

Hans-Jürgen Kuzel Preisfond 2005

In Erinnerung an den Mineralogen und Hochschullehrer *Herrn Prof. Dr. phil. Hans-Jürgen Kuzel* wird jährlich ein mit 500 € für eine Diplomarbeit und 1000 € für eine Dissertation dotierter Preis für eine herausragende Diplomarbeit oder Doktorarbeit eines / einer Studierenden auf dem Fachgebiet der Angewandten und Technischen Mineralogie mit einem besonderen Bezug zum Gebiet der Bindemittel verliehen.

Die Mitglieder des aktuellen Beirats

- Prof. Dr. Wolfgang Krcmar (Dekan FB WT der GSO-FH Nürnberg)
- Dr. Jürgen Göske, Dipl.-Ing. Werner Kachler (ZWL GmbH)
- Dr.-Ing. Roger Meier, Dipl. Geol. Ulrich Riedl (PANalytical B.V.)
- Dr. Hans Wilhelm Meyer (KHD Humboldt Wedag AG)
- Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann (Universität Halle-Wittenberg)
- Prof. Dr. Richard Wenda (GSO-FH Nürnberg)

haben einstimmig den Hans-Jürgen Kuzel Preisfond 2005 der Diplomarbeit von Frau Karolina Schwendtner aus Wien mit dem Thema:

„IR-SPEKTROSKOPISCHE QUANTIFIZIERUNG AM GIPS / ANHYDRIT-ROHSTEIN DES BERGBAUES PUCHBERG AM SCHNEEBERG“

zugesprochen (Abstrakt am Ende). Frau Schwendtner hat alle für das Problem der quantitativen Charakterisierung der Sulfat- und Carbonatphasen sinnvollen Verfahren angewandt. Ihre Arbeit gefällt hinsichtlich der Methodenanwendung und kritischer Betrachtung der Ergebnisse am besten.

Frau M.Sc. Karolina Schwendtner wurde am 17.05.1978 in Ried i.L. in Oberösterreich geboren. Sie studierte Mineralogie und Kristallographie am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien im Zeitraum von Juni 2001 bis Februar 2004. Im Anschluss erfolgte eine Projektmitarbeit und ein wissenschaftlicher Aufenthalt an der Universität Adelaide in Australien.

Die herausragende Diplomarbeit, die von der Firma Rigips finanziert wurde, wird nun in einer Zusammenfassung vorgestellt:

Qualitätssicherung zählt zu den wichtigsten Aufgaben eines modernen Industriebetriebes, um auf dem Markt wettbewerbsfähig zu bleiben. Nur durch eine genaue Kenntnis des Rohmaterials gelingt es, die Qualität eines Produktes dauerhaft auf hohem Niveau zu halten. Zu diesem Zweck wurde eine FT-IR-spektroskopische, auf einer Standardreihe beruhende Methode entwickelt, die schnell und benutzerfreundlich die Quantifizierung von Gips, Anhydrit und Magnesit des in Puchberg am Schneeberg (NÖ) abgebauten Rohsteins ermöglicht.

Die Vorteile der FT-IR Spektroskopie im Vergleich zu herkömmlichen Methoden wie Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) oder Thermogravimetrie (TG) liegen auf der Hand: Ein Spektrum kann binnen Minuten ohne komplizierte Probenvorbereitung ausgewertet werden, was einen direkten, raschen Eingriff in die Prozesssteuerung ermöglicht.

Analysen des Rohsteins mit REM-EDX zeigten als Hauptkomponenten Gips, gefolgt von Magnesit, Cölestin und Pyrit, sowie geringe Mengen von K-Feldspat und Mirabilit. Über 95 Gew.-% von 18 mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersuchten Proben konnten den Mineralen Gips, Anhydrit, Magnesit, Dolomit, Calcit und K-Feldspat zugeordnet werden; Spuren von Schichtsilikaten und Fe-Mineralen sind zu finden.

Folgende wichtige Einflüsse müssen in der IR-Spektroskopie beachtet werden: Der Einfluss von Korngröße und Verdünnung in KBr wurde sowohl in diffuser Reflexion (DRIFT) als auch in Transmission verglichen. Korngrößeneffekte führen in Transmission zu enormen Intensitätsschwankungen im Spektrum, während DRIFT relativ unsensibel darauf reagiert. Transmissionsmessungen erfordern eine sehr große Probenverdünnung in KBr (2 mg Probe auf 500 mg KBr), was bereits beim Einwiegen zu großen Fehlern führen kann. DRIFT-Messungen ergeben auch unverdünnt Spektren, die qualitativ ausgewertet werden können. Zur quantitativen Analyse erwies sich eine Mischung von 27 mg Probe in 270 mg KBr als optimal, bei Verdünnungen von 1:5 zeigen stark absorbierende Banden noch beträchtlichen Einfluss von gerichteter Reflexion. Mischungsverhältnisse von 1:20 verbessern die Qualität der Spektren nur geringfügig, was nicht im Verhältnis zur wesentlich geringeren Probeneinwaage steht.

Mahlen des KBr verringert die Bandenintensitäten. Die besten Spektren werden erhalten, wenn die Probenoberfläche mit einem Spatel abgezogen und dadurch eingeebnet wird. Messungen mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 32 Messungen reichen für die Aufgabe aus,

höhere Auflösungen und eine größere Anzahl von Messungen führten zu keinen Verbesserungen im Spektrum. Messungen der selben Probe in 2 verschiedenen IR-Spektrometern führten zu Unterschieden von <3% in den Bandenflächen, was im Bereich der Fehler liegt, die beim Test auf Reproduzierbarkeit an 4 gleichen Probenmischungen (aus Gips, Anhydrit und Magnesit), die mit einer Planetenkugelmühle aufbereitet wurden, erhalten wurde.

DRIFT-Spektren liefern wesentlich mehr Daten, die zur Auswertung herangezogen werden können: besonders stark absorbierende Banden werden abgeschwächt, während sehr schwache Banden, wie Oberton- oder Kombinationsschwingungen noch detektiert werden können.

Entscheidend für reproduzierbare Spektren ist der Mahlvorgang: Innerhalb der Standardreihe darf sich die Korngrößenverteilung nicht wesentlich ändern. TG-Messungen zeigen, dass sich sowohl Gips als auch Anhydrit durch den Mahlvorgang verändern; während bei Gips ein beträchtlicher Wasserverlust festgestellt werden konnte, nimmt Anhydrit Wasser auf. Diese Effekte sind in einer Schwingmühle wesentlich größer als in einer Achat-Planetenkugelmühle (Verlust von ~5% des Gesamtwassers bereits beim Mahlen); da die IR-Methode sehr sensibel auf Wassergehalte reagiert, ist zur Probenvorbereitung eine Planeten-Kugelmühle zu verwenden.

Zur Erstellung der Standardreihe wurden natürliche hochreine Proben von Gips, Anhydrit und Magnesit (>98% rein) verwendet und in 40 definierten Verhältnissen gemischt und dann gemahlen. Die Standardmaterialen wurden so gewählt, dass auch die physikalischen Eigenschaften dem in Puchberg abgebauten Material möglichst ähnlich sind. Versuche mit reinem Gelmagnesit als Standardmaterial führten aufgrund der Zähigkeit und Härte zu nicht reproduzierbaren und mit dem abgebauten Material nicht vergleichbaren Korngrößen. Aus hochreinem Gips (durch Brennen bei 600°C für 48 h) hergestellter Anhydrit erwies sich als anfälliger auf Luftfeuchtigkeit als natürliches Material und zeigte Unterschiede in Bandenintensitäten.

Ein Vergleich der Vor- und Nachteile der FT-IR-, XRD-Rietveld- und TG-Verfahren bestätigt die Anwendbarkeit der FT-IR Methode. Als problematisch erweisen sich bei der Rietveld-Methode die starke Textur der durchwegs gut spaltbaren Minerale, die eine quantitative Auswertung sehr erschwert, und die hohen Nachweisgrenzen; amorphe Substanzen können nicht detektiert werden.

TG-Analysen zeigen zwar die höchsten Genauigkeiten bei der Bestimmung von Gips, Karbonate erweisen sich jedoch aufgrund der überlagernden Zersetzungstemperaturen als

nicht verlässlich quantifizierbar; Anhydrit als wichtiger Bestandteil des Rohsteins kann nicht detektiert werden.

Unterschiedliche chemometrische Verfahren, basierend auf multivariaten statistischen Methoden (Classical Least Square (CLS), Stepwise Multiple Linear Regression (SMLR), Partial Least Square (PLS), Principal Component Regression (PCR)) wurden verglichen. Die Daten wurden von Spektren in Absorbance, Kubelka-Munk, 1. Ableitung und 2. Ableitung ausgewertet. Korrelations-Koeffizienten von >0.989 wurden mit PLS für alle untersuchten Phasen erreicht. Dennoch wurden bei der Untersuchung von natürlichen Rohsteinen mit PLS keine guten Ergebnisse erzielt, stattdessen führte SMLR in der 1. Ableitung und PLS in der 2. Ableitung zu guten Ergebnissen. DRIFT eignet sich zur Quantifizierung des Rohsteins, die geschätzten absoluten Fehler der Methode liegen bei ~5% für Gips, ~1% für Anhydrit und ~2% für Magnesit. Wichtig dabei ist, dass die oben erwähnten Probleme beachtet werden und die verwendete Methode in der Software optimiert wird.

Im April 2005, Beirat des Hans-Jürgen Kuzel Preisfond