

KfK 3236
Dezember 1981

Ein neuartiges RFA-Verfahren zur On-line-Bestimmung von Elementgehalten in Flotationstrüben

A. Lubecki, K. Wiese
Laboratorium für Isotopentechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Laboratorium für Isotopentechnik

KfK 3236

Ein neuartiges RFA-Verfahren zur On-line-Bestimmung von
Elementgehalten in Flotationstrüben

A. Lubecki, K. Wiese

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

**Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003**

Zusammenfassung

Es wird am Beispiel der BaSO_4 -Bestimmung in Flußspatkonzentraten über ein entwickeltes RFA-Verfahren zur kontinuierlichen Elementgehaltsbestimmung in Flotationstrüben berichtet. Bei dem erstellten neuartigen Meßkonzept ist die zu analysierende Probe zwischen Anregungsquelle und Detektor plaziert. Im Gegensatz zu bisher üblichen RFA-Meßanordnungen wird hier die Probe durchstrahlt. Dieses erlaubt, neben der elementspezifischen Röntgenstrahlung auch die Primärstrahlung zu registrieren. Durch Einbringung eines Targets in den Strahlengang wird eine zusätzliche Röntgenstrahlung angeregt. Die eingehend erläuterte mathematische Verknüpfung dieser Größen ermöglicht die direkte Bestimmung der Elementgehalte im Feststoff der Trübe. Eine bisher notwendige Messung der Trübedichte entfällt. Das nach diesem Meßkonzept für die erste Verfahrenserprobung im Labor konstruierte Analysengerät GRAF wird vorgestellt. Bei der Konzeption des Gerätes wurden bereits weitgehend praxisnahe Bedingungen berücksichtigt. Dadurch ist die Möglichkeit zur industriellen Verfahrenserprobung gegeben. Die auf der Grundlage von 64 gefahrenen Eichtrüben erzielten Ergebnisse der experimentellen Verfahrenserprobung bestätigen die Anwendbarkeit des Verfahrens als On-line-Analysenmethode. Für den vorgegebenen Konzentrationsbereich von 0 - 5% BaSO_4 ist die Analysengenauigkeit besser als $\pm 0,1\%$ abs.

Abstract

A new X-ray Fluorescence Analysis Method for the On-line Determination of Element Contents in Flotation Slurries

By the example of the BaSO_4 determination in fluorite concentrates an X-ray fluorescence analysis (XRFA) method is reported which allows the continuous determination of element contents in flotation slurries. Under the novel measuring concept elaborated the sample to be analyzed is placed between the excitation source and the detector. By contrast with the measurement configurations previously used in XRFA, X-ray transmission geometry is employed here. This provides the possibility of recording also primary radiation besides the element specific X-rays. By placing a target in the beam path additional X-rays are excited, which transmission can be measured by the detector. The mathematical linking of these variables, which will be explained in detail, allows to determine the concentration of the wanted element in the solid of the pulp. Measurement of the density of the slurry, which has been necessary until now, can be dispensed with in the future. The analytical equipment GRAF designed at the laboratory according to this concept of measurement with a view to a first testing of the method will be presented. When constructing the instrument, conditions similar to practical ones have been largely taken into account. This provides the possibility of testing the method on an industrial scale. The results of testing of the method in the experiment with 64 calibration pulps prepared have confirmed the applicability of the method for on-line measurements. For the given concentration range of 0 - 5% BaSO_4 the accuracy of analysis is better than + 0,1% absolute.

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	2
3	Praktische Realisierung	10
	3.1 Wahl des Systems	10
	3.2 Erstellung des Meßkonzepts	10
	3.2.1 Wahl der Anregungsquelle	11
	3.2.2 Wahl des Detektors	11
	3.2.3 Wahl des Targets	12
	3.2.4 Auswertung der Meßdaten	12
	3.2.5 Aufbau der Meßkammer	12
4	Aufbau und Betrieb des Analysengerätes GRAF	13
	4.1 Technische Beschreibung	14
	4.2 Betriebsweise	15
	4.3 Untersuchungen zum Anlagenverhalten	15
5	Experimentelle Erprobung	16
6	Schlußbetrachtung	19
7	Literatur	20
8	Abbildungen	21

1 Einleitung

Durch den steigenden Weltbedarf an Rohstoffen müssen heute zunehmend auch rohstoffarme Lagerstätten abgebaut werden. Solche Lagerstätten werden hauptsächlich durch das Flotationsverfahren aufbereitet, wobei aus einer belüfteten Suspension aus fein vermahlenem Rohmineral und Wasser, der sog. Flotationstrübe, mit Hilfe von Chemikalien das gewünschte Wertmineral gewonnen wird. Die Bestrebungen gehen heute dahin, neue Flotationstechniken zu entwickeln bzw. bereits bestehende Verfahren so weit zu verbessern, daß ein wirtschaftlicher Abbau solcher Lagerstätten möglich ist. Da in dem kompliziert ablaufenden Flotationsprozeß nur wenige physikalisch-chemische und verfahrenstechnische Teilschritte theoretisch exakt zu beschreiben sind, ist ein abgestimmtes System von Meß- und Analysentechnik eine wesentliche Voraussetzung für eine Prozeßoptimierung. Nur so ist es möglich, Daten, die zur Prozeßführung erforderlich sind, jederzeit schnell zu erfassen, auszuwerten und schließlich eine Automatisierung bzw. eine optimale Prozeßführung zu erreichen. Neben der Erfassung von Prozeßparametern wie z.B. Trübedichte, Reagenzienzugabe, Kornverteilung, pH-Wert, Trübetemperatur usw., wird letztlich erst durch eine kontinuierliche Elementanalyse wichtiger Prozeßströme eine hohe Optimierungsstufe bzw. eine automatische Steuerung des Prozeßablaufs möglich sein. Abb. 1 zeigt die Führung der Flotationsprozeßströme in einer Erzaufbereitungsanlage /1/. Die wichtigsten strategischen Punkte für den Einsatz einer On-line-Analytik sind nach ihrer Priorität mit Ziffern gekennzeichnet. Man benötigt daher Analysengeräte, welche möglichst schnell die interessierenden Mineralgehalte an den strategisch wichtigen Punkten des Prozesses aufzeigen und dadurch ein schnelles Eingreifen in den Prozeßablauf ermöglichen. Dieses ist besonders bei der Überwachung der die Produktionsanlage verlassenden Berge- und Konzentratströme erforderlich. Verluste von Wertmineral im Bergestrom bedeuten erhebliche finanzielle Einbußen für den Betreiber einer solchen Anlage. Die von der weiterverarbeitenden Industrie an die Qualität der Konzentrate gestellten Anforderungen sind heute sehr hoch und nur schwer

erfüllbar. Erst eine schnelle fortlaufende Qualitätskontrolle gibt hier dem Betreiber die Möglichkeit, durch gezieltes Eingreifen in den Prozeßablauf Fehlproduktionen weitgehend auszuschließen. Die gestellten Anforderungen beziehen sich nicht nur auf einen bestimmten Wertmineralgehalt, sondern beinhalten auch genau festgelegte Anteile an sog. schädlichen Bestandteilen, deren Überschreiten zu erheblichen finanziellen Einbußen bzw. zu einem Verwerfen des gesamten Produktes führen kann. In bezug auf diese Problemstellung wurden daher vor allem in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen unternommen, Verfahren und Geräte für die kontinuierliche Prozeßanalytik zu entwickeln. Neben Verfahren, die nach dem Prinzip der Neutronenaktivierung arbeiten, wie z.B. das im Laboratorium für Isotopentechnik entwickelte Gerät SUSAC /2/, wird hauptsächlich das Röntgenfluoreszenzverfahren für die On-line-Prozeßanalytik herangezogen /3 - 7/. Bei diesen Verfahren wird zunächst der Elementgehalt der Trübe bestimmt. Für die Ermittlung des Elementgehaltes im Feststoff benötigen sie zusätzlich eine Dichtemeßeinrichtung.

Das hier vorgestellte, neu entwickelte Röntgenfluoreszenzverfahren /8 - 10/, für dessen technische Realisierung das Analysengerät GRAF (Gerät zur Röntgenfluoreszenzanalyse von Flotationstrüben) konzipiert wurde, erlaubt aufgrund einer bisher bei solchen Verfahren nicht angewandten Meßanordnung, bei der die Probe zwischen Anregungsquelle und Detektor plaziert ist, eine direkte Elementgehaltsbestimmung im Feststoff der Trübe.

2 Theoretische Grundlagen

Wie allgemein bekannt, basiert das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse auf der Tatsache, daß Atome eines jeden Elements zur Aussendung einer Strahlung angeregt werden können, die nur für dieses Element charakteristisch ist. Diese, von den inneren Elektronenschalen des Atoms stammende Strahlung, ist unter dem Namen Röntgenfluoreszenz- bzw. X-Strahlung bekannt. Da die Energie bzw. Wellenlänge dieser Strahlung von der Ordnungszahl des Elements abhängig ist, spricht man oft von einer charakteristischen Röntgenstrahlung bzw. Röntgenlinien. Diese Linien können in einer beliebigen Probe durch eine entsprechende Primär-

strahlung erzeugt werden. Die Primärstrahlung stammt entweder von einer Röntgenröhre oder einer Radionuklidquelle. Die Untersuchung, welche Röntgenlinien sich in einer Probe meßbar anregen lassen, erlaubt die qualitative Zusammensetzung dieser Probe zu ermitteln. Um eine Aussage über die Gewichtskonzentration eines in der Probe vorhandenen Elements zu machen, muß die Intensität einer ihm zugehörigen Röntgenlinie gemessen werden. Wenn eine Eichkurve, d.h. die Abhängigkeit einer Röntgenlinienintensität von der Elementkonzentration bekannt ist (sie kann theoretisch oder experimentell gefunden werden), kann die unbekannte Konzentration einfach bestimmt werden. Leider ist dieses einfache Verfahren nur in Zweikomponentensystemen wie z.B. Fe in SiO_2 anwendbar. In komplexen Proben, zu welchen eine Flotationstrübe gehört, treten zahlreiche Störeffekte auf, die eine direkte Analyse nach dem geschilderten Prinzip ausschließen.

Die Intensität der in einer Trübe angeregten Röntgenstrahlung wird nicht nur von der Anzahl der Atome des zu bestimmenden Elements bestimmt, sondern auch von der Zusammensetzung des Feststoffs und von der Trübedichte. Da diese drei Größen unabhängig variieren können, ist es nicht möglich, nur durch die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlung des zu bestimmenden Elements seine Konzentration im Feststoff zu finden. Es bestand somit die Notwendigkeit, eine Meßanordnung zu finden, die weitere zusätzliche Intensitätsmessungen ermöglicht. So wurde schließlich eine bisher bei der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht angewandte "Transmissionsmeßgeometrie" entwickelt, bei der, wie Abb. 2 zeigt, die Probe zwischen Anregungsquelle und Detektor plaziert ist. Dadurch wird es möglich, neben der Röntgenstrahlung des Elements die Transmission der Primärstrahlung und die Transmission der Röntgenstrahlung eines zwischen Anregungsquelle und Probe angebrachten Targets zu erhalten. Die Intensitäten dieser zusätzlichen Strahlungen sind wie die Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements von Matrixzusammensetzung und Trübedichte abhängig. Durch Verknüpfung dieser Abhängigkeiten über neu entwickelte mathematische Gleichungen wird es letztlich möglich, die unbekanntes Trübeparameter auszuschalten.

Nachfolgend wird die Entwicklung dieser Gleichungen erläutert.

Die Intensität dJ_f der in einem elementaren Volumen um den Punkt P (siehe Abb. 2) in der Probe (1) angeregten Röntgenstrahlung (7) kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$dJ_{fp} = K'_f \cdot \rho_p \cdot ds \cdot dz \cdot C_p \cdot \exp(-\mu_{op} \cdot \rho_p \cdot z) \quad (Gl. 1)$$

Hier beschreibt K'_f die Ausbeute an charakteristischer Röntgenstrahlung des gewünschten Elements sowie den Geometriefaktor und die Absorption der Primärstrahlung (5) im Raum zwischen Quelle (2) und Probengrenze (Meßkammerwand), ρ_p die Probendichte, $ds \cdot dz$ das elementare Volumen, C_p die Konzentration des gewünschten Elements in der Probe (Trübe), μ_{op} den Massenabsorptionskoeffizienten der Probe für die Primärstrahlung (Index 0) und z den Weg der Primärstrahlung in der Probe bis zur Anregung der Röntgenstrahlung.

Die angeregte Röntgenstrahlung (7) wird durch die Probe (1) auf dem Weg "d-z" um den Faktor

$$\exp(-\mu_{fp} \rho_p (d-z))$$

geschwächt. Die Strahlungsabsorption im Raum zwischen Probe (1) und Detektor (3) wird als Konstante behandelt. Durch "d" wird die Proben- dicke (Meßkanaldicke) ausgewiesen.

Vom Detektor wird die Intensität J_f registriert:

$$J_f = \int_V \exp(-\mu_{fp} \rho_p (d-z)) \cdot dJ_{fp} \quad (Gl. 2)$$

Mit V wird hier das vom Detektor einzusehende Probenvolumen bezeichnet. Die Durchführung der Integration unter Berücksichtigung von Gl. 1 er- gibt:

$$J_f = K''_f \frac{C_p}{\mu_{op} - \mu_{fp}} \left[\exp(-\mu_{fp} \rho_p \cdot d) - \exp(-\mu_{op} \rho_p \cdot d) \right] \quad (Gl. 3)$$

Die Konstante K''_f beinhaltet hier K'_f sowie die anderen aus der Integration hervorgehenden Konstanten.

Zwischen der Konzentration C des zu bestimmenden Elements im Feststoff und der Konzentration C_p besteht folgende Abhängigkeit:

$$C_p = C \cdot \frac{1 - \frac{\rho_w}{\rho_p}}{1 - \frac{\rho_w}{\rho_F}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Hier sind mit ρ_w und ρ_F die Dichten von Wasser (Index w) bzw. Feststoff (Index F) eingeführt. Weiter ist zu berücksichtigen, daß

$$\mu_{op} = (\mu_{oF} - \mu_{ow}) \cdot C_F + \mu_{ow}$$

und

$$\mu_{fp} = (\mu_{fF} - \mu_{fw}) \cdot C_F + \mu_{fw}$$

(Gl. 5)

ist. C_F bezeichnet die Konzentration des Feststoffs in der Trübe und es gilt:

$$C_p = C_F \cdot C$$

Die Massenabsorptionskoeffizienten des Feststoffs und des Wassers für Primär- (Index o) bzw. Fluoreszenz (Index f)-Strahlung sind als μ_{oF} und μ_{ow} bzw. μ_{fF} und μ_{fw} angegeben. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Koeffizienten μ_{oF} und μ_{fF} von der chemischen Zusammensetzung des Feststoffs abhängig sind.

$$\mu_{iF} = (\mu_{iE} - \mu_{iM}) \cdot C + \mu_{iM} \quad (\text{Gl. 6})$$

Index "i" bezieht sich hier auf die Primär- (i = o) bzw. Fluoreszenz- (i = f)-Strahlung.

Mit μ_{iE} und μ_{iM} werden die Massenabsorptionskoeffizienten des zu bestimmenden Elements (E) bzw. der Feststoffmatrix (M) bezeichnet.

Der vom Detektor (3) registrierte Teil der Primärstrahlung (5) wird durch nachfolgende, bekannte Gleichung ausgedrückt:

$$J_{T0} = K_{T0} \cdot \exp(-\mu_{0p} \cdot \rho_p \cdot d) \quad (Gl. 7)$$

K_{T0} ist hier als eine Apparatekonstante zu interpretieren ($\mu_{0p} \cdot \rho_p = 0$). Diese Gleichung erlaubt sofort das Glied $\exp(-\mu_{0p} \rho_p d)$ der Formel (Gl. 3) durch eine meßbare Größe J_{T0}/K_{T0} zu ersetzen.

In ähnlicher Weise kann das Glied $\exp(-\mu_{fp} \rho_p d)$ bestimmt werden, jedoch ist hier anstelle der Transmission der Röntgenfluoreszenzlinie die Transmission einer anderen energetisch naheliegenden Linie zu messen.

Um eine solche Linie zu erhalten, wird im Strahlengang zwischen Anrengungsquelle und Probe zusätzlich ein Target (4) eingebracht. Die Wahl des Targetmaterials muß so erfolgen, daß dessen Röntgenlinie (6) nahe der des gewünschten Elements liegt, aber dennoch mit dem verwendeten Detektor getrennt gemessen werden kann. Es gilt dann:

$$J_{T1} = K_{T1} \cdot \exp(-\mu_{1p} \cdot \rho_p \cdot d) \quad (Gl. 8)$$

Die Energie der Röntgenlinie des Targets ist hier durch Index "1" gekennzeichnet.

Wenn Energie "1" nahe zur Energie "f" und auch unter der Absorptionskante des gewünschten Elements liegt, kann man folgende Approximation /11/ verwenden:

$$\mu_{fp} = r \cdot \mu_{1p} \quad (Gl. 9)$$

wobei Faktor "r" eine zu bestimmende Konstante bedeutet.

Die Kombination von Gl. 3, Gl. 8 und Gl. 9 ergibt für die Intensität der Röntgenfluoreszenzlinie:

$$J_f = K_f'' \cdot \frac{C_p}{\mu_{0p} - \mu_{fp}} \left[\left(\frac{J_{T1}}{K_{T1}} \right)^r - \frac{J_{T0}}{K_{T0}} \right] \quad (Gl. 10)$$

Mit Hilfe von Gl. 7, Gl. 8 und Gl. 9 erhält man auch:

$$\mu_{op} = \frac{L_0}{\rho_p \cdot d} \quad , \quad \mu_{fp} = \frac{r \cdot L_1}{\rho_p \cdot d} \quad (Gl. 11)$$

dabei bedeuten:

$$L_0 = L_n \frac{K_{T0}}{J_{T0}} \quad , \quad L_1 = L_n \frac{K_{T1}}{J_{T1}}$$

Aus Gl. 10 und Gl. 11 kann jetzt Gl. 12 gebildet werden:

$$J_f = K_f'' \cdot \frac{C_p \cdot \rho_p \cdot d}{L_0 - r \cdot L_1} \cdot \left[\left(\frac{J_{T1}}{K_{T1}} \right)^r - \frac{J_{T0}}{K_{T0}} \right] \quad (Gl. 12)$$

Aus Gl. 4 und unter Berücksichtigung, daß $c_p = C \cdot C_F$ ist, erhält man:

$$C_p \cdot \rho_p \cdot d = \frac{C \cdot \rho_w \cdot d}{\frac{1}{C_F} - (1 - \frac{\rho_w}{\rho_F})} \quad (Gl. 13)$$

Die Kombination von Gl. 4, Gl. 5 und Gl. 11 führt zu

$$\frac{1}{C_F} - (1 - \frac{\rho_w}{\rho_F}) = \left(\frac{\mu_{oF}}{\mu_{ow}} - \frac{\rho_w}{\rho_F} \right) \cdot \frac{\mu_{ow} \cdot \rho_w \cdot d}{L_0 - \mu_{ow} \cdot \rho_w \cdot d} \quad (Gl. 14)$$

Jetzt kann Gl. 12 ohne Auftreten der Trübedichte geschrieben werden:

$$J_f = K_f'' \cdot \frac{C \cdot (L_0 - \mu_{ow} \cdot \rho_w \cdot d)}{\left(\frac{\mu_{oF}}{\mu_{ow}} - \frac{\rho_w}{\rho_F} \right) \cdot \mu_{ow}} \cdot \frac{\left(\frac{J_{T1}}{K_{T1}} \right)^r - \frac{J_{T0}}{K_{T0}}}{L_0 - r \cdot L_1} \quad (Gl. 15)$$

Dabei ist noch Gl. 6 in bezug auf μ_{oF} zu berücksichtigen:

$$\mu_{oF} = (\mu_{oE} - \mu_{oM}) \cdot C + \mu_{oM}$$

Dies führt schließlich zu

$$J_f = K_f'' \cdot \frac{C}{(\mu_{0E} - \mu_{0M}) \cdot C + \mu_{0M} - \mu_{0W} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_F}} \cdot \frac{L_0 - \mu_{0W} \cdot \rho_W \cdot d}{L_0 - r \cdot L_1} \cdot \left[\left(\frac{J_{T1}}{K_{T1}} \right)^r - \frac{J_{T0}}{K_{T0}} \right] \quad (G1. 16)$$

Diese Gleichung drückt die Abhängigkeit zwischen der gesuchten Konzentration C und den Meßwerten J_f , J_{T0} , J_{T1} aus. Nur erhebliche Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Feststoffmatrix können durch die Veränderungen von μ_{0M} und ρ_F zu Fehlern bei der Bestimmung der Konzentration C führen.

Um die konstanten Parameter in Gl. 16 experimentell zu bestimmen, ist eine weitere Umwandlung vorzunehmen. Es sind folgende Bezeichnungen bzw. Abkürzungen einzuführen:

$$x = L_0 - r \cdot L_1 = K_{01} + L_{01}$$

$$L_{01} = \ln \frac{J_{T1}^r}{J_{T0}}, \quad K_{01} = \ln \frac{K_{T0}}{K_{T1}^r}$$

$$K'_{T0} = K_{T0} \cdot \exp(-\mu_{0W} \cdot \rho_W \cdot d)$$

$$L'_0 = \ln \frac{K'_{T0}}{J_{T0}}$$

$$p = \mu_{0E} - \mu_{0M}$$

$$q = \mu_{0M} - \mu_{0W} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_F}$$

$$K = \frac{K'_f}{K_{T0}}$$

Jetzt kann Gl. 16 wie folgt geschrieben werden:

$$J_f = K \cdot \frac{C}{p \cdot C + q} \cdot L'_0 \cdot J_{T0} \cdot \frac{e^x - 1}{x} \quad (G1. 17)$$

oder

$$\frac{1}{C} = -\frac{p}{q} + \frac{K}{q} \cdot \frac{J_{T_0}}{J_f} \cdot L'_0 \cdot \frac{e^x - 1}{x} \quad (\text{Gl. 18})$$

Bei Verwendung der Taylor'schen Expansion erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{e^x - 1}{x} &= 1 + \frac{x}{2!} + \frac{x^2}{3!} + \frac{x^3}{4!} + \dots \\ &= a_1 + a_2 \cdot L_{01} + a_3 \cdot L_{01}^2 + a_4 \cdot L_{01}^3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{Gl. 19})$$

Es bedeuten:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 + \frac{K_{01}}{2!} + \frac{K_{01}^2}{3!} + \dots \\ a_2 &= \frac{1}{2!} + 2 \cdot \frac{K_{01}}{3!} + 3 \cdot \frac{K_{01}^2}{4!} + \dots \\ a_3 &= \frac{1}{3!} + 3 \cdot \frac{K_{01}}{4!} + 4 \cdot \frac{K_{01}^2}{5!} + \dots \end{aligned}$$

usw.

Dieses erlaubt, Gl. 18 mit folgender Reihenentwicklung darzustellen:

$$\frac{1}{C} = A_0 + A_1 \cdot x_1 + A_2 \cdot x_2 + A_3 \cdot x_3 + \dots \quad (\text{Gl. 20})$$

Es bedeuten:

$$\begin{aligned} A_0 &= -\frac{p}{q} \\ A_1 &= \frac{K}{q} \cdot a_1 \\ A_2 &= \frac{K}{q} \cdot a_2 \quad \text{usw.} \\ x_1 &= \frac{J_{T_0}}{J_f} \cdot L'_0 \\ x_{i+1} &= x_i \cdot L_{01} \quad \text{für } i \geq 1 \end{aligned}$$

Gl. 20 ist linear gegen unbekannte Koeffizienten A_0, A_1, A_2, \dots . Mit Hilfe einer Meßreihe an Proben (Trüben) mit verschiedenen, aber bekannten Konzentrationen C und beliebigen, aber den interessanten Bereich deckenden Dichten können diese Koeffizienten mittels der mehrfachen linearen Regression ermittelt werden.

Startwerte für die bei der Berechnung von x_1 notwendigen Konstanten " r " und K'_{T0} sind theoretisch (r) bzw. mit der Hilfe von Experimenten (K'_{T0}) abzuschätzen. Diese Werte werden schrittweise in Richtung eines besseren Wertes für den mehrfachen Regressionskoeffizienten (bzw. χ^2) modifiziert. Dieses Verfahren wird vom Rechner bis zum Erreichen des Maximums für den Regressionskoeffizienten bzw. des Minimums für den χ^2 -Wert wiederholt. Ein optimaler Regressionsgrad (höchstes " i ") wird nach den gleichen Kriterien gefunden.

3 Praktische Realisierung

3.1 Wahl des Systems

Um die entwickelte Theorie praktisch überprüfen, ausbauen und schließlich anwenden zu können, war es zunächst erforderlich, ein geeignetes Anwendungssystem zu finden. Da im Hause bereits grundlegende Erfahrungen in bezug auf eine Bariumanalytik bei pulverisierten Medien vorlagen und Barium in Form von $BaSO_4$ bei der Gewinnung von Flußspat-Flotationskonzentraten als eine störende Komponente auftritt, die über die Qualität des Konzentrats mitentscheidet, wurde das System $BaSO_4$ in CaF_2 gewählt. Ferner bestanden gute Kontakte zur Sachtleben Bergbau GmbH, die in Wolfach eine $CaF_2/BaSO_4$ -Flotationsanlage betreibt. Somit konnte die Entwicklung des Verfahrens praxisnah und im Hinblick auf eine anschließende Erprobung unter Industriebedingungen erfolgen.

3.2 Erstellung des Meßkonzepts

Bevor mit dem Bau eines für eine On-line-Analyse einsetzbaren Analysengerätes begonnen werden konnte, mußte zunächst ein auf den theoretischen Grundlagen beruhendes Meßkonzept erstellt werden. Wichtige Einzelkomponenten des Gerätes waren festzulegen bzw. zu entwickeln und auf die Erfordernisse der Bariumanalytik abzustimmen. Dabei sollte aber das Prinzip die Möglichkeit einer späteren Anwendung auf andere Pro-

zeßströme bzw. Elemente beinhalten. Um letztlich einen möglichst geringen Analysenfehler zu erhalten, waren Auswahl und Abstimmung von Anregungsquelle, Detektor und Target Faktoren besonderer Priorität. Ferner waren bei Erstellung des Meßkonzeptes die zur Auswertung der Meßdaten notwendigen Einrichtungen zu diskutieren. Schließlich war insbesondere die sog. Meßkammer zu entwickeln, die ein Vorbeiführen der Trübe an Anregungsquelle und Detektor nach dem Prinzip der vorgeschlagenen Transmissionsmeßgeometrie ermöglicht. In Abb. 3 ist das erarbeitete Meßkonzept dargestellt, dessen Komponenten nachfolgend im einzelnen diskutiert werden.

3.2.1 Wahl der Anregungsquelle

Bei der Wahl einer geeigneten Anregungsquelle sind Primärstrahlungsart und Strahlungsenergie wichtige Faktoren. Sie müssen so gewählt werden, daß die Wahrscheinlichkeit der Anregung der für das zu bestimmende Element charakteristischen Röntgenstrahlung möglichst groß ist. Zur Analyse des Bariums wurde die K-Röntgenlinie (ca. 32 keV) gewählt, da die L-Linien wegen ihrer niedrigen Energie (ca. 4 keV) gegenüber Matrix- bzw. Korngrößeneffekten stark störanfällig sind. Die Anregung der K-Linien erfolgte mittels 60 keV-Gammaenergie einer 10 mCi starken ^{241}Am -Quelle. Hier ist außerdem noch die lange Halbwertszeit von 433 Jahren als ein positiver Faktor anzusehen.

3.2.2 Wahl des Detektors

Bei der Wahl des Detektors sind gutes Auflösungsvermögen und hohe Peakausbeute der interessierenden Fluoreszenzenergie entscheidend. Bei gegebener Quellstärke und der letztlich vom Verfahrensanwender vorgegebenen Meßzeit muß die Peakfläche des zu bestimmenden Elements im Verhältnis zur Gesamtfläche des angeregten Spektrums, besonders aber im Verhältnis zur Fläche des Untergrundes, möglichst groß sein. Es wurde ein Si(Li)-Detektor gewählt, da er diese Anforderungen vor allem im Bereich der Barium-K-Linien in niedrigen Konzentrationsbereichen erfüllt.

3.2.3 Wahl des Targets

In Kap. 2 wurden bereits die Auswahlkriterien für das benötigte Target näher erläutert. Als Targetmaterial wurde daher Silber in Form einer Folie, die zwischen Anregungsquelle und Probe zu plazieren war, ausgewählt. Die K_{α} -Röntgenlinie des Silbers liegt mit 22 keV energetisch nahe der des Bariums und auch unterhalb dessen Absorptionskante. Damit ist die Forderung nach einer Nichtanregung von Barium-K-Linien durch die Targetröntgenlinien erfüllt.

3.2.4 Auswertung der Meßdaten

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, wird die durch die Probe(Trübe) geschwächte Primär- und Targetstrahlung sowie die Röntgenstrahlung des zu bestimmenden Elements im Detektor registriert und in elektrische Impulse umgewandelt. Diese Signale werden verstärkt und von einem Vielkanalanalysator übernommen. Dieser führt die Integrale der interessierenden Bereiche des Spektrums der Auswerteeinheit zu. Sie umfaßt ein speziell entwickeltes Interface zur Aufnahme bzw. Übertragung der Daten und einen Tischrechner, in dem die aufgrund von Trübeemessungen erstellten Auswerteprogramme gespeichert sind. Eingehende Meßdaten werden hier nach diesen Programmen ausgewertet und das Analysenergebnis kontinuierlich ausgedruckt.

Als Vielkanalanalysator wurde das Modell 1056 der Firma UNICOM gewählt. Es handelt sich hier um einen preisgünstigen, tragbaren Analysator, der die in der Entwicklungsphase zu stellenden Anforderungen voll erfüllte. Für die Auswertung stand ein programmierbarer Tischrechner, Modell HP 97, der Firma Hewlett-Packard zur Verfügung. Wieweit diese Geräte auch unter erschwerten Industriebedingungen die an sie gestellten Forderungen erfüllen würden, stand hier zunächst nicht zur Diskussion.

3.2.5 Aufbau der Meßkammer

Die Meßkammer (siehe Abb. 4) besteht aus einem rechteckförmigen Trübe-durchflußkanal, dessen Querschnitt auf die zu analysierende Trübe abzustimmen ist. An diesem sind beidseitig die bei RFA-Verfahren notwendi-

gen Meßfenster aus einer 300 µm starken Hostaphanfolie angebracht. Diese sog. Fensterfolien können aus Gründen der Strahlenabsorption nicht beliebig stark gewählt werden und unterliegen, da sie mit dem Trübestrom unmittelbar in Berührung kommen, einem stetigen Verschleiß, der letztlich zu einer Zerstörung der Folien führen kann. Damit bei Eintritt eines solchen Falles keine Trübe ausströmt, wurde die Meßkammer beidseitig mit einer zusätzlichen Schutzfolie versehen. An der dem Detektor abgewandten Seite der Meßkammer ist die radioaktive Quelle mit Target und entsprechender Quellenabschirmung angebracht.

Bei Abstimmung des Trübedurchflußkanalquerschnitts auf die zu analysierende Trübe ist besonders der Abstand zwischen den beiden Meßfenstern, die sog. Probendicke "d" (vgl. Abb. 2) zu berücksichtigen. Er kann nach der aus Gl. 3 entwickelten Formel Gl. 21 nur angenähert berechnet werden, da sowohl die Trübedichte als auch die chemische Zusammensetzung

$$d = \frac{\ln \frac{\mu_{fp}}{\mu_{op}}}{\rho_p (\mu_{fp} - \mu_{op})} \quad (\text{Gl. 21})$$

der Trübe variieren. Der günstigste Abstand ist daher durch Versuche zu ermitteln. Für den vorliegenden Einsatzbereich erwies sich eine "Probendicke" von 16 mm als zweckmäßig.

4 Aufbau und Betrieb des Analysengerätes GRAF

Basierend auf dem erstellten Meßkonzept wurde das Analysengerät GRAF (Gerät zur Röntgenfluoreszenzanalyse von Flotationstrüben) als Prototyp für den Laboreinsatz, aber auch schon im Hinblick auf eine industrielle Anwendung entwickelt. Damit war die Voraussetzung geschaffen, die für die Entwicklung der BaSO₄-Analytik notwendigen Eichtrüben zu fahren bzw. die technische Anwendbarkeit des Verfahrens als On-line-Analysenmethode zu überprüfen.

4.1 Technische Beschreibung

Das Gerät (s. Abb. 5 und 6) besteht im wesentlichen aus der sog. Meßeinrichtung, einem Rührbehälter und der Auswerteeinheit (nicht abgebildet). Diese Geräteteile sind durch flexible Schlauchleitungen (Saug- und Druckleitung der Pumpe) bzw. Leitungen zur Datenübertragung miteinander verbunden. Es ist somit möglich, das Gerät in der Praxis jeweils den betrieblichen Erfordernissen bzw. Wünschen anzupassen. Neben einem Einsatz als Kompaktanlage bieten sich hier verschiedene Installationsmöglichkeiten an. Es sei hier als eine mögliche Variante die Installation von Rührbehälter und Pumpe direkt am Trübestrom (z.B. auf dem Flotationsleckboden), Aufbau der Meßeinrichtung auf der Flotationszellenbühne sowie Installation der Auswerteeinheit in einer zentralen Meßwarte genannt.

Der Rührbehälter ist mit einem Rührwerk, welches mit Gegenstromrührern versehen ist, ausgerüstet. Er dient der Homogenisierung des zu analysierenden Trübestromes. Am Rührbehälter sind Einlauf- und Ablaufstutzen für die Zu- bzw. Abführung der Trübe vorgesehen (s. Abb. 6). Für die diskontinuierlich durchgeführten Laboruntersuchungen waren diese Stutzen nicht notwendig, da hier die Trübe jeweils im Behälter angesetzt wurde. Da diese im Laborbetrieb über eine längere Zeit im Kreislauf zu fahren war, wodurch eine starke Erhöhung der Trübetemperatur eintrat, wurde der Behälter mit einem Kühlmantel versehen.

Die Meßeinrichtung besteht im wesentlichen aus einer Rahmenkonstruktion, in welche die für die Messung notwendigen Einzelkomponenten eingebaut sind. Hierbei handelt es sich zunächst um die Trübepumpe, in deren Druckleitung die Meßkammer und ein induktiver Durchflußmesser installiert sind. Der Durchflußmesser dient hier nur zur Überwachung des Trübekreislaufs; das Meßverfahren selbst ist vom Durchfluß unabhängig. Der an der Meßkammer angeflanschten radioaktiven Quelle gegenüberliegend ist der Si(Li)-Detektor mit Vorverstärker und Kryostat in einer allseitig verstellbaren Halterung angebracht. Ferner sind Komponenten der Meßelektronik, wie Hochspannungsversorgung und Hauptverstärker, in der Einrichtung integriert. Da die Überwachung eines Prozesses in der Industrie meist von einer zentralen Meßwarte aus erfolgt,

wurde die Auswerteelektronik, wie Vielkanalanalysator, Interface und Rechner, nicht mit in das Kompaktsystem einbezogen.

Bei Flotationstrüben handelt es sich meist um abrasive Medien. Aus diesem Grund wurde das Analysengerät GRAF mit einer Kreiselpumpe versehen, die mit einer verschleißfesten Pumpenauskleidung aus einem Spezialgummi ausgerüstet ist. Ferner war als Wellenabdichtung eine sog. Trockendichtung zu verwenden, da sich bei den Eichversuchen das Wasser-Feststoffverhältnis der Trübe nicht durch einströmendes Dichtungsspülwasser verändern durfte.

4.2 Betriebsweise

Unter industriellen Bedingungen durchläuft der zu analysierende Trübestrom (s. Abb. 6) kontinuierlich den Rührbehälter (im Laborbetrieb werden hier die benötigten Trüben angesetzt). In ihm wird die Trübe homogenisiert. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, dem Trübestrom einen weitgehend repräsentativen Teiltrübestrom zu entnehmen. Dieser wird mittels Pumpe durch die in der Pumpendruckleitung installierte Meßkammer geführt und dem Rührbehälter bzw. dem ablaufenden Haupttrübestrom wieder aufgegeben. Die radioaktive Quelle emittiert die Primärstrahlung. Ein Teil dieser Primärstrahlung regt im Target die Röntgenstrahlung des Targets an, der andere Teil die Röntgenstrahlung des in der Trübe zu analysierenden Elements. Im Detektor wird die in der Meßkammer durch die Trübe geschwächte Primär-, Target- und Röntgenstrahlung registriert und in elektrische Impulse umgewandelt. Diese werden verstärkt und vom Vielkanalanalysator aufgenommen. Er führt die Integrale interessierender Bereiche des Spektrums der Auswerteeinheit zu (s. Meßkonzept Abb. 3).

4.3 Untersuchungen zum Anlagenverhalten

Neben ersten Testläufen zur Einstellung eines stabilen, annähernd homogenen Trübekreislaufs wurde insbesondere das Verhalten der als Meßfenster eingesetzten Folien beobachtet, da hier jegliche Erfahrungen fehlten. Daneben erfolgten entsprechende Untersuchungen am meßtechnischen Teil des Gerätes. Auch hier lagen in bezug auf die On-line-Analytik noch keine Erfahrungen vor, da sich bisherige Untersuchungen aus-

schließlich auf Messungen an Pulverproben beschränkten. Anschließend wurde in einer breit angelegten Versuchsphase das Verhalten des Gerätes in bezug auf die Reproduzierbarkeit von Meßwerten überprüft. Es wurden dabei u.a. kleinere Veränderungen an der Meßgeometrie (Quelle-Meßkammer-Detektor) vorgenommen und deren Einfluß auf den Meßwert festgestellt. Gemessen wurde sowohl an einer Schwerspattrübe mit einem BaSO_4 -Gehalt im Feststoff von ca. 90% als auch an einer Trübe, deren Dichte und BaSO_4 -Konzentration im Feststoff innerhalb der zu erwartenden Einsatzbereiche des Gerätes lag. Hierbei zeigte sich, daß mit dem Analysengerät eine gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte zu erreichen ist. Der Meßfehler, der sich aus der Standardabweichung ergibt, lag im Bereich des statistischen Fehlers. Abb. 7 zeigt die gemessenen Intensitäten von Einzelmessungen (300 s) der Ba-K -Linie und der 60 keV-Transmissionsstrahlung über einen Zeitraum von ca. 10 h in einer Trübe mit einem BaSO_4 -Gehalt im Feststoff von ca. 90%.

5 Experimentelle Erprobung

Die experimentelle Erprobung des Verfahrens bzw. die Kalibrierung des Analysengerätes erfolgte am System BaSO_4 in CaF_2 . Über die Gründe, die zur Wahl dieses Systems führten, wurde bereits in Kap. 3.1 berichtet.

Da bekannt war, daß die BaSO_4 -Gehalte im Flußspatflotationskonzentrat je nach Lagerstättenbeschaffenheit im Prozentbereich – in Extremfällen bis ca. 5% – schwanken können, mußte die Eichung den Bereich von 0 - 5% abdecken. Besondere Anforderungen in bezug auf eine bestimmte Analysengenauigkeit waren nicht vorgegeben. Da die grundsätzliche Aufgabe einer On-line-Analytik die schnelle Ermittlung eines bestimmten Trends im Prozeßverhalten ist, wurde für den vorliegenden Einsatzbereich eine Analysengenauigkeit von ca. $\pm 0,1\%$ abs. als völlig ausreichend angesehen.

Zur Erstellung der Eichung wurden 64 Eichtrüben angesetzt. Dabei wurden alle Kombinationen aus den Trübedichten 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7 und $1,8 \text{ g/cm}^3$ und aus den BaSO_4 -Konzentrationen im Feststoff von 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 und 5,0% gefahren.

Um möglichst eindeutige Abhängigkeiten über Dichte und BaSO_4 -Konzentration zu erhalten, wurde im Verlauf der gesamten Kalibrierung stets

nur ein Parameter verändert. Sowohl bei dem für die Anmischung der Eichtrüben verwendeten CaF_2 als auch beim BaSO_4 handelt es sich um Flotationskonzentrate. Die Eichung erfolgte somit weitgehend unter praxisnahen Bedingungen. Abb. 8 zeigt das gemessene Spektrum einer Eichtrübe mit einem BaSO_4 -Gehalt von 3% und einer Trübedichte von $1,2 \text{ g/cm}^3$. Die fünf zur Auswertung benötigten Bereiche (I-V) sind hier schraffiert gekennzeichnet. Die beiden Transmissionslinien Ag-K_α (I) und ^{241}Am (V) wurden als Integralwerte gemessen, die Nettopeakfläche für die Ba-K_α -Linie dagegen aus drei Integralwerten ermittelt. Dabei wird der Untergrund im Bereich III mittels der beiden Nebengebiete II und IV errechnet.

In Abb. 9 sind die bei der Eichung erzielten Ergebnisse aufgelistet. Die hier aufgeführten experimentell gewonnenen Werte für J_f , J_{T0} und J_{T1} sind in den Abb. 10 - 12 in Abhängigkeit zu Trübedichte und Elementkonzentration im Feststoff der Trübe dargestellt. So zeigt z.B. Abb. 10 bei konstanter Trübedichte eine zunehmende Intensität der Fluoreszenzlinie (J_f) bei ansteigendem BaSO_4 -Gehalt im Feststoff der Trübe. Ferner ist zu ersehen, daß bei konstanter Elementkonzentration und wachsender Trübedichte die Intensität zunächst ansteigt, um schließlich, hervorgerufen durch Selbstabsorptionseffekte, wieder abzufallen. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei den höheren BaSO_4 -Konzentrationen zu beobachten. Bei Primärstrahlung (J_{T0}) und Targetstrahlung (J_{T1}) bewirken sowohl die Erhöhung der Trübedichte als auch der Elementkonzentration eine Abnahme der Intensität (Abb. 11 und 12). Dabei ist jedoch, wie Abb. 12 zeigt, der Einfluß der BaSO_4 -Konzentration auf die Intensität der Targetstrahlung wesentlich geringer, da die Energie der Ag -Linie unter der K -Absorptionskante des Bariums liegt.

Um die Parameter A_i in Gl. 20 zu bestimmen, wurde angenommen, daß ein Polynom 7. Grades eine ausreichende Approximation bieten wird. Eine Begrenzung des Polynomgrades auf 7 war notwendig, um bei den On-line-Messungen sowohl Spektrenauswertung als auch Konzentrationsberechnung mit dem im Meßkonzept vorgesehenen Tischrechner HP 97 durchführen zu können.

Die gefundenen Parameter

$$K'_{T0} = 5100$$

$$r = 5,8$$

$$A_0 = -5,13417 \times 10^{-2}$$

$$A_1 = 6,85486 \times 10^{-2}$$

$$A_2 = -3,47651 \times 10^{-2}$$

$$A_3 = 7,06789 \times 10^{-3}$$

$$A_4 = -6,49563 \times 10^{-4}$$

$$A_5 = 3,06541 \times 10^{-5}$$

$$A_6 = -7,27193 \times 10^{-7}$$

$$A_7 = 6,86892 \times 10^{-9}$$

können als Eichparameter betrachtet werden und mit Hilfe von Gl. 2 zum Errechnen der Konzentration "C" dienen.

Die durch die Regressionsrechnung ermittelten Analysenwerte sind in Abb. 9 aufgelistet und den stöchiometrischen Werten gegenüber gestellt. Es wurde ein Korrelationskoeffizient von 0,999 gefunden, d.h. die Abweichungen sind sehr gering und liegen, vor allem im niedrigen Konzentrationsbereich, unter dem vorgegebenen absoluten Fehler von $\pm 0,1\%$. Es soll hier unterstrichen werden, daß, obwohl die Eichung mit Hilfe eines Prozeßrechners wie z.B. PDP 11/34 mit 32 K-Speicher, durchgeführt werden muß, danach für die Auswertung bei der On-line-Analyse nur ein programmierbarer Tischrechner benötigt wird. Dabei werden nach der Messung die gewünschten Werte vom Multikanalanalysator mit Hilfe des besonders entwickelten Interface dem Tischrechner zugeführt. Gleichzeitig mit der Datenübergabe wird ein neuer Meßvorgang gestartet. Parallel zu dieser Messung erfolgt die Auswertung und Ausgabe der vorherigen Meßergebnisse. Der ganze Zyklus kann endlos automatisch wiederholt werden. Die kürzeste, durch die Datenübertragung und Auswertung bedingte Zykluszeit beträgt nur ca. 40 Sekunden. Für industrielle Anwendungen, in welchen diese kurze Analysenzeit nicht erforderlich ist, kann die Meßzeit stufenweise bis zu mehreren Stunden verlängert werden.

6 Schlußbetrachtung

Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß mit dem hier entwickelten Analysenverfahren im untersuchten Dichte- und Konzentrationsbereich eine Bestimmung der BaSO_4 -Konzentration mit einer für ein On-line-Analysenverfahren sehr guten Genauigkeit möglich ist. Über Ergebnisse einer zwischenzeitlich durchgeführten industriellen Erprobung in einer $\text{BaSO}_4/\text{CaF}_2$ -Flotationsanlage, die diese Aussage bestätigen, wird an anderer Stelle berichtet werden.

Obwohl die Entwicklung des Verfahrens am Beispiel der BaSO_4 -Bestimmung im Flußspatkonzentrat erfolgte, kann die Anwendbarkeit des Verfahrens, bei entsprechender Anpassung des Meßkonzepts sowie Durchführung notwendiger Umeichungen, auch auf die Bestimmung anderer Elemente bzw. Trübeströme ausgedehnt werden. Im Prinzip eignet sich das Verfahren zur Bestimmung aller Elemente oberhalb Ordnungszahl 20 in pump- bzw. fließfähigen Medien. Bedingt durch die modulare Bauweise des Analysengerätes ist die Möglichkeit zur Erfassung mehrerer Prozeßströme, entweder durch entsprechende Stromumschaltung oder Parallelschaltung mehrerer Meßeinrichtungen, gegeben.

7 Literatur

- /1/ K. Wiese, J. Schmitz, G. Wollmann
Das Mineralanreicherungsverfahren Flotation (Ein Überblick)
KfK 2563 (Juli 1978)
- /2/ H. Braun und F. Riffel
On-line-slurryanalyses by californium-252
Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 38 (1977), S. 125-132
- /3/ J.S. Watt and W.J. Howardt
Mineral Processing Methods an On-stream Analysis in Australian
Processing Plants
IAEA-SM-159/1, Wien (1973)
- /4/ J.S. Watt
Nuclear techniques for on-line measurement in the control of mineral
processing
IAEA-SM-216/103, Wien (1977)
- /5/ D.K. Donhoffer and T. Futura
A low-cost XRF-system for on-stream analysis of slurries
IAEA-SM-216/1, Wien (1977)
- /6/ D. Donhoffer, V. Mühlendorf
Bestimmung der Konzentration der Elemente Ca, Fe, Zn und Pb in den
Flotationsbergen der Blei/Zink-Flotation
Österr. Studienges. für Atomenergie GmbH, Bericht Nr. 4005 JA-91/80
- /7/ Outokumpu Oy
Prospekte "Courier 300 on-stream X-ray analysis system" und
"On-stream isotope X-ray analyzer Minexan 202"
- /8/ Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Verfahren und Einrichtung zur kontinuierlichen Messung von Element-
gehalten
DE-PS 29 15 986 (1981)
- /9/ Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Gerät zur On-line Röntgenfluoreszenzanalyse
ACHEMA-Prospekt (1979)
- /10/ A. Lubecki, K. Wiese, K. Winkler
RFA-Meßverfahren zur On-line-Elementgehaltsbestimmung in Flotations-
trüben.
Vortrag des Erstgenannten auf der 18.GDCH-Hauptversammlung vom 10.-14.9.79
in Berlin und auf der Sitzung des GDMB-Fachausschusses Erzaufbereitung
am 19./20.10.79 in Duisburg
- /11/ A. Lubecki
Theoretical discussion of methods of elimination of matrixeffects in
non-dispersive X-ray Analysis
Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol 2 (1969) S. 3

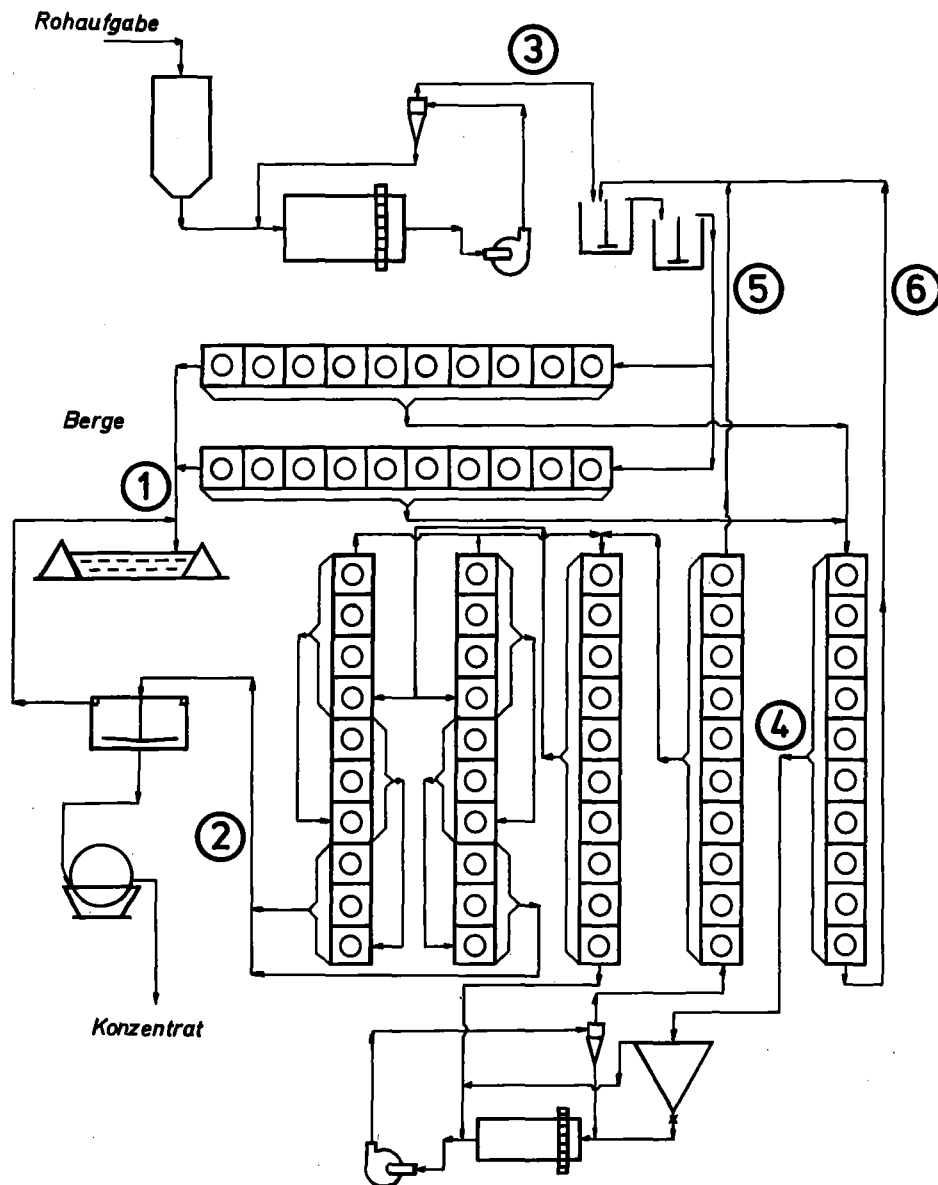


Abb. 1: Führung der Flotationsprozeßströme in einer Erzaufbereitungsanlage /1/
Wichtigste Punkte für eine On-line-Analytik

- 1 Berge
- 2 Konzentrat
- 3 Aufgabe
- 4 Vorkonzentrat
- 5 Mittelprodukt 2
- 6 Mittelprodukt 1

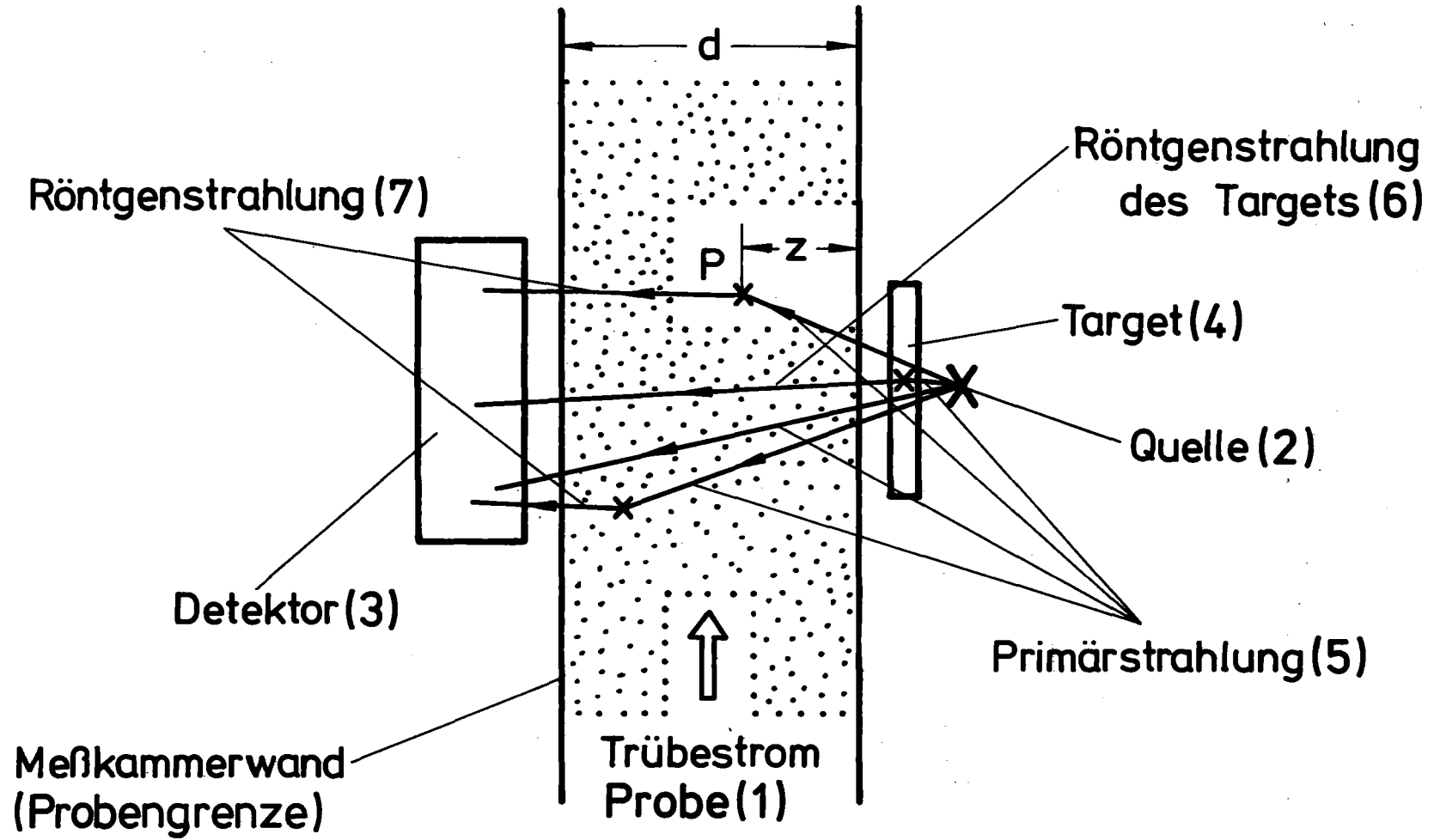


Abb. 2: Prinzip der entwickelten Transmissionsmeßgeometrie

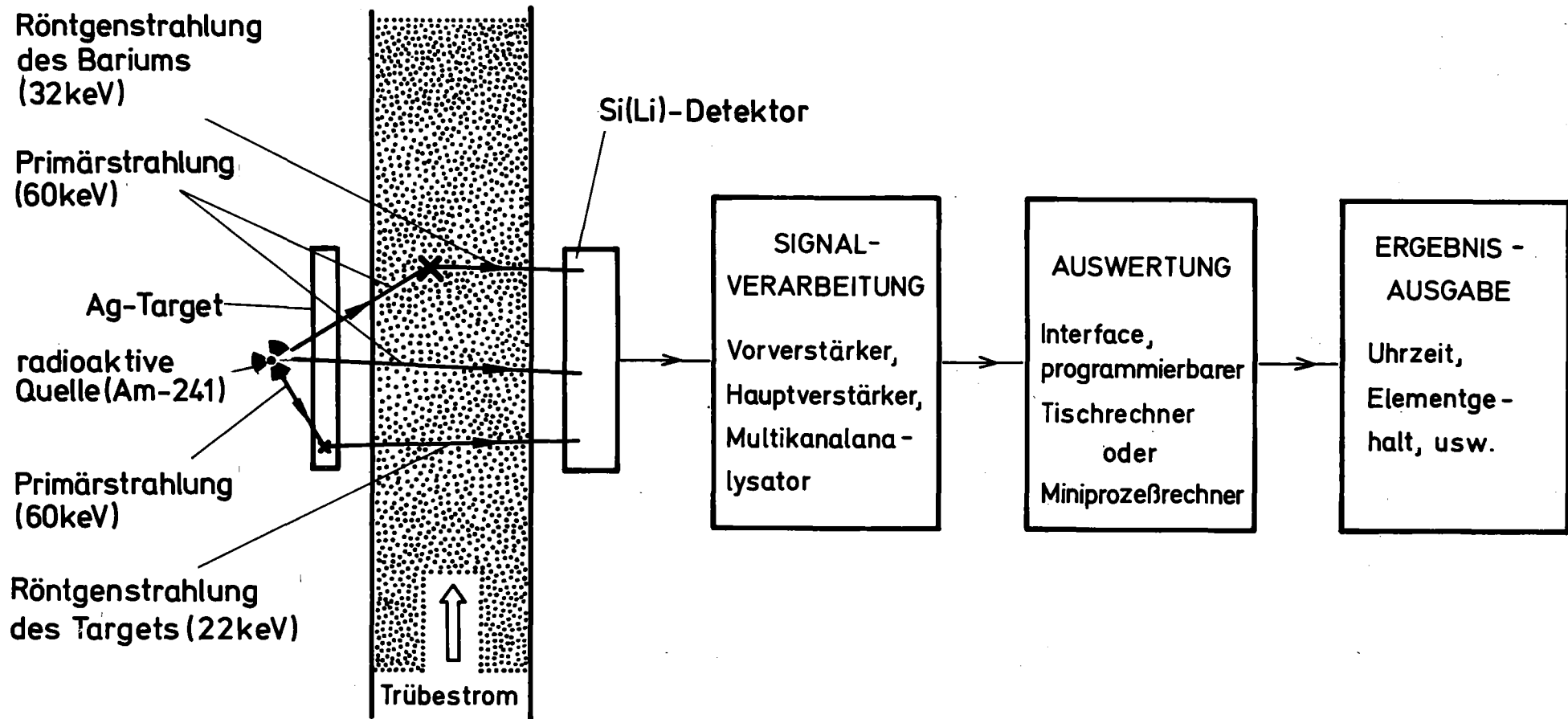


Abb. 3: Meßkonzept zur Röntgenfluoreszenzanalyse von BaSO₄ in Flußspat-Konzentratröhen

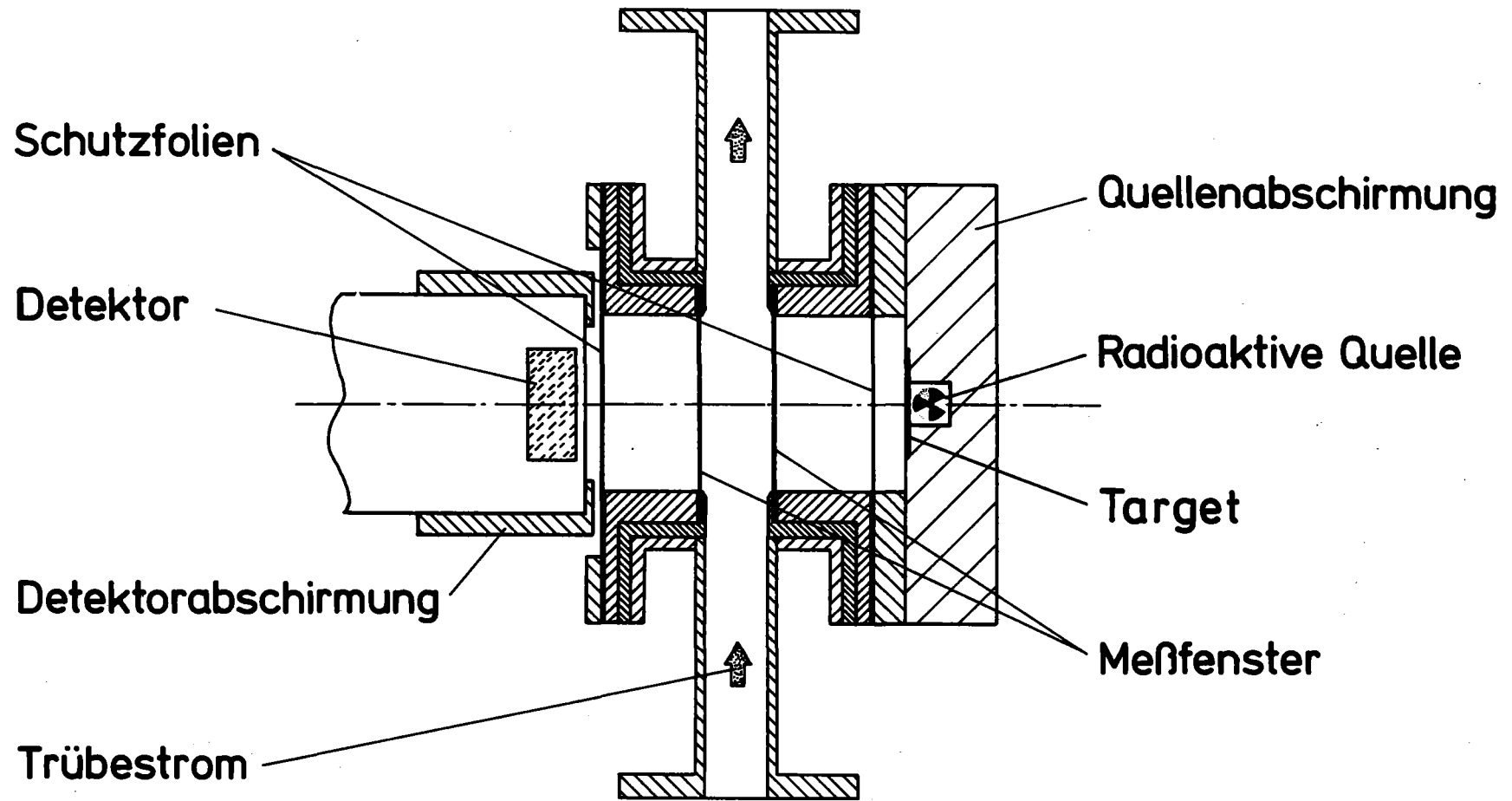


Abb. 4: Meßkammer zur $BaSO_4$ -Bestimmung in Flußspat-Konzentratrührben

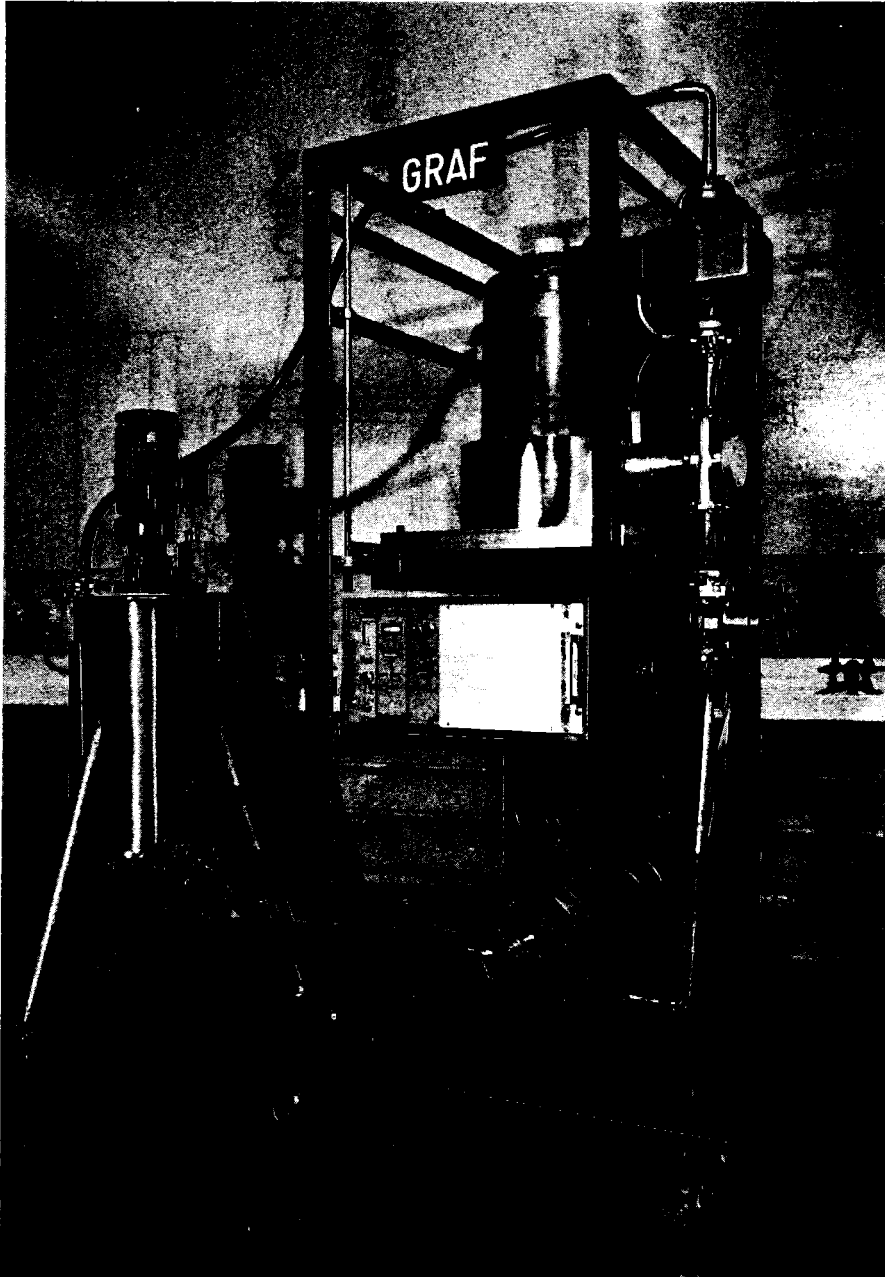


Abb. 5: Gerät zur Röntgenfluoreszenzanalyse
von Flotationstrüben (GRAF)
(Prototyp zur Bestimmung von BaSO_4 in Flußspat-
konzentraten)

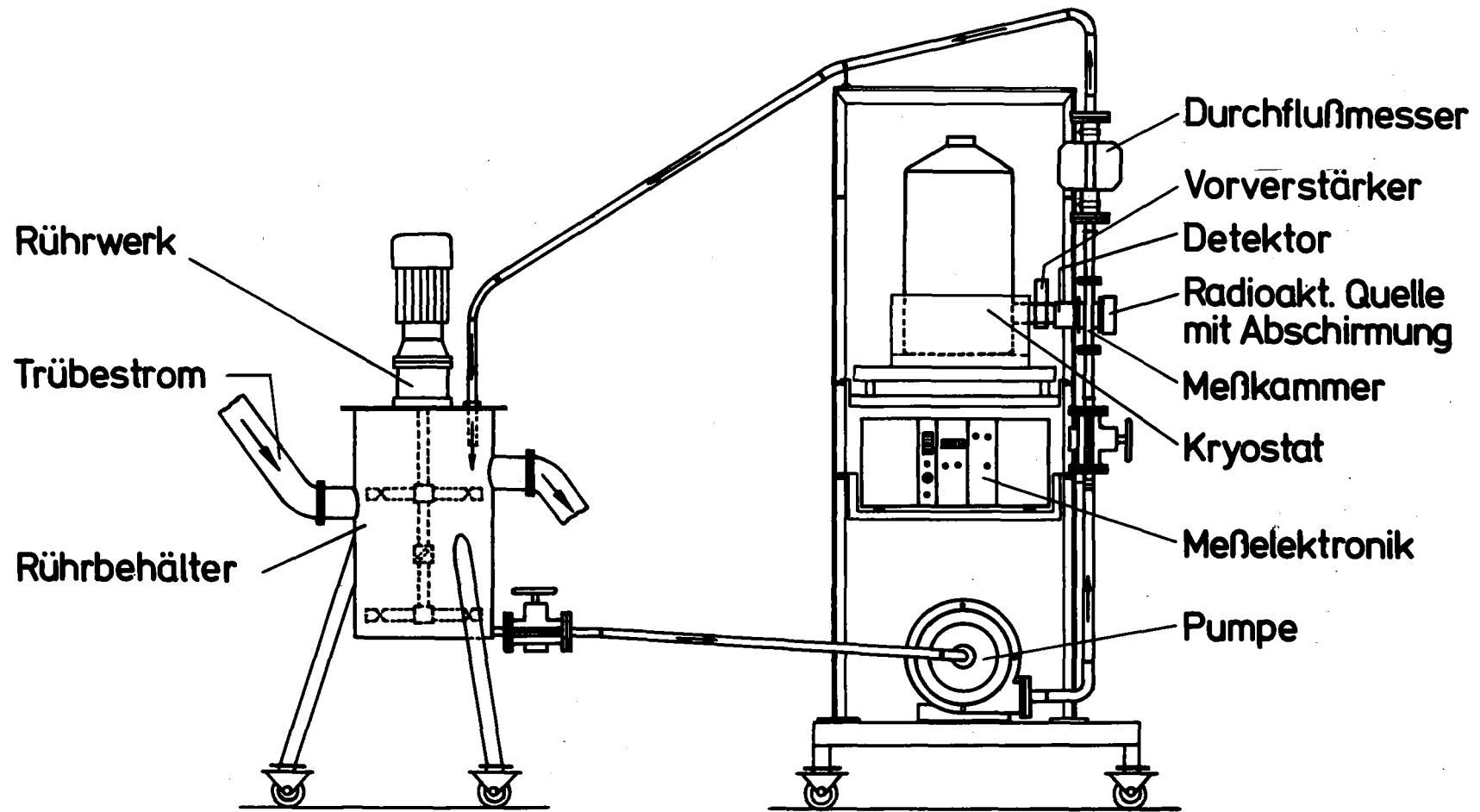


Abb. 6: Gerät zur On-line-Röntgenfluoreszenzanalyse von Flotationstrüben (GRAF)
(Darstellung des Trübekreislaufs)

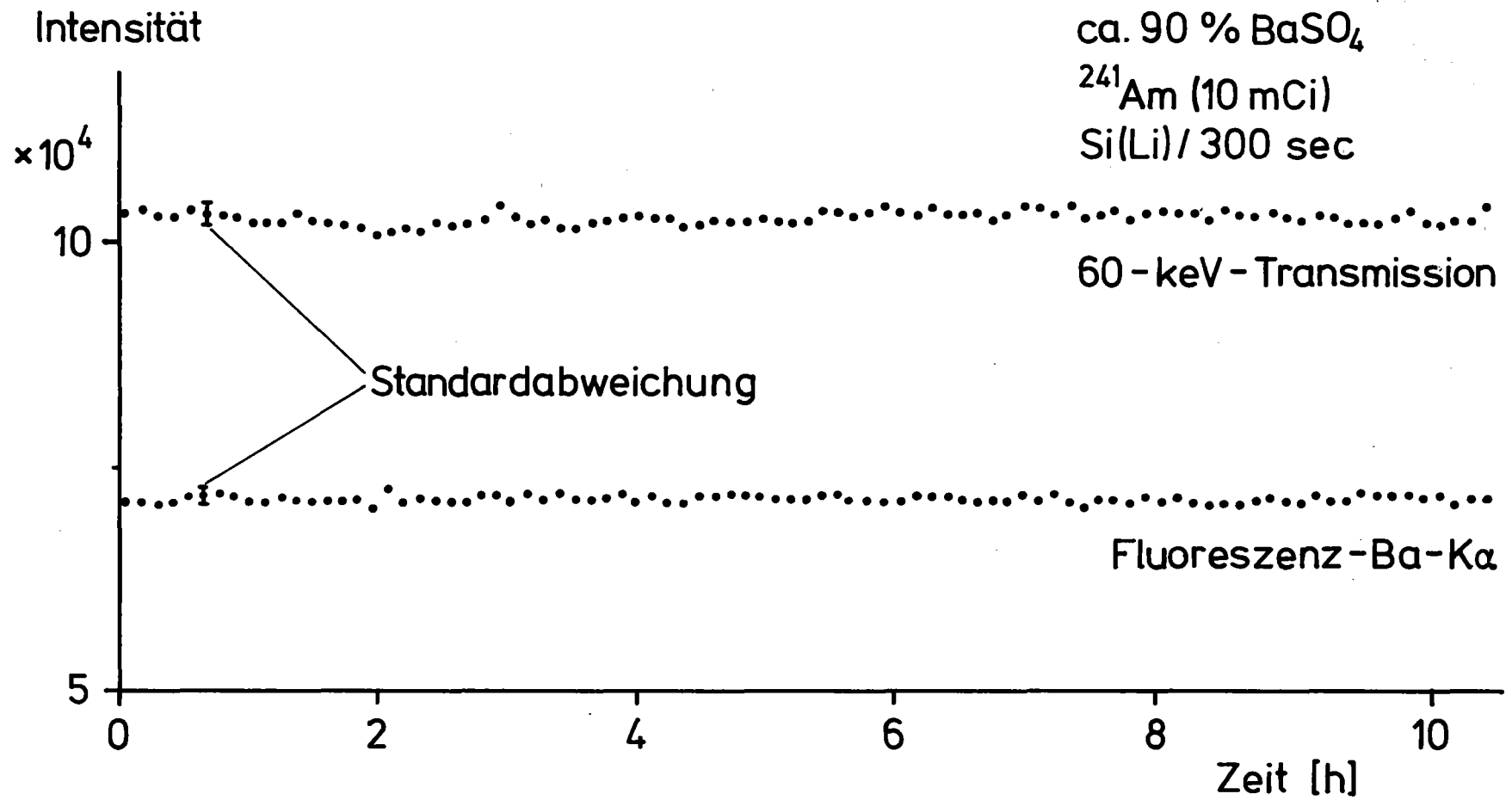


Abb. 7: Einzelwertschwankungen der Intensitäten über einen Zeitraum von ca. 10 h

Zählrate

[cps]

10 mCi ^{241}Am mit Ag Target
Si(Li) / 100 sec
Dichte = 1,2 g/cm³

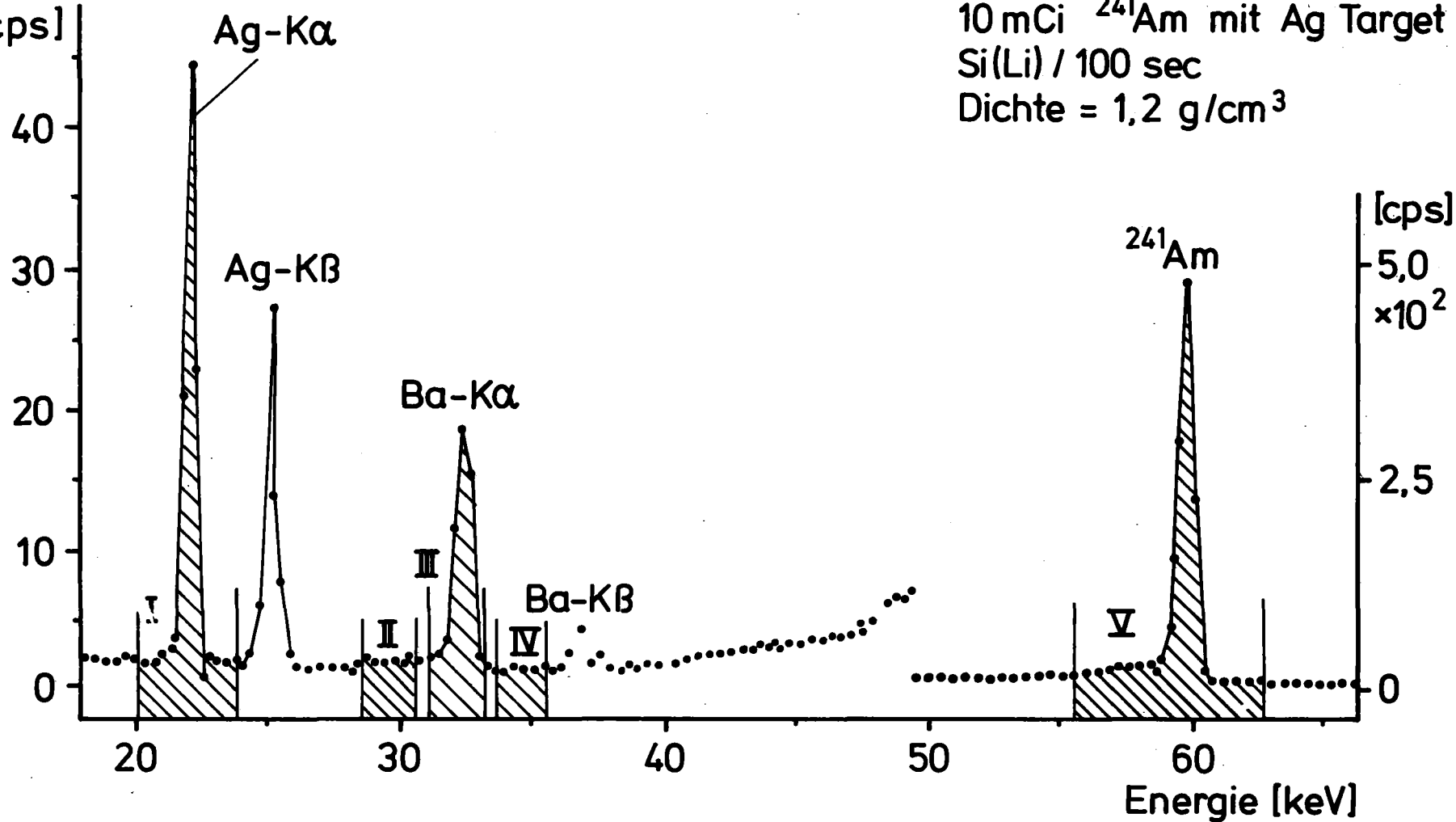


Abb. 8: Gemessenes Spektrum einer Flußspat-Konzentratröhre mit einem BaSO₄-Gehalt von 3%

NR	ITO CPS	IT1 CPS	IF CPS	DICHTE G/CM3	STECH. %BASO4	EXP+-FEHLER %BASO4	ST-EXP %BASO4
1	1150.11	17.79	123.10	1.80	5.00	5.008+-0.111	-0.008
2	1344.46	21.09	140.71	1.70	5.00	4.992+-0.098	0.008
3	1532.23	25.12	152.89	1.60	5.00	4.910+-0.082	0.090
4	1679.18	30.38	159.91	1.50	5.00	4.805+-0.072	0.195
5	1903.60	42.44	166.51	1.40	5.00	4.815+-0.063	0.185
6	2137.05	73.45	161.73	1.30	5.00	4.874+-0.058	0.126
7	2426.29	170.62	142.25	1.20	5.00	4.934+-0.059	0.066
8	2749.70	507.36	92.65	1.10	5.00	5.054+-0.083	-0.054
9	1288.40	19.53	112.97	1.80	4.00	4.059+-0.080	-0.059
10	1464.10	22.84	124.28	1.70	4.00	4.020+-0.072	-0.020
11	1640.36	26.51	132.62	1.60	4.00	4.001+-0.065	-0.001
12	1829.44	32.53	139.91	1.50	4.00	4.002+-0.059	-0.002
13	2049.76	46.11	143.22	1.40	4.00	4.021+-0.052	-0.021
14	2259.03	81.18	135.85	1.30	4.00	4.032+-0.050	-0.032
15	2515.93	186.16	118.47	1.20	4.00	4.090+-0.052	-0.090
16	2826.06	532.50	76.77	1.10	4.00	4.127+-0.069	-0.127
17	1384.83	20.64	91.83	1.80	3.00	3.017+-0.064	-0.017
18	1550.46	23.78	99.36	1.70	3.00	3.002+-0.055	-0.002
19	1753.46	27.63	106.89	1.60	3.00	3.046+-0.050	-0.046
20	1918.41	34.30	110.37	1.50	3.00	3.002+-0.047	-0.002
21	2118.09	48.33	111.05	1.40	3.00	2.995+-0.042	0.005
22	2328.31	83.15	106.37	1.30	3.00	3.055+-0.043	-0.055
23	2559.04	187.34	91.19	1.20	3.00	3.031+-0.045	-0.031
24	2851.16	530.37	59.44	1.10	3.00	3.070+-0.058	-0.070
25	1508.88	22.54	66.29	1.80	2.00	1.962+-0.038	0.038
26	1683.63	25.69	71.62	1.70	2.00	1.995+-0.036	0.005
27	1850.48	29.29	75.62	1.60	2.00	2.026+-0.035	-0.026
28	2036.59	35.71	77.52	1.50	2.00	2.015+-0.033	-0.015
29	2188.41	49.58	76.70	1.40	2.00	1.987+-0.031	0.013
30	2378.43	85.44	72.06	1.30	2.00	1.989+-0.031	0.011
31	2595.75	191.02	62.14	1.20	2.00	1.991+-0.032	0.009
32	2872.17	538.63	39.81	1.10	2.00	1.969+-0.046	0.031
33	1579.03	23.15	52.52	1.80	1.50	1.496+-0.032	0.004
34	1796.98	27.21	56.51	1.70	1.50	1.507+-0.031	-0.007
35	1914.03	30.15	58.62	1.60	1.50	1.525+-0.028	-0.025
36	2104.73	37.51	60.82	1.50	1.50	1.545+-0.028	-0.045
37	2226.63	49.66	59.40	1.40	1.50	1.510+-0.026	-0.010
38	2412.11	84.41	56.14	1.30	1.50	1.520+-0.028	-0.020
39	2641.40	193.63	47.52	1.20	1.50	1.505+-0.029	-0.005
40	2901.58	558.51	30.56	1.10	1.50	1.489+-0.043	0.011

Abb. 9: Auflistung der bei der experimentellen Verfahrenserprobung am System BaSO₄ in CaF₂ erzielten Ergebnisse

NR	ITO CPS	IT1 CPS	IF CPS	DICHTE G/CM3	STECH. %BAS04	EXP+-FEHLER %BAS04	ST-EXP %BAS04
41	1627.65	23.81	36.25	1.80	1.00	0.994+-0.024	0.006
42	1817.22	27.18	38.71	1.70	1.00	1.009+-0.023	-0.009
43	1985.00	31.29	40.60	1.60	1.00	1.026+-0.022	-0.026
44	2184.96	40.08	41.04	1.50	1.00	1.017+-0.021	-0.017
45	2311.56	53.46	40.39	1.40	1.00	1.014+-0.021	-0.014
46	2474.68	89.43	37.58	1.30	1.00	1.008+-0.022	-0.008
47	2669.78	198.53	31.94	1.20	1.00	0.998+-0.025	0.002
48	2901.73	537.06	20.74	1.10	1.00	0.986+-0.039	0.014
49	1708.39	24.84	19.24	1.80	0.50	0.505+-0.016	-0.005
50	1859.03	27.88	20.36	1.70	0.50	0.514+-0.016	-0.014
51	1998.06	31.13	19.74	1.60	0.50	0.487+-0.016	0.013
52	2169.39	37.89	21.37	1.50	0.50	0.518+-0.016	-0.018
53	2343.51	52.51	20.11	1.40	0.50	0.493+-0.016	0.007
54	2538.46	94.39	19.41	1.30	0.50	0.516+-0.017	-0.016
55	2705.20	202.54	16.50	1.20	0.50	0.509+-0.020	-0.009
56	2931.31	557.83	10.82	1.10	0.50	0.507+-0.030	-0.007
57	1703.79	24.91	11.07	1.80	0.30	0.287+-0.015	0.013
58	1875.74	27.66	11.86	1.70	0.30	0.297+-0.014	0.003
59	2012.38	31.06	12.52	1.60	0.30	0.306+-0.015	-0.006
60	2213.19	40.06	12.32	1.50	0.30	0.295+-0.014	0.005
61	2333.85	53.60	12.24	1.40	0.30	0.297+-0.015	0.003
62	2504.20	89.55	11.12	1.30	0.30	0.289+-0.015	0.011
63	2676.91	195.70	9.60	1.20	0.30	0.289+-0.017	0.011
64	2881.40	526.02	6.30	1.10	0.30	0.287+-0.026	0.013

MEHRFACHEKORRELATIONSKOEFFIZIENT = 0.9990

CHI2 = 51.91

Abb. 9: Fortsetzung

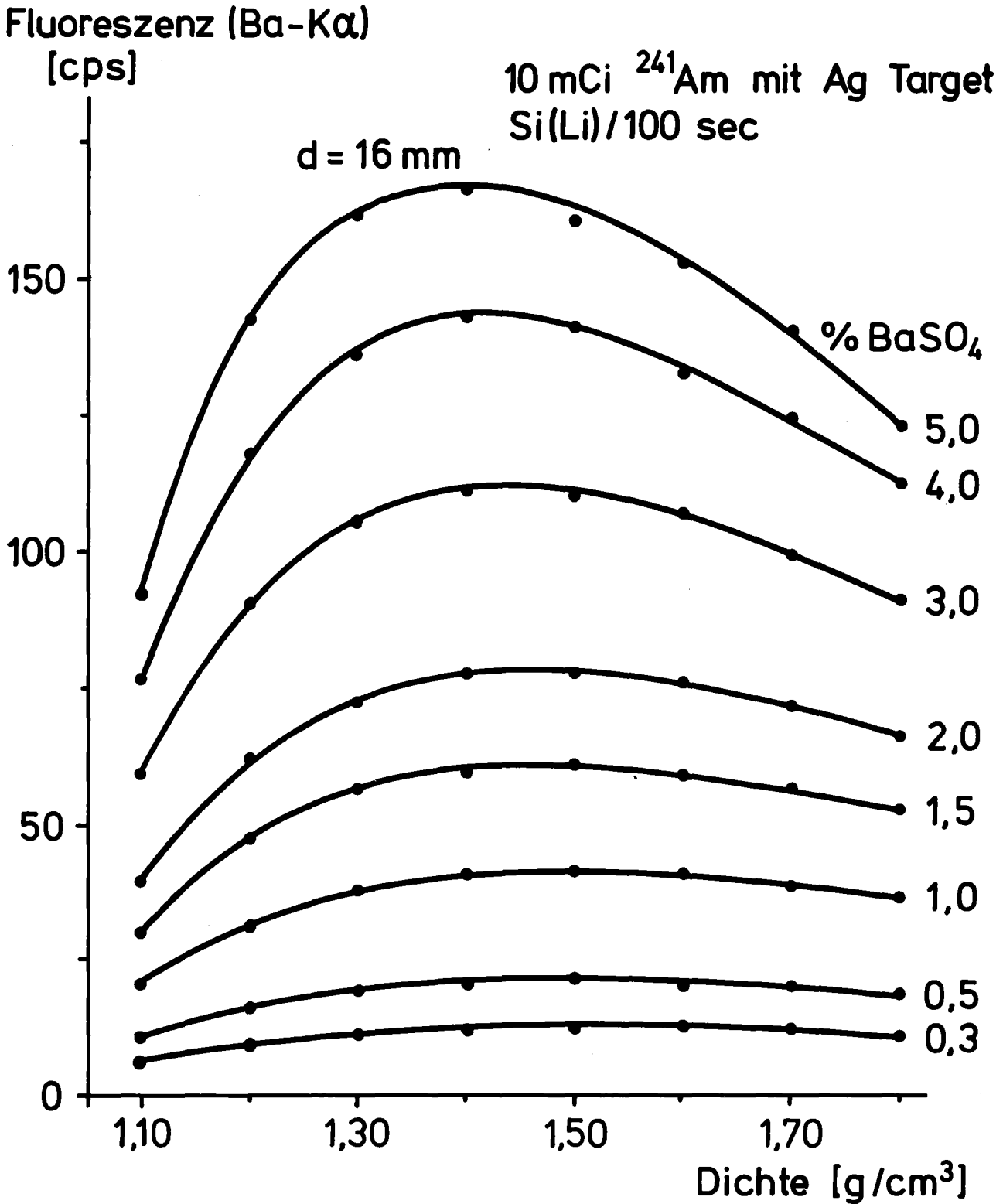


Abb. 10: Intensität der Ba-K α -Linie in Abhängigkeit von Trübedichte und BaSO $_4$ -Konzentration im Feststoff

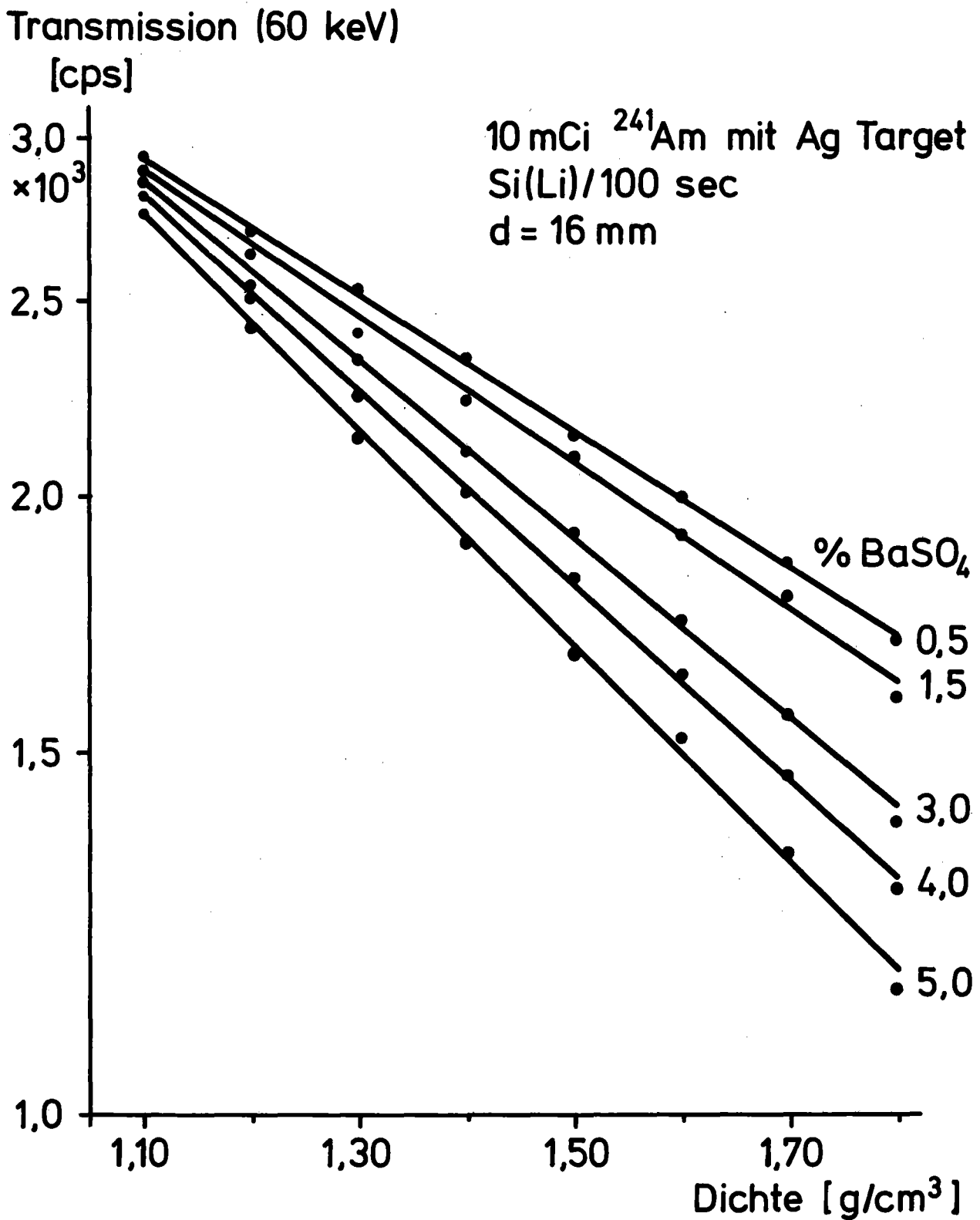


Abb. 11: Intensität der 60 keV-Linie in Abhängigkeit von Trübedichte und BaSO₄-Konzentration im Feststoff

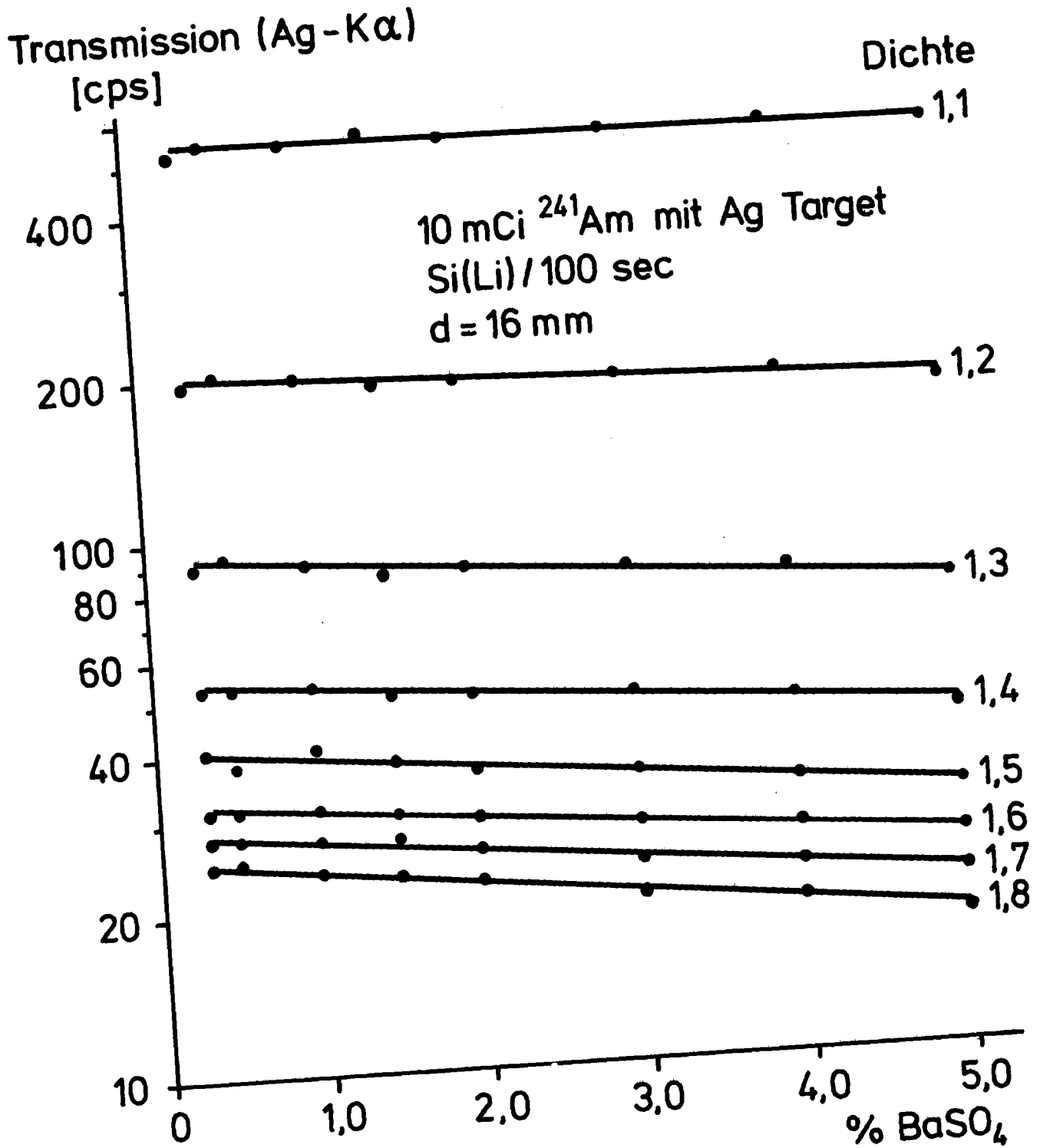


Abb. 12: Intensität der Ag-K α -Linie in Abhängigkeit von Trübedichte und BaSO₄-Konzentration im Feststoff