

FLUXANA

Analysis of ashes with XRF based on fused beads

Rainer Schramm



FLUXANA

XRF Competence Center

- Development of Application Packages
- Development of Sample Prep Strategies
- Development of Drift Correction Samples
- Development of new binders, fluxes, etc.
- Development of CRMs



Customer services

- Contract analysis
- Round robins
- Test of CRMs
- Training classes for sample prep and calibration
- Consultance



Application Package: Analysis of Ashes

Standard Methods:

- DIN 51729-10
- ASTM D4326_04

Content:

- Use for ash from coke, black coal, brown coal
- Definition of elements
- Ashing/Ignition 750°C (ASTM) and 815°C (DIN)
- Sample preparation fusion (ASTM also pressed powder)
- WDXRF or EDXRF
- Concentration Ranges
- Repeatability and reproducibility data



Definition of Elements

ASTM + DIN

Additional Elements

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	<i>V</i>	<i>Cr</i>	Mn	Fe	Co	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lw</td> </tr> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																

Sample Preparation

Ashing and Ignition:

-Muffel furnace up to 815°C



Automatic Fusion Machine VULCAN:

-Temperature setting ASH

-15-20 minutes for

-up to 6 beads at once

-0.5g sample

-8.5g Lithiumtetraborate



XRF Instrument

WDXRF:

- Thermo AdvantX
- 3.6kW
- Autosampler



Concentration Ranges

Component	DIN		ASTM
	Black Coal Ash	Brown Coal Ash	Coal Ash
	%	%	%
SiO ₂	20 to 60	10 to 70	33.2 to 57.5
Al ₂ O ₃	10 to 40	5 to 20	11.6 to 33.1
Fe ₂ O ₃	5 to 20	0 to 40	3.1 to 41.8
CaO	0 to 10	15 to 45	1.5 to 4.5
MgO	0 to 5	0 to 5	0.4 to 4.5
K ₂ O	0 to 5	0 to 5	0.3 to 3.1
Na ₂ O	0 to 5	0 to 5	0.2 to 7.41
TiO ₂	0 to 2	0 to 2	0.5 to 1.5
P ₂ O ₅	0 to 2	0 to 2	0.1 to 3.4
MnO	0 to 1	0 to 1	0.008 to 0.26
BaO	0 to 1	0 to 1	0.05 to 2.84
SO ₃	0 to 10	5 to 35	0.41 to 14.72

Calibration Standards I

Basic Raw Material Set:

- FLUXANA Raw Material Set
- 25 Materials: Dolomit, Cement, Sand, Gypsum, Rock, Limestone, Slag, Bauxite, Clay



Component	Min	Max
	%	%
Na2O	0	3,5
MgO	0	40,0
Al2O3	0	90,0
SiO2	0	100,0
P2O5	0	7,4
SO3	0	58,0
K2O	0	5,0
CaO	0	100,0
TiO2	0	4,0
Cr2O3	0	0,1
Mn3O4	0	0,9
Fe2O3	0	100,0
ZnO	0	0,07
SrO	0	0,7

Calibration Standards II

Addition with synthetic Standards:

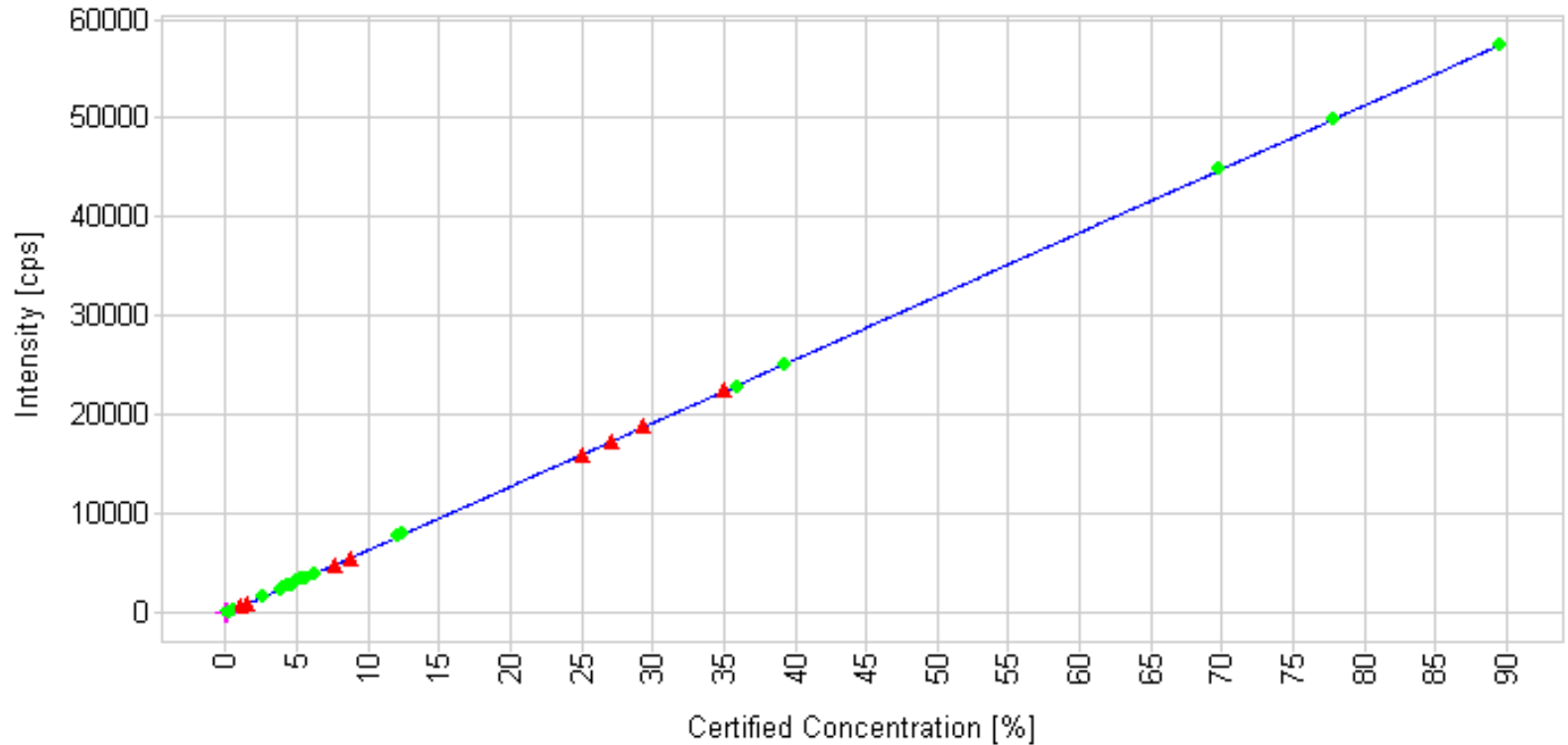
- Calibration of Ba, Cu, Ni, V
- Matrix simulates Ash: Al₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃ /CaO/MgO



%	ASH 01	ASH 02	ASH 03	ASH 04	ASH 05	ASH 06	ASH 07	ASH 08	ASH 09	ASH 10	ASH 11
SiO ₂	48,0	48,5	49,0	49,5	49,8	50,0	52,7	50,0	51,0	47,8	60,0
Al ₂ O ₃						35,9	35,0	34,6	37,4	35,0	25,0
BaO	2,0	1,5	1,0	0,5	0,3						
CaO	24,0	30,0	30,0	30,0	30,0						
MgO	26,0	20,0	20,0	20,0	20,0						
Fe ₂ O ₃						14,0	12,0	15,0	11,0	16,0	12,9
V ₂ O ₅						0,05	0,10	0,15	0,20	0,40	0,70
NiO						0,05	0,10	0,15	0,20	0,40	0,70
CuO						0,05	0,10	0,15	0,20	0,40	0,70

Calibration

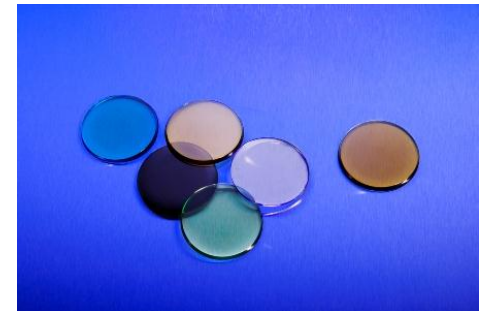
Al Ka 1,2Netto - FXCA-0011 - Curve 1 - Matrix Correction Effect shown



-RMS 0,11%

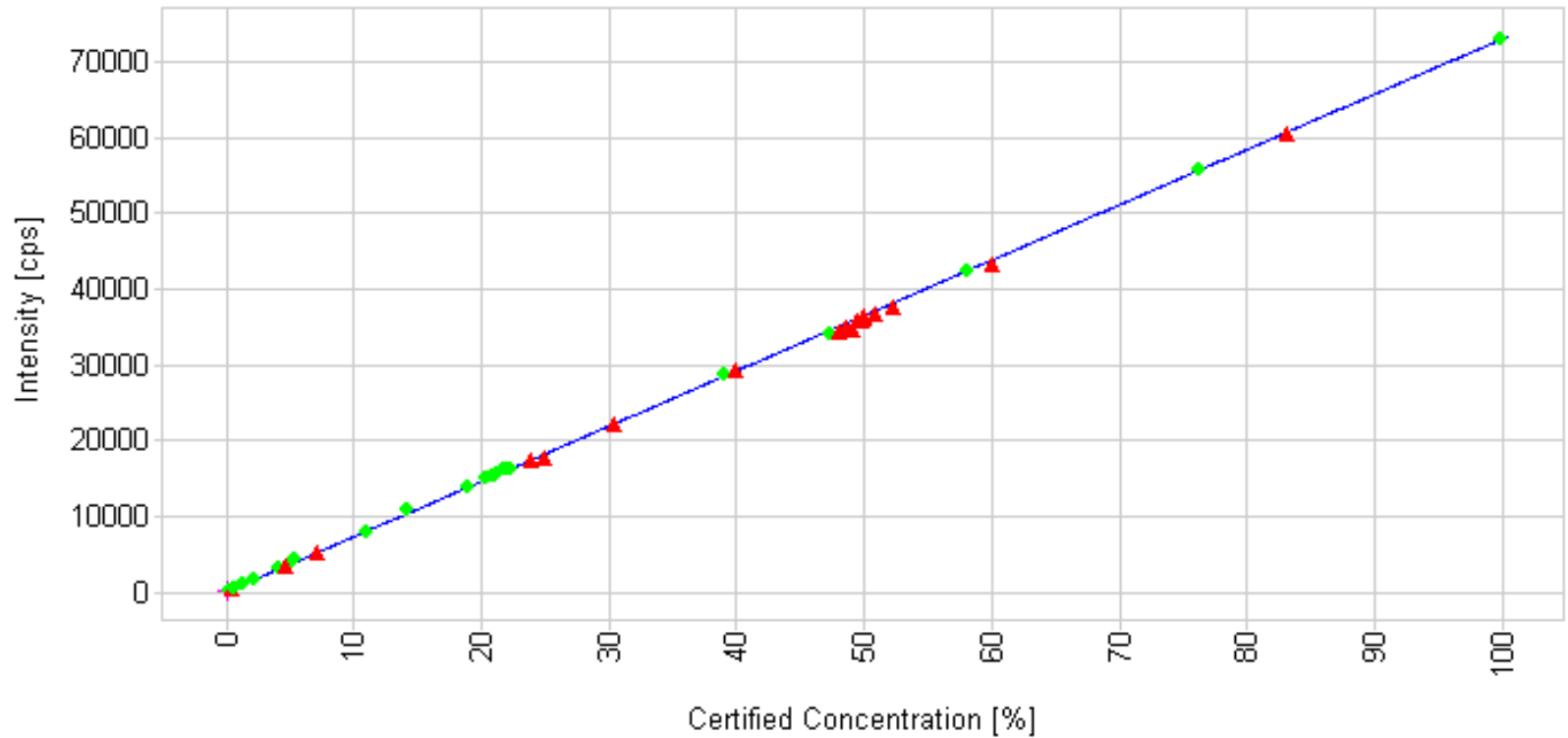
-25 Standards with Al₂O₃ conc

-Empirical alpha correction with Fe



Calibration

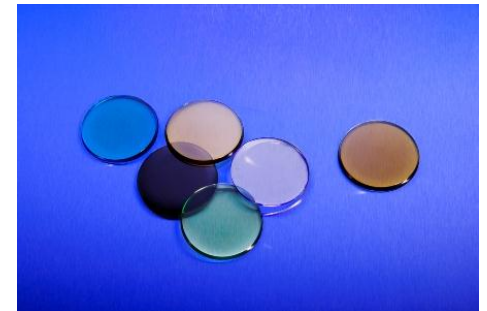
Si Ka 1,2Netto - FXCA-0011 - Curve 1 - Matrix Correction Effect shown



-RMS 0,25%

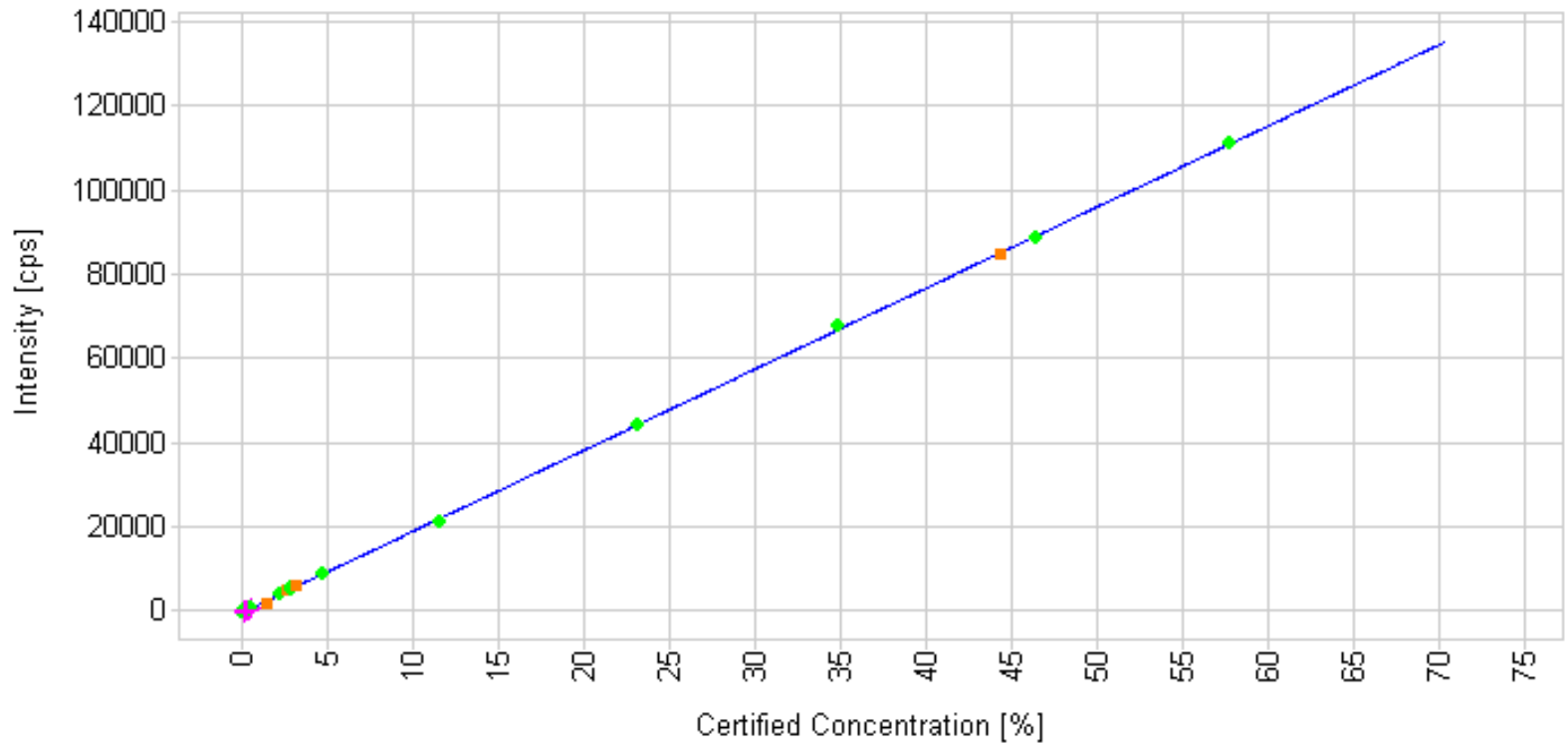
-25 Standards with SiO₂ conc

-Empirical alpha correction with Al and Fe



Calibration

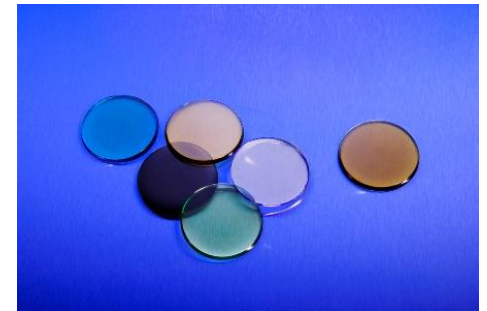
S Ka 1,2net - FXCA-0017 - Curve 1 - Matrix Correction Effect shown



-RMS 0,21%

-16 Standards with SO3 conc

-Empirical alpha correction with Ca and Si



Validation with Control Samples

Repeatability:

- Difference between 2 test results from same sample, operator, lab

Reproducibility:

- Difference between 2 test results from same sample but 2 different labs

Accuracy limit:

- the ongoing average values for new analyses, compared with the certified values of the CRM (ISO 29581-2)

FLUXANA Validation

Repeatability:

- Preparation of the control samples on 10 different following working days – Check of Repeatability in agreement of the standard method

Reproducibility:

- Performing a Round Robin

Accuracy limit:

- Every result of a control sample is checked against certificate – Identification of systematic errors

Validation

ASRM 010-2 Coal ash	Al2O3	BaO	CaO	Fe2O3	K2O	MgO	Mn2O3	Na2O	P2O5	SiO2	SO3	SrO	TiO2
1	27,13	0,16	3,51	10,85	0,93	1,41	0,17	0,49	1,14	51,98	0,20	0,11	1,39
2	27,06	0,15	3,51	10,82	0,93	1,38	0,18	0,45	1,14	51,93	0,19	0,10	1,39
3	27,16	0,15	3,53	10,76	0,94	1,44	0,17	0,47	1,13	51,98	0,20	0,10	1,40
4	27,09	0,15	3,51	10,79	0,93	1,42	0,17	0,51	1,12	52,07	0,22	0,10	1,39
5	26,99	0,15	3,51	10,81	0,94	1,44	0,17	0,51	1,12	51,97	0,21	0,11	1,39
6	26,96	0,14	3,53	10,80	0,93	1,39	0,17	0,46	1,13	52,13	0,20	0,10	1,39
7	27,04	0,14	3,53	10,83	0,94	1,42	0,17	0,45	1,13	52,07	0,20	0,11	1,40
8	26,96	0,15	3,52	10,80	0,94	1,40	0,17	0,47	1,13	51,82	0,21	0,10	1,39
9	27,14	0,14	3,52	10,78	0,93	1,41	0,17	0,46	1,13	52,01	0,20	0,11	1,39
10	27,26	0,15	3,53	10,82	0,93	1,40	0,17	0,47	1,12	51,95	0,20	0,10	1,40
Mean	27,08	0,15	3,52	10,80	0,94	1,41	0,17	0,47	1,13	51,99	0,20	0,10	1,39
SD 95%	0,19	0,01	0,02	0,05	0,01	0,04	0,00	0,05	0,01	0,17	0,02	0,00	0,01
Certificate	27,10	0,14	3,47	10,80	0,92	1,40	0,16	0,47	1,13	52,20	0,21	0,11	1,34
ISO29581-2 accuracy	0,38	0,05	0,20	0,30	0,08	0,20	0,05	0,05	0,20	0,63	0,05	0,05	0,20
DIN 51729-10 repeatability	0,34	0,01	0,07	0,16	0,02	0,04	0,01	0,03	0,03	0,60	0,01	0,01	0,03
ASTM D4326_04 repeatability	0,83	0,02	0,19	0,26	0,14	0,15	0,04	0,20	0,10	1,26	0,22	0,04	0,06

Validation

NIST 1633b Fly Ash	Al2O3	BaO	CaO	Fe2O3	K2O	MgO	Mn2O3	Na2O	P2O5	SiO2	SO3	SrO	TiO2
1	29,24	0,09	2,16	11,65	2,31	0,77	0,02	0,27	0,56	50,88	0,38	0,12	1,35
2	29,14	0,09	2,17	11,58	2,31	0,83	0,02	0,27	0,57	50,83	0,35	0,12	1,34
3	29,27	0,10	2,17	11,68	2,32	0,82	0,02	0,28	0,56	50,91	0,39	0,12	1,35
4	29,40	0,09	2,18	11,30	2,32	0,83	0,03	0,29	0,57	51,13	0,39	0,12	1,35
5	29,11	0,08	2,18	11,69	2,31	0,84	0,03	0,32	0,58	50,86	0,38	0,12	1,36
6	29,44	0,09	2,19	11,70	2,31	0,81	0,02	0,33	0,57	51,42	0,37	0,12	1,35
7	29,60	0,09	2,18	11,69	2,34	0,83	0,03	0,31	0,57	51,54	0,35	0,12	1,36
8	29,38	0,09	2,16	11,70	2,29	0,81	0,02	0,29	0,57	51,06	0,37	0,12	1,35
9	29,30	0,09	2,17	11,65	2,30	0,79	0,02	0,29	0,57	51,19	0,36	0,12	1,36
10	29,47	0,09	2,16	11,76	2,31	0,81	0,02	0,32	0,57	51,28	0,37	0,12	1,35
Mean	29,34	0,09	2,17	11,64	2,31	0,81	0,02	0,30	0,57	51,11	0,37	0,12	1,35
SD 95%	0,30	0,01	0,02	0,26	0,02	0,04	0,00	0,04	0,01	0,50	0,03	0,00	0,01
Certificate	29,32	0,08	2,18	11,47	2,42	0,82	0,02	0,28	0,54	50,79	0,53	0,13	1,36
ISO29581-2 accuracy	0,38	0,05	0,20	0,30	0,20	0,08	0,05	0,05	0,08	0,63	0,08	0,05	0,20
DIN 51729-10 repeatability	0,35	0,01	0,06	0,16	0,04	0,03	0,01	0,03	0,02	0,59	0,03	0,01	0,03
ASTM D4326_04 repeatability	0,83	0,02	0,18	0,27	0,14	0,12	0,01	0,20	0,07	1,26	0,25	0,04	0,06

Validation

DCC 07 2009 Coal Ash	Al2O3	BaO	CaO	Fe2O3	K2O	MgO	Mn2O3	Na2O	P2O5	SiO2	SO3	SrO	TiO2
1	29,04	0,09	0,77	4,34	4,19	1,34	0,04	1,14	0,37	57,13	0,23	0,04	1,13
2	29,14	0,10	0,77	4,30	4,18	1,36	0,04	1,14	0,38	57,41	0,19	0,04	1,12
Mean	29,09	0,09	0,77	4,32	4,19	1,35	0,04	1,14	0,38	57,27	0,21	0,04	1,13
Diff	0,10	0,01	0,00	-0,04	-0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,28	-0,04	0,00	-0,01
Certificate	28,99	0,09	0,79	4,23	4,24	1,39	0,03	1,08	0,36	56,74	0,31	0,04	1,10
ISO29581-2 accuracy	0,38	0,05	0,08	0,20	0,20	0,20	0,05	0,20	0,05	0,63	0,05	0,05	0,20
DIN 51729-10 repeatability	0,35	0,01	0,05	0,08	0,06	0,04	0,01	0,04	0,02	0,63	0,02	0,01	0,03
ASTM D4326_04 repeatability	0,83	0,02	0,17	0,23	0,14	0,15	0,02	0,20	0,06	1,26	0,23	0,04	0,06

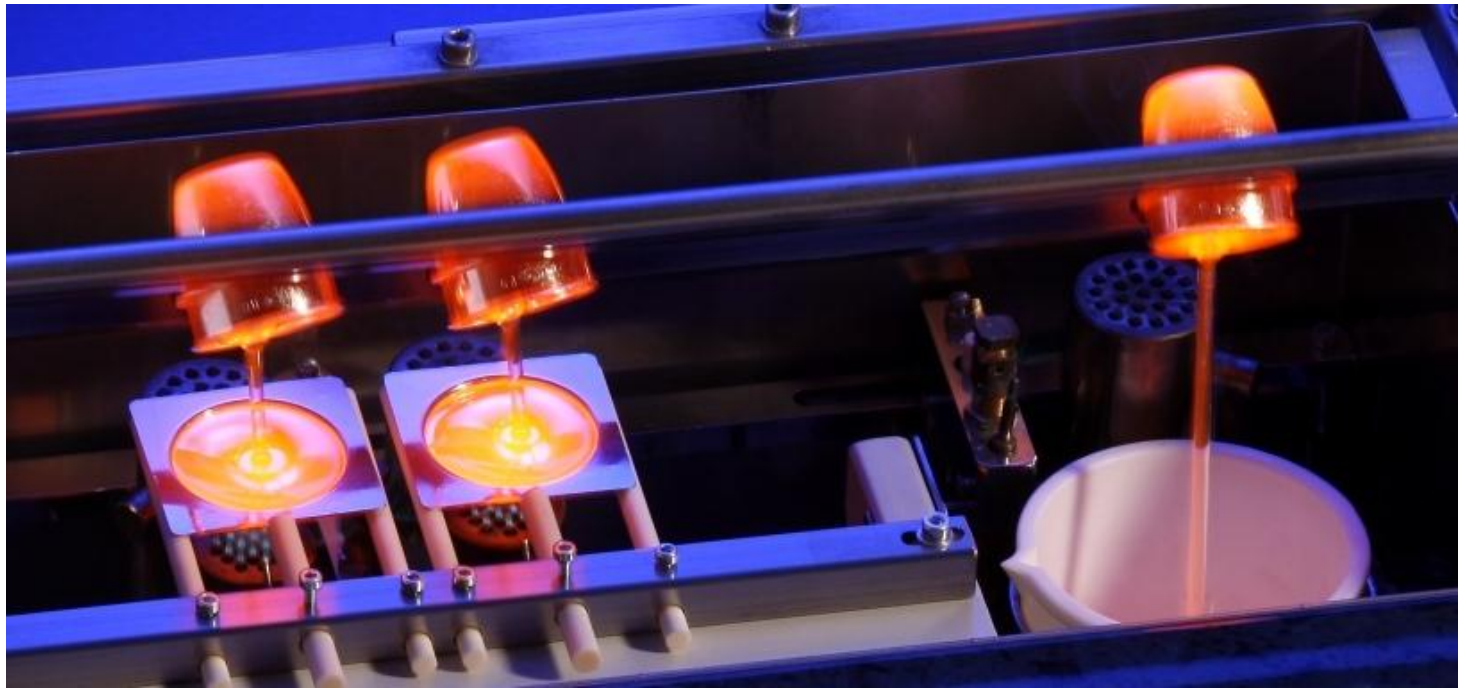
Brown Coal Ash	Al2O3	BaO	CaO	Fe2O3	K2O	MgO	Mn2O3	Na2O	P2O5	SiO2	SO3	SrO	TiO2
1	9,02		23,17	5,88	0,23	2,01	0,15	0,03	0,14	25,04	33,10	0,07	0,44
2	9,10		22,90	5,84	0,23	2,01	0,14	0,07	0,13	25,29	32,90	0,07	0,44
Mean	9,06		23,04	5,86	0,23	2,01	0,14	0,05	0,14	25,17	33,00	0,07	0,44
Diff	0,08		-0,27	-0,04	0,00	0,00	-0,01	0,04	-0,01	0,25	-0,20	0,00	-0,01
DIN 51729-10 repeatability	0,19		0,23	0,05	0,01	0,03	0,01	0,28	0,01	0,23	0,21	0,01	0,03
ASTM D4326_04 repeatability	0,83		0,39	0,22	0,14	0,09	0,03	0,20	0,05	1,26	0,20	0,04	0,06

Coming Soon

FLUXANA Round Robin with 5 Cements

FLUXANA Round Robin with 2 Refractories

and more...



Thank You!

