Zusammensetzung erhalten aus der Software *MicroLab*.

Results:

Quality	Library	CAS#	Name
0.95877	Elisabeth Masterarbeit (48)		CR68_MV-Rostasche
0.83597	Elisabeth Masterarbeit (47)		CR69_Biomasse-Rostasche
0.79568	Elisabeth Masterarbeit (43)		Harsco_SWS
0.78182	Elisabeth Masterarbeit (46)		CR30_MV-Rostasche
0.71825	Elisabeth Masterarbeit (37)		KBr
0.65745	Elisabeth Masterarbeit (21)		Magnetit
0.64322	Elisabeth Masterarbeit (29)		Quarz
0.64221	Elisabeth Masterarbeit (38)		Anhydrit-KBr
0.59835	Elisabeth Masterarbeit (45)		CR23_SWS-EOS
0.54520	Elisabeth Masterarbeit (36)		Calcit_KBr

In Abbildung 49 a stehen die Spektren der Minerale Calcit und Quarz im Vergleich mit der MVA-Rostascheprobe CR68. Dabei ist ersichtlich, dass sich Calcit durch alle charakteristischen Banden in der Asche identifizieren lässt. Quarz verhält sich etwas anders und ist mit dem Spektrum der Probe CR30 vergleichbar. Hämatit hingegen lässt sich nur durch die Bande bei $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ detektieren (Abbildung 49 b).

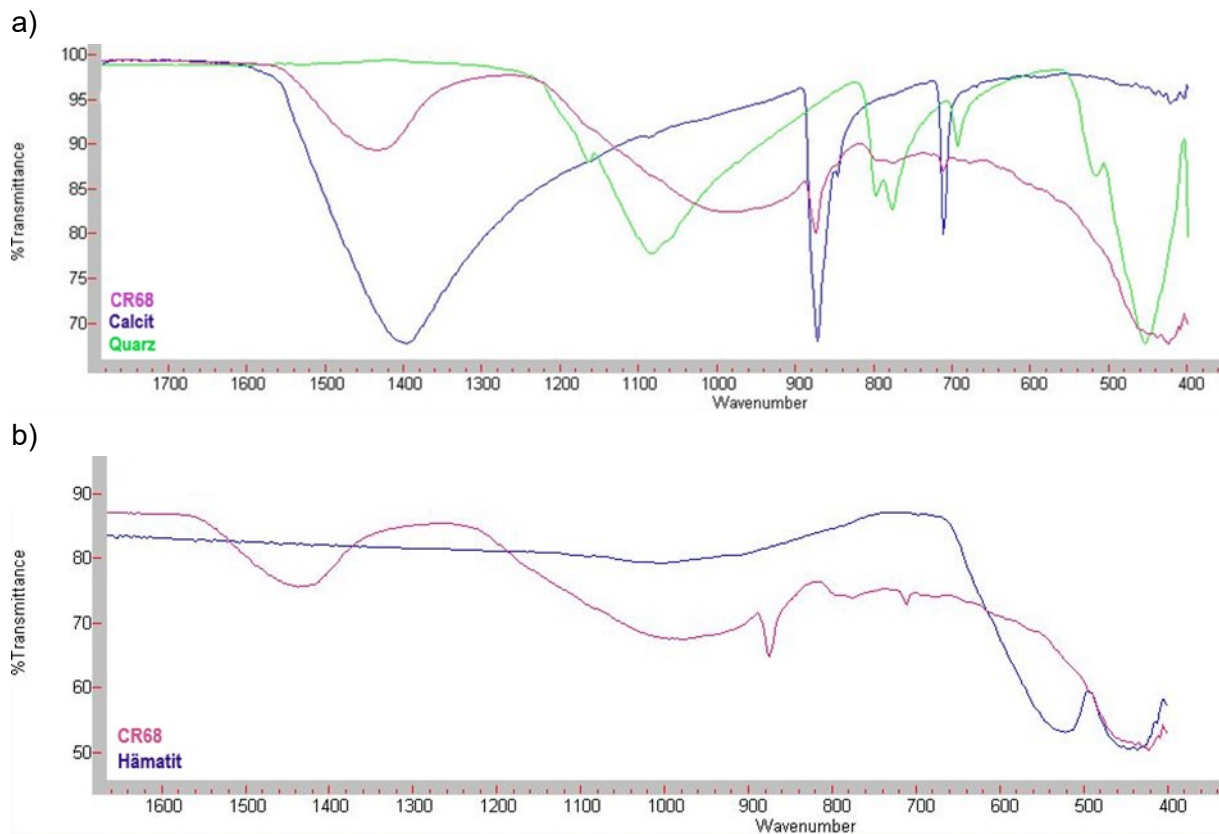


Abbildung 49: a) Vergleich von der Probe CR68 mit den Spektren von Calcit und Quarz b) Vergleich von der Probe CR30 mit Hämatit.

Abbildung 50 zeigt die zwei MVA - Rostasche, beide Proben verhalten sich nahezu identisch.

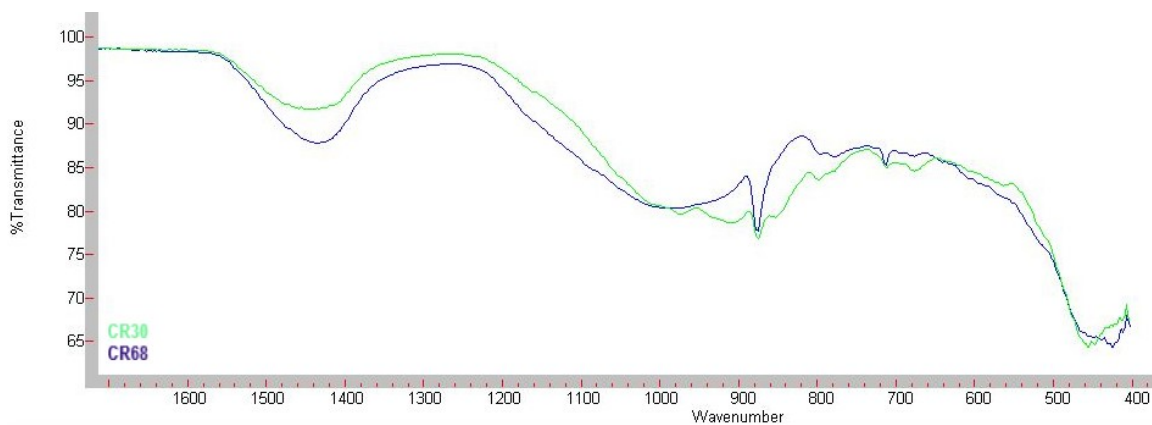


Abbildung 50: Vergleich der beiden MV-Rostaschen.

Biomasse - Rostasche

Die Biomasse - Rostasche besteht aus den Mineralen Quarz, Melilith, Dolomit, Leucit, Apatit, Wollastonit, Calcit, Mikroklin und Portlandit. Das dazugehörige Spektrum ist Abbildung 51 zu entnehmen.

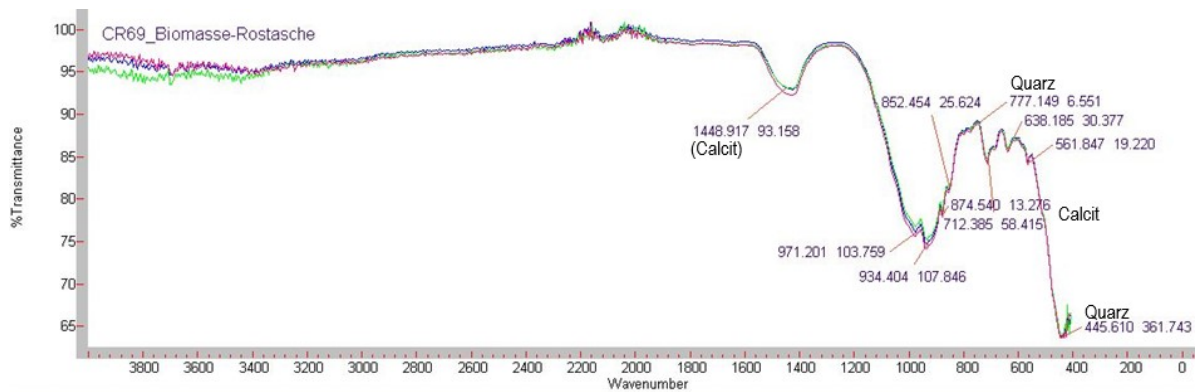


Abbildung 51: ATR-Spektrum der Probe CR69.

Da nur Calcit und Quarz in dieser Arbeit in die Datenbank aufgenommen wurden, sind auch nur diese im Spektrum zu identifizieren. In der Literatur sind verschiedene Peaks für Calcit um 1400 cm^{-1} angegeben, deshalb kann der Peak bei $\sim 1449\text{ cm}^{-1}$ mit hoher Wahrscheinlichkeit Calcit zugeordnet werden.

Die vorgeschlagene Zusammensetzung der Rostasche kann aus Tabelle 24 entnommen werden, diese weicht jedoch stark von den mit der XRD detektierten Phasen ab. Lediglich Quarz konnte bestimmt werden.

Tabelle 24: Vorgeschlagene Zusammensetzung der Probe CR69.

Results:

Quality	Library	CAS#	Name
0.98570	Elisabeth Masterarbeit (47)		CR69_Biomasse-Rostasche
0.95818	Elisabeth Masterarbeit (46)		CR30_MV-Rostasche
0.70230	Elisabeth Masterarbeit (43)		Harsco_SWS
0.47518	Elisabeth Masterarbeit (3)		Quarz
0.40668	Elisabeth Masterarbeit (41)		Wuestit
0.39972	Elisabeth Masterarbeit (37)		KBr
0.38162	Elisabeth Masterarbeit (6)		Chromit
0.36253	Elisabeth Masterarbeit (39)		Quarz-KBr
0.31931	Elisabeth Masterarbeit (38)		Anhydrit-KBr
0.28087	Elisabeth Masterarbeit (21)		Magnetit

Der Vergleich zwischen Calcit, Quarz und der Biomasse-Rostascheprobe ist in Abbildung 52 dargestellt. Sowohl die Calcit- als auch die Quarzbanden lassen sich bei genauerer Betrachtung in der Ascheprobe wiederfinden und zuordnen, obwohl die Softwareauswertung nicht exakt funktioniert.

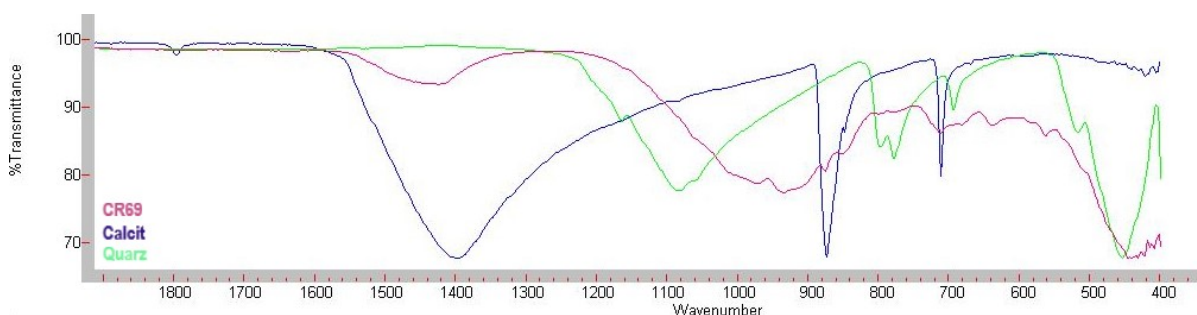


Abbildung 52: Vergleich von der Probe CR69 mit den Spektren von Calcit und Quarz.

Biomasse - Flugasche

Laut dem Diffraktogramm besteht die Flugascheprobe aus den Mineralen Quarz, Calcit, Portlandit, Freikalk, Anhydrit, Pottasche, Albit und Dolomit. Abbildung 53 zeigt das aufgenommene FTIR-Spektrum, dabei fallen einem sofort die für Calcit charakteristischen Banden bei ~ 1411, ~ 874 und 712 cm⁻¹ auf. Die typischen Banden für Quarz sind allerdings so direkt nicht zu detektieren. Anhydrit kann ebenfalls identifiziert werden, alle typischen Banden bis auf die Bande bei 980 cm⁻¹ können eindeutig wiedergefunden werden.

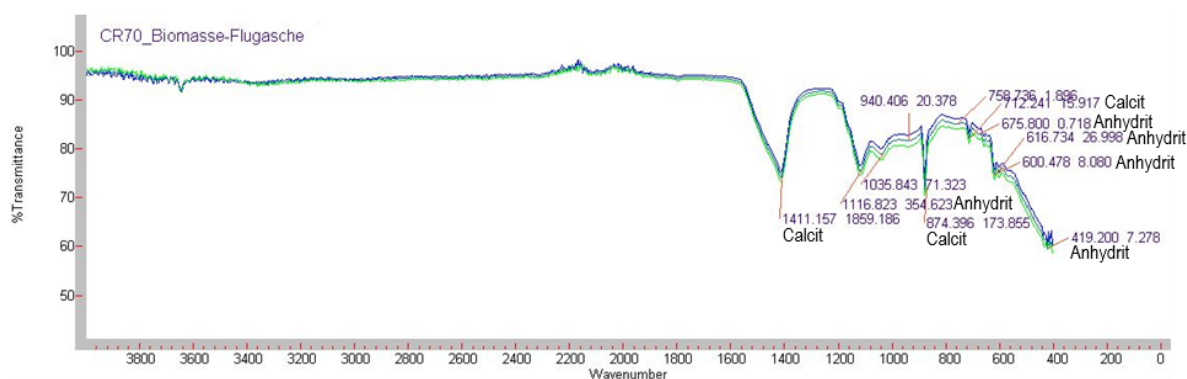


Abbildung 53: ATR-Spektrum der Probe CR70.

Tabelle 25 gibt die von der Software *MicroLab* vorgeschlagene Zusammensetzung an. Bemerkenswert ist, dass alle drei hinterlegten Spektren angeführt werden. Anhydrit, Calcit und Quarz sind auch die Minerale, die die „perfektesten“ Spektren bilden. Scharf abgegrenzte Peaks, die sich leicht voneinander unterscheiden lassen. Diese Peaks können auch von der Software in der Flugasche identifiziert werden.

Tabelle 25: Vorgeschlagene Zusammensetzung der Probe CR70.

Results:

Quality	Library	CAS#	Name
0.99016	Elisabeth Masterarbeit (49)		CR70_Biomasse-Flugasche
0.85978	Elisabeth Masterarbeit (48)		CR68_MV-Rostasche
0.72153	Elisabeth Masterarbeit (43)		Harsco_SWS
0.68337	Elisabeth Masterarbeit (36)		Calcit_KBr
0.61423	Elisabeth Masterarbeit (37)		KBr
0.60337	Elisabeth Masterarbeit (39)		Quarz-KBr
0.59822	Elisabeth Masterarbeit (47)		CR69_Biomasse-Rostasche
0.59570	Elisabeth Masterarbeit (46)		CR30_MV-Rostasche
0.56689	Elisabeth Masterarbeit (38)		Anhydrit-KBr
0.56551	Elisabeth Masterarbeit (21)		Magnetit

Abbildung 54 zeigt die Überlagerung der Anhydrit-, Calcit-, Quarz- und Aschespektren. Dabei wird die Detektion der einzelnen Banden deutlich einfacher. Alle Banden bis auf die Quarzbanden bei ~ 455, 778 und 796 cm⁻¹ sind schwach bzw. kaum ausgeprägt.

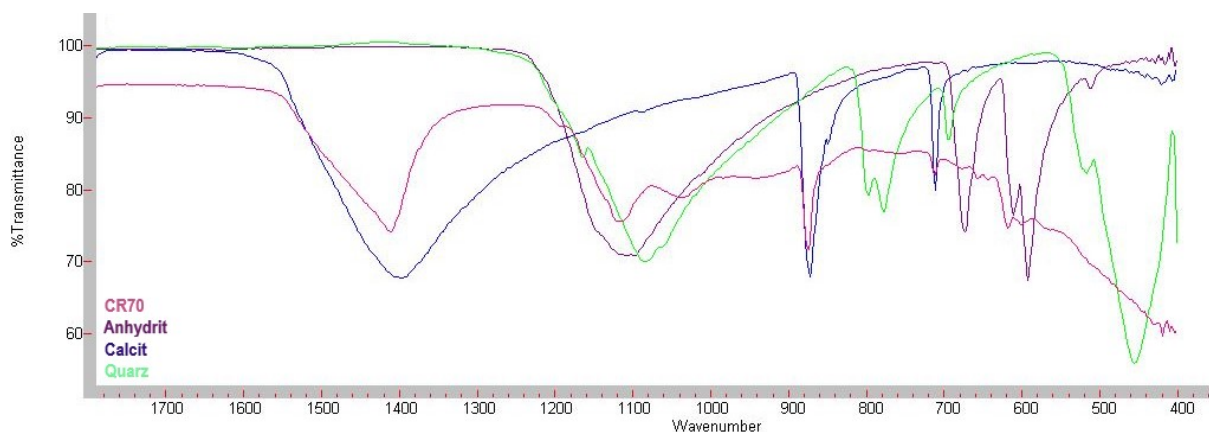


Abbildung 54: Vergleich von der Probe CR70 mit den Spektren Anhydrit, Calcit und Quarz.

3.4 Quantitative Analysen

Als erster Schritt erfolgte die Erstellung der Kalibrationsgeraden. Dafür wurden stets die Reinsubstanzen (Calcit, Quarz, etc.) und binäre Mischungen im Verhältnis von 25:75, 50:50 und 75:25 verwendet. Alle Substanzen und Proben wurden dreimal gemessen und ein gemitteltetes Spektrum wird für die Kalibrationsgeraden herangezogen. Eine ternäre Drittelmischung wurde hergestellt, dabei ergibt sich, dass die „Soll-Konzentration“ bei 33,3 % liegt. In den folgenden Unterkapiteln wird auf die quantitative Analyse der Mischungen genauer eingegangen und die Konzentration errechnet. Zusätzlich wurden noch in ausgewählten Beispielen Mischungen im Verhältnis von 60:40 verwendet, um die Kalibrationsgerade auf ihre Richtigkeit zu überprüfen. Die Einwaagen der Mischungen sind im Anhang „Einwaagen“ angegeben. Die Kalibrationskurve wird, wenn nicht anders angegeben, stets als lineare Gleichung, $y = a * x + b$, angegeben. Die Steigung der Geraden a und der Ordinatenabschnitt b werden direkt aus der Software *ResPro* erhalten. Für die Berechnung der Konzentration y wird die Höhe bzw. Fläche des Peaks x benötigt. Den Parameter x erhält man aus der Software *ResPro* bei der Analyse der Mischungen.

3.4.1 Anleitung

Der folgende Abschnitt soll eine schrittweise Anleitung zur Erstellung einer Kalibrationsgerade und ihrer Auswertung mit der Software *ResPro* geben. Zum besseren Verständnis wird die Mischung „Quarz - Calcit“ im Detail in kursiv beschrieben und zusätzlich wird die Vorgehensweise bildlich dargestellt (Abbildung 55). Für die Kalibrationskurve von Calcit (C) und Quarz (Q) werden die Reinsubstanzen und Mischungen im Verhältnis von, 25:75, 50:50 und 75:25 verwendet.

- Messen und abspeichern von mindestens drei Spektren (mit zwei Spektren ergibt sich immer eine Gerade), darauf achten, dass die Absorbanz auf der y-Achse dargestellt wird.

Abbildung 55 a:

Calcit_Quarz: C, Q, C_Q_25:75, C_Q_50:50, C_Q_75:25 und C_Q_40:60 gemessen und abgespeichert

Abbildung 55 b:

- File → New → Quantitation Calibration Document → Quant 1 wird erstellt (Spektren, die für die Kalibrationsgerade verwendet werden sollen, müssen kopiert und in Quant 1 eingefügt werden).

Abbildung 55 c:

C, Q, C_Q_25:75, C_Q_50:50 und C_Q_75:25 werden kopiert und in Quant 1 eingefügt

- Wenn man eingefügte Spektren markiert, werden sie übereinander gelegt. Soll ein Spektrum immer dargestellt werden, muss es markiert werden und mit View → Lock Selected wird das Spektrum eingefroren. Die ID Nummer wird nun kursiv dargestellt. Es ist darauf zu achten, dass bei View → Scale stets Constant Scale eingestellt ist.
- Nun wird der Bereich oder Peak ausgesucht, der sich bei unterschiedlichen Konzentrationen ändert.

Abbildung 55 d:

Calcit und Quarz markieren → Unterschied zwischen Calcit und Quarz (gelbe Markierung) → z.B.: Calcit Peak bei $\sim 1408\text{ cm}^{-1}$ oder bei $\sim 873\text{ cm}^{-1}$ kann verwendet werden.

- Im Spektrenfenster → rechter Klick → New → Component → Component name (entweder einen bereits gespeicherten auswählen oder Component 1)

Abbildung 55e:

Calcit Peak bei ~ 1408 bzw. bei $\sim 873\text{ cm}^{-1}$ wählen. Rechter Klick → New → Component → Component name.

- Rechter Klick auf Component 1 → Edit Peak Properties wird geöffnet, darin kann ausgewählt werden, ob eine charakteristische Fläche oder Peak analysiert werden soll. Eine weitere Auswahlmöglichkeit ist ein Verhältnis zu einem Referenzpeak (= ein Peak, der in allen Spektren vorhanden ist) zu erstellen, davor muss allerdings mit New → Reference Peak ein solcher erzeugt werden. Eine Änderung des Namens ist ebenfalls möglich.

Rechter Klick auf Component 1 → Edit Peak Properties wird geöffnet: Namen ändern auf Calcit 1408 und Peak Height wird ausgewählt

- Die Konzentration muss in das markierte Feld (Component 1) eingegeben werden. → Im Quant Validation Plot wird die Konzentration gegen die Höhe bzw. Fläche des Peaks aufgetragen und die Gerade mit dem Determinationskoeffizienten (Bestimmtheitsmaß) wird dargestellt.

Abbildung 55 f:

Konzentrationen für Reinsubstanzen und Mischungen eingeben für Calcit_1408 bzw. Calcit_873.

- Rechter Klick im Quant Validation Plot → Properties → Parameter für die Geradengleichung können abgelesen werden und zum Beispiel im Excel rekonstruiert werden.

Die Kalibrationskurve ist normalerweise linear, Abweichungen von der Linearität können aber auf Grund von physikalischen oder chemischen Eigenschaften entstehen, deshalb kann die Kurve den Datenpunkten angepasst werden. Eine Auswahl verschiedener mathematischer Gleichungen (lineare Geradengleichung, quadratische Funktion, ...) steht zur Verfügung.

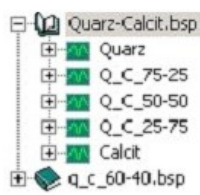


Abbildung 55 g:

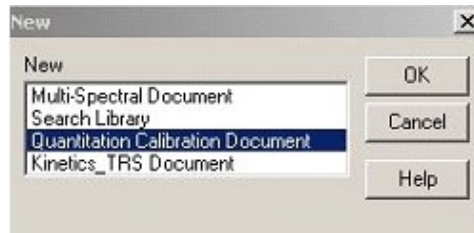
Kalibrationsgerade für Calcit 1408 bzw. Calcit 873 kann abgelesen werden.

- Zur Abspeicherung und wiederverwenden der charakteristischen Peaks bzw. Flächen gibt es zwei Möglichkeiten, wobei letztere zu bevorzugen ist.
 1. Component 1 im Spektrenfenster → Save as Template: charakteristische Fläche bzw. Peak wird gespeichert und kann bei anderen Spektren angewandt werden → Probe mit unbekannter Konzentration: Analysis → Peak Options → New Reference Peak → Select Predefined → bekomme Fläche oder Höhe des Peaks → gehe damit in Kalibrationsgerade und lese Konzentration ab
Auf Calcit rechter Klick -> Save as Template (Calcit wird gespeichert)
Gehe zu C_Q_40:60 Analysis → Peak Options → New Reference Peak (Abbildung 55 h) → Select Predefined und wähle Calcit aus → erhalte damit z.B. die Höhe 0,081 vom Peak 873 (Abbildung 55 i)
 2. Bei aktivem Spektrenfenster: Analysis → Peak Options → Save Peak Set ... → im Zielordner abspeichern (.def Datei)
Bei unbekannter Substanz: Analysis → Peak Options → New Peak Template (all spectra) ... → Create a set from file → Zielordner wählen → ok → bekomme Höhe bzw. Fläche
Diese Methode eignet sich besonders zum Abspeichern von mehreren Peaks, z.B. für die Mischung Calcit - Quarz kann eine Vielzahl von Peaks zur Auswertung herangezogen werden und somit können alle Peaks in einem File abgespeichert werden.
Mit der erhaltenen Höhe kann man entweder direkt in den Quant Validation Plot gehen und die Konzentration ablesen (ziemlich ungenau). Oder man verwendet dazu eine in Excel erstellte Kalibrationsgerade oder man setzt direkt in die Geradengleichung des Quant Validation Plots ein.
*Einsetzen in die Geradengleichung: $y = 546,016 * x + 2,550$, wobei $x = 0,081$ (Höhe) ist → die berechnete Konzentration (y) ergibt 46, wobei die theoretische 40 wäre (Bestimmtheitsmaß von 0,99).*
- Abspeichern der Kalibrationsgeraden: File → Save as → Namen im Zielordner eingeben → .bsp Datei wird abgespeichert

a)



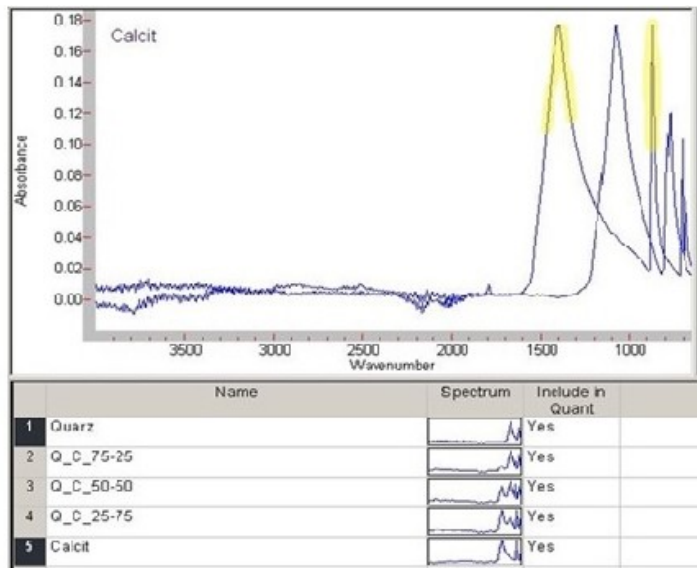
b)



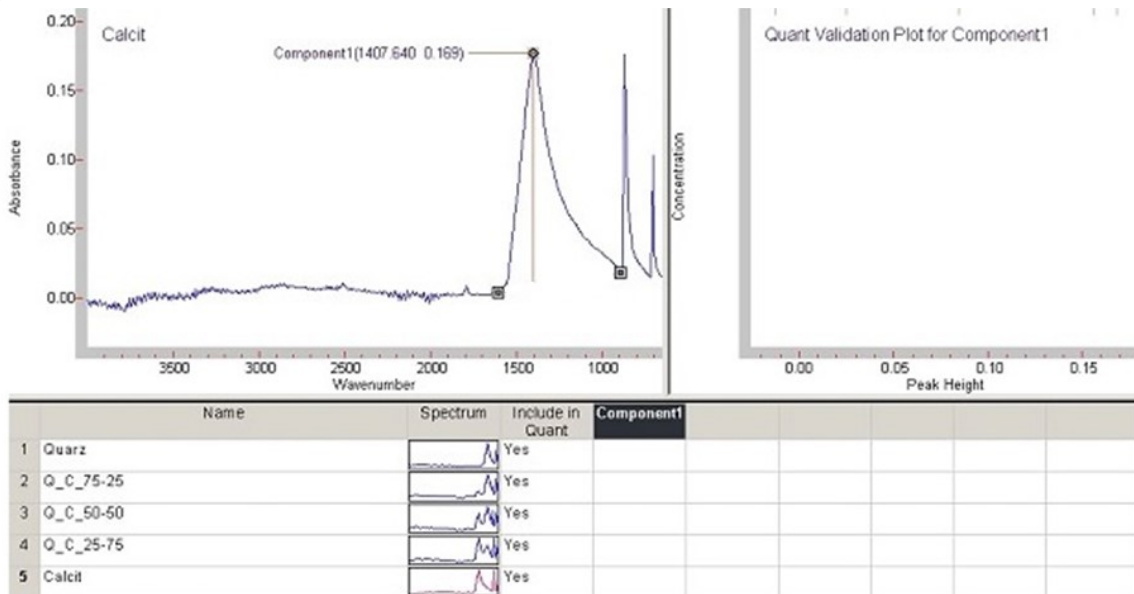
c)



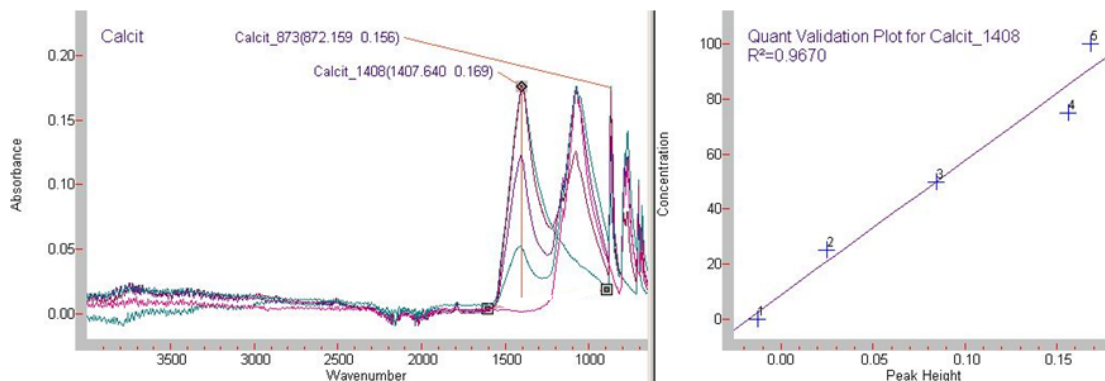
d)



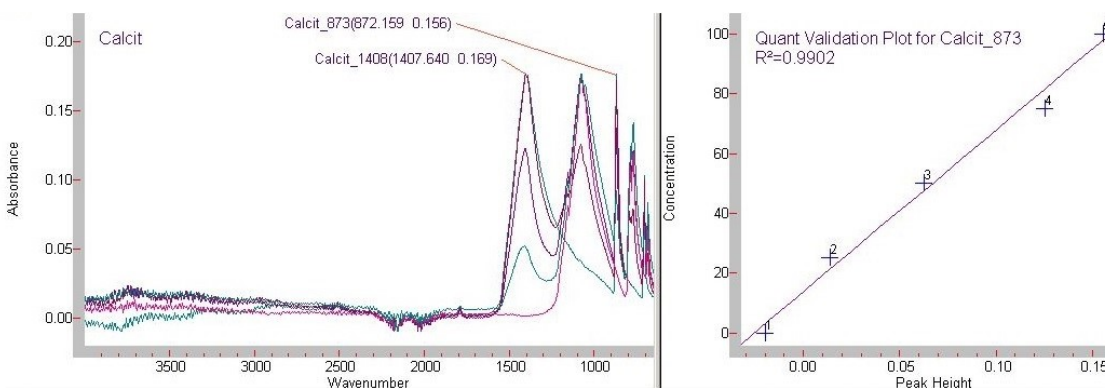
e)



f)



Name	Spectrum	Include in Quant	Calcit_1408	Calcit_873
1 Quarz		Yes	0.000	0.000
2 Q_C_75-25		Yes	25.000	25.000
3 Q_C_50-50		Yes	50.000	50.000
4 Q_C_25-75		Yes	75.000	75.000
5 Calcit		Yes	100	100



Name	Spectrum	Include in Quant	Calcit_1408	Calcit_873
1 Quarz		Yes	0.000	0.000
2 Q_C_75-25		Yes	25.000	25.000
3 Q_C_50-50		Yes	50.000	50.000
4 Q_C_25-75		Yes	75.000	75.000
5 Calcit		Yes	100	100

g)

Edit Property

Component: Calcit_873

Curve Specifications:

ax a: 546.016 Regress When Changed

ax + b b: 2.550 Calculate Predictions Now

ax² + bx Correlation Coefficient: 0.998

ax² + bx + c c: 0.000

OK Cancel Apply Help

h)

Create Reference Peaks

Creation Choices:

Create a single copy Create a set from file OK

Cancel

Single Copy:

Name: Calcit_873 Help

Edit Parameters...

Create New

Select Predefined

Calcit_873



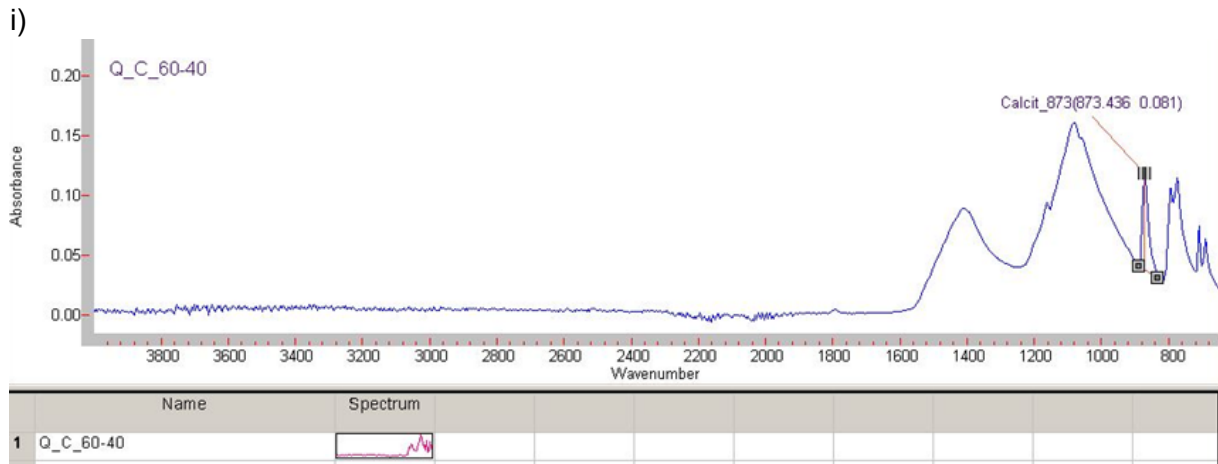


Abbildung 55 a - i: Bildliche Anleitung zur quantitativen Analyse.

3.4.2 Anhydrit - Calcit - Quarz

Kalibrationsgerade Anhydrit und Calcit

Abbildung 56 zeigt die Spektren der Kalibrationsgeraden Anhydrit - Calcit. Um die Kalibrationsgerade zu erstellen wurden für Anhydrit bei 593, 611 und 672 cm^{-1} und für Calcit die Peaks bei $\sim 712, 872$ und 1400 cm^{-1} gewählt. Eine Auswertung über die Flächen führt zu einem zu geringen Bestimmtheitsmaß ($R^2 < 0,90$). Tabelle 26 gibt die Parameter der Kalibrationsgeraden an.

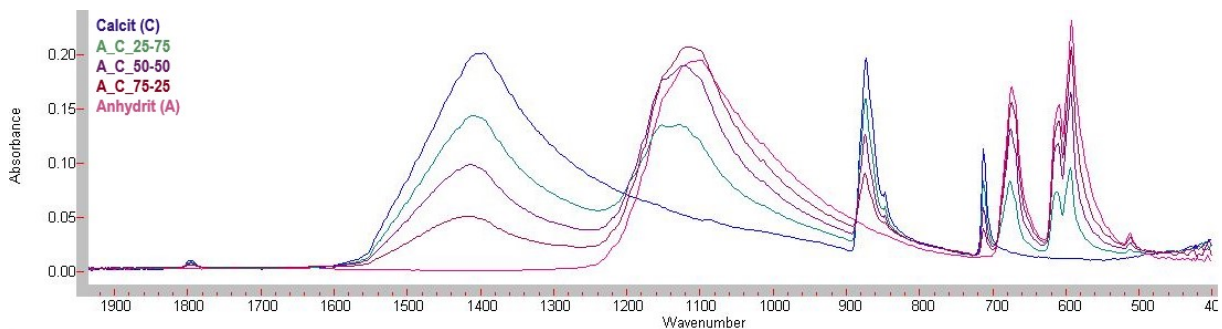


Abbildung 56: Spektren der Mischung Anhydrit - Calcit.

Tabelle 26: Parameter der Kalibrationsgeraden Anhydrit - Calcit.

Peak	Parameter		
	R^2	a	b
A_593	0,959	432,151	-10,775
A_611	0,945	664,532	-14,786
A_672	0,954	503,366	10,831
C_712	0,995	1029,352	-13,492
C_873	0,998	546,016	2,550
C_1400	0,997	503,985	2,654

Die Kalibrationsgerade Anhydrit - Calcit dient nun als Basis zur rechnerischen Ermittlung der bekannten Konzentrationen der Mischungen Anhydrit - Quarz bzw. Calcit - Quarz. Die Berechnung der Calcitkonzentration in der Mischung Calcit - Quarz soll im Detail angegeben werden und steht repräsentativ für alle anderen Berechnungen (Tabelle 27 und Tabelle 28). Die Gleichung der Kalibrationsgerade Anhydrit - Calcit für den Calcit Peak bei 1400 cm^{-1} lautet: $y = a * x + b$, mit den Parametern $a = 503,985$ und $b = 2,654$. Der Parameter x repräsentiert die Peakhöhe an der Stelle 1400 cm^{-1} der Mischung Calcit - Quarz und durch Einsetzen der Peakhöhe in die Gleichung erhält man die Konzentration. Zum Beispiel für die Mischung C_Q_25-75: $x(C_{1400}) = 0,034 \rightarrow y = 503,985 * 0,034 + 2,654 \rightarrow y = 19,8$.

Tabelle 27: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	C_Q_25-75				C_Q_50-50				C_Q_75-25			
	Ø	1	2	3	Ø	1	2	3	Ø	1	2	3
Spektrum												
C_1400	0,034	0,031	0,035	0,037	0,103	0,107	0,094	0,107	0,143	0,14	0,141	0,147
Konzentration	19,8	18,3	20,3	21,3	54,6	56,6	50	56,6	74,7	73,2	73,7	76,7
% - Abw.	20,8	26,9	18,8	14,8	9,2	13,2	0	13,2	0,4	2,4	1,7	2,3
C_873	0,026	0,023	0,028	0,028	0,092	0,095	0,084	0,096	0,123	0,124	0,118	0,125
Konzentration	16,7	15,1	17,8	17,8	52,8	54,4	48,4	55	69,7	70,3	67	70,8
% - Abw.	33,0	39,6	28,6	28,6	5,6	8,8	3,2	10	7,1	6,3	10,7	5,6
C_712	0,05	0,047	0,051	0,053	0,081	0,087	0,078	0,078	0,088	0,089	0,086	0,09
Konzentration	38,0	34,9	39,0	41,1	69,9	76,1	66,8	66,8	77,1	78,1	75,0	79,1
% - Abw.	51,9	39,6	56,0	64,3	39,8	52,1	33,6	33,6	2,8	4,2	0,0	5,5
Durchschnitt	25,1				59,0				73,8			
% - Abw.	0,4				18				1,6			

Die berechneten Ergebnisse der Mischung Calcit - Quarz liefern im Großen und Ganzen gute Ergebnisse. Allerdings weichen die Werte für die Mischung C_Q_25-75 im Durchschnitt um ~ 20% vom Sollwert ab, wobei der Peak bei $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ die besten Ergebnisse liefert. Der Peak bei C_712 liefert die schlechtesten Ergebnisse, obwohl beim Erstellen der Kalibrationsgeraden ein sehr hohes Bestimmtheitsmaß erzielt werden konnte. Der Peak bei 712 cm^{-1} ist in der Mischung Anhydrit - Calcit eine klare scharfe Bande. Bei der Mischung Calcit - Quarz wird hingegen dieser Bereich stark vom Quarzpeak bei 693 cm^{-1} beeinflusst (Abbildung 57).

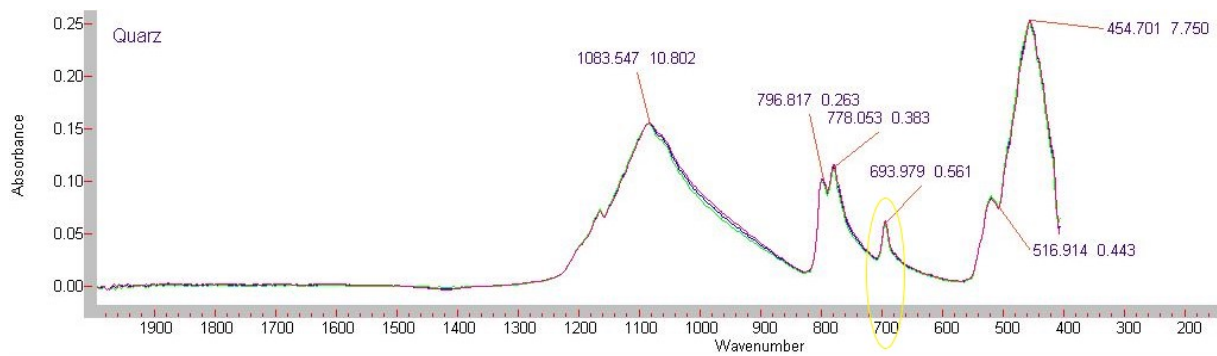


Abbildung 57: Darstellung des Einflusses des Quarzpeaks bei ~ 694 cm⁻¹.

Tabelle 28: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	A_Q_25-75				A_Q_50-50				A_Q_75-25			
Spektrum	∅	1	2	3	∅	1	2	3	∅	1	2	3
A_611	0,041	0,037	0,048	0,039	0,091	0,09	0,091	0,089	0,130	0,131	0,141	0,117
Konzentration	12,5	9,8	17,1	11,1	45,7	45,0	45,7	44,4	71,6	72,3	78,9	63,0
% - Abw.	50,2	60,8	31,6	55,5	8,6	10,0	8,6	11,3	4,5	3,6	5,2	16,0
A_672	0,038	0,034	0,044	0,037	0,094	0,087	0,092	0,103	0,132	0,131	0,145	0,120
Konzentration	30,0	27,9	33,0	29,5	58,1	54,6	57,1	62,7	77,3	76,8	83,8	71,2
% - Abw.	19,8	11,8	31,9	17,8	16,2	9,2	14,2	25,4	3,1	2,4	11,7	5,1
Durchschnitt	21,4				51,6				74,3			
% - Abw.	14,4				3,2				0,9			

Beide ausgewählten Peaks zeigen eine deutliche Abweichung von der theoretischen Konzentration, vor allem für die die Mischung A_Q_25-75. Der Peak A_593 liefert negative Konzentrationen und wird deshalb in Tabelle 28 nicht angeführt. Gemittelt liefern die beiden charakteristischen Banden für Anhydrit gute Ergebnisse.

Kalibrationsgerade Anhydrit und Quarz

Zur Erstellung der Kalibrationsgeraden wurden für Anhydrit die Banden bei 593, 611 und 674 cm⁻¹ und für Quarz bei 453, 777 und 798 cm⁻¹ herangezogen (Abbildung 58). Sowohl die Anhydrit als auch die Quarz-Fläche liefert keine guten Ergebnisse für die Berechnung der Konzentrationen. Tabelle 29 fasst die Parameter der erstellten Kalibrationsgeraden zusammen.



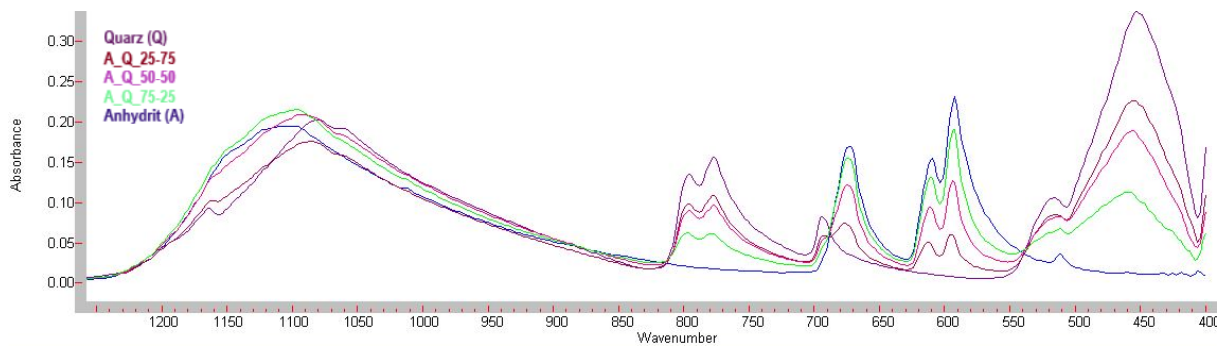


Abbildung 58: Spektren der Mischung Anhydrit - Quarz.

Tabelle 29: Parameter der Kalibrationsgeraden Anhydrit - Quarz.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
A_593	0,991	470,215	7,344
A_611	0,984	743,586	1,533
A_672	0,984	604,937	-0,801
Q_453	0,955	398,319	9,817
Q_777	0,962	702,163	4,884
Q_798	0,957	852,152	1,144
Q_Ref	0,962	704,884	4,761

Tabelle 30 und Tabelle 31 stellen die rechnerischen Ermittlungen der bekannten Konzentrationen der Mischungen Anhydrit - Calcit bzw. Calcit - Quarz dar. Der Peak bei A_611 kann nicht zur Berechnung herangezogen werden, da Anhydrit völlig überschätzt wird, z.B. erhält man statt einer Konzentration von 75 Gew.-% 104 Gew.-%.

Tabelle 30: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	A_C_25-75				A_C_50-50				A_C_75-25			
	Ø	1	2	3	Ø	1	2	3	Ø	1	2	3
Spektrum												
A_593	0,066	0,066	0,064	0,069	0,13	0,144	0,136	0,108	0,171	0,165	0,174	0,174
Konzentration	38,4	38,4	37,4	39,8	68,5	75,1	71,3	58,1	87,8	84,9	89,2	89,2
% - Abw.	53,5	53,5	49,8	59,2	36,9	50,1	42,6	16,3	17,0	13,2	18,9	18,9
A_672	0,039	0,038	0,038	0,042	0,097	0,105	0,101	0,085	0,131	0,127	0,133	0,133
Konzentration	21,9	21,3	21,3	23,8	57,4	62,3	59,9	50,1	78,3	75,8	79,5	79,5
% - Abw.	12,3	14,8	14,8	5,0	14,9	24,7	19,8	0,2	4,4	1,1	6,0	6,0
Durchschnitt	30,8				63,0				83,1			
% - Abw.	23,2				26,0				10,8			

Der Anhydritpeak bei 592 cm⁻¹ überschätzt alle Konzentrationen um bis zu 53%, daher auch die Abweichung der Mittelungen der Werte. Der Peak bei 672 cm⁻¹ hingegen liefert sehr gute Ergebnisse und sollte für die Auswertungen herangezogen werden.

Tabelle 31: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	C_Q_25-75				C_Q_50-50				C_Q_75-25			
	∅	1	2	3	∅	1	2	3	∅	1	2	3
Q_453	0,173	0,170	0,171	0,179	0,130	0,138	0,130	0,122	0,053	0,054	0,046	0,06
Konzentration	78,7	77,5	77,9	81,1	61,6	64,8	61,6	58,4	30,9	31,3	28,1	33,3
% - Abw.	5,5	9,2	1,8	6,0	23,2	29,6	20,0	13,7	17,7	19,3	6,5	28,8
Q_Ref	0,104	0,102	0,103	0,107	0,091	0,102	0,087	0,084	0,037	0,036	0,031	0,043
Konzentration	78,1	76,7	77,4	80,2	68,9	76,7	66,1	64,0	30,8	29,9	26,6	35,1
% - Abw.	4,1	2,2	3,2	6,9	37,8	53,3	32,2	27,9	23,4	19,4	6,4	40,3
Durchschnitt	78,5				65,9				30,7			
% - Abw.	4,7				31,8				22,8			

Die rechnerische Ermittlung mit den Quarzpeaks bei 777 und 798 cm⁻¹ wird nicht angegeben, da die gleichen Ergebnisse wie mit den Referenzpeak und dem Peak bei 453 cm⁻¹ erzielt werden. Die Berechnung der Quarzkonzentration bringt nur für die Mischung C_Q_25-75 befriedigende Ergebnisse. Die Banden von C_Q_50-50 und C_Q_75-25 überlappen in den Bereichen um 800 - 1000 cm⁻¹ und damit sind die starken Abweichungen der berechneten Konzentrationen erklärbar. Der Peak bei 453 cm⁻¹ sollte jedoch gute Ergebnisse liefern. Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen von der Sollkonzentration von bis zu 30 % könnte eine schlechte Homogenisierung der Mischung sein. Die Werte untereinander schwanken auch sehr stark, auch ein mehrmaliges Messen brachte keine Verbesserung.

Kalibrationsgerade Calcit und Quarz

Abbildung 59 zeigt die Spektren der Mischungsreihe Calcit - Quarz, dabei ist erkennbar, dass sich folgende Peaks mit der Konzentration ändern, Calcit bei 712, 873 und 1400 cm⁻¹ und Quarz bei 453 cm⁻¹. Die Parameter für die jeweilige Geradengleichung und das Bestimmtheitsmaß wird in Tabelle 32 angegeben.

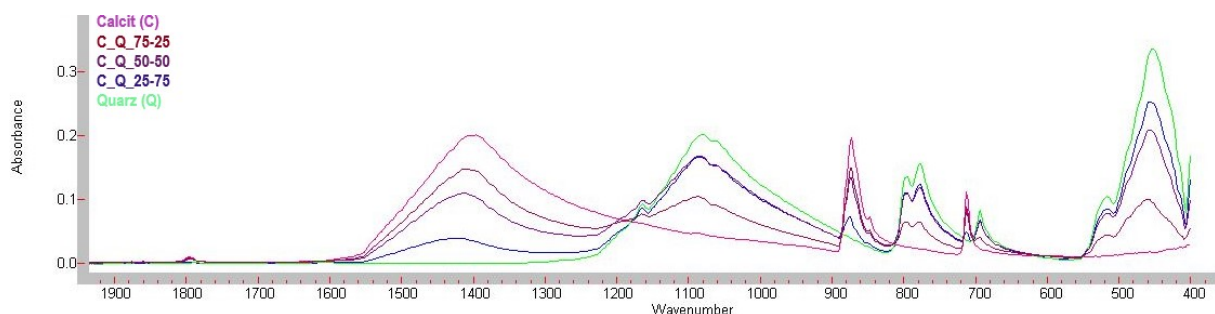


Abbildung 59: Spektren der Mischung Calcit - Quarz.



Tabelle 32: Parameter der Kalibrationsgerade Calcit - Quarz.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
C_712	0,973	1276,846	-44,247
C_873	0,991	517,905	7,976
C_1400	0,992	489,292	3,288
Q_453	0,992	416,488	0,612

Tabelle 33: Ergebnisse der Berechnungen.

Mischung	A_C_25-75				A_C_50-50				A_C_75-25			
	∅	1	2	3	∅	1	2	3	∅	1	2	3
C_712	0,083	0,085	0,08	0,084	0,059	0,068	0,059	0,05	0,04	0,031	0,044	0,044
Konzentration	61,7	64,3	57,9	63,0	31,1	42,6	31,1	19,6	6,8	-4,7	11,9	11,9
% - Abw.	17,7	14,3	22,8	16,0	37,8	14,8	37,8	60,8	72,8	118,8	52,4	52,4
C_872	0,13	0,138	0,122	0,132	0,088	0,112	0,083	0,07	0,046	0,036	0,052	0,052
Konzentration	75,3	79,4	71,2	76,3	53,6	66,0	51,0	44,2	31,8	26,6	34,9	34,9
% - Abw.	0,4	5,9	5,1	1,7	7,2	32,0	2,0	11,6	27,2	6,4	39,6	39,6
C_1400	0,138	0,159	0,118	0,137	0,091	0,12	0,085	0,067	0,044	0,036	0,049	0,049
Konzentration	70,8	81,1	61,0	70,3	47,8	62,0	44,9	36,1	24,8	20,9	27,3	27,3
% - Abw.	5,6	8,1	18,6	6,2	4,4	24,0	10,2	27,9	0,7	16,4	9,1	9,1
Durchschnitt	69,4				44,2				21,2			
% - Abw.	7,5				11,6				15,6			
Durchschnitt ohne C_712	73,2				50,7				28,6			
% - Abw.	2,4				1,4				14,4			

Calcit lässt sich auch aus der Kalibrationsgeraden Calcit - Quarz sehr gut berechnen, die Abweichungen sind minimal. Der Peak 712 cm⁻¹ sollte allerdings wiederum nicht zur Auswertung herangezogen werden, da die anderen beiden Peaks deutlich bessere Ergebnisse liefern (Tabelle 33).

Tabelle 34: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	A_Q_25-75				A_Q_50-50				A_Q_75-25			
	∅	1	2	3	∅	1	2	3	∅	1	2	3
Q_453	0,127	0,123	0,152	0,104	0,107	0,1	0,111	0,122	0,051	0,044	0,051	0,057
Konzentration	53,5	51,8	63,9	43,9	45,2	37,7	46,8	51,4	21,9	18,9	21,9	24,4
% - Abw.	28,7	30,9	14,8	41,4	9,6	24,6	6,3	2,8	12,6	24,3	12,6	2,4

Quarz hingegen wird in der Mischung A_Q_25-75 völlig unterschätzt. Die Abweichungen der anderen beiden Mischungen sind tolerierbar (Tabelle 34).



Ternäre Mischung Anhydrit, Calcit und Quarz

Die berechneten Konzentrationen der ternären Mischung und deren Abweichungen von der Soll-Konzentration von 33 sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Die bläulich hinterlegten Werte stammen aus der Berechnung der Kalibrationsgeraden Anhydrit - Calcit. Grünlich hinterlegte Daten gehen aus der Kalibrationsgeraden Anhydrit - Quarz und die Orangen aus Mischung Calcit - Quarz hervor.

Tabelle 35: Ergebnisse der ternären Mischung Anhydrit - Calcit - Quarz.

	Anhydrit			Calcit			Quarz		
Peaks	593	611	674	712	873	1400	453	777	798
Berechnete Konzentration	15,2	28,4	38,0	34,9	26,6	27,3			
Ø Konzentration	27,2			29,6					
Berechnete Konzentration	35,6	49,9	31,9				36,1	37,2	38,6
Ø Konzentration	39,1						37,3		
Berechnete Konzentration				15,8	30,8	27,3	28,1		
Ø Konzentration				24,6					
Ø Konzentration	33,1			27,1			32,7		
% - Abw.	0,3			17,8			0,9		

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gemittelten Konzentrationen der verschiedenen Kalibrationsgeraden sehr gute Ergebnisse liefern und die Abweichungen sich in Grenzen halten.

3.4.3 Hämatit - Magnetit - Periklas

Die Spektren wurden mit der Diamant ATR-Einheit aufgenommen, da der Germaniumkristall bei einer Wellenzahl $< 600 \text{ cm}^{-1}$ keine Ergebnisse liefert. Die Erstellung der Kalibrationsgeraden war erschwert möglich, da sich die Spektren nur geringfügig voneinander unterscheiden (Abbildung 60). Hämatit zeigt zwei schöne Peaks, die aber mit Magnetit zusammenfallen. Auf eine Basislinienkorrektur wurde verzichtet, da diese größtenteils manuell durchgeführt werden muss und die Auswertung dann zu subjektiven Ergebnissen führen würde.

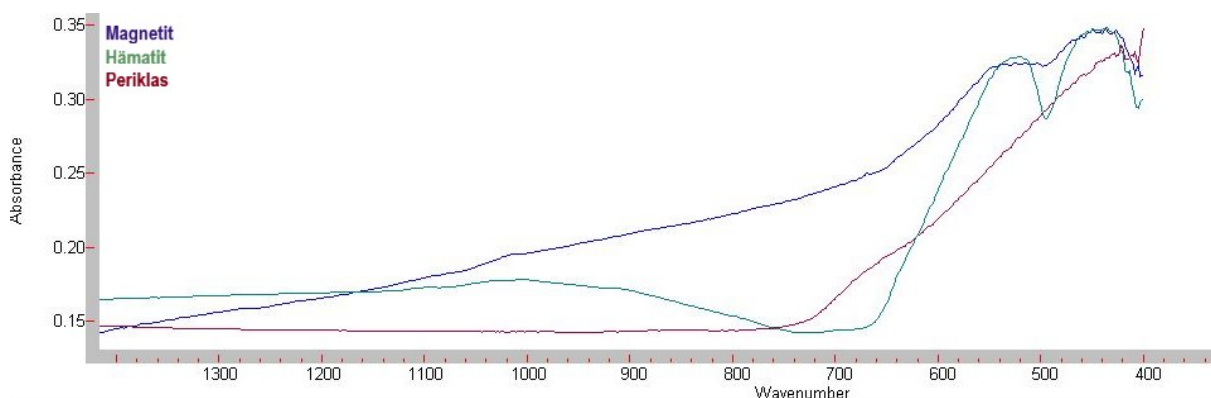


Abbildung 60: Vergleich der Spektren Hämatit, Magnetit und Periklas.

Mischung Hämatit - Magnetit

Abbildung 61 zeigt die Überlagerung der Mischungen Hämatit und Magnetit. Es konnten für die Mischung Hämatit und Magnetit lediglich Geraden für Hämatit erstellt werden. Dafür wurden einerseits die Fläche des Hämatitsspektrums und andererseits der Peak bei $\sim 494\text{ cm}^{-1}$ und bei $\sim 1008\text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Die Parameter der Gleichungen sind aus der Tabelle 36 zu entnehmen.

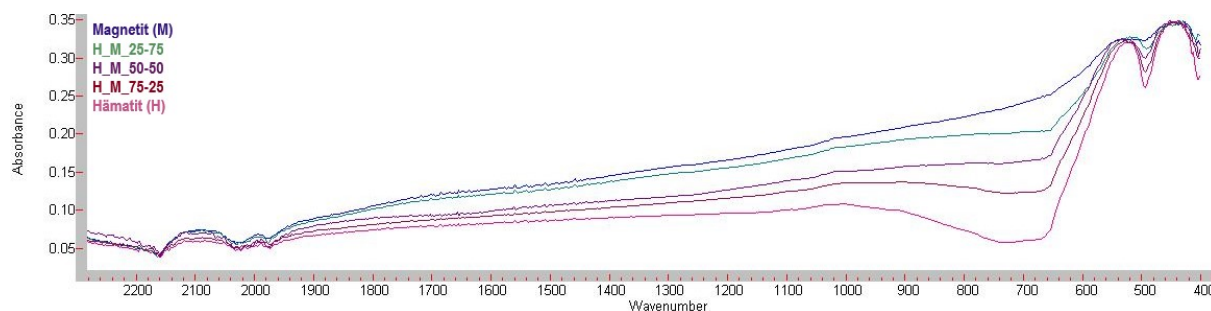


Abbildung 61: Spektren der Mischung Hämatit - Magnetit.

Tabelle 36: Parameter der Kalibrationsgeraden für Hämatit.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
Hämatit	0,979	-0,734	229,797
H_494	0,972	-2094,217	5,585
H_1008	0,968	-958,160	192,468

Die Kalibrationsgerade dient der rechnerischen Ermittlung der bekannten Konzentrationen von Hämatit in der Mischung Hämatit - Periklas. Alle drei Geraden führen zu falschen Ergebnissen, alle errechneten Werte sind größer als 100. Der Peak bei $\sim 494\text{ cm}^{-1}$ ändert sich zum Beispiel in der Mischung Hämatit - Periklas überhaupt nicht und damit kann dieser Peak nicht zur Berechnung herangezogen werden. Der Peak bei 1008 cm^{-1} verhält sich in den beiden Mischungen anders. Die Fläche ist ebenso in den beiden Mischungen anders, auch eine Basislinienkorrektur von Magnetit verbessert dies nicht.

Mischung Hämatit - Periklas

Abbildung 62 zeigt die Mischungen von Hämatit und Periklas. Die Spektren unterscheiden sich durch die unterschiedliche Peakhöhe bei $\sim 531\text{ cm}^{-1}$ und durch die Flächen. Die Spektrenfläche von Periklas führte zu einem Bestimmtheitsmaß von 0,581, daher wurde auf eine Angabe der Parameter verzichtet. Alle anderen Parameter der erhaltenen Kalibrationsgeraden sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

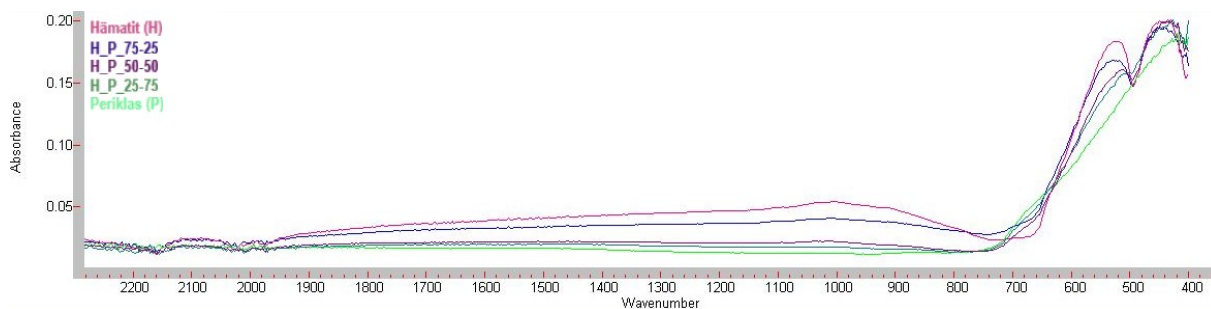


Abbildung 62: Spektren der Mischungen Hämatit - Periklas.

Tabelle 37: Parameter der Kalibrationsgeraden für Hämatit.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
Hämatit	0,817	1,432	-26,340
H_531	0,800	501,763	-35,047

Die berechnete Hämatitkonzentration in der Mischung Hämatit - Magnetit ergibt Konzentrationen im Bereich 90 bis 300 %. Gründe für diese falschen Ergebnisse sind einerseits das viel zu geringe Bestimmtheitsmaß der Mischung Hämatit - Periklas. Andererseits besitzt Magnetit eine ansteigend verlaufende Grundlinie und beeinflusst somit die Höhe bzw. Fläche des Peaks stark.

Mischung Magnetit - Periklas

Für die Mischung Magnetit - Periklas wurde nur für Periklas eine Kalibrationsgerade beschrieben, da alle anderen charakteristischen Banden zu einem zu geringem Bestimmtheitsmaß führten (Abbildung 63, Tabelle 38).

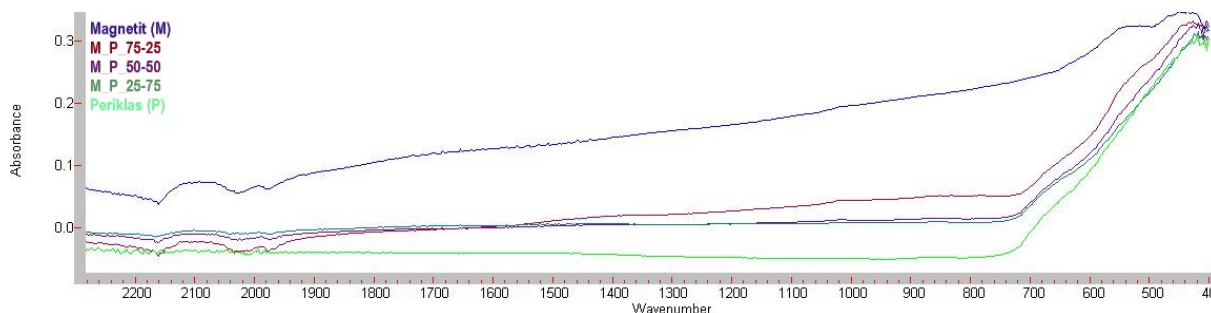


Abbildung 63: Spektren der Mischung Magnetit - Periklas.



Tabelle 38: Parameter der Kalibrationsgerade für Periklas.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
Periklas	0,894	-0,491	114,778

Die Berechnung der Periklaskonzentration aus der Mischung Hämatit - Periklas funktioniert wieder nicht, die Konzentrationen liegen bei Werten > 100.

3.4.4 Weitere Mischungen

Mischung Chromit - Wüstit

Die Mischungsreihe Chromit - Wüstit wird in Abbildung 64 dargestellt. Für die Kalibrationsgeraden wurden die Banden bei 630 cm⁻¹ für Chromit und für Wüstit bei 598 cm⁻¹ gewählt. Die Parameter werden in Tabelle 39 aufgelistet.

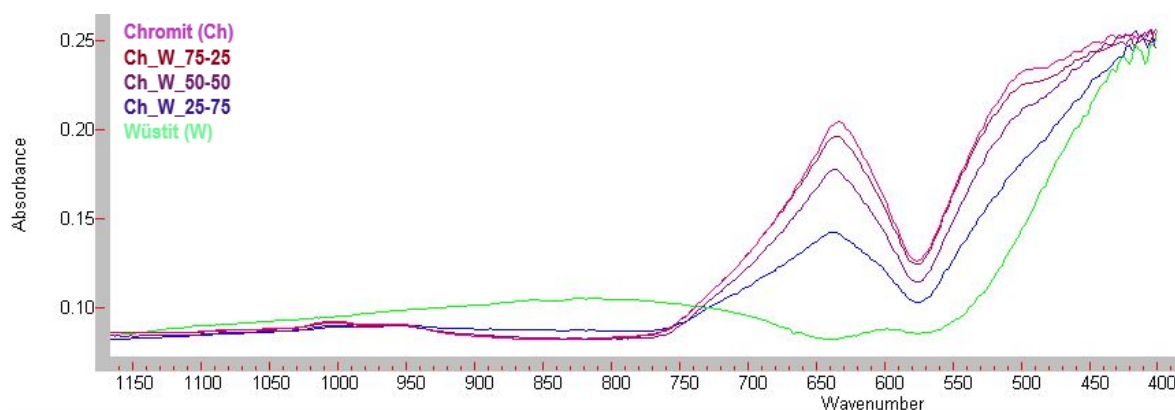


Abbildung 64: Spektren der Mischung Chromit - Wüstit.

Tabelle 39: Parameter der Kalibrationsgeraden für Chromit und Wüstit.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
Ch_630	0,998	415,025	4,722
W_598	0,991	1255,965	98,884

Zusätzlich wurde noch eine Mischung von Chromit - Wüstit im Verhältnis 60:40 hergestellt. Einsetzen in die Geradengleichung ergibt eine Chromitkonzentration von 57,5 und für Wüstit von 44,9.

Mischung Periklas - Quarz

In Abbildung 65 ist die Mischung Periklas und Quarz dargestellt. Für die Erstellung der Geradengleichungen wurden für Quarz die drei charakteristischen Banden bei 777, 796 und 1084 cm⁻¹ ausgewählt und für Periklas die Fläche und die Schulter bei 632 cm⁻¹ (Tabelle 40).

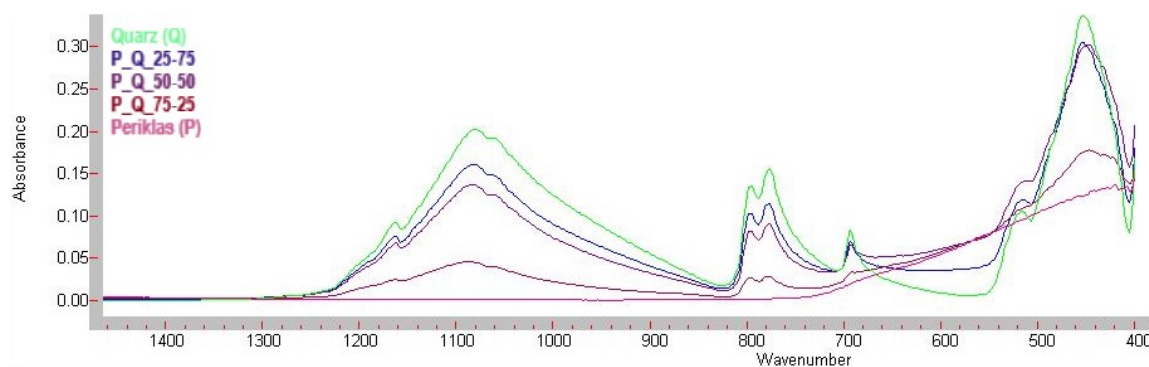


Abbildung 65: Spektren der Mischung Periklas - Quarz.

Die Fläche liefert ein zu geringes Bestimmtheitsmaß und sollte zur weiteren Auswertung nicht herangezogen werden.

Tabelle 40: Parameter der Kalibrationsgeraden für Periklas und Quarz.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
Periklas	0,880	3,006	12,392
P_632	0,960	760,560	59,266
Q_777	0,982	696,627	2,185
Q_796	0,982	822,291	1,340
Q_1084	0,964	471,175	0,297

Um die Geradengleichungen zu überprüfen wurde eine Mischung im Verhältnis von 40 % Periklas und 60 % Quarz hergestellt, siehe dazu Tabelle 41.

Tabelle 41: Ergebnisse der Mischung von 40 % Periklas mit 60 % Quarz.

Charakteristische Banden	Periklas	P_632	Q_777	Q_796	Q_1084
Fläche bzw. Höhe des Peaks	7,673	-0,026	0,081	0,072	0,133
Konzentration	35,5	39,5	58,6	60,54	63,0
% - Abweichung	11,4	1,3	2,3	0,9	4,9

Der Quarzpeak bei 796 cm⁻¹ liefert das Ergebnis mit der geringsten Abweichung. Auch alle anderen Peaks liefern sehr gute Ergebnisse.

Die Geradengleichungen aus Tabelle 40 werden nun zur rechnerischen Ermittlung der bekannten Konzentrationen in den Mischungen Anhydrit - Quarz, Calcit - Quarz, Hämatit - Periklas und Magnetit - Periklas verwendet, siehe dazu Tabelle 42. Eine geringe Abweichung der Konzentrationen konnte nur für die Mischung Calcit - Quarz erreicht werden. Deshalb wird für die anderen Mischungen nur das gemittelte Spektrum angegeben.

Tabelle 42: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	C_Q_25-75				C_Q_50-50				C_Q_75-25			
	∅	1	2	3	∅	1	2	3	∅	1	2	3
Spektrum												
Q_777	0,104	0,102	0,103	0,107	0,091	0,102	0,087	0,084	0,037	0,036	0,031	0,043
Konzentration	74,6	73,2	73,9	76,7	65,6	73,2	62,8	60,7	28,0	27,3	23,8	32,1
% - Abw.	0,5	2,3	1,4	2,3	31,2	46,5	25,6	21,4	11,8	9,1	4,9	28,6
Q_796	0,092	0,087	0,093	0,094	0,081	0,09	0,076	0,076	0,037	0,037	0,032	0,042
Konzentration	77,0	72,9	77,8	78,6	67,9	75,3	63,8	63,8	31,8	31,8	27,7	35,9
% - Abw.	2,7	2,8	3,8	4,8	35,9	50,7	27,7	27,7	27,1	27,1	10,6	43,5
Q_1084	0,149	0,14	0,154	0,154	0,121	0,135	0,11	0,117	0,037	0,041	0,029	0,042
Konzentration	70,5	66,3	72,9	72,9	57,3	63,9	52,1	55,4	17,7	19,6	14,0	20,1
% - Abw.	6,0	11,7	2,9	2,9	14,6	27,8	4,3	10,8	29,1	21,5	44,2	19,7

Tabelle 43 fasst die Berechnungen zusammen. Der Peak für Quarz bei 777 cm⁻¹ ergibt das beste Ergebnis, die anderen Peaks zeigen eine zu starke Abweichung vom Sollwert. Anzumerken ist, dass Anhydrit - Quarz bei ~ 1084 cm⁻¹ immer einen nahezu gleich hohen Peak anzeigt, wobei hingegen die Mischung Periklas - Quarz eine Abstufung der Peakhöhe zeigt. Deshalb ist es sinnlos diesen Peak zur Auswertung heranzuziehen.

Tabelle 43: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	A_Q_25-75	A_Q_50-50	A_Q_75-25
Spektrum	∅	∅	∅
Q_777	0,092	0,074	0,036
Konzentration	66,3	53,7	27,3
% - Abw.	11,6	7,5	9,1
Q_796	0,073	0,067	0,037
Konzentration	61,4	56,4	31,8
% - Abw.	18,2	12,9	27,1
Q_1084	0,148	0,199	0,196
Konzentration	70,0	94,1	92,6
% - Abw.	6,6	88,1	270,6

Die Periklaskonzentration wird komplett überschätzt (Tabelle 44). Erklärbar ist dies, da das Bestimmtheitsmaß für die Kalibrationsgerade < 0,9 ist und die Fläche zur Auswertung herangezogen wurde. Flächen lieferten bislang immer die schlechtesten Ergebnisse.

Tabelle 44: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	H_P_25-75	H_P_50-50	H_P_75-25
Spektrum	∅	∅	∅
Periklas	30,089	44,352	29,831
Konzentration	102,8	145,7	102,1
% - Abw.	37,1	191,4	308,3
Periklas_632	0,050	0,068	0,045
Konzentration	97,3	111,0	93,5
% - Abw.	29,7	122,0	274,0

Ebenso liefert die Berechnung der Periklaskonzentration aus der Mischung Magnetit - Periklas falsche Ergebnisse (Tabelle 45).

Tabelle 45: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.

Mischung	M_P_25-75	M_P_50-50	M_P_75-25
Spektrum	∅	∅	∅
Periklas	59,522	60,878	51,067
Konzentration	191,3	195,4	165,9
% - Abw.	155,1	290,8	563,6
Periklas_632	0,097	0,096	0,077
Konzentration	133,0	132,3	117,8
% - Abw.	77,4	164,6	371,3

Mischung Periklas - Wüstit

Zur Erstellung der Kalibrationsgeraden der Mischung wurden der Periklaspeak bei $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ und der Wüstitpeak bei $\sim 597 \text{ cm}^{-1}$ betrachtet (Abbildung 66). Das Bestimmtheitsmaß ist in beiden Fällen gering und sollte nicht zur weiteren Auswertung verwendet werden (Tabelle 46). Ermittlungen der Kalibrationsgeraden über die Flächen führten zu einem noch geringeren Bestimmtheitsmaß. Die Spektren der Mischungen und die der Reinsubstanzen liegen sehr eng beieinander. Die Mischung P_W_75-25 und das Spektrum von Periklas sind kaum zu unterscheiden. Normalerweise müssten die Spektren der Mischungen zwischen den Spektren der Reinsubstanzen liegen. Es konnte leider keine neue Mischungsreihe hergestellt werden bzw. öfters gemessen werden, da fast kein Probenmaterial an Periklas vorhanden ist.

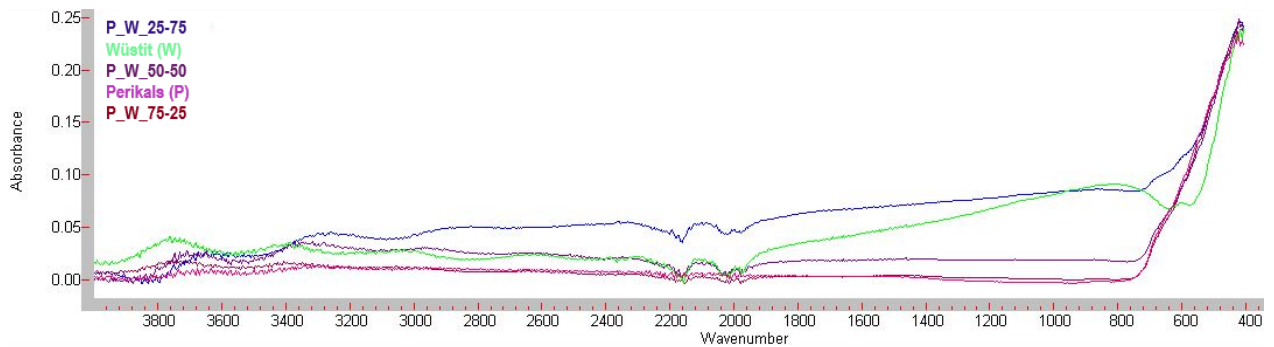


Abbildung 66: Spektren der Mischung Periklas - Wüstit.

Tabelle 46: Parameter der Kalibrationsgeraden für Periklas und Wüstit.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
P_650	0,891	-1324,235	153,477
W_597	0,638	1300,016	-73,905

Mischung Hämatit - Wüstit

Abbildung 67 zeigt die Mischungsreihe Hämatit und Wüstit. Zur Erstellung der Kalibrationsgeraden wurden die Hämatitpeaks bei ~ 445, 497 und 525 cm⁻¹ verwendet. Wüstit wird durch die schwache Bande bei 603 cm⁻¹ charakterisiert, diese ist aber zu schwach ausgebildet um hier zur Erstellung der Kalibrationsgeraden herangezogen zu werden. Tabelle 47 fasst die notwendigen Parameter der Kalibrationsgeraden zusammen.

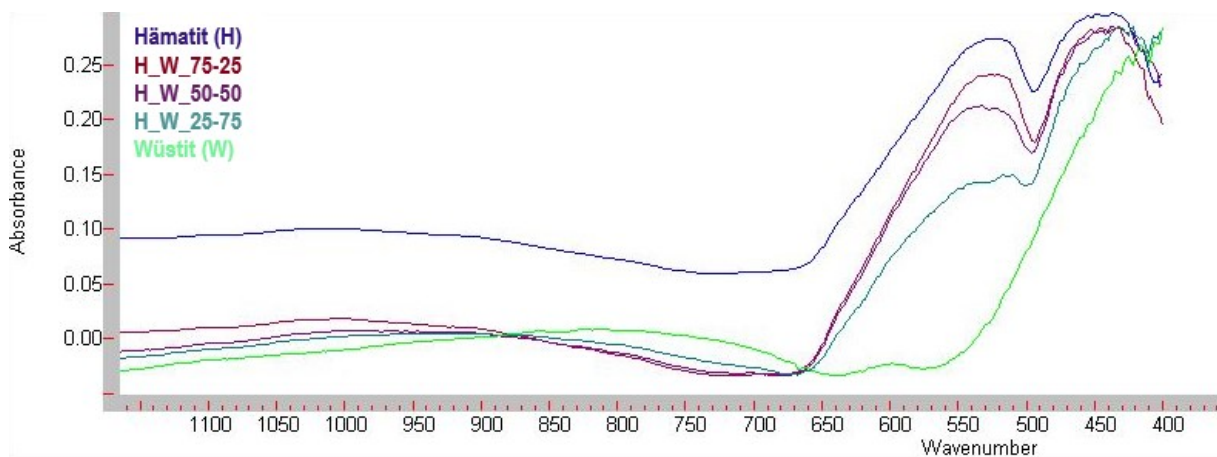


Abbildung 67: Spektren der Mischung Hämatit - Wüstit.

Tabelle 47: Parameter für die Kalibrationsgeraden von Hämatit.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
H_445	0,918	995,083	-203,226
H_497	0,935	1203,499	-183,946
H_525	0,962	653,539	-87,227

Hämatit kann weder aus der Mischung Hämatit - Periklas noch aus der Mischung Hämatit - Magnetit sinnvoll berechnet werden. Die Abweichungen von der Sollkonzentration betragen bis zu 700%. Bei der Mischung Hämatit - Wüstit ist eine Änderung der Konzentration des Spektrums im Bereich zwischen 400 und 600 cm^{-1} erkennbar. Das Spektrum ändert sich allerdings nicht in der Hämatit-Magnetit-Mischungsreihe und damit können die Hämatitpeaks nicht zur Berechnung angewandt werden. Ebenso ändern sich bei der Mischung Hämatit - Periklas die Banden bei 445 und 497 cm^{-1} nicht und der Peak bei 445 cm^{-1} ändert sich nur geringfügig.

Mischung Magnetit - Wüstit

In Abbildung 68 ist die Mischungsreihe Magnetit - Wüstit dargestellt. Um die Kalibrationsgeraden zu erstellen wurden die Magnetitpeaks bei 492, 547 und 575 cm^{-1} ausgewählt (Tabelle 48).

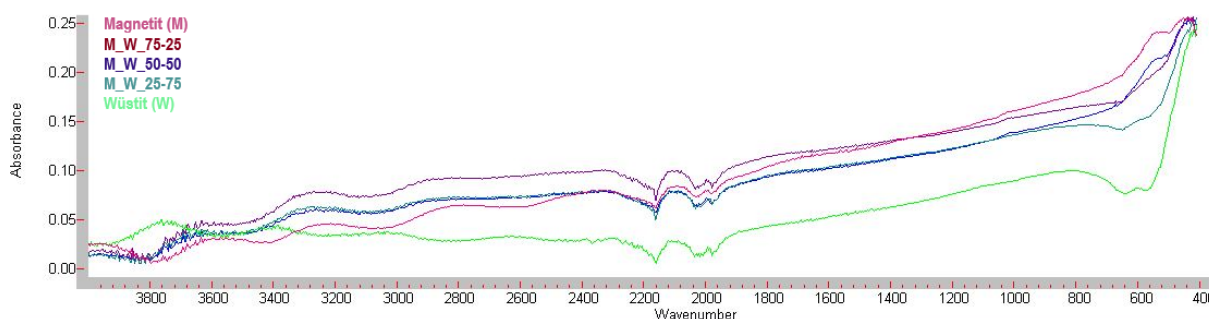


Abbildung 68: Spektren der Mischung Magnetit - Wüstit.

Tabelle 48: Parameter der Kalibrationsgeraden für Magnetit.

Peak	Parameter		
	R ²	a	b
M_492	0,797	496,462	-51,669
M_547	0,868	442,804	-33,073
M_575	0,877	478,552	-35,511

Die Magnetitkonzentration wurde wieder aus der Mischung Hämatit - Magnetit anhand der erstellten Kalibrationsgeraden berechnet. Die Konzentrationen wurden für alle drei Peaks überschätzt. Vergleicht man die Spektren der Mischungsreihen Hämatit - Magnetit und Magnetit - Wüstit miteinander, so lässt sich erkennen, dass sich die Banden im Bereich 400 - 600 cm^{-1} völlig unterscheiden. Damit sind die starken Abweichungen vom Sollwert erklärbar.

4 Diskussion

4.1 Probenbeschaffung

Die Beschaffung der Proben stellte eine erste große Hürde dar, da die Anforderungen an das Probenmaterial hoch sind. Die Proben sollten möglichst Reinphasen sein und somit können natürlich vorkommende Mineralien nur unter bestimmten Umständen verwendet werden. Natürliches Material sind oft verwachsene Aggregate und Mineralstufen sind selten. Zum Beispiel kommen in der Chromitprobe grüne Mineralien vor, die zwar händisch aussortiert wurden, aber dennoch können Verwachsungen dieses Minerals mit Chromit nicht völlig ausgeschlossen werden. Von der Mineraliensammlung am Lehrstuhl für Rohstoffmineralogie der Montanuniversität Leoben wurden die Minerale Anhydrit, Calcit, Chromit, Hämatit, Magnetit und Periklas zur Verfügung gestellt.

Der Einkauf von "Mineralstandards", eigentlich handelt es sich um chemische Verbindungen, über Chemikalienhändler ist ebenso schwierig, da die Preise entweder sehr hoch sind oder man überhaupt keine entsprechenden Chemikalien beziehen kann. Fünf Gramm des Eisenoxids Wüstit wurden bei Sigma Aldrich um rund 110 € gekauft. Leider ist es nicht möglich kleinere Probenmengen zu beziehen. Des Weiteren wurde zum Beispiel das Mineral Åkermanit bestellt und bei der Analyse stellte sich heraus, dass es sich um Quarz handelt, obwohl der Bestellung ein Echtheitszertifikat beilag. Letztlich wurden anstatt der elf ausgewählten Minerale nur acht beschafft, analysiert und in der Datenbank hinterlegt. Das Beschaffen von chemisch und auch strukturell genau definiertem Vergleichsmaterial wird auch in Zukunft eine große Herausforderung bleiben.

Eine weitere Herausforderung stellt die Probenaufbereitung dar, siehe dazu Unterkapitel ATR-Technik vs. Transmissionsmodus.

4.2 Qualitative Auswertung

Die Aufnahme qualitativer Spektren mit der Software *MicroLab* funktioniert einfach, schnell und eine gute Reproduzierbarkeit konnte in der Regel erreicht werden. Es kann bis zu einer Wellenzahl von 400 cm^{-1} gemessen werden, aber im Randbereich kann es zum Rauschen kommen. Da aber ein Großteil der untersuchten Minerale mehrere charakteristische Banden besitzt, ist dies zu vernachlässigen und eine Zuordnung der Minerale ist möglich. Die gemessenen Spektren der Minerale Calcit, Quarz und Anhydrit stimmen mit den in der Literatur angegebenen charakteristischen Banden sehr gut überein. Die anderen Minerale (Periklas, Magnetit, Hämatit, Chromit und Wüstit) zeigen immer wieder Abweichungen von den charakteristischen Peaks, können aber dennoch eindeutig dem jeweiligen Mineral zugeordnet werden. Diese Abweichungen kommen durch Verunreinigungen zu Stande oder können durch unterschiedliche Probenaufbereitung entstehen. Die Spektren wurden mit den Werten aus Chukanov (2013) verglichen, die darin untersuchten Minerale sind natürlichen Ursprungs. In diesem Buch sind keine Angaben zur Probenpräparation zu finden. Für Minerale, die einen blättrigen Bruch aufweisen, z.B. Periklas, oder für Minerale mit einer höheren Härte, ist unbedingt eine mechanische Zerkleinerung zu bevorzugen. Größere Kristalle können eine



Streuung des Infrarotstrahls verursachen und somit kann es dazu kommen, dass Banden nicht richtig dargestellt werden.

Die Software *ResPro* bietet unzählige Möglichkeiten der Spektrenbearbeitung an. Für die Glättung der Spektren gibt es z.B. drei Hauptfunktionen, die dann wieder individuell eingestellt werden können. Bei den Bearbeitungen handelt es sich größtenteils um eine Art "black box". Obwohl die Durchführung manuell erfolgt, kann man nicht nachvollziehen, was genau die Software mit dem Spektrum macht. Es ist interessant, dass die Software eine große Anzahl an Möglichkeiten bietet, aber in der Anleitung wird von der Verwendung dieser Funktionen sogar abgeraten, da jede Bearbeitung zu einer Manipulation der Daten führt. Somit stellt die Datenbearbeitung eine weitere Hürde dar, da, überspitzt ausgedrückt, jedes Spektrum in ein „Wunsch“-Spektrum überführt werden kann.

Die Untersuchung von Schlacke- und Ascheproben mit dem FTIR-Spektrometer gestaltete sich ebenfalls als einfach und Banden können mit hoher Sicherheit den Mineralen zugeordnet werden. Die Software *MicroLab* gleicht die Schlacken- und Ascheproben mit den in der Datenbank hinterlegten Mineralen sowie Aschen- und Schlackenanalysen ab und schlägt mit gewisse Phasen vor, die in dieser Probe vorkommen. Andere Phasen, die röntgenographisch nachgewiesen wurden, werden allerdings nicht gefunden. Dies ist zwar für den Abgleich von Reinsubstanzen sinnvoll, aber für Schlacken bzw. Aschen scheint es besser zu sein, die Spektren direkt in der Software *ResPro* übereinander zu legen. Somit bekommt man einen direkten Vergleich und kann die Banden manuell zuordnen.

4.3 ATR-Technik vs. Transmissionsmodus

Die mit Transmissionsmodus aufgenommenen Spektren führten nicht zum gewünschten Erfolg. Alle Spektren sind sehr verrauscht. Dieses Rauschen kann mehrere Ursachen haben. Entweder wurden die Proben zu gering zermahlen oder das Presswerkzeug muss während des Pressvorganges doch evakuiert werden. Eine weitere händische Zerkleinerung der Proben mit dem Mörser brachte keinerlei Veränderung. Um aber eine optimale Zerkleinerung zu erreichen wäre eine mechanische Zerkleinerung sinnvoll. Mit dem Mörser werden zwar die meisten Minerale gut zerkleinert, dennoch kommt es vor, dass man z.B. bei Periklas gröbere Kristallplättchen finden kann, obwohl die Mahldauer 10 Minuten betrug. Eine Lösung wäre eine Zerkleinerung mittels Kugelmühle. Für die Kugelmühle am Lehrstuhl für AVAW wird aber eine Probenmenge zwischen 60 und 100 g benötigt. Diese Mengen sind für Standardproben utopisch und deshalb wurde keine Zerkleinerung mit der Kugelmühle durchgeführt. Eine weitere Ursache ist die hygroskopische Eigenschaft von Kaliumbromid. Somit ist die Handhabung von KBr nicht einfach und Banden von Wasser sind unvermeidbar. Eine nach dem Pressen klare Tablette wird trüb, wenn sie an der Luft gelagert bzw. zu lange im Exsikkator aufbewahrt wird. Eine Mehrfachmessung ist somit nicht möglich und Proben müssen immer neu hergestellt werden, was wiederum zeitaufwendig ist, da die Herstellung einer einzigen Tablette mindestens fünf Minuten dauert (ohne Trocknung). Gemahlene Mineralproben, die im Exsikkator aufbewahrt werden, können jederzeit direkt zu Messungen mit der ATR-Einheit herangezogen werden. Tabelle 49 gibt eine Zusammenfassung über die Vor- und Nachteile der Techniken bezogen auf die Problemstellung in der vorliegenden Arbeit.



Die Erstellung der Presslinge hat heutzutage eine geringe Bedeutung und wird von der effizienten ATR-Technik abgelöst (Smith, 2011). Dies kann hiermit auf alle Fälle bestätigt werden.

Tabelle 49: Vor- und Nachteile der ATR-Technik bzw. des Transmissionsmodus.

	Vorteile	Nachteile
ATR-Technik	<ul style="list-style-type: none"> • Einfach • Schnell - Geringe Probenmenge 	<ul style="list-style-type: none"> • Anpressdruck • Teure Anschaffung
Transmissionsmodus		<ul style="list-style-type: none"> • Handhabung KBr • Zeitaufwendig • Kosten (KBr) • Unruhe • Mahldauer entscheidend

Beim Messen qualitativer als auch quantitativer Spektren mittels ATR-Technik spielt der Anpressdruck eine sehr große Rolle. Bei der quantitativen Auswertung können charakteristische Peakhöhen herangezogen werden. Um richtig auswerten zu können, muss stets derselbe Anpressdruck angewandt werden. Um dies gewährleisten zu können, muss immer die maximale Peakhöhe erzielt werden. Nur wenn dies der Fall ist, ist eine gute Wiederholbarkeit gegeben.

4.4 Quantitative Auswertung

Um eine quantitative Analyse durchführen zu können, muss eine Kalibrationsgerade mit einem sehr hohen Bestimmtheitsmaß ($R^2 > 0,9$) erstellt werden. Daher ist es sinnvoll, stets diejenigen Parameter in der Software auszuwählen, mit denen das höchste Bestimmtheitsmaß erzielt werden kann. Damit sieht die Erstellung einer Kalibrationsgerade auf den ersten Blick einfach aus. Dies gestaltet sich allerdings für einige Proben als schwierig, so wird z.B. für die Mischung Hämatit - Periklas ein Bestimmtheitsmaß von nur $\sim 0,8$ erzielt. Damit werden die Berechnungen aus anderen Mischungen zusätzlich ungenauer. Bei genauer Betrachtung gibt es viele Einflussfaktoren, die die Gleichungen ändern können. Man hat die Auswahl zwischen der Höhe und der Fläche des Peaks, aber zusätzlich kann man dabei noch die Begrenzung der Fläche oder das Zentrum der Peakhöhe manuell auswählen. Zusätzlich kann gewählt werden, ob die Peakhöhe bei der Basislinie beginnt oder ab der x - Achse. Damit ergibt sich ein weiteres Problem. Verwendet man z.B. die Höhe bis zur Basislinie und will diese Kalibrationsgerade dann für die rechnerische Ermittlung eines Minerals aus einer anderen Mischung anwenden, kann dies zu falschen Peakhöhen führen und somit wird die Konzentration falsch berechnet. Es kann nämlich sein, dass das zweite Mineral in der Mischung, z.B. Magnetit, keine horizontal verlaufende Basislinie besitzt.

Folgender Absatz soll kurz die Ursachen der nicht horizontal verlaufenden Basislinie thematisieren. Smith (2011) gibt drei verschiedene Möglichkeiten für eine nicht horizontal verlaufende Basislinie an. Erste Ursache könnte ein „Offset“ sein, dann wäre das gesamte



Spektrum einen gewissen Betrag vertikal nach oben oder unten verschoben. Solche Effekte sind leicht zu korrigieren, da das ganze Spektrum um einen konstanten Wert verschoben werden kann. Entstehen können diese Effekte durch zu dicke KBr-Tabletten. Eine zweite Möglichkeit ist eine ansteigende Basislinie, wie zu beobachten bei der Magnetitprobe. Verursacht wird dieser Anstieg durch zu grobe Partikel, dabei kommt es zu einer Streuung des Infrarotstrahls. Die Korrektur dieses Anstiegs ist mit der Software *ResPro* zwar möglich, erfordert allerdings einiges an Übung und Geschick. Des Weiteren ist diese Korrektur manuell durchzuführen und somit subjektiv. Drittens kann ein Detektorproblem eine Krümmung des Spektrums verursachen. Alle Ursachen sollten behoben werden ohne dass eine Basislinienkorrektur durchgeführt wird. Für die Magnetitprobe wäre eine Mahlung mittels Kugelmühle zu empfehlen, da somit die Korngröße ausreichend reduziert werden könnte.

Es kann festgehalten werden, dass die quantitative Analyse von Proben mit Anhydrit, Calcit und Quarz möglich ist, da diese auch sehr gute qualitative Spektren liefern. Die Oxide Hämatit, Magnetit und Periklas hingegen zeigen schlechtere qualitative Spektren und haben damit einen negativen Einfluss auf alle Mischungen und somit auf die quantitative Auswertung. Mit der Mischung Chromit - Wüstit kann auch ein hohes Bestimmtheitsmaß erzielt werden, aber es wurde keine Berechnung mit anderen Mischungen durchgeführt.

Allgemein lässt sich sagen, dass wenn die Substanzen einer binären Mischung bekannt sind, aber die Konzentrationen unbekannt sind, es möglich ist, diese aus der Kalibrationsgeraden zu berechnen. Schwieriger wird es wenn z.B. eine Kalibrationsgerade von der Mischung „A - B“ erstellt wurde und die Konzentration von „A“ aus der Mischung „A - C“ berechnet werden soll. Dabei kann es zu vielen Einflüssen der Komponente „C“ kommen, so dass auf die Bestimmung verzichtet werden sollte.



5 Zusammenfassung

Die FTIR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit eine Phasenanalyse in kurzer Zeit, ohne großen Aufwand und mit hoher Messgenauigkeit durchzuführen. Deshalb findet man das FTIR-Spektrometer in vielen Laboratorien, so auch am Lehrstuhl für Abfallwirtschaft und Abfallverfahrenstechnik der Montanuniversität Leoben. Das dort vorhandene Spektrometer der Firma *Agilent Technologies* des Typs *Agilent Cary 630* wurde bisher vor allem für die qualitative Analyse von Kunststoffproben verwendet. Es sind die Softwarepakete *MicroLab*, *MicroLabQuant* und *ResPro* vorhanden. Die Software *MicroLab* dient zum Messen und Darstellen der qualitativen Spektren. *MicroLabQuant* bietet eine einfache, schnelle aber ungenaue quantitative Auswertung von Spektren. Diese beiden Softwarepakete werden bereits am Lehrstuhl verwendet. Das dritte Paket die Software *ResPro* kam bisher kaum zu Anwendung. Die Auswertung der qualitativen Spektren erfolgt über Vergleichsspektren, die in verschiedene Datenbanken hinterlegt sind. Hauptsächlich handelt es sich dabei um Kunststoffspektren und Spektren organischer Stoffe. Die quantitative Auswertung von Spektren ist schwieriger und erfordert mehr Aufwand. Vereinfacht gesagt, müssen in Mischungen Banden detektiert werden, die sich konzentrationsabhängig ändern; nur dann können entweder mit der Höhe oder der Fläche der Peaks Kalibrationsgeraden erstellt werden. Aus diesen Geraden lässt sich dann die unbekannte Konzentration berechnen.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden zwei neue Datenbanken für die qualitative und quantitative Analyse von Schlacken- und Aschenproben angelegt. Dazu wurden acht ausgewählte Mineralphasen, die in Schlacken häufig auftreten, gemessen und in der Datenbank hinterlegt. Ein weiterer Teil dieser Arbeit war die Erstellung von Arbeits-Anleitungen, einerseits für die Herstellung von Kaliumbromidpresslingen und andererseits für die quantitative Bestimmung von Mischungen mit der Software *ResPro*.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich Mineralphasen qualitativ mittels FTIR-Spektrometrie in Schlacken bestimmen lassen und die Einstellung der Apodisationsfunktionen kaum Auswirkung auf die Spektren hat. Phasen in einfachen (binären) Mischungen können im Ausnahmefall auch quantitativ bestimmt werden, es gibt aber dafür sicher zuverlässigere Methoden wie die XRD, vorausgesetzt dass die Phasen kristallin sind. Man muss beachten, dass sich die erstellte Kalibrationsgerade genau auf diese eine Mischung bezieht und dass es bei Anwendung auf mehrphasige/ andere Mischungen zu wechselseitigen Einflüssen kommen kann, die die Ergebnisse verfälschen. Mit der Software *ResPro* kann "an vielen Schrauben gedreht werden", aber bei der Auswahl der Parameter handelt es sich stets um eine subjektive Vorgehensweise.

Eine Zuordnung der Schlacken bzw. Aschen nach ihrer Entstehung (z.B.: Hochofenschlacke, Biomasseasche, etc.) ist möglich, aber die quantitative Analyse ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht machbar, es fehlen dafür die Minerale in der Datenbank.

Um in Zukunft quantitative Analysen durchführen zu können, ist es ratsam, die Datenbank zu erweitern. Dafür müssen Minerale, z.B. Brownmillerit, Mayenit oder Monticellit, die ebenfalls häufig in Schlacken bzw. Aschen vorkommen, aufgenommen werden. Zusätzlich würde eine kleine Kugelmühle für die Zerkleinerung geringerer Probenmengen eines Minerals eine große



Erleichterung bringen. Damit könnten homogenere Korngrößenverteilungen erreicht werden und der unbestreitbare Einfluss der Streuung an größeren Partikeln minimiert werden.



6 Literaturverzeichnis

- Beran, A., 2001. Spektroskopische Untersuchungsmethoden: Infrarot-Spektroskopie, in: Amthauer, G. (Ed.), *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*, vol. 2. Schweizerbart, Stuttgart, pp. 60–67.
- BMLFUW, 2011. Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen.
- Bodganovich, M.P., Vorobev, Y.P., Men, A.M., Serebryakova, A.V., Chufarov, G.I., 1970. *Opt. Spectrosk.* 29.
- Bodor, M., Santos, R.M., Kriskova, L., Elsen, J., Vlad, M., van Gerven, T., 2013. Susceptibility of mineral phases of steel slags towards carbonation: Mineralogical, morphological and chemical assessment. *European Journal of Mineralogy* 25 (4), 533–549.
- Chukanov, N.K., 2013. *Infrared spectra of mineral species: Extended library*, 1st ed. Springer.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim, 664 pp.
- Correns, C.W., Zemann, J., 1968. *Einführung in die Mineralogie: Kristallographie und Petrologie*, 2nd ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Watkins, G., 2009. Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology*.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*, 2nd ed. Prentice Hall.
- DIN 4301, 2009. *Eisenhüttenschlacke und Metallhüttenschlacke im Bauwesen*.
- Drissen, P., 2004. *Eisenhüttenschlacken – industrielle Gesteine*. Report des FEhS – Institut für Baustoff Forschung 1, 4–9.
- Drissen, P., Mudersbach, D., 2012. *Entwicklung von Baustoffen aus Edelstahlschlacken für Flächensanierung*. Report des FEhS – Institut für Baustoff Forschung 1, 1-6.
- Farmer, V.C. (Ed.), 1974. *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London, 539 pp.
- Gatternig, B., Hohenwarter, U., Karl, J., 2010. *Ascheproblematik in biomassegefeuerten Wirbelschichtanlagen*. 11. Symposium Energieinnovation, 1–20.
- Gottwald, W., Wachter, G., 1997. *IR-Spektroskopie für Anwender*. Wiley-VCH.
- Götze, J., Göbbels, M., 2017. *Einführung in die Angewandte Mineralogie*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, Berlin, 240 pp.
- Griffiths, P.R., De Haseth, J.A., 2007. *Fourier transform infrared spectrometry*, 2nd ed. Wiley, New Jersey, 529 pp.
- Gumz, W., Kirsch, H., Mackowsky, M.T., 1958. *Schlackenkunde: Untersuchungen über die Minerale im Brennstoff und ihre Auswirkungen im Kesselbetrieb*. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg.

- Gunasekaran, S., Anbalagan, G., Pandi, S., 2006. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (9), 892–899.
- Günzler, H., Gremlich, H.-U. (Eds.), 2003. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4th ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Günzler, H., Heise, H.M., 1996. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 3rd ed. VCH, Weinheim, 397 pp.
- Handbuch, 2011. *Resolution Pro Software*.
- Hediger, H.J., 1971. *Infrarotspektroskopie: Grundlagen, Anwendungen, Interpretation*. Akad. Verlagsges, Frankfurt a. M., 219 pp.
- Hölln, D., Pomberger, R., 2014. Mineralogie und Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken. Thomé-Kozmiensky, K.J. (Ed.) *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle - Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen*, 377-385.
- Hölln, D., Schubenic, M., Aldiran, A., Czyzykiewicz, P., Sarc, R., Pomberger, R., Raith, J.G., 2013. Mineralogy and leachability of iron and steel work slags. *Mitt.Österr.Miner.Ges.* 159.
- Hunt, G.R., 1977. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics* 42 (3), 501–513.
- Koukoulas, N., Härmäläinen, J., Ketikidis, C., Papanikolaou, D., Tremouli, A., 2007. Definition of mineral and chemical composition of fly ash derived from CFB combustion of coal with biomass. *World of Coal Ash*.
- Lechner, P., Mostbauer, P., Böhm, K., 2010. *Grundlagen für die Verwertung von MV-Rostasche: Teil A: Entwicklung des Österreichischen Handlungsgrundsatzes*.
- Lichtensteiger, T., 1996. Müllschlacken aus petrologischer Sicht. *Geowissenschaften* 14 (5), 173–179.
- Liese, H.C., 1967. An infrared absorption analysis of magnetite. *American Mineralogist* 52, 1198–1205.
- Liu, Y., Wang, A., J. Freeman, J., 2009. Raman, MIR, and NIR Spectroscopic Study of Calcium Sulfates: Gypsum, Bassanite, and Anhydrite, in: *40th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Llorente, M.J., Murillo Laplaza, J.M., Escalada Cuadrado, R., Carrasco Garcia, J.E., 2006. Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion. *Fuel* 85, 1157–1165.
- McDevitt, N.T., Baun, W.L., 1964. Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹). *Spectrochimica Acta* 20, 799–808.
- Michalik, M., Wilczyńska-Michalik, W., 2012. Mineral and chemical composition of biomass ash. *European Mineralogical Conference* 1.
- Nakamoto, K., 1970. *IR Spectra of Inorganic and Co-ordination Compounds*. Wiley-Interscience, New York.
- Nasrazadani, S., Raman, A., 1993. The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ-Fe₂O₃) and hematite (α-Fe₂O₃). *Corrosion Science* 34 (8), 1355–1365.



- Nicolae, M., Vilciu, I., Zaman, F., 2007. X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction. *U.P.B. Sci. Bull.* 69 (2), 99–108.
- Nyquist, R.A., Kagel, R.O., 1997. Infrared spectra of inorganic compounds (3800–45cm⁻¹). Academic Press, San Diego, 1 online resource (ix, 140).
- Obernberger, I., 1997. Aschen aus Biomassefeuerungen - Zusammensetzung und Verwertung. VDI Bericht 1319 "Thermische Biomassenutzung - Technik und Realisierung", 199–222. 10.5771/9783845269771-8.
- Okrusch, M., Matthes, S., 2010. Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Pfrang-Stotz, G., Schneider, J., 1995. Comparative studies of waste incineration bottom ashes from various grate and firing systems, conducted with respect to mineralogical and geochemical methods of examination. *Waste Management & Research* 13, 273–292.
- Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal, R.R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry* 57, 236–266.
- Reddy, B.J., Frost, R.L., 2005. Spectroscopic characterization of chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy* 61 (8), 1721–1728.
- Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Luque, A., Rodriguez-Navarro, A.B., Ortega-Huertas, M., 2009. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist* 94 (4), 578–593.
- Ross, S.D., 1974. Sulphates and other oxy-anions of Group VI, in: Farmer, V.C. (Ed.), *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 423–444.
- Saikia, B.J., Parthasarathy, G., Sarmah, N.C., 2008. Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO₂ based rocks. *Bulletin of Materials Science* 31 (5), 775–779.
- Salbrechter, K.C., 2016. Vorbereitung einer Untersuchung von Abfällen mittels FTIR: Bachelorarbeit.
- Salisbury, J.W., Walter, L.S., Vergo, N., 1987. Mid-Infrared (2.1–25 μm) Spectra of Minerals: First Edition. U.S. Geological Survey, 1–390.
- Schwertmann, U., Taylor, R.M., 1977. Iron oxides, in: Dixon, J.B., Weed, S.B., Kittrick, J.A., Milford, M.A., White, J.L. (Eds.), *Minerals in Soil Environment*, Wisconsin USA, pp. 145–180.
- Smith, B.C., 2011. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, 2nd ed. CRC Press, 182 pp.
- Steenari, B.M., Lindqvist, O., 1999. Fly ash characteristics in co-combustion of wood with coal, oil or peat. *Fuel* 78, 479–488.
- Stuart, B.H., 2004. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Wiley, Chichester, West Sussex, 244 pp.
- Vamvuka, D., Zografos, D., Alevizos, G., 2008. Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds. *Bioresource Technology* 99, 3534–3544.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, 40–76.



- Wanga, L., Øyeb, B., Becidana, M., Fossumc, M., Skreiberga, Ø., 2016. Composition and Morphology of Ash Produced in a Waste-to-Energy (WtE) Plant. *Chemical Engineering Transactions* 50, 157–162.
- Weir, C.E., Lippincott, E.R., 1961. Infrared Studies of Aragonite, Calcite, and Vaterite Type Structures in the Borates, Carbonates, and Nitrates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 65A (3), 173–183.
- Yariv, S., Mendelovici, E., 1979. The Effect of Degree of Crystallinity on the Infrared Spectrum of Hematite. *Applied Spectroscopy* 33 (4), 410–411.
- Yildirim, I.Z., Prezzi, M., 2011. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in Civil Engineering* 2011 (2), 1–13.

Webseiten (zuletzt aufgerufen am 25.08.2018):

www.fehs.de/eisenhuettenschlacken/

www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_geraete.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_spektroskopie/ir_geraetetechnik/ir_8_2_4/pyro_m35ht0101.vscml.html

www.imadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/letter2/atr2.html

<http://www.e-lms.de/biowiki/artikel.php?id=71&lan=1>

www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/letter1/atr1.html

6.1 Abbildungen

Abbildung 1: Methodik und Ziele der Masterarbeit.....	4
Abbildung 2: Ablaufschema der Rohstahlherstellung (www.fehs.de/eisenhuettenschlacken/).	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Aschefractionen der Biomasseverbrennung (Oberberger, 1997).....	8
Abbildung 4: Schematische Darstellung der elektromagnetischen Strahlung, abgeändert nach Gottwald und Wachter (1997).....	14
Abbildung 5: Schwingungstypen von einem dreiatomigen gewinkelten Molekül nach Gottwald und Wachter (1997).	16
Abbildung 6: Einteilung der Normalschwingungen (Günzler und Gremlich, 2003; Günzler und Heise, 1996).....	17
Abbildung 7: Transmission vs. Extinktion (Gottwald und Wachter, 1997).	18
Abbildung 8: Beschreibung eines Spektrums, abgeändert nach Günzler und Gremlich (2003).	18
Abbildung 9: Unterteilung des Spektrums in vier Teilbereiche (Günzler und Gremlich, 2003).	19
Abbildung 10: Bestandteile eines FTIR-Spektrometers.	20
Abbildung 11: Lage des Strahlungsmaximums (Günzler und Gremlich, 2003).....	21



Abbildung 12: Schematische Darstellung des Michelson Interferometer, S...Strahlungsquelle, M1...Spiegel, M2...Spiegel, BS...Strahlenteiler (beam splitter), P...Probe, D...Detektor, x...Spiegelauslenkung, L...Wegstrecke, abgeändert nach Günzler und Gremlich (2003).	22
Abbildung 13: Pyroelektrischer Detektor, U beschreibt die Spannung, in Anlehnung an www.chemgapedia.de/vsengine/	23
Abbildung 14: Einstrahlverfahren, Entstehung eines Spektrums , abgeändert nach Gottwald und Wachter (1997).	24
Abbildung 15: Schematische Darstellung der ATR-Technik, α beschreibt den Einfallswinkel, Brechungsindex Probe $n_1 <$ Brechungsindex Kristall n_2 muss gelten.	26
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Strahlungsintensität I_0 vor der Probe und I nach der Probe.	27
Abbildung 17: Darstellung zum Ablesen der Strahlungsintensitäten, abgeändert nach Gottwald und Wachter (1997).....	28
Abbildung 18: a) Vorzerkleinerte Wüstitprobe b) Mit dem Mörser zermahlene Probe.	31
Abbildung 19 a-d: Spektren der KBr-Presslinge mit unterschiedlichen Mengen von Anhydrit.	32
Abbildung 20: KBr-Pressling mit Riss.	33
Abbildung 21: Handpresse.....	33
Abbildung 22: Bestandteile des Presswerkzeuges.	33
Abbildung 23 a-e: Bildliche Anleitung für die Herstellung von KBr-Presslingen.	35
Abbildung 24: Software MicroLab, Häkchen bei Full entfernen.	36
Abbildung 25: Rauschen der Diamanteinheit bei der Einstellung einer Wellenzahl von 4000 - 0 cm^{-1}	36
Abbildung 26 a - d: Aufnahme des Calcitspektrums mit unterschiedlichen Scananzahlen....	37
Abbildung 27: a) Darstellung von Calcit mit unterschiedlichen Apodisationsfunktionen b) Hämatit mit unterschiedlichen Apodisationsfunktionen.	38
Abbildung 28: Einstellung der Parameter für quantitative Messungen; abgespeichert unter „Elisabeth_Masterarbeit_1b“.	39
Abbildung 29: Spektrum von Anhydrit mit unterschiedlichem Anpressdruck.	40
Abbildung 30: Quantitative Auswertung mit der Software <i>MicroLab-Quant</i>	41
Abbildung 31: Referenzpeak, der zur Auswertung verwendet werden sollte, entnommen aus der Anleitung der Software <i>ResPro</i>	41
Abbildung 32: a) ATR-Spektrum von Calcit b) ATR-Spektrum des CaCO_3 -Pulvers von CarlRoth.	43

Abbildung 33: a) Transmissionsspektrum von Calcit. b) Vergleich zwischen Reflexions- und Transmissionsspektrum.....	44
Abbildung 34: a) ATR-Spektrum von Quarz. b) Vergleich zwischen Reflexions- und Transmissionsspektrum.....	45
Abbildung 35: a) ATR-Spektrum von Anhydrit. b) Vergleich zwischen Reflexions- und Transmissionsspektrum.....	46
Abbildung 36: a) ATR-Spektrum von Periklas. b) Aufgenommenes Transmissionsspektrum.	47
Abbildung 37: a) ATR-Spektrum ohne Korrekturen b) ATR-Spektrum mit Basislinienkorrektur c) ATR-Spektrum aufgenommen mit Ge-Kristall d) Transmissionsspektrum.....	48
Abbildung 38: a) ATR-Spektrum von Hämatit b) ATR-Spektrum mit Basislinienkorrektur c) ATR-Spektrum mit Ge-Kristall	50
Abbildung 39: a) ATR-Spektrum b) Transmissionsspektrum von Chromit.	51
Abbildung 40: a) ATR-Spektrum b) Transmissionsspektrum von Wüstit.....	51
Abbildung 41: ATR-Spektrum der Elektroofenschlacke CR23.....	52
Abbildung 42: ATR-Spektrum der SWS Harsco.....	53
Abbildung 43: ATR-Spektrum der SWS Marienhütte.	54
Abbildung 44: Vergleich der Spektren Marienhütte, Chromit und Wüstit.....	55
Abbildung 45: Vergleich der drei aufgenommenen SWS-Spektren.....	55
Abbildung 46: ATR-Spektrum der Probe CR30.....	56
Abbildung 47: Vergleich von der Probe CR30 mit den Spektren von Calcit und Quarz.....	56
Abbildung 48: ATR-Spektrum der Probe CR68.....	57
Abbildung 49: a) Vergleich von der Probe CR68 mit den Spektren von Calcit und Quarz b) Vergleich von der Probe CR30 mit Hämatit.	58
Abbildung 50: Vergleich der beiden MV-Rostaschen.....	58
Abbildung 51: ATR-Spektrum der Probe CR69.....	59
Abbildung 52: Vergleich von der Probe CR69 mit den Spektren von Calcit und Quarz.....	59
Abbildung 53: ATR-Spektrum der Probe CR70.....	60
Abbildung 54: Vergleich von der Probe CR70 mit den Spektren Anhydrit, Calcit und Quarz.....	61
Abbildung 55 a - i: Bildliche Anleitung zur quantitativen Analyse.	66
Abbildung 56: Spektren der Mischung Anhydrit - Calcit.....	66
Abbildung 57: Darstellung des Einflusses des Quarzpeaks bei $\sim 694 \text{ cm}^{-1}$	68
Abbildung 58: Spektren der Mischung Anhydrit - Quarz.	69



Abbildung 59: Spektren der Mischung Calcit - Quarz.	70
Abbildung 60: Vergleich der Spektren Hämatit, Magnetit und Periklas.	73
Abbildung 61: Spektren der Mischung Hämatit - Magnetit.	73
Abbildung 62: Spektren der Mischungen Hämatit - Periklas.	74
Abbildung 63: Spektren der Mischung Magnetit - Periklas.	74
Abbildung 64: Spektren der Mischung Chromit - Wüstit.	75
Abbildung 65: Spektren der Mischung Periklas - Quarz.	76
Abbildung 66: Spektren der Mischung Periklas - Wüstit.	79
Abbildung 67: Spektren der Mischung Hämatit - Wüstit.	79
Abbildung 68: Spektren der Mischung Magnetit - Wüstit.	80

6.2 Tabellen

Tabelle 1: Arten von Eisenhüttenschlacken.	5
Tabelle 2: Zusammenstellung von Phasen in Stahlwerksschlacken.	7
Tabelle 3: Mineralogische Zusammensetzung von MVA-Rostaschen.	9
Tabelle 4: Mineralogische Zusammensetzung von Biomasseaschen.	11
Tabelle 5: 20 häufig vorkommende Minerale in Schlacken und Aschen.	12
Tabelle 6: Einteilung der Infrarotstrahlung.	15
Tabelle 7: Bezeichnungen der Schwingungen aus Günzler und Gremlich (2003).	17
Tabelle 8: Zuordnung der funktionellen Gruppen zu den Schwingungsarten (Beran, 2001).	20
Tabelle 9: Strahlungsquellen und deren Eigenschaften, entnommen aus Günzler und Gremlich (2003).	21
Tabelle 10: Beschreibung der verschiedenen Presstechniken (Gottwald und Wachter, 1997).	25
Tabelle 11: Eigenschaften der Kristalle, entnommen aus der Software ResPro - Help.	27
Tabelle 12: Zusammenfassung der geeigneten Messzeiten und Auflösungen (Gottwald und Wachter, 1997).	30
Tabelle 13: Zusammenfassung der Probenmenge von Anhydrit.	31
Tabelle 14: Anleitung zur Herstellung von KBr-Presslingen.	34
Tabelle 15: Bezeichnungen der Abkürzungen, die zur Beschreibung der Wellenzahlen in Chukanov (2013) verwendet werden.	42



Tabelle 16: Zuordnung der Wellenzahlen zu den Schwingungsarten für Calcit nach Gunasekaran et al. (2006) und Hunt (1977).	43
Tabelle 17: Zuordnung der Wellenzahlen nach Saikia et al. (2008).	44
Tabelle 18: Zuordnung der charakteristischen Wellenzahlen zu den Schwingungsarten.....	45
Tabelle 19: Charakteristische Wellenzahlen von Hämatit.	49
Tabelle 20: Vorgeschlagene Zusammensetzung der SWS.	53
Tabelle 21: Mögliche Zusammensetzung der Probe.....	54
Tabelle 22: Mögliche Zusammensetzung der Probe CR30.	56
Tabelle 23: Vorgeschlagene Zusammensetzung erhalten aus der Software <i>MicroLab</i>	57
Tabelle 24: Vorgeschlagene Zusammensetzung der Probe CR69.	59
Tabelle 25: Vorgeschlagene Zusammensetzung der Probe CR70.	60
Tabelle 26: Parameter der Kalibrationsgeraden Anhydrit - Calcit.....	66
Tabelle 27: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	67
Tabelle 28: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	68
Tabelle 29: Parameter der Kalibrationsgeraden Anhydrit - Quarz.	69
Tabelle 30: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	69
Tabelle 31: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	70
Tabelle 32: Parameter der Kalibrationsgerade Calcit - Quarz.	71
Tabelle 33: Ergebnisse der Berechnungen.	71
Tabelle 34: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	71
Tabelle 35: Ergebnisse der ternären Mischung Anhydrit - Calcit - Quarz.....	72
Tabelle 36: Parameter der Kalibrationsgeraden für Hämatit.....	73
Tabelle 37: Parameter der Kalibrationsgeraden für Hämatit.....	74
Tabelle 38: Parameter der Kalibrationsgerade für Periklas.	75
Tabelle 39: Parameter der Kalibrationsgeraden für Chromit und Wüstit.	75
Tabelle 40: Parameter der Kalibrationsgeraden für Periklas und Quarz.	76
Tabelle 41: Ergebnisse der Mischung von 40 % Periklas mit 60 % Quarz.....	76
Tabelle 42: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	77
Tabelle 43: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	77
Tabelle 44: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	78
Tabelle 45: Ergebnisse der rechnerischen Ermittlungen.	78
Tabelle 46: Parameter der Kalibrationsgeraden für Periklas und Wüstit.....	79



Tabelle 47: Parameter für die Kalibrationsgeraden von Hämatit.	79
Tabelle 48: Parameter der Kalibrationsgeraden für Magnetit.	80
Tabelle 49: Vor- und Nachteile der ATR-Technik bzw. des Transmissionsmodus.	83

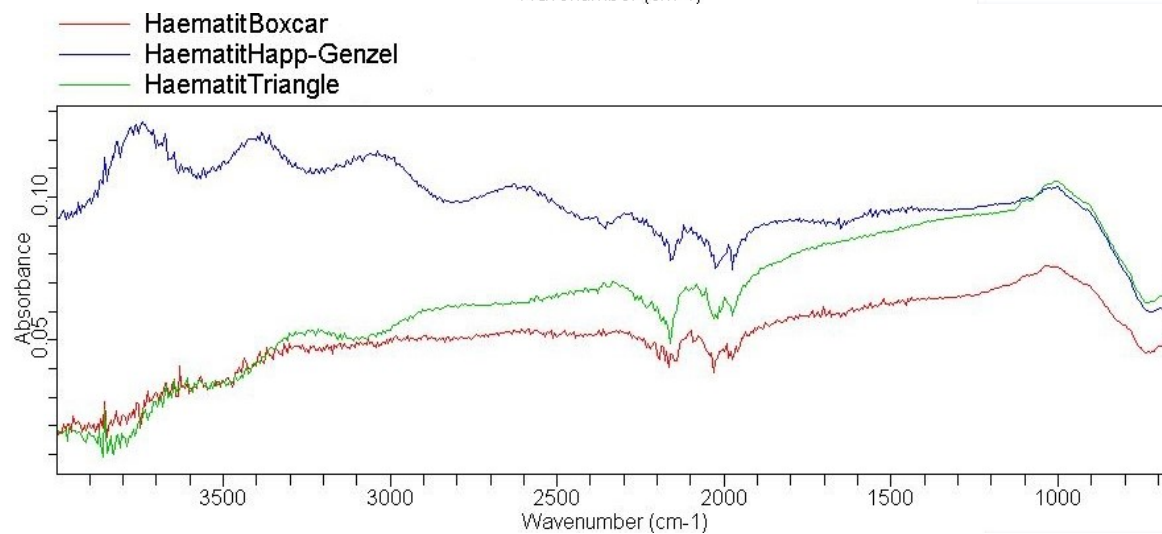
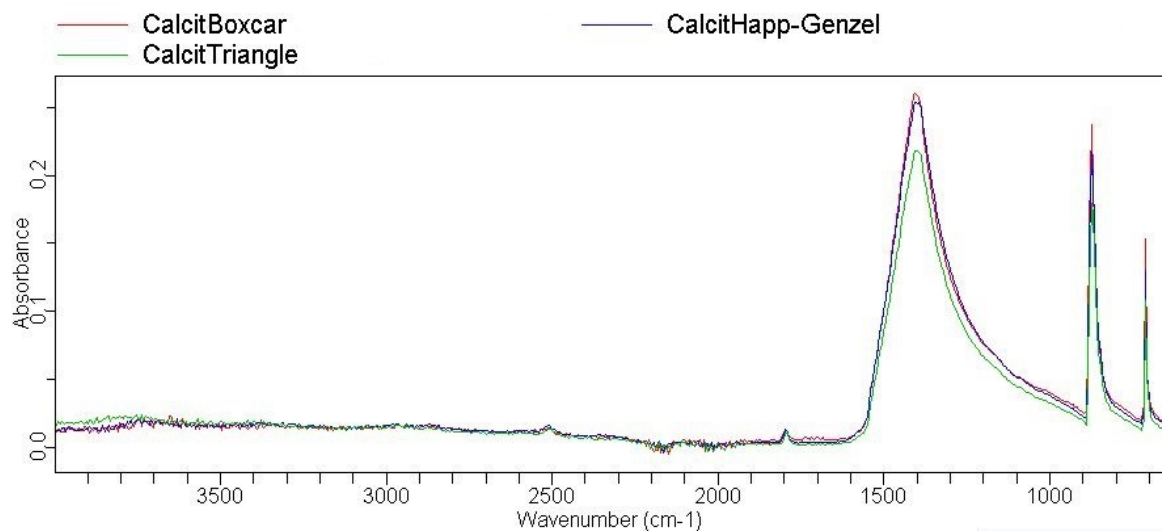
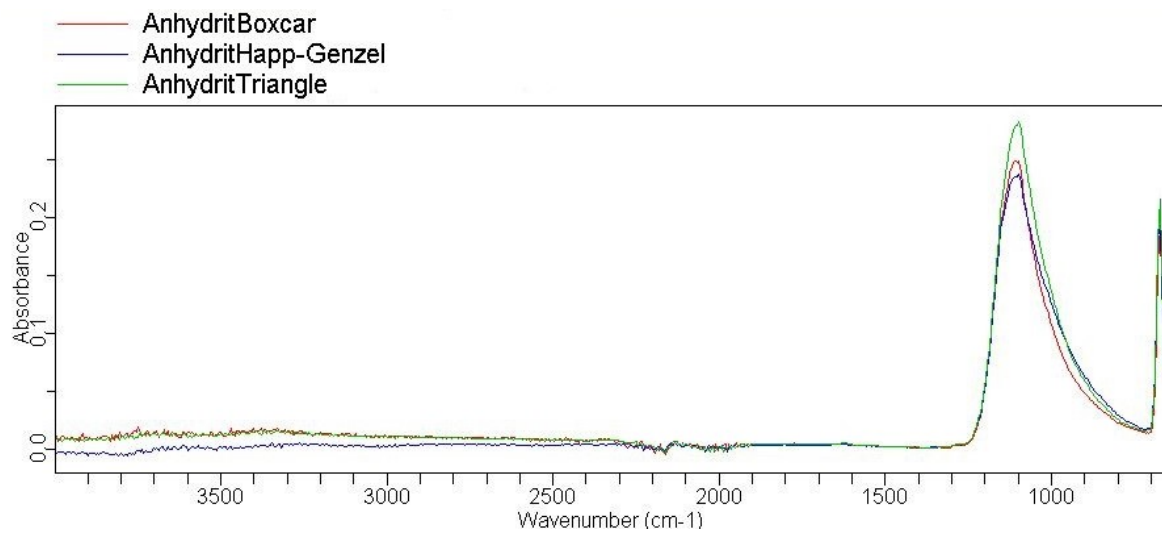
6.3 Formeln

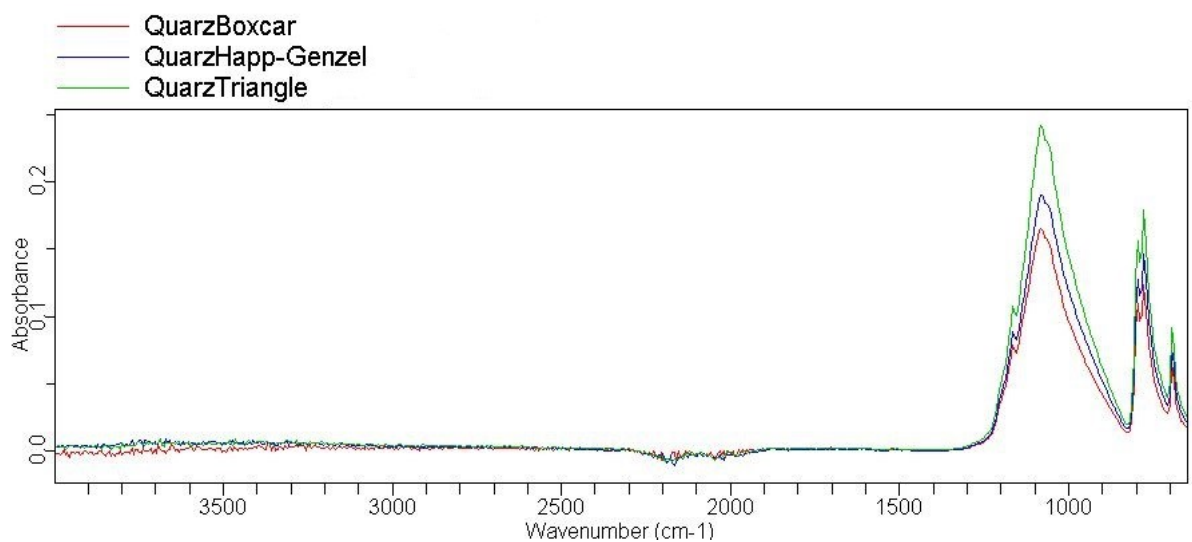
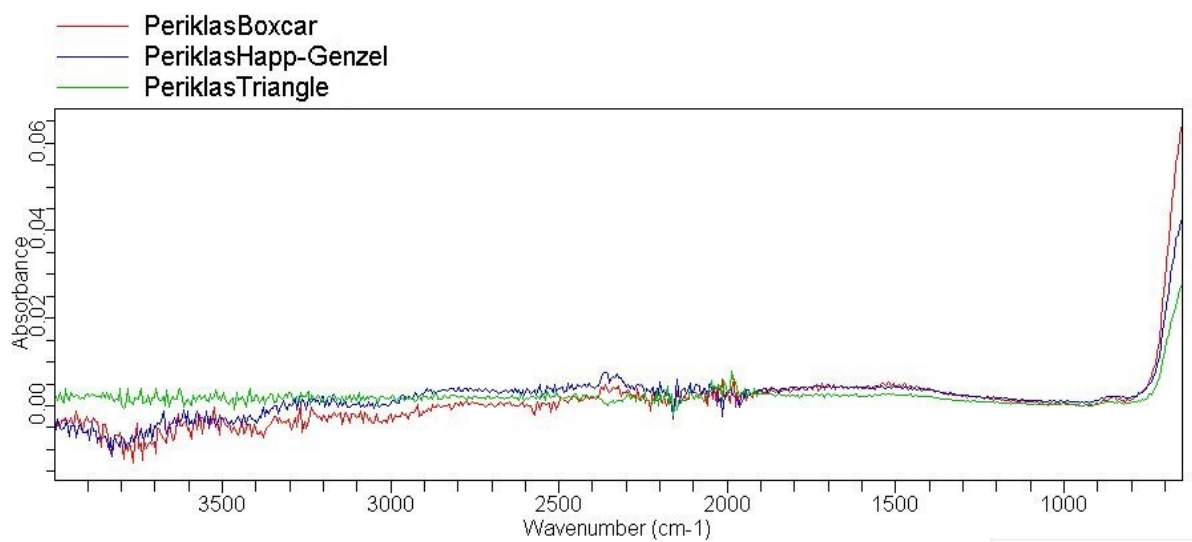
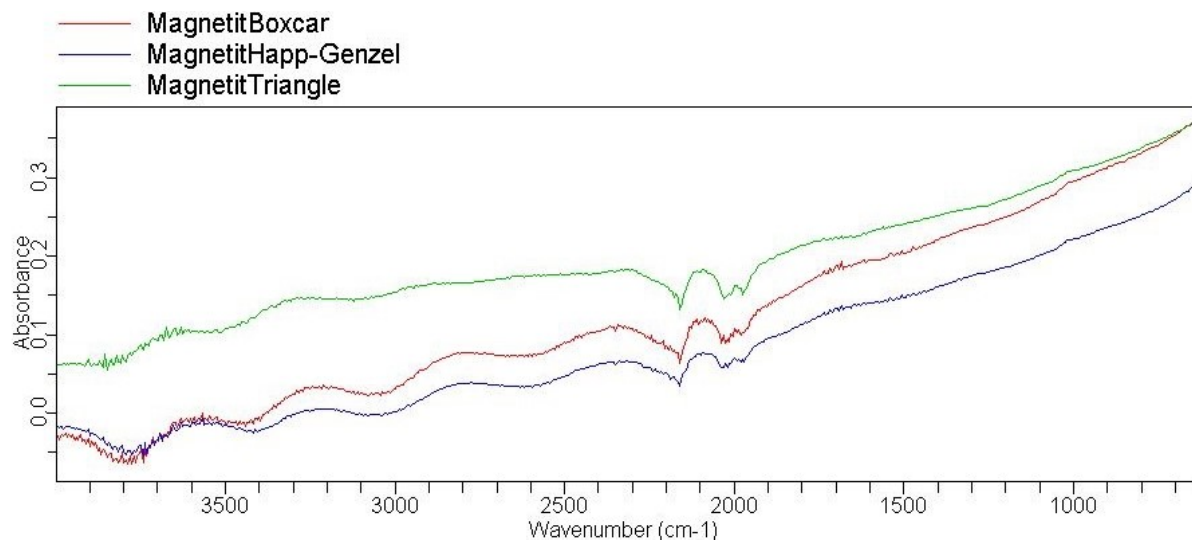
Formel 1: Zusammenhang zwischen Wellenzahl $\bar{\nu}$ und Wellenlänge λ	15
Formel 2: Planksches Gesetz.	15
Formel 3: Beschreibung der Transmission T.	15
Formel 4: Zusammenhang zwischen Extinktion A und der Strahlungsintensität bzw. der Transmission T.	16
Formel 5: Fourier-Transformations-Paar.	24
Formel 6: Beschreibung des Lamber-Beer'schen Gesetzes.	27
Formel 7: Zusammenhang zwischen Absorbanz A, Konzentration c, Extinktionskoeffizienten ϵ und Schichtdicke d.	27
Formel 8: Beschreibung der Geradengleichung.	27



Anhang

Apodisation

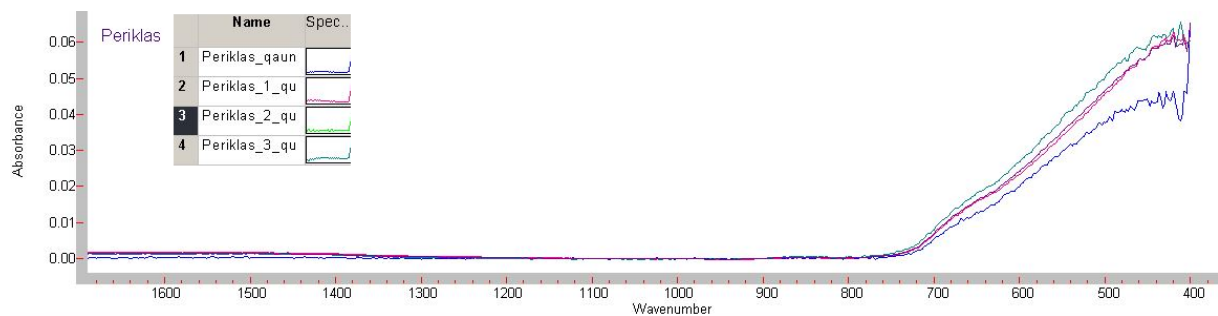
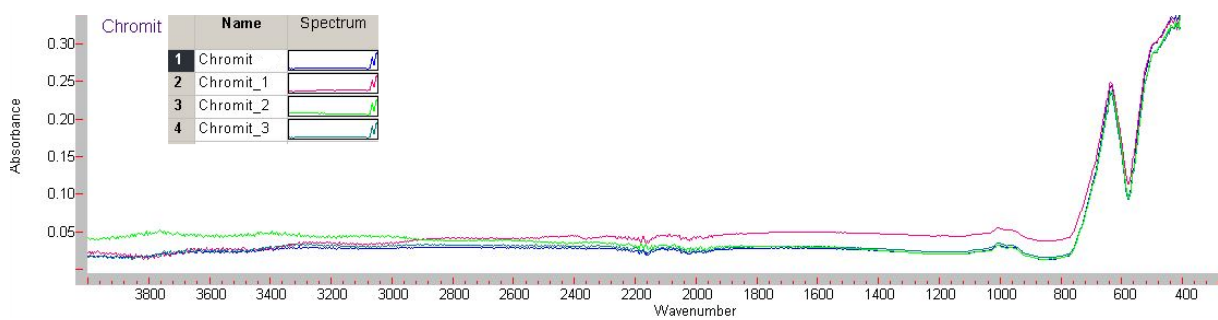
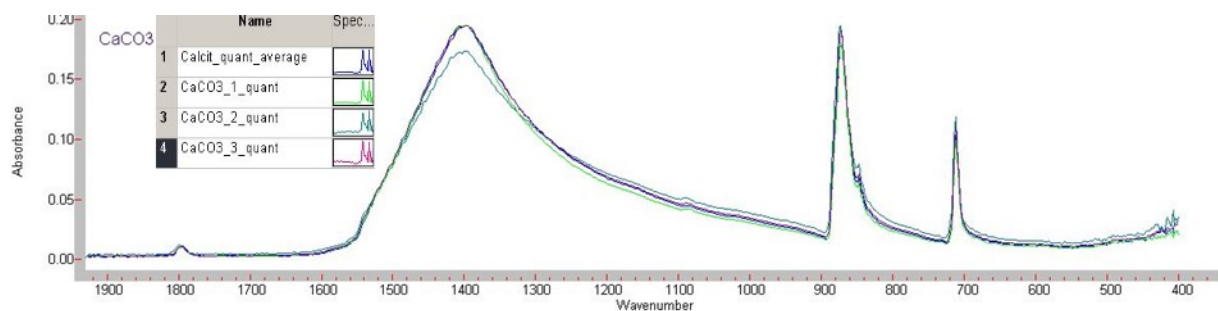
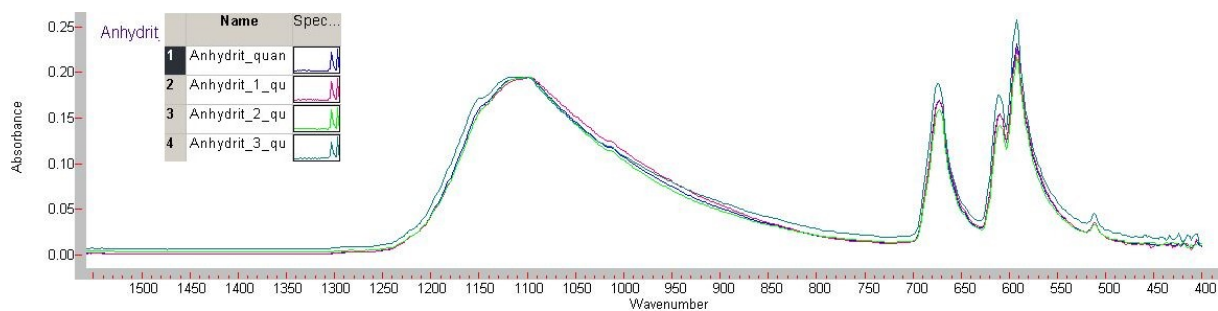
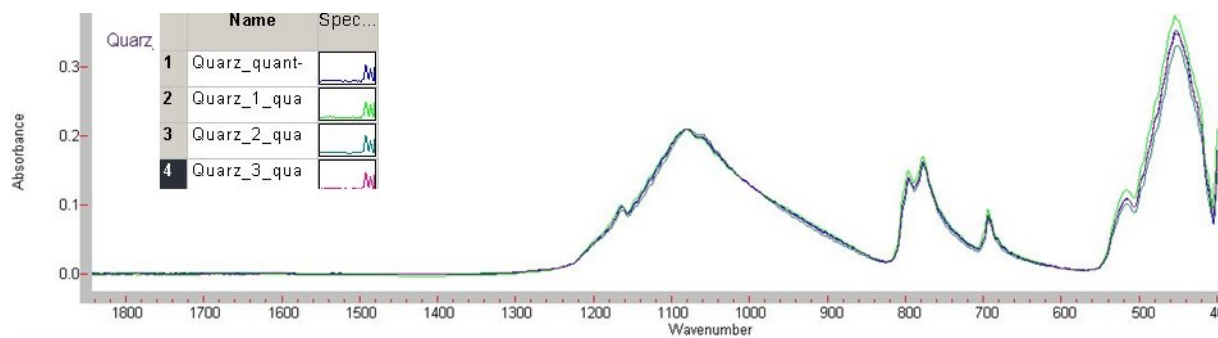


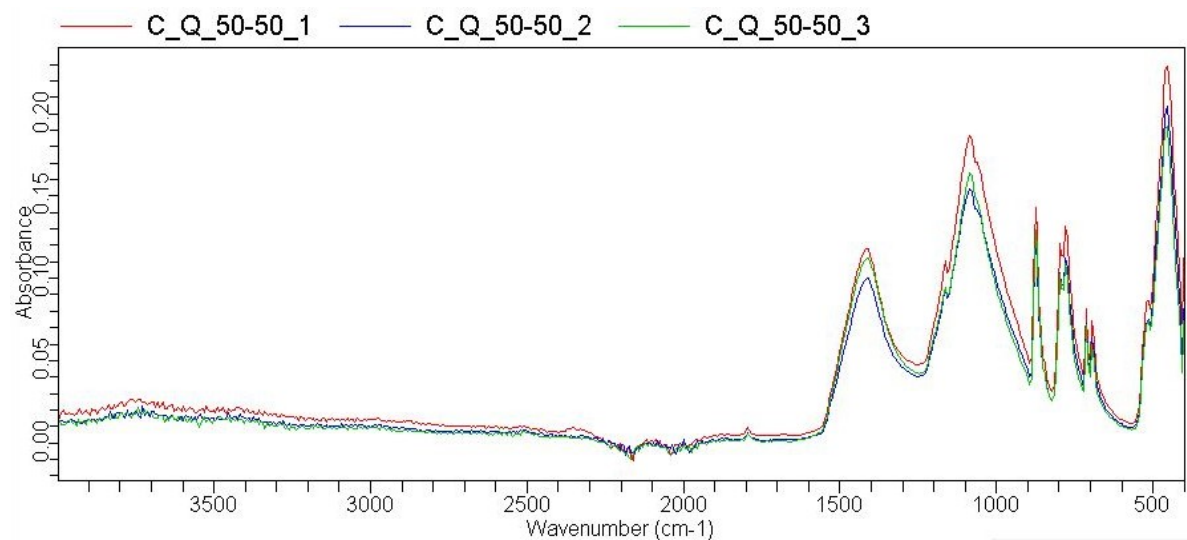
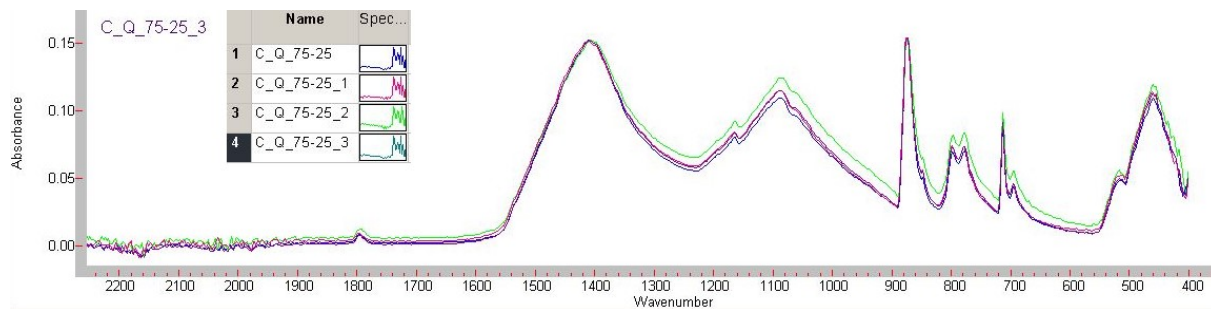
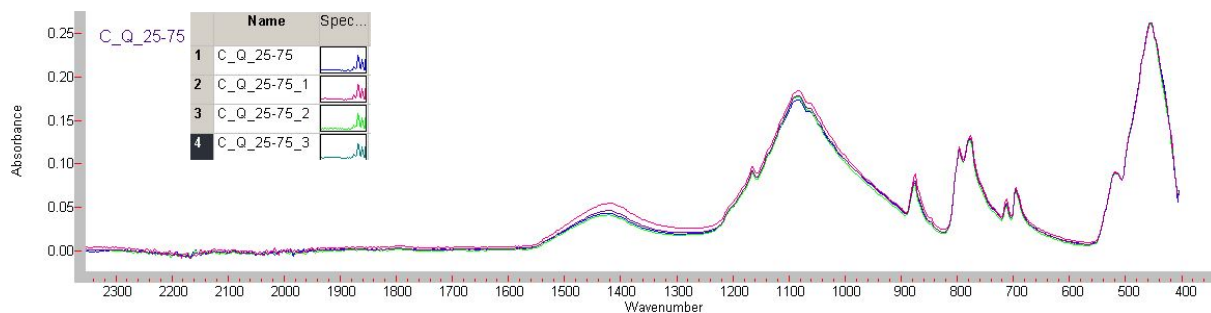
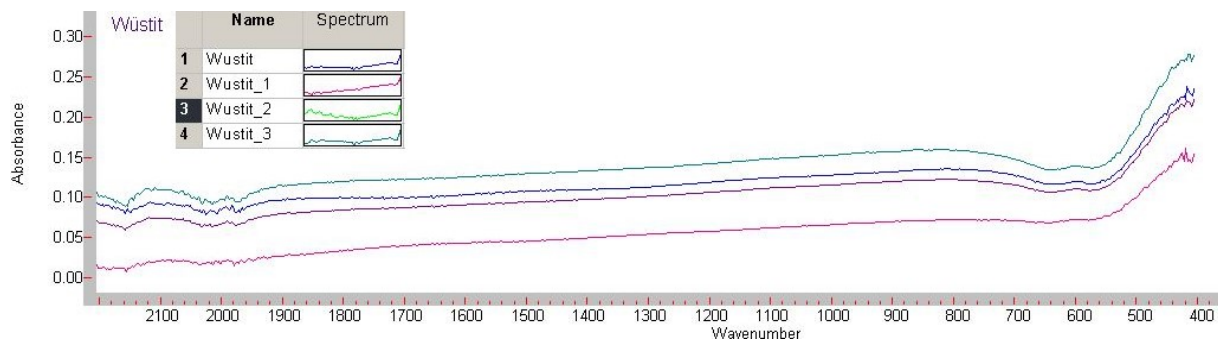


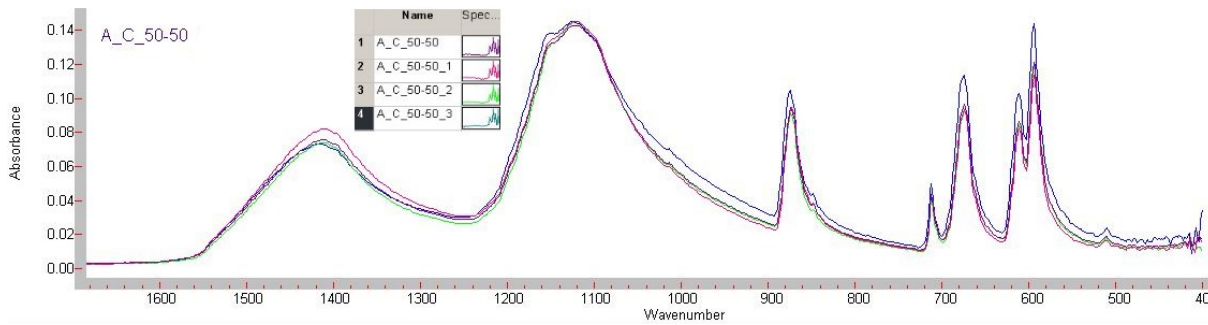
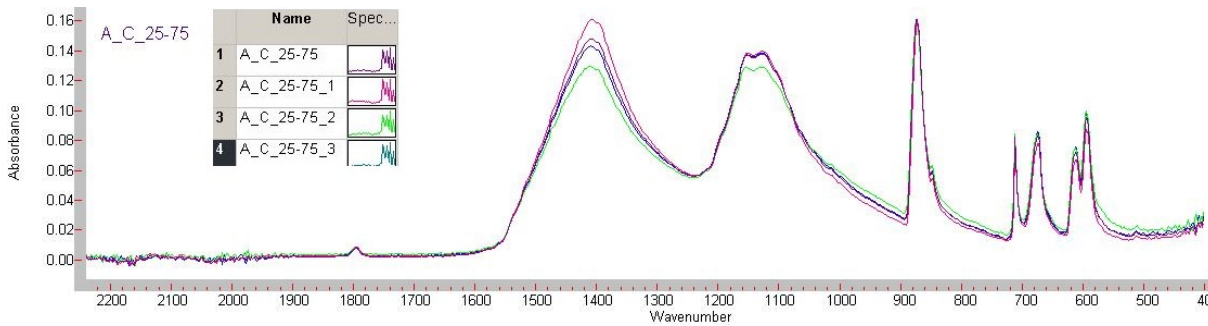
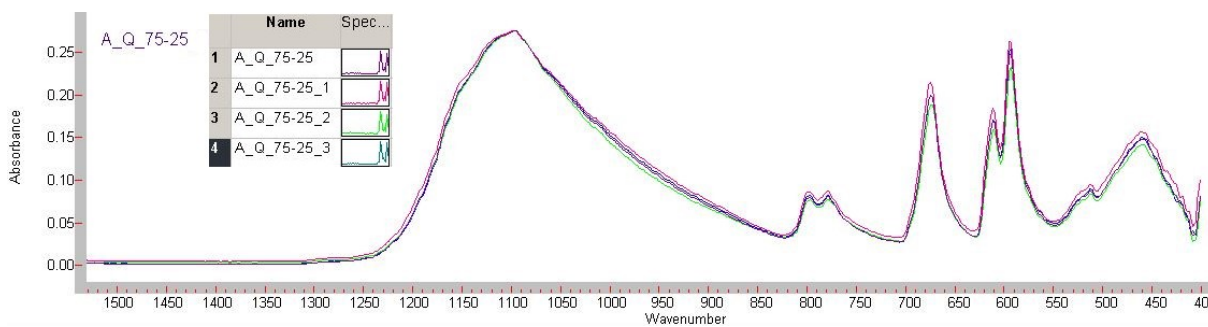
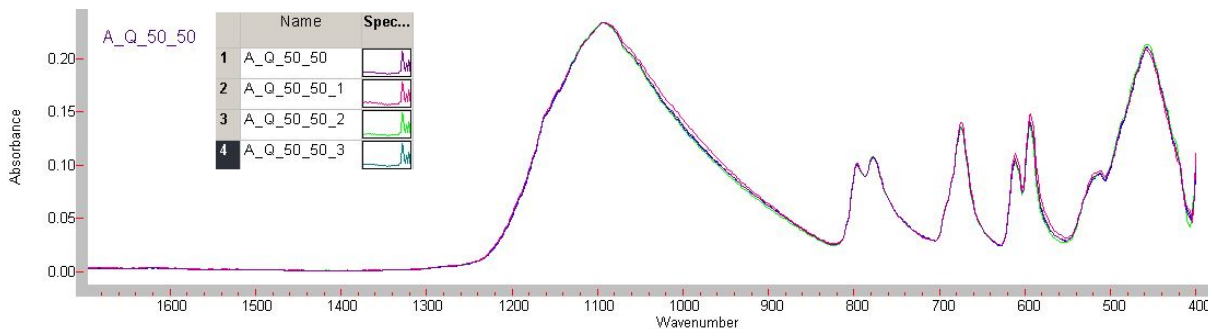
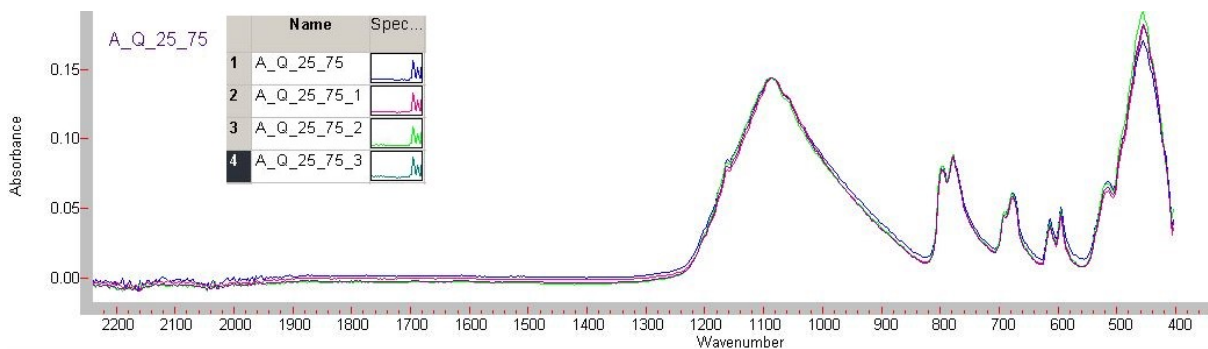
Einwaage

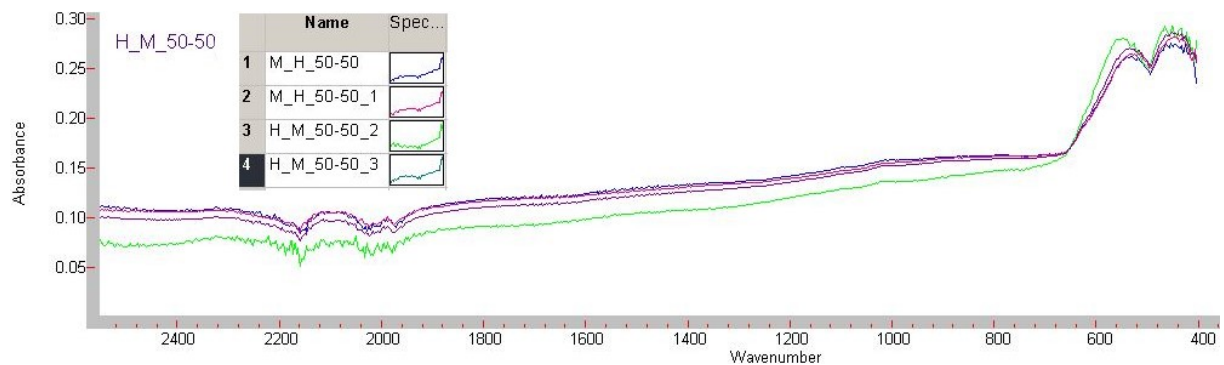
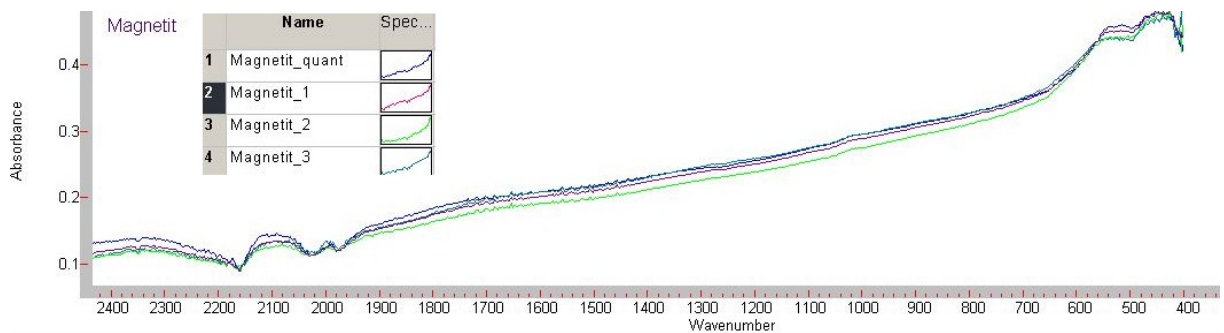
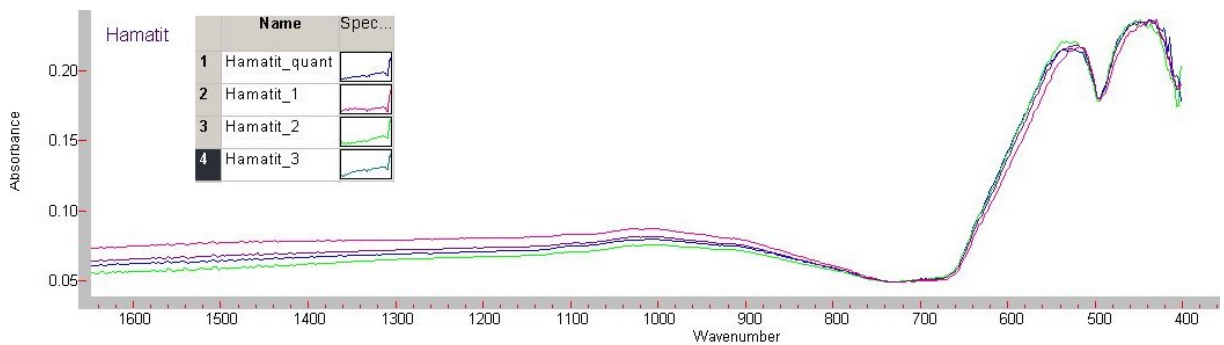
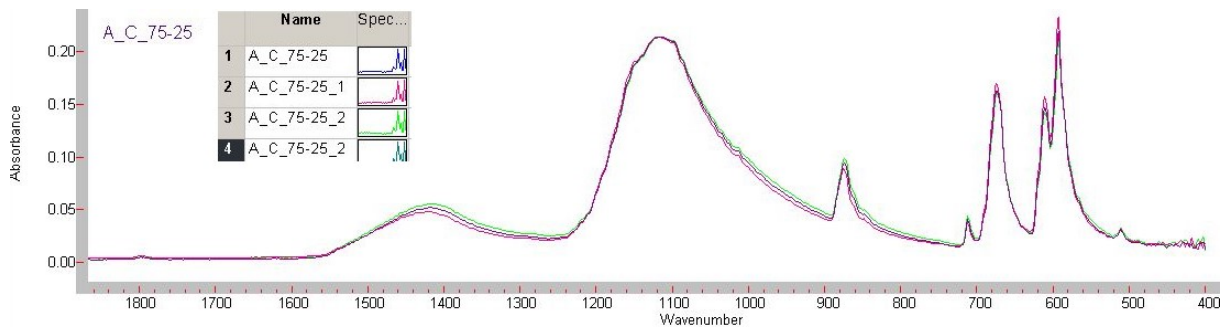
Mischung:	25:75	50:50	75:25	40:60	60:40	1/3:1/3:1/3
Einwaage:	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Anhydrit	0,0500	0,1000	0,1502			0,0400
Calcit	0,1499	0,1000	0,0499			0,0400
Calcit	0,0501	0,1000	0,1501	0,0801		
Quarz	0,1500	0,1000	0,0501	0,1201		0,0400
Anhydrit	0,0500	0,1002	0,1503			
Quarz	0,1499	0,1002	0,0500			
Hämatit	0,0503	0,1002	0,1501			0,0400
Magnetit	0,1503	0,1002	0,0501			0,0400
Hämatit	0,0507	0,1006	0,1510			
Periklas	0,1507	0,1006	0,0510			0,0400
Magnetit	0,0499	0,1000	0,1503			
Periklas	0,1501	0,1000	0,0500			
Chromit	0,0050	0,1001	0,1502		0,0604	
Wüstit	0,1499	0,1002	0,0500		0,0403	
Periklas	0,0050	0,1002	0,1502	0,0401		
Quarz	0,1499	0,1003	0,0503	0,0602		
Periklas	0,0051	0,1001	0,1497			
Wüstit	0,1501	0,1000	0,0501			
Hämatit	0,0500	0,1000	0,1499			
Wüstit	0,1502	0,0999	0,0502			
Magnetit	0,0501	0,1003	0,1502			
Wüstit	0,1497	0,1002	0,0502			

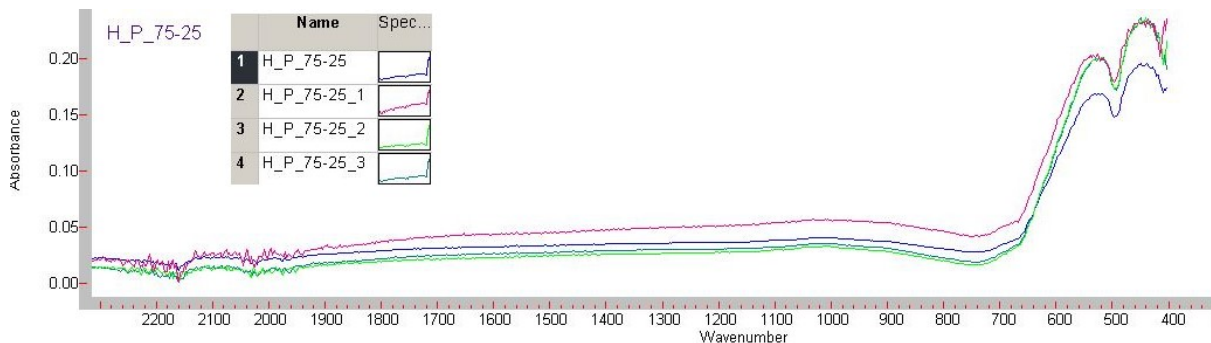
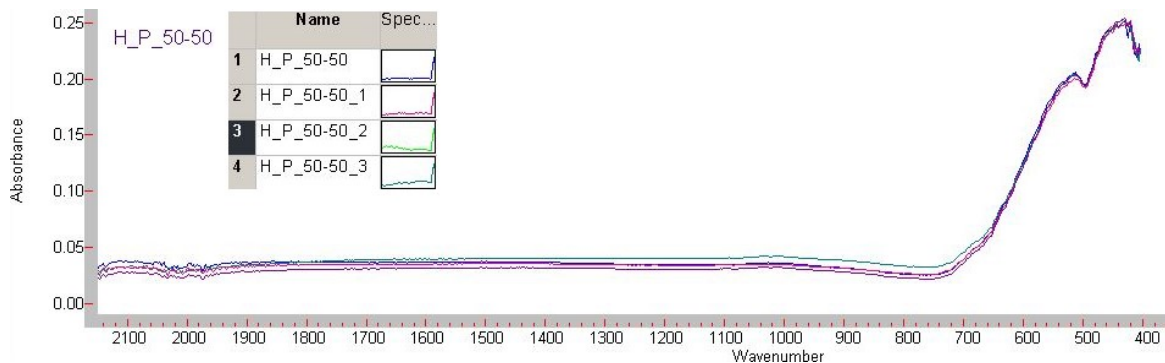
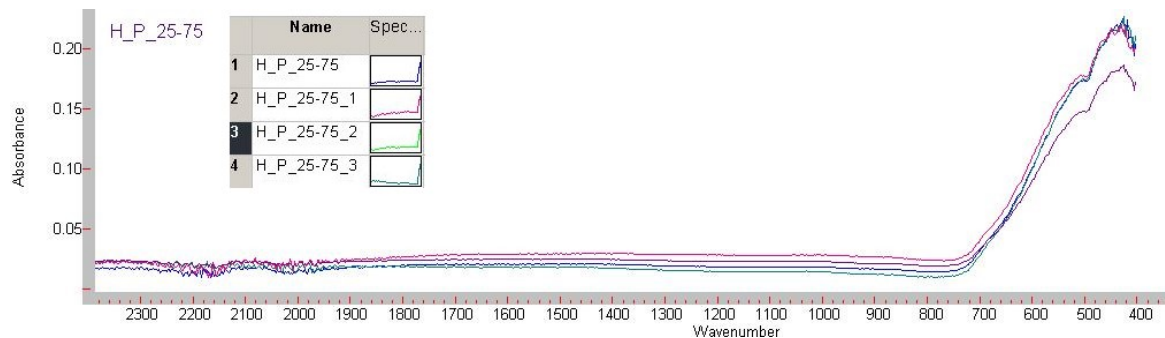
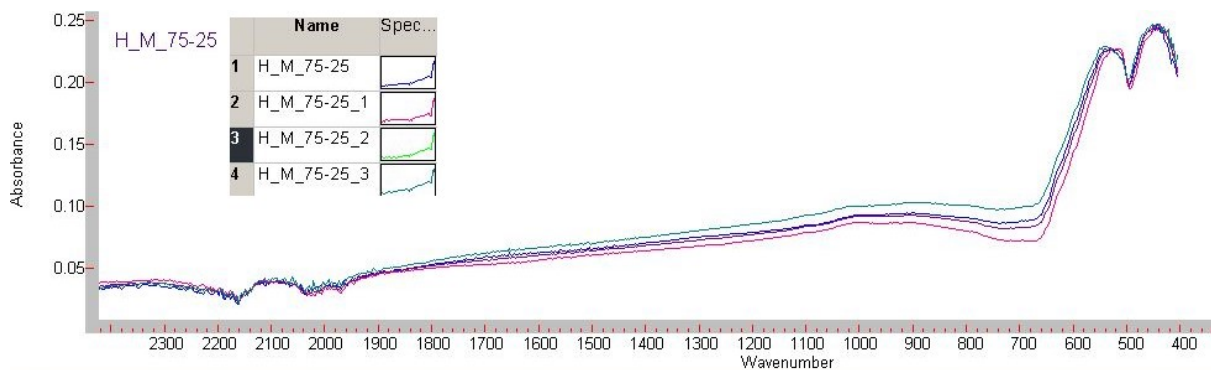
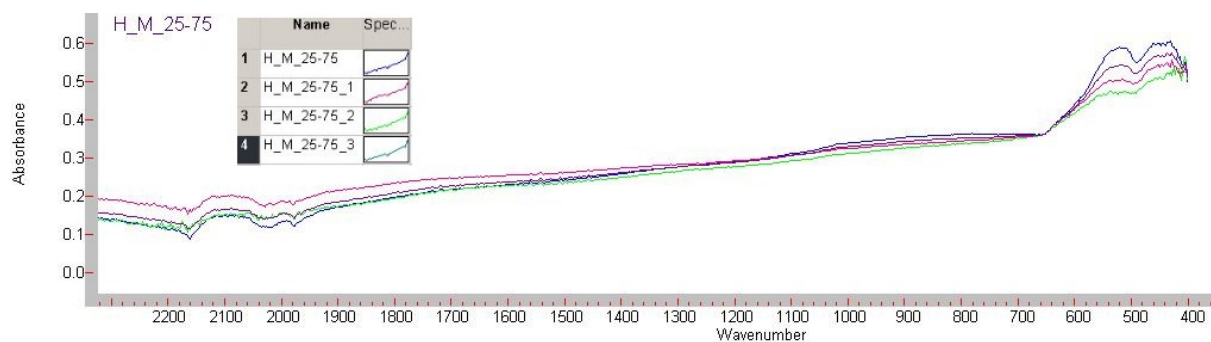
Wiederholbarkeit

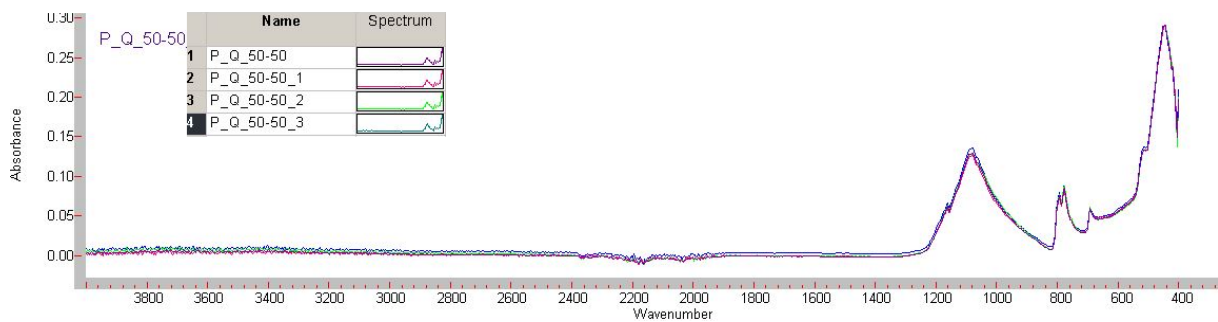
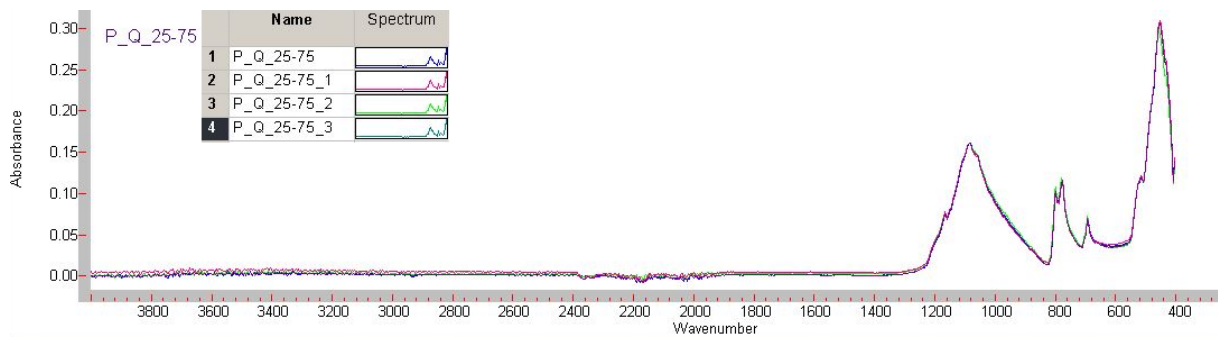
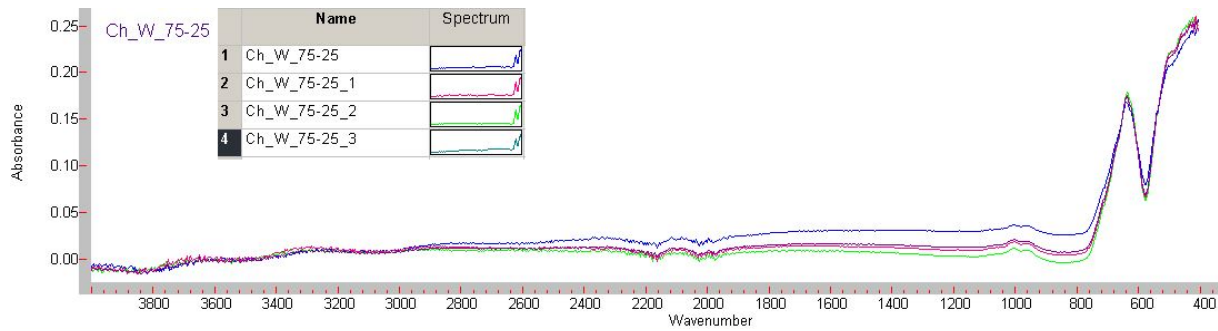
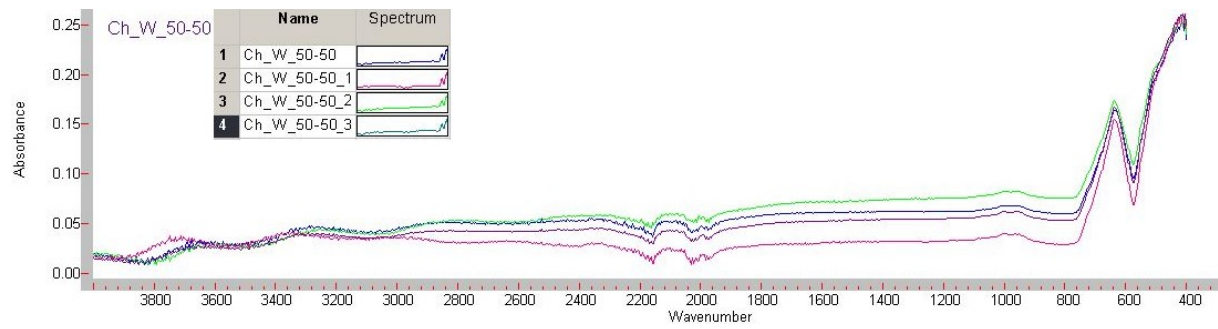
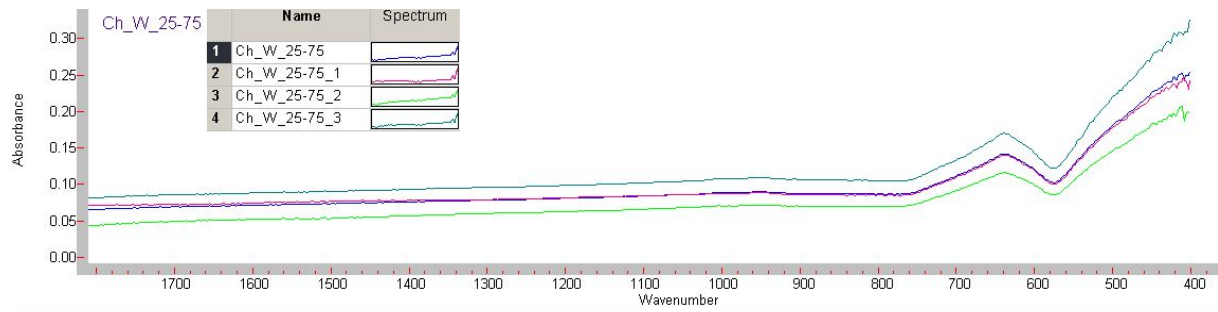


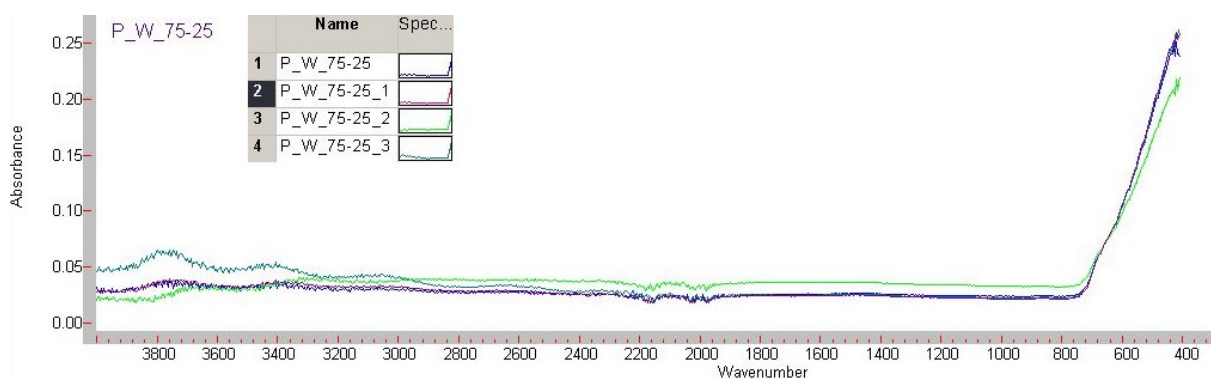
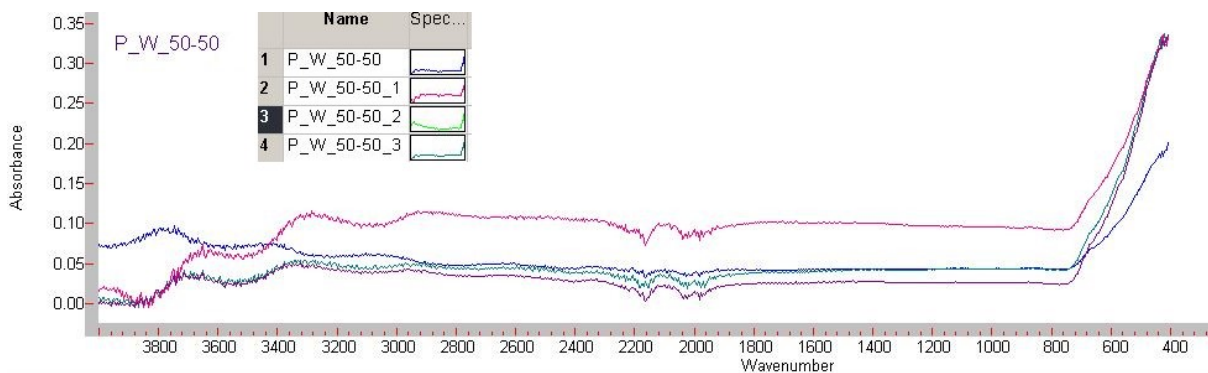
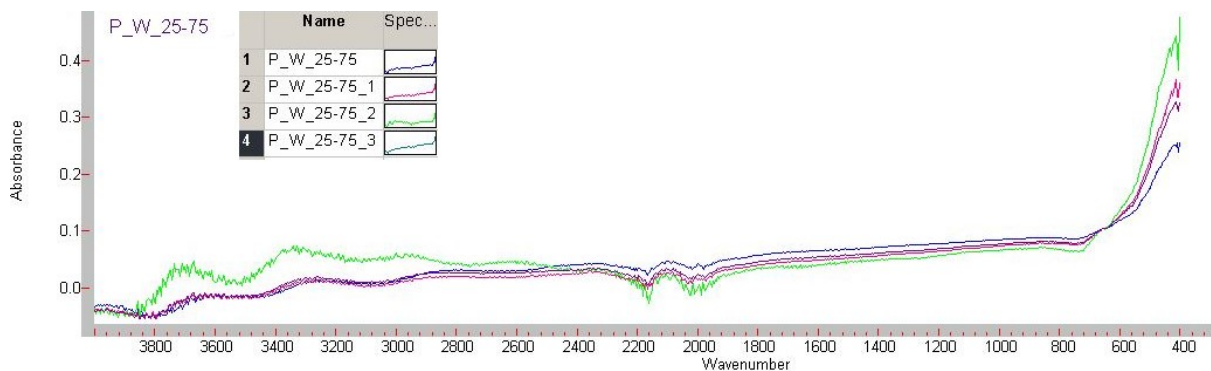
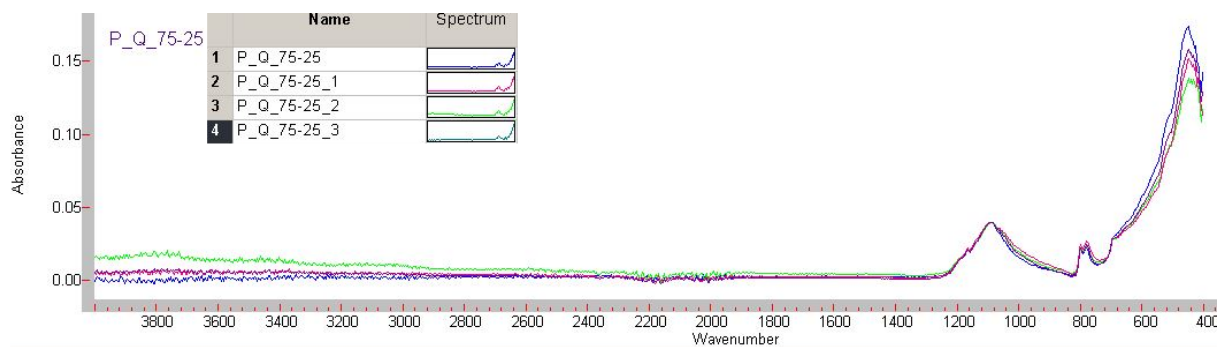


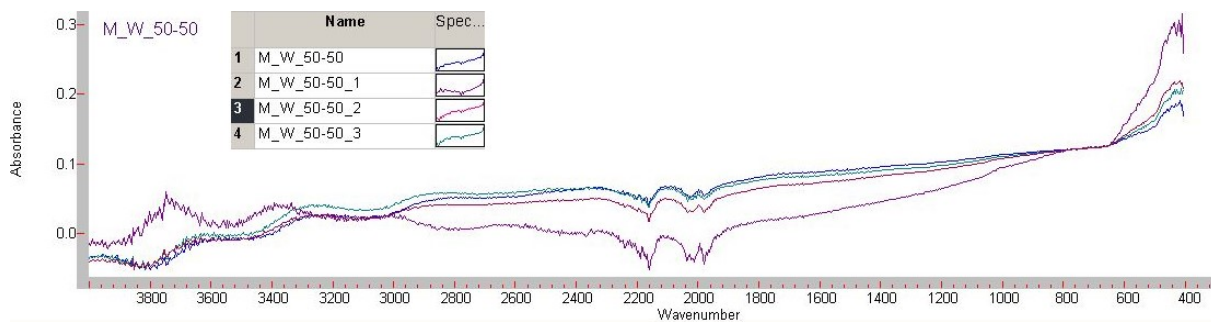
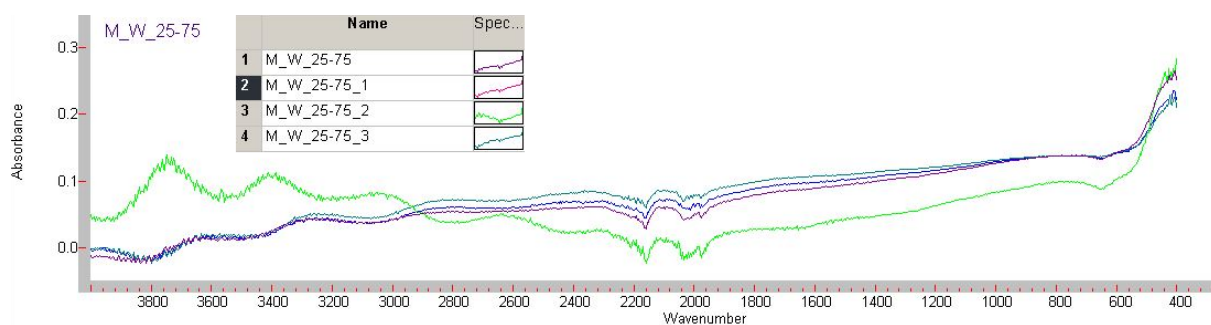
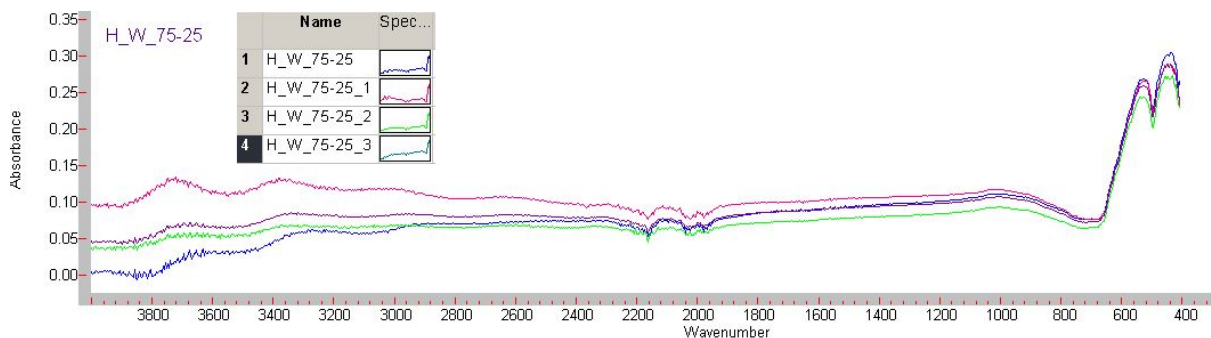
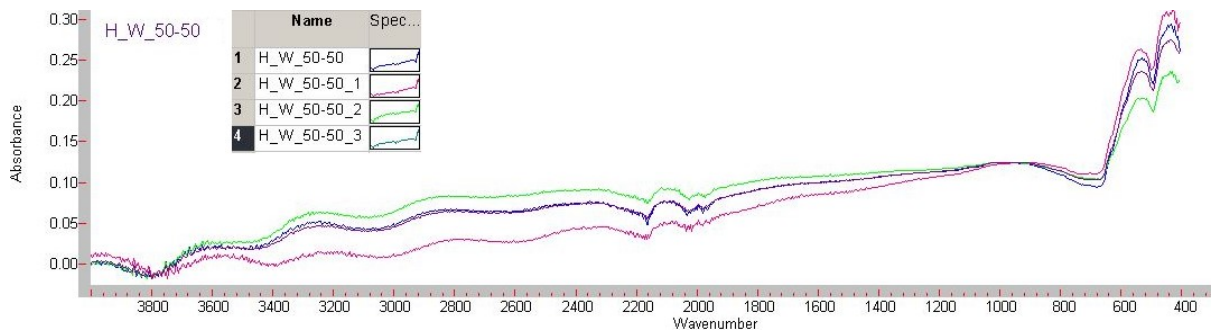
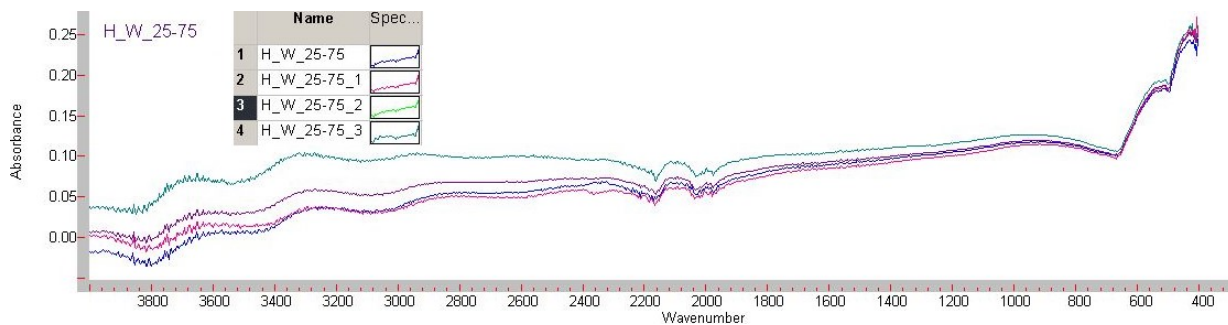


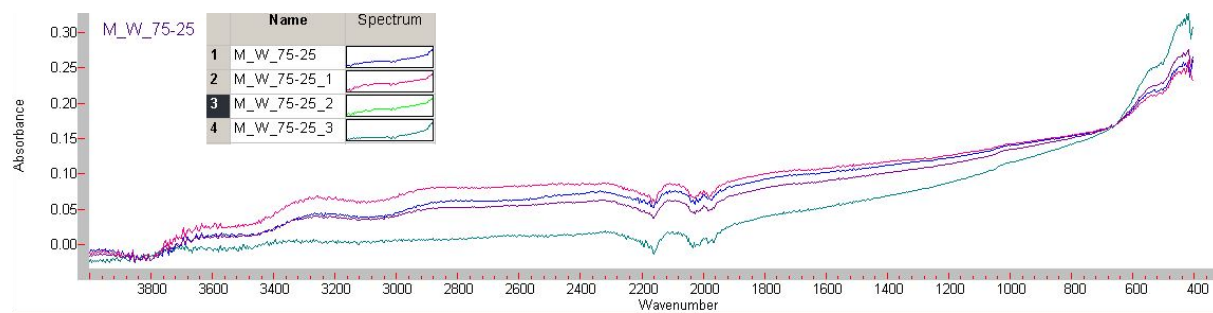




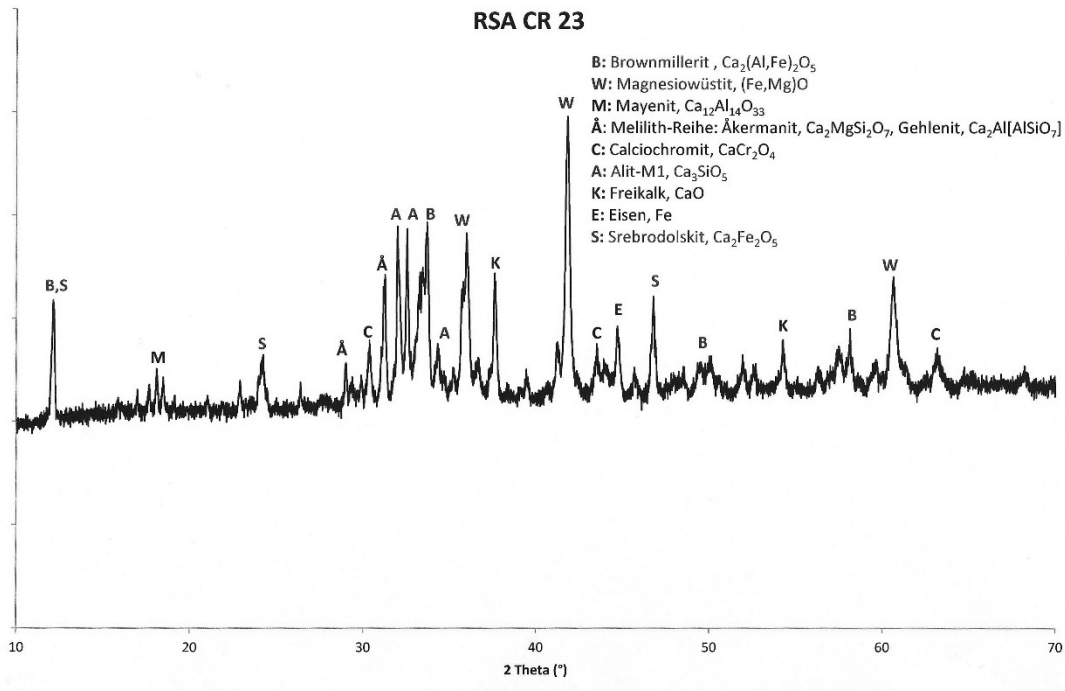




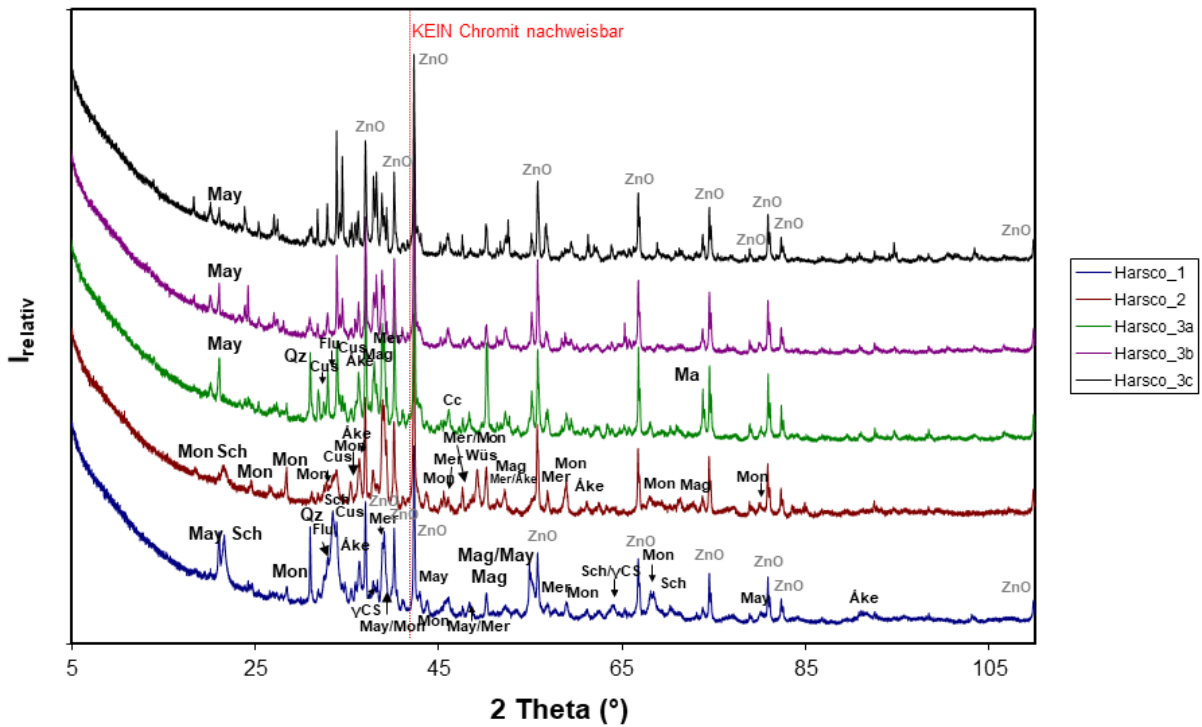




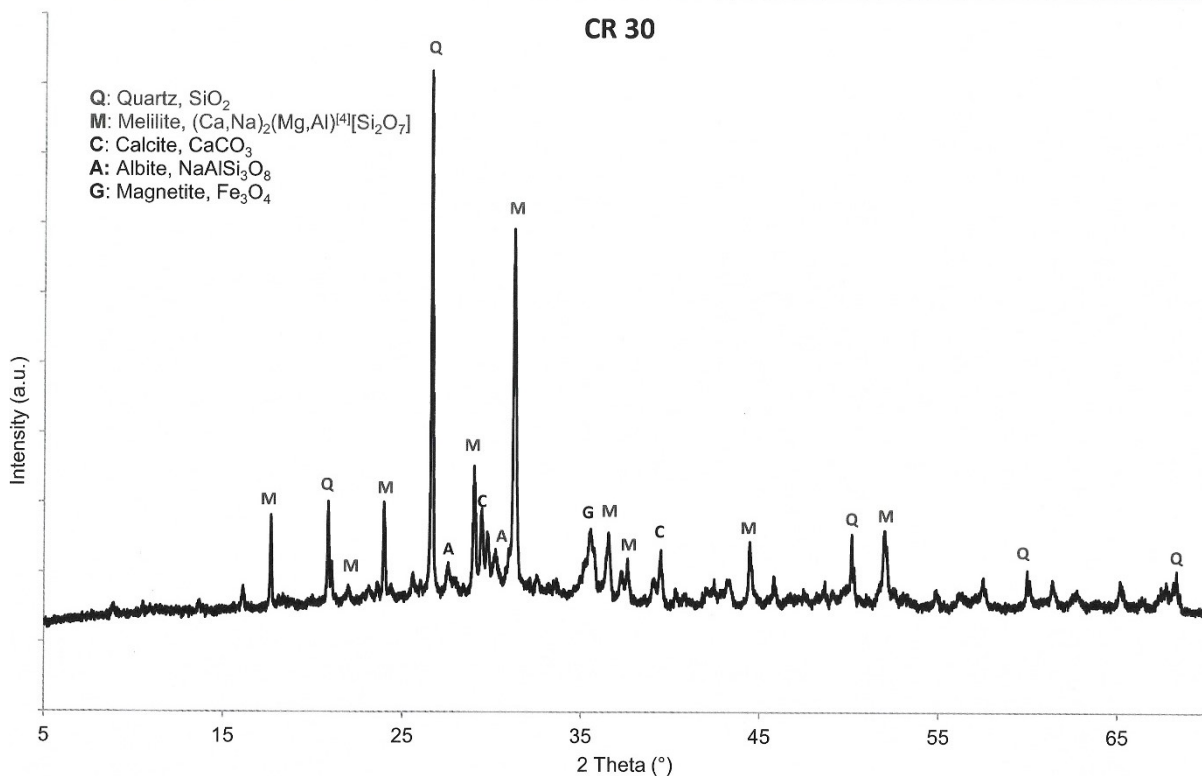
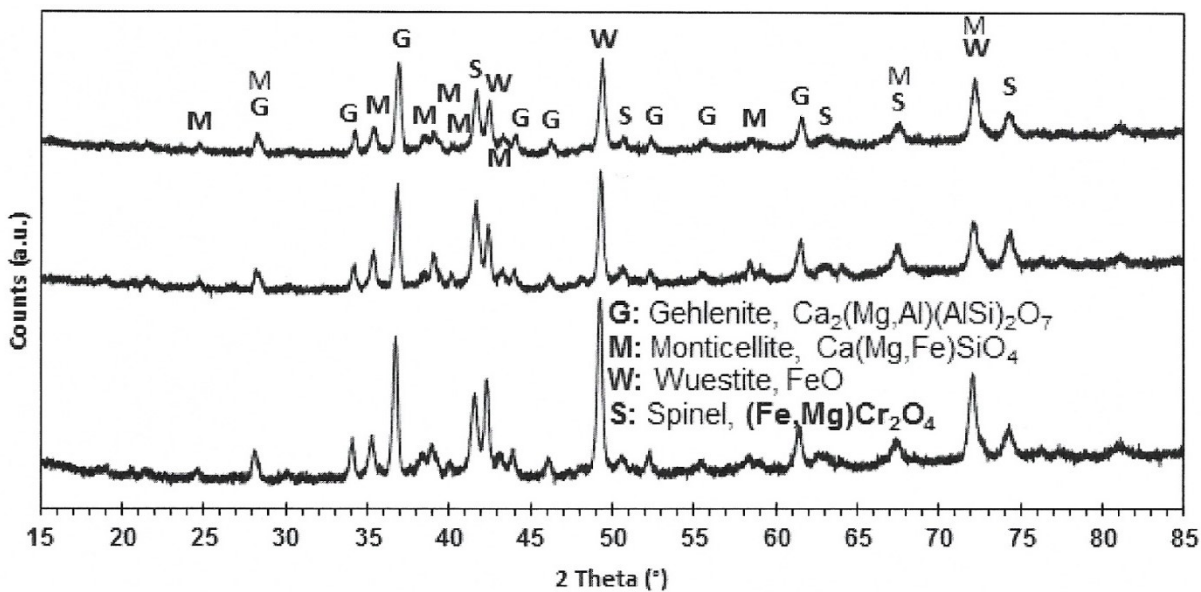
Diffraktogramme



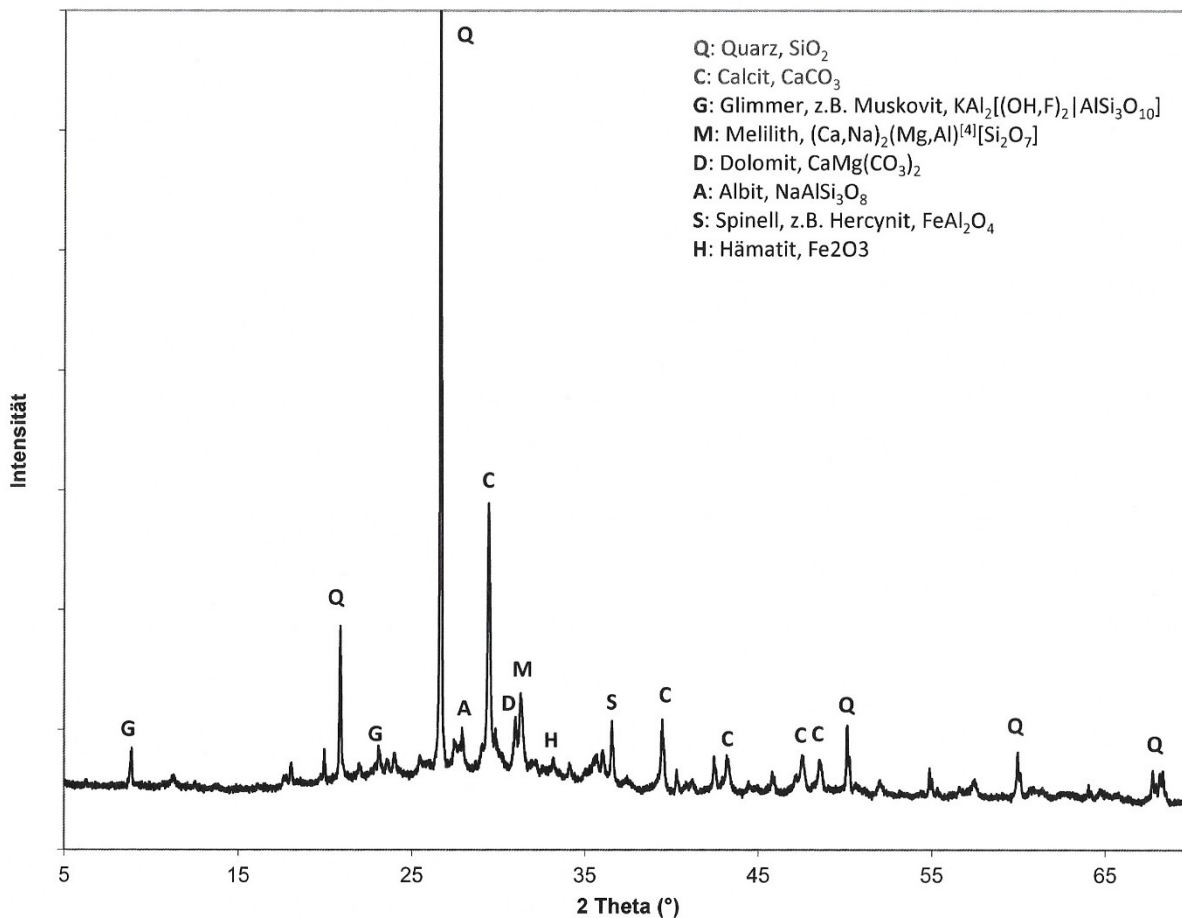
Harsco - SWS



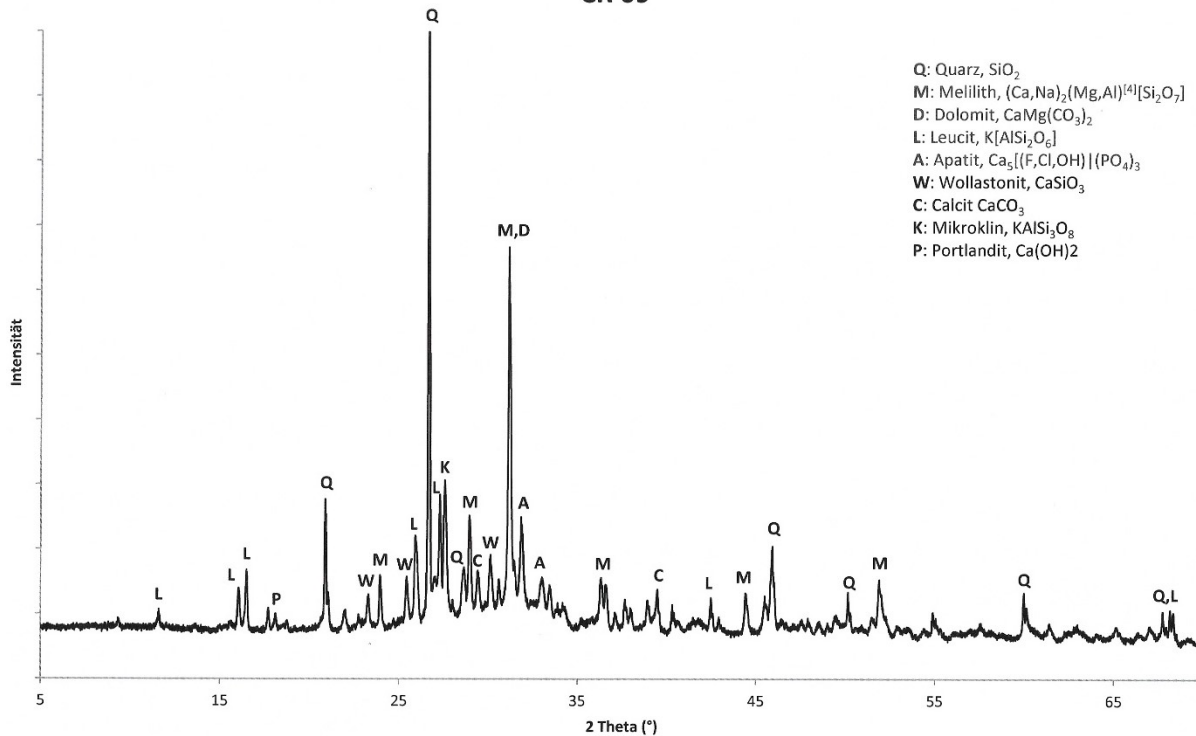
Marienhütte - SWS



CR 68



CR 69



CR 97

