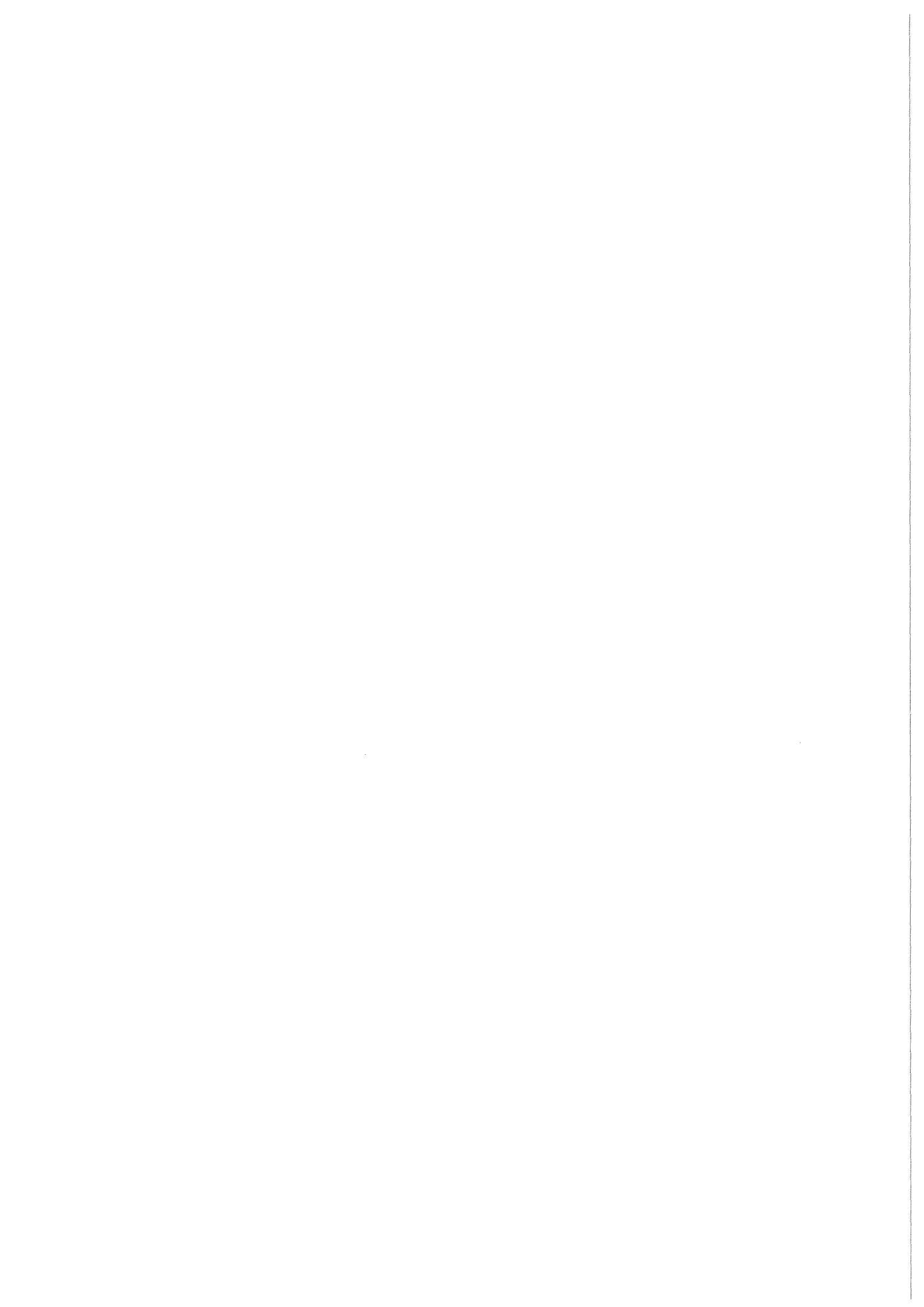


KfK 3832
Dezember 1984

On-line-Bestimmung von Blei mit dem Röntgenfluoreszenz- Analyseverfahren GRAF in der Blei-Zink-Erzaufbereitung

A. Lubecki, K. Wiese
Laboratorium für Isotopentechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Laboratorium für Isotopentechnik

KfK 3832

On-line-Bestimmung von Blei mit dem Röntgenfluoreszenz-
Analyseverfahren GRAF in der Blei-Zink-Erzaufbereitung

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

In Zusammenarbeit mit der Preussag AG Metall, Goslar, wurde in den Jahren 1980 - 1983 das Analysenverfahren GRAF zur Bestimmung von Blei in der Blei-Zink-Erzaufbereitung weiterentwickelt.

Die betriebliche Verfahrenserprobung erfolgte an vier strategisch wichtigen Prozeßströmen in der Flotationsanlage des Erzbergwerks Bad Grund. Dabei wurde an den Prozeßströmen Gesamtberge und Pb-Berge mit niederen Pb-Konzentrationsbereichen von ca. 0,1 - 1,0% beim Vergleich mit den Ergebnissen der konventionellen Analyse eine mittlere Streuung von ca. $\pm 0,04\%$ Pb erreicht. Auch am Prozeßstrom Flotationsaufgabe - Pb-Konzentrationsbereich 3 - 13% - konnte mit $\pm 0,14\%$ ein ebenfalls gutes Ergebnis erzielt werden. Im hohen Konzentrationsbereich von ca. 65 - 80% Pb, wie ihn der Prozeßstrom Pb-Konzentrat aufweist, lag die effektive Standardabweichung bei $\pm 1,42\%$ Pb.

On-line Assay of Lead by the GRAF X-ray Fluorescence Analytical Method in Lead-Zinc Ore Dressing

Summary

In cooperation with Preussag AG Metall, Goslar, the GRAF analytical method for the determination of lead in lead-zinc ore dressing was improved during the years 1980 until 1983. The method was tested in practical operation on four strategically important process streams in the flotation facility of the Bad Grund ore mine. In the process streams "total tailings and Pb-tailings" with low Pb-concentration values of about 0.1 to 1.0% a mean scattering of about $\pm 0.04\%$ was attained compared with the results from conventional assay. In the "flotation liquid feed" process stream - Pb-concentration values from 3 to 13% - the result obtained of $\pm 0.14\%$ was likewise good. At the high concentration range of approximately 65 to 80% Pb, as found in the "Pb-concentrate" process stream the effective standard deviation was $\pm 1.42\%$ Pb.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	2
3. Physikalische Grundlagen des Analysenverfahrens	4
3.1 Einführung	4
3.2 Meßkonzept zur Bleianalytik	6
3.3 Theoretische Grundlagen zur Konzentrations- berechnung	7
3.4 Das Eichverfahren	12
3.5 Spektrenauswertung	15
4. Erstellung des Geräteprototyps	18
5. Eichung	23
5.1 Vorbereitung des Trübefeststoffes und Ansetzen der Eichtrüben	23
5.2 Anwendung von trübeäquivalenten Formkörpern	24
5.3 Ergebnisse der Konzentrationseichungen	26
5.4 Dichteeichung	29
6. Vorortprobung in der Flotationsanlage der Blei-Zink-Erzaufbereitung Bad Grund	30
6.1 Prozeßstrom "Gesamtberge"	32

...

	Seite
6.2 Prozeßstrom "Pb-Berge"	32
6.3 Prozeßstrom "Flotationsaufgabe"	33
6.4 Prozeßstrom "Pb-Konzentrat"	34
6.5 On-line-Dichtemessung vor Ort	39
6.6 Zusammenfassende Betrachtung der Vorortergebnisse	39
7. Schlußbetrachtung, Ausblick	41
8. Literatur	44
9. Abbildungen	47
10. Tabellen	72
11. Anhang	78
Anhang A: Entwicklung der Formel für die Be- rechnung der Röntgenfluoreszenz- strahlungs-Intensität	78
Anhang B: Detaillierte Berechnungen zur Ent- wicklung der Formel für die Konzen- trationsbestimmung	82

1. Einleitung

Um auch künftig eine wirtschaftliche Gewinnung mineralischer Rohstoffe zu gewährleisten, wird sowohl bei Abbaufahren als auch bei Aufbereitungstechniken eine hohe Optimierungsstufe angestrebt. Dabei ist insbesondere beim Aufbereitungsverfahren Flotation ein abgestimmtes System von Meß- und Analysetechnik eine wesentliche Voraussetzung.

Beim Flotationsprozeß wird das Wertmineral aus einer belüfteten Suspension aus fein vermahlenem Rohmineral und Wasser, der sog. Flotations-Trübe, durch Zusatz bestimmter Chemikalien gewonnen. In diesem recht kompliziert ablaufenden Prozeß sind nur wenige physikalisch-chemische und verfahrenstechnische Teilschritte theoretisch exakt zu beschreiben. Eine aufwendige Meßtechnik ist daher zur Erfassung und Verknüpfung wichtiger Prozeßparameter, wie z.B. Trübedichte, Abstimmung der Chemikalienzugabe, Kornverteilung, pH-Wert, Verweilzeitverhalten usw. erforderlich. Die angestrebte automatische Prozeßsteuerung freilich wird erst durch eine kontinuierliche Elementanalyse möglich werden.

Eine Betrachtung des in Abb. 1 dargestellten Verfahrensschemas der Flotation einer Erzaufbereitungsanlage [1] mit ihren zahlreichen, eng verknüpften Prozeßströmen macht die Probleme erkennbar, die bei Entwicklung einer automatischen Prozeßsteuerung zu lösen sind. Dazu sei noch kurz erwähnt, daß nicht nur die Elementgehalte der einzelnen Prozeßströme stark variieren, sondern auch erheblich unterschiedliche Trübedichten zu berücksichtigen sind.

Es werden daher Analysengeräte benötigt, die unabhängig von der Trübedichte an wichtigen strategischen Punkten des Prozesses, wie z.B. Flotationsaufgabe, Berge und Konzentrat, die Elementgehalte in möglichst breiten Konzentrationsbereichen schnell ermitteln und somit ein gezieltes Eingreifen in den Prozeßablauf ermöglichen.

In bezug auf diese Problemstellung werden zur Zeit erhebliche Anstrengungen unternommen, Verfahren und Geräte für eine solche Prozeßanalytik, im besonderen für die Aufbereitung von Buntmetallerzen [2 - 4] zu entwickeln. Eine F+E-Aufgabe des LIT der letzten Jahre bestand darin, das in den 70er Jahren im LIT entwickelte und im Jahre 1979 bei der Schwerspatanalyse in der Fluß-

...

spatflotation erstmals industriell erprobte On-line-Röntgenfluoreszenz-Analysenverfahren GRAF [5 - 7] den Erfordernissen der Bleianalytik in der Bleiglanz-Zinkblende-Flotation anzupassen [8]. Über diese Entwicklungen, die in Zusammenarbeit mit der Preussag AG Metall, Goslar, z.T. in der Flotationsanlage des Erzbergwerks Bad Grund erfolgten, wird nachfolgend berichtet.

In Bad Grund wird Blei und Zink als Roherz im Untertagebergbau gewonnen. Es enthält neben den Metallträgern Bleiglanz (PbS) und Zinkblende (ZnS) noch Gangarten in Form von Kalkspat und Eisenspat sowie Nebengestein in variierenden Mengen. Die Metallträger werden durch Schwerkraft-Voranreicherung und anschließende selektive Flotation als Konzentrate gewonnen [9]. In Abb. 2 ist das Fließschema des Flotationsprozesses vereinfacht dargestellt.

Die Entwicklung der Bleianalytik wurde hier in den Jahren 1980 bis 1982 zunächst an den strategisch wichtigen Prozeßströmen "Gesamtberge", "Pb-Berge" und "Flotationsaufgabe" durchgeführt und Mitte 1983 mit letzten Messungen am Produktstrom "Pb-Konzentrat" abgeschlossen. Über die an den drei erstgenannten Punkten erzielten Ergebnisse wurde in groben Zügen bereits in [10] berichtet.

Zwischenzeitlich wurde die Entwicklung des Analysenverfahrens von der reinen Bleibestimmung auf eine Blei-Zink-Analytik ausgedehnt.

2. Aufgabenstellung

Ein langfristig angestrebtes Ziel ist die weitgehende Automation des Flotationsprozesses. Über eine automatische Steuerung einzelner Teilschritte sowie deren Verknüpfung soll letztlich eine vollautomatische, zentral gesteuerte Prozeßführung erreicht werden. Um der Verwirklichung dieses Zieles ein erhebliches Stück näher zu kommen, wird mittelfristig als wohl wichtigstem Teilschritt die Entwicklung und betriebliche Anwendung einer kontinuierlichen Bestimmung der Elemente Blei und Zink in Prozeßströmen der Flotation Bad Grund angestrebt. Die Vorstellungen gehen dahin, daß für eine

...

solche zentrale Prozeßführung die fortlaufende Überwachung der Elementgehalte von ca. 15 Prozeßströmen nötig sein wird. Dabei wird an einen schwerpunktmäßigen Einsatz mehrerer Analysengeräte bzw. die Erstellung einer zentralen Anlage gedacht.

Zur Lösung des Problems "On-line-Analytik" bot sich, nach entsprechender Modifizierung der physikalischen Grundlagen bzw. der Meßeinrichtung, das im LIT für die Schwerspatanalytik entwickelte und bereits betrieblich erprobte Röntgenfluoreszenz-Analysenverfahren GRAF an. Dieses Verfahren sollte zunächst für eine Einzelbestimmung von Blei entwickelt und betrieblich erprobt werden. Nach Abschluß dieser Erprobung war über die Erweiterung des Projektes auf eine gleichzeitige Bestimmung von Blei und Zink zu entscheiden.

Für die Entwicklung der Bleianalytik wurden die Prozeßströme "Gesamtberge", "Pb-Berge", "Flotationsaufgabe" und "Pb-Konzentrat" ausgewählt. Die Elementgehalte dieser Trüben unterscheiden sich erheblich und überdecken den gesamten zu analysierenden Pb-Konzentrationsbereich von ca. 0,1 - 80%. Da auch die Trübedichten größeren Schwankungen unterliegen, erschienen diese Prozeßströme zur Demonstration der betrieblichen Anwendbarkeit des Analysenverfahrens besonders geeignet. Nachfolgend sind die Elementgehalte und Trübedichten dieser Trübeströme aufgeführt.

Prozeßstrom "Gesamtberge"

Pb-Gehalt	% :	ca. 0,1 - 0,6
Zn-Gehalt	% :	ca. 0,1 - 0,3
Mittlere Trübedichte	g/ccm :	ca. 1,175
Schwankungsbreite	g/ccm :	ca. 1,1 - 1,25

Prozeßstrom "Pb-Berge"

Pb-Gehalt	% :	ca. 0,2 - 0,6
Zn-Gehalt	% :	ca. 5 - 22
Mittlere Trübedichte	g/ccm :	ca. 1,230
Schwankungsbreite	g/ccm :	ca. 1,15 - 1,4

...

Prozeßstrom "Flotationsaufgabe"

Pb-Gehalt	% :	ca. 3 - 12
Zn-Gehalt	% :	ca. 5 - 22
Mittlere Trübedichte	g/ccm :	ca. 1,475
Schwankungsbreite	g/ccm :	ca. 1,3 - 1,6

Prozeßstrom "Pb-Konzentrat"

Pb-Gehalt	% :	ca. 67 - 80
Zn-Gehalt	% :	ca. 1,5 - 5
Schwankungsbreite der Trübedichte	g/ccm :	ca. 1,3 - 1,6

Als erstem Schritt zur Entwicklung der on-line Bleianalytik war ein entsprechendes Meßkonzept zu erstellen. Erst danach war zu entscheiden, wieweit bei Erstellung eines Geräteprototyps Komponenten aus der Schwerspatanalytik übernommen werden konnten.

Nach Abschluß der Voruntersuchungen sollte die Erstellung eines Analysengeräteprototyps erfolgen. Bei der Planung dieses Gerätes war bezüglich des Trübekreislaufs auf das bei der Schwerspatanalytik erprobte Grundkonzept aufzubauen. Um die Durchführung der weiteren Entwicklungsarbeit zu vereinfachen, sollten zwei in ihren Grundkomponenten gleich konzipierte Geräte erstellt werden. Die Vorstellungen gingen dahin, eines dieser Geräte im LIT für die weitere Verfahrensentwicklung und Ermittlung von Eichparametern einzusetzen, das zweite Gerät aber vor Ort zu installieren. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, Vorort-Erprobungsphasen ohne größeren Transportaufwand durchzuführen. Notwendige Transporte konnten sich somit jeweils auf Einzelkomponenten wie z.B. meßtechnische Geräte beschränken.

3. Physikalische Grundlagen des Analysenverfahrens

3.1 Einführung

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die Atome zur Aussendung einer elementcharakteristischen Strahlung angeregt. Da die Energie die-

...

ser von den inneren Elektronenschalen des Atoms stammenden Strahlung von der Ordnungszahl des Elements abhängig ist, spricht man von einer charakteristischen Röntgenstrahlung bzw. von Röntgenlinien. Diese Linien können in einer beliebigen Probe durch eine entsprechende Primärstrahlung, die entweder von einer Röntgenröhre oder einer Radionuklidquelle stammt, erzeugt werden. Die Untersuchung, welche Röntgenlinien sich in der Probe meßbar anregen lassen, erlaubt die qualitative Zusammensetzung dieser Probe zu ermitteln. Um eine Aussage über die Gewichtskonzentration eines Elements zu erhalten, muß die Intensität der ihm zugehörigen Röntgenlinie gemessen werden. Wenn eine Eichkurve, d.h. die Abhängigkeit einer Röntgenintensität von der Elementkonzentration, bekannt ist, kann die unbekannt Konzentration einfach bestimmt werden. Leider ist dieses einfache Verfahren aber nur in Zweikomponentensystemen anwendbar. In komplexen Systemen, zu denen eine Flotationstrübe gehört, treten zahlreiche Störeffekte auf, die eine direkte Analyse nach dem geschilderten Prinzip ausschließen.

Bei Flotationstrüben wird die Intensität der angeregten Röntgenstrahlung nicht nur von der Anzahl der Atome des zu analysierenden Elements bestimmt, sondern auch von der Zusammensetzung des Feststoffs und von der Trübedichte. Da diese drei Größen unabhängig variieren, ist es nicht möglich, nur durch Intensitätsmessung der Röntgenstrahlung des Elements seine Konzentration im Feststoff zu bestimmen. Es war daher notwendig, eine Meßanordnung zu finden, die eine Messung weiterer zusätzlicher Größen ermöglicht.

Das bereits erwähnte Röntgenfluoreszenzanalyseverfahren GRAF [5 - 7] basiert im Gegensatz zur bisher üblichen Praxis auf einer Durchstrahlung der zu analysierenden Trübe (Abb. 3a). Durch Verknüpfung der dabei angeregten, elementspezifischen Röntgenstrahlung mit den gleichzeitig gemessenen Transmissionen von Primärstrahlung und Targetröntgenstrahlung wurde eine von Trübedichte und Matrixzusammensetzung unabhängige Elementgehaltsbestimmung im Feststoff der Trübe möglich.

...

3.2 Meßkonzept zur Bleianalytik

Um das bei der $BaSO_4$ -Analytik angewandte Verfahrensprinzip auf das analytische Problem, Pb-Bestimmung in Pb-Zn-Flotationstrüben, anzuwenden, mußten insbesondere Anregungsquelle und Target neu ausgewählt werden. Als Pb-spezifische Röntgenstrahlung wurden K_{α} -Linien gewählt. Sie erlauben eine einfache Spektrenauswertung - keine Überlappungen durch benachbarte Elemente - und gewährleisten dank der hohen Energie dieser Strahlung (ca. 75 KeV) einen geringen Einfluß der Korn- und Matrixeffekte auf das Analyseergebnis.

Zur Anregung der K-Linien des Bleis wurde Co-57 als geeignete Anregungsquelle ermittelt. Als Targetmaterial wurde in Harz eingegossenes Quecksilberoxid verwendet, da die Energielage der Quecksilber-K-Linien gegenüber den Pb-K-Linien die theoretischen Anforderungen - energetisch nahe zum zu analysierenden Element und unterhalb dessen Absorptionskante - am besten erfüllen. Die Hg- $K_{\alpha 1}$ -Linie liegt mit 70,82 KeV nahe den Pb- K_{α} -Linien (72,79 und 74,96 KeV) um die Erfüllbarkeit der Bedingung

$$\frac{\mu_{fP}}{\mu_{tP}} = \text{const.} \quad (1)$$

zu garantieren. Sie kann mit einem gut auflösenden Detektor separat von den Pb-Linien gemessen werden.

In Gleichung 1 bedeuten:

μ_{fP} = Massenabsorptionskoeffizient der Probe für die Fluoreszenzstrahlung

μ_{tP} = Massenabsorptionskoeffizient der Probe für die Targetstrahlung

(Index P = Probe; Index f = Fluoreszenzstrahlung;
Index t = Targetstrahlung)

Der für die Bestimmung von $BaSO_4$ eingesetzte SiLi-Detektor konnte bei der Pb-Analytik nicht verwendet werden; seine Ansprech-

...

wahrscheinlichkeit ist für den hier zu wählenden Energiebereich zu niedrig. Zur Registrierung der angeregten Röntgenlinien sowie der Primärstrahlung wurde daher ein Reinstgermaniumdetektor mit einer aktiven Fläche von ca. 80 mm² eingesetzt. Seine Auflösung von 0,5 KeV bei 122 KeV und die gute Ansprechwahrscheinlichkeit im Energiebereich von 70 bis 130 KeV erlaubte, die infrage kommenden Linien getrennt und mit guter Ausbeute zu messen. Abb. 4 zeigt dazu als Beispiel einen Teil eines gemessenen Röntgenspektrums einer Trübe aus Flotationsaufgabe.

Um die Ausbeute an Röntgenstrahlung - vor allem im unteren Pb-Konzentrationsbereich (Gesamtberge, Pb-Berge) - noch zu verbessern, war es notwendig, zusätzlich zur bisher verwendeten Scheibenquelle (Abb. 3a) eine Ringquelle einzusetzen. Diese wurde, wie Abb. 3b zeigt, detektorseitig angebracht [8, 10].

Die vom Detektor registrierten Röntgen- bzw. Gammaquanten werden in Form eines Energiespektrums von einem Vielkanalanalysator während einer vorgegebenen Meßzeit aufaddiert und einem Rechner zur Auswertung übergeben.

3.3 Theoretische Grundlagen der Konzentrationsberechnung

In diesem Kapitel wird die Entwicklung der Formel zur Konzentrationsberechnung, abgestimmt auf die bei der Pb-Analytik angewandte Meßgeometrie (Abb. 3b), erläutert.

Die in [5] für die bei der BaSO₄-Analytik angewandten Meßgeometrie (Abb. 3a) entwickelte Formel zur Beschreibung der vom Detektor registrierten Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung der Probe (I_f) lautet:

$$J_f = K_f \frac{C_P}{\mu_{OP} - \mu_{fP}} \cdot \left[\exp(-\mu_{fP} \cdot \rho_P \cdot d) - \exp(-\mu_{OP} \cdot \rho_P \cdot d) \right] \quad (2)$$

...

Es bedeuten:

K_f = Konstante, die von Geometrie, Detektor und Anregungsbedingungen abhängig ist.

μ_{oP} = Massenabsorptionskoeffizient der Probe für die Primärstrahlung (Index "o")

C_p = Konzentration des gewünschten Elements in der Probe

ρ_p = Probendichte

d = Probendicke

Diese Formel ist für die in Abb. 3b dargestellte Pb-Meßgeometrie nicht mehr anwendbar, da der überwiegende Anteil der vom Detektor registrierten Röntgenstrahlung hier von der Strahlung der Ringquelle angeregt wird. Dieser Anteil kann durch nachfolgende Formel beschrieben werden (s. hierzu auch Anhang A):

$$J_{fD} = K_{fD} \cdot C_p \cdot \rho_p \cdot \exp(x) \cdot \left[\frac{E_2(x)}{H} - \frac{E_2(y)}{H+d} \right] \quad (3)$$

Es bedeuten:

Index D = detektorseitige Anregung

H = Entfernung Probe-Detektor

$$x = (\mu_{oP} + \mu_{fP}) \cdot \rho_p \cdot H$$

$$y = x + (\mu_{oP} + \mu_{fP}) \cdot \rho_p \cdot d$$

E_2 = Exponentiell-Integrale Funktion (s. Anhang A)

Die durch die Probe geschwächten Primär- und Targetstrahlungsintensitäten lassen sich ähnlich wie in |5| ausdrücken:

$$J_{To} = K_{To} \cdot \exp(-\mu_{oP} \cdot \rho_p \cdot d) \quad (4)$$

$$J_{Tt} = K_{Tt} \cdot \exp(-\mu_{tP} \cdot \rho_p \cdot d) \quad (5)$$

...

Hier steht Index "T" für die durch die Probe geschwächte Strahlung. Da bei der Analyse von Flotationstrüben die Konzentration "C" des gewünschten Elements im Feststoff gefragt ist, wird auch die folgende Abhängigkeit zwischen C und Cp verwendet:

$$C_P = C \cdot \frac{1 - \frac{\rho_W}{\rho_P}}{1 - \frac{\rho_W}{\rho_F}} \quad (6)$$

Hier wurde mit " ρ_W " die Dichte des Wassers und mit " ρ_F " die Dichte des Feststoffs eingesetzt. Gesucht wird nun eine Lösung der Gleichungssysteme (3) bis (5), die unter Berücksichtigung der Gleichung (6), aber unabhängig von Trübedichte und Feststoffzusammensetzung, die Konzentration C in einer Abhängigkeit von den gemessenen Größen I_{fD} ; I_{To} und I_{Tt} darstellt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß sowohl die Massenabsorptionskoeffizienten der Probe (μ_{op} ; μ_{fp} ; μ_{tp}) als auch die Feststoffdichte (ρ_F) von der Konzentration C abhängig sind. Es gelten folgende Beziehungen:

$$\mu_{SP} = \left[(\mu_{SE} - \mu_{SM}) C + \mu_{SM} \right] \cdot \frac{C_P}{C} + \mu_{SW} \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C} \right) \quad (7)$$

$$\frac{1}{\rho_F} = \frac{C}{\rho_E} + \frac{1-C}{\rho_M} \quad (8)$$

Hier steht Index E für das zu bestimmende Element, Index M für die Feststoffmatrix und Index S für eine der drei Strahlungsarten (o, f oder t).

Da eine allgemeine analytische Lösung dieses nichtlinearen Gleichungssystems nicht existiert und die Anwendung von iterativen Verfahren bei einer "on-line" Auswertung kaum möglich war, mußten zusätzliche Randbedingungen und Approximationen eingeführt werden:

...

a) Es kann gezeigt werden, daß sich das Produkt

" $\exp(x) \cdot E_2(x)$ " durch ein Polynom

" $A_0 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + A_3 \cdot x^3 + \dots + A_n \cdot x^n$ " approximieren läßt.

Die Genauigkeit der Approximation ist dabei vom Polynomgrad "n" und vom Variationsbereich des Argumentes "x" abhängig.

b) Die Wahl einer geeigneten Probendicke (s. Anhang A, Gleichung A 4) kann eine Reduzierung sowohl des zweiten Gliedes der Gleichung (3) als auch der durch die Scheibenquelle angeregten Röntgenstrahlung (Gl. 2) auf Null bringen. In der Praxis, am Beispiel des Trübestromes "Gesamtberge", wird diese Bedingung ab einer Probendicke von ca. 40 mm erfüllt. Der Prozeßstrom "Pb-Konzentrat" erlaubt hier sogar eine Probendicke von ca. 20 mm. Erklärbar ist dieses durch die hohen Dichte- (ρ_p) und μ_{SP} -Werte, die mit hohen Pb-Konzentrationen zusammenhängen.

c) Wenn die Absorptionskanten der Matrixelemente (Index M) des Feststoffes unter den Energien der Primär- und Targetstrahlung liegen - diese Bedingung ist für das in Kap. 3.2 vorgeschlagene Meßkonzept erfüllt - wird der Quotient

$r_{ot} = \mu_{oM} / \mu_{tM}$ von der chemischen Zusammensetzung der Ma-

trix unabhängig [12]. In einem solchen Fall läßt sich das Produkt $C_p \cdot \rho_p$ wie folgt ausdrücken (s. Anhang B):

$$C_P \cdot \rho_P = \frac{C}{C + a_3} \cdot (a_0 + a_1 \cdot L_0 + a_2 \cdot L_1) \quad (9)$$

Hier bedeuten:

a_0 ; a_1 ; a_2 und a_3 = konstante Parameter

...

$$L_0 = \ln (J_{\text{ToR}} / J_{\text{To}})$$

$$L_t = \ln (J_{\text{TtR}} / J_{\text{Tt}})$$

I_{ToR} und I_{TtR} sind die für eine Referenzprobe gemessenen Werte.

- d) Da für alle Elemente in der Probe die Absorptionskanten immer unter der Primär- und Fluoreszenzstrahlungsenergie (gilt für die Matrixelemente) bzw. über diesen Energien liegen (gilt für das zu bestimmende Element - in unserem Fall Pb) wird auch der Quotient

$$r_{\text{ft}} = \mu_{\text{fP}} / \mu_{\text{tP}} \quad \text{von der Probenzusammensetzung unabhängig [11].}$$

Diese Tatsache erlaubt die Variable x in Gl. (3) wie folgt auszudrücken (s. Anhang B):

$$x = \alpha + \beta \cdot L_0 + \gamma \cdot L_t \quad (10)$$

α ; β ; γ = konstante Parameter

Mit Hilfe dieser Approximationen kann man Gl. (3) zu folgender Formel umwandeln (s. Anhang B):

$$y = B_0 + B_1 \cdot x_1 + B_2 \cdot x_2 + B_3 \cdot x_3 + \dots \quad (11)$$

Die Bedeutung von y ; x_1 ; x_2 ... usw. für drei von mehreren möglichen Reihenentwicklungen sind nachfolgend tabellarisch dargestellt:

	I	II	III
y	$1/C$	C	C
x_1	$1/J_{\text{fR}}$	J_{fR}	J_{fR}
x_2	$L_0 \cdot x_1$	L_0	J_{ToR}
x_3	$L_t \cdot x_1$	L_t	J_{TtR}
x_4	$L_0 \cdot L_t \cdot x_1$	$L_0 \cdot L_t$	$J_{\text{ToR}} \cdot J_{\text{TtR}}$
x_5	$L_0^2 \cdot x_1$	L_0^2	J_{To}^2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

...

$$J_{fR} = \frac{J_{fD}}{J_{fDR}}$$

I_{fDR} = für die Referenzprobe gemessene Intensität

Es ist zu vermerken, daß die Gleichung (11) förmlich mit Gleichung (20) aus [5] übereinstimmt. Der durch ein anderes Meßkonzept und andere Approximation bedingte Unterschied liegt in den oben aufgeführten Interpretationen für $x_1; x_2 \dots$ usw.

3.4 Das Eichverfahren

Im Prinzip reduziert sich das Eichverfahren auf die Ermittlung der Parameter $B_0; B_1; B_2 \dots$ usw. in der Gleichung (11).

Dieses ist, bedingt u.a. durch die durchgeführten Approximationen, auf dem theoretischen Wege kaum möglich. Die unbekanntes Koeffizienten $B_0; B_1; B_2 \dots$ wurden daher mit Hilfe einer Meßreihe an Proben (Trüben) mit verschiedenen, aber bekannten Konzentrationen (C_i) und den interessierenden Bereich abdeckenden Dichten mittels mehrfacher linearer Regression gefunden. Die Anwendung der Gaus'schen Methode der kleinsten Quadrate auf eine solche Meßreihe und Berücksichtigung von Gl. 11 führt zur folgenden Bedingung:

$$S = \sum_{i=1}^N \left(y_i - B_0 - B_1 x_{1i} - B_2 x_{2i} - \dots \right)^2 \cdot W_i = \text{Minimum} \quad (12)$$

Index i durchläuft alle Proben; "N" steht für ihre Anzahl. Die Wichtung " W_i " wird dabei berechnet als:

$$W_i = \frac{W}{\sigma^2 y_i} \quad \text{und} \quad W = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma^2 y_i}} \quad (13)$$

Es ist allgemein bekannt, daß die Forderung (12) für einen solchen Parametersatz ($B_0; B_1; B_2$ usw.) erfüllt wird, wenn für diesen gleichzeitig gilt:

$$\frac{\partial S}{\partial B_k} = 0 \quad (14)$$

...

Index k = 0; 1; 2; M

M + 1 = Anzahl der Glieder in der Reihenentwicklung der Gleichung (11)

Wenn die Anzahl der Proben ("N") nicht kleiner als M + 1 ist, erlaubt das lineare Gleichungssystem (14) die Berechnung der Parameter $B_0; B_1; B_2 \dots$ usw.. Die Berechnung der partiellen Ableitung $\frac{\partial S}{\partial B_k}$ aus Formel (12) und die Einführung der Matrixnotation erlaubt das Gleichungssystem (14) in die folgende, bekannte Darstellung - besonders für Rechnerprogramme geeignet - umzuwandeln:

$$\bar{X} \cdot \bar{B} = \bar{Y} \quad (15)$$

Hier sind die einzelnen Elemente der Matrizen \bar{X} , \bar{B} und \bar{Y} durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$\bar{X}(z, k) = \sum_{i=1}^N X_{zi} \cdot X_{ki} \cdot W_i \quad (16)$$

$$\bar{B}(z) = B_z$$

$$\bar{Y}(z) = \sum_{i=1}^N Y_i \cdot X_{zi} \cdot W_i \quad (17)$$

Die Lösung für die Gleichungssysteme (14) bzw. (15) lautet jetzt:

$$\bar{B} = \bar{X}^{-1} \cdot \bar{Y} \quad (18)$$

Zur Berechnung der Matrixelemente $\bar{X}(z, k)$ und $\bar{Y}(z)$ müssen neben den bekannten Funktionen der Meßwerte (x_i) und den Konzentrationen des gewünschten Elements (Blei) im Feststoff der Trübe (C_i) auch die Wichtungen (W_i) aus Gleichung (13) ermittelt werden. Die Berechnung der Standardabweichung σY_i muß dabei nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauss erfolgen:

$$\sigma^2 Y_i = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial J_{fR}} \right)^2 \sigma^2 J_{fR} + \left(\frac{\partial Y_i}{\partial J_{ToR}} \right)^2 \sigma^2 J_{ToR} + \left(\frac{\partial Y_i}{\partial J_{TtR}} \right)^2 \sigma^2 J_{ToR} \quad (19)$$

...

Da die Standardabweichungen σJ_{fR} , σJ_{ToR} und σJ_{TtR} der gemessenen Intensitäten bekannt sind (siehe Spektrenauswertung im nächsten Kapitel) müssen aus Gleichung (11) noch die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial Y_i}{\partial J_{fR}} \quad \frac{\partial Y_i}{\partial J_{ToR}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial Y_i}{\partial J_{TtR}}$$

berechnet werden. Diese Berechnung ist wegen der unbekannt Parameter $B_0; B_1 \dots$ usw. nur unter Anwendung eines Iterationsverfahrens möglich. In der ersten Iteration wird dabei eine Approximation

$$\sigma^2 Y_i = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial J_{fR}} \right)^2 \cdot \sigma^2 J_{fR} \quad (20)$$

für die Berechnung von W_i verwendet. In der zweiten Iteration wird schon zur Berechnung von $\sigma^2 Y_i$ die Gleichung (19) angewendet unter Verwendung der Parameter $B_0; B_1; B_2 \dots$ usw. aus der ersten Iteration. Der Vorgang kann so lange wiederholt werden bis die Änderungen dieser Parameter, des Regressionskoeffizienten, des χ^2 -wertes und der mittleren Standardabweichung - berechnet für die theoretischen und die aus der Regression gefundenen Konzentrationswerte - unwesentlich werden. Bei der praktischen Durchführung wurden zufriedenstellende Ergebnisse schon nach zwei bis drei Iterationen erreicht.

Es soll hier noch vermerkt werden, daß so ermittelte Eichparameter, zufriedenstellende Regressionsergebnisse vorausgesetzt, nur Gültigkeit für die durch die jeweiligen Eichproben abgedeckten Variationsbereiche der Trübeparameter (z.B. Dichte; chemische Zusammensetzung) haben.

Für eine praktische Anwendung soll die Durchführung einer endgültigen Eichung unter den gleichen Bedingungen erfolgen wie sie auch vor Ort zu erwarten sind. Da ein Simulieren dieser Bedingungen im einzelnen nicht immer möglich ist, empfiehlt sich eine zusätzliche Nacheichung am Einsatzort.

...

3.5 Spektrenauswertung

Das in den Kapiteln 3.3 und 3.4 beschriebene Verfahren zur Konzentrationsbestimmung setzt voraus, daß die für die Berechnung notwendigen Intensitäten aus den gemessenen Spektren korrekt ermittelt werden. Eine kaum überschaubare Anzahl von Veröffentlichungen wurde in den vergangenen zwanzig Jahren der Spektrenauswertung gewidmet. Obwohl somit die allgemeine Theorie bekannt ist, muß dennoch in einzelnen Anwendungsfällen nach Sonderlösungen gesucht werden.

Folgende Randbedingungen waren für die hier entwickelte Spektrenauswertemethode mitentscheidend:

- Schnelligkeit; die Auswerteergebnisse müssen vor Ende der nächsten Messung vorliegen.
- Durchführbarkeit mittels eines programmierbaren Tischrechners (später durch einen Mikrocomputer ersetzt), um die Gesamtkosten des Gerätes möglichst niedrig zu halten.

Diese Bedingungen führten zur Entwicklung und Anwendung einer sog. integralen Peakauswertemethode. Um die Nettofläche eines Peaks im Energiespektrum (s. Abb. 4) zu bestimmen, muß eine Untergrundsubtraktion durchgeführt werden. Dieser Vorgang kann wie folgt dargestellt werden:

$$F_n = F_t - F_u \quad (21)$$

Es bedeuten:

F_n = Nettopeakfläche

F_t = Peakfläche einschließlich Untergrund

F_u = Fläche des Untergrundes

Da bei bekannter Peaklage und gut ausgebildeten Peaks (s. Abb. 4) die Bestimmung von F_t einfach ist, wurde der Bestimmung von F_u besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Es wurde angenommen, daß sich der

...

Untergrund sowohl im Peakbereich als auch in Peakbereichsnähe mit folgender Funktion beschreiben läßt:

$$u = a + b \cdot f(k) \quad (22)$$

a; b = Konstante

f(k) = Funktion der Kanalnummer k

Durch richtige Auswahl der Funktion f(k) läßt sich fast jede beliebige Form des Untergrundes beschreiben (linear, exponentiell, stufig usw.). Die Untergrundfläche im Peakbereich kann dann als

$$F_U = \sum_{i=k_1}^{k_2} u_i \quad \text{berechnet werden.}$$

Die erste und letzte Kanalnummer im Peakbereich werden mit k_1 bzw. k_2 bezeichnet. Mit Hilfe der Gleichung (22) ergibt sich somit:

$$F_U = a \cdot (k_2 - k_1 + 1) + b \sum_{i=k_1}^{k_2} f(i) \quad (23)$$

Diese Gleichung erlaubt bei bekannten Konstanten (a, b) und bei einer festgelegten Funktion f(i) die Untergrundpeakfläche und damit durch Gleichung (21) die Nettopeakfläche zu berechnen.

Um die für jedes Spektrum unterschiedlichen Parameter a und b zu bestimmen, wird angenommen, daß in den beiden Bereichen links und rechts des Peaks der Untergrundverlauf auch mit der Gleichung(22) beschrieben werden kann. Dies läßt sich bei entsprechender Auswahl der Bereiche in den meisten Fällen erfüllen. Die Integrale U_1 und U_2 dieser Bereiche lassen sich dann analog zu Gleichung (23) ausdrücken:

$$U_1 = a \cdot (l_2 - l_1 + 1) + b \cdot \sum_{i=l_1}^{l_2} f(i) \quad (24)$$

...

$$U_r = a \cdot (r_2 - r_1 + 1) + b \cdot \sum_{i=r_1}^{r_2} f(i) \quad (25)$$

Beide Gleichungen ermöglichen die Berechnung der unbekanntenen Parameter a und b. Dabei bezeichnen l_1 , l_2 und r_1 , r_2 die Grenzen des linken (U_l) bzw. rechten (U_r) Untergrundbereichs.

Die Untergrundpeakfläche F_u wird jetzt nach folgender Gleichung berechnet:

$$F_u = \alpha \cdot U_l + \beta \cdot U_r \quad (26)$$

Es bedeuten:

$$\alpha = \frac{k_2 - k_1 + 1}{l_2 - l_1 + 1} \cdot \left[\frac{F_k}{k_2 - k_1 + 1} - \frac{F_r}{r_2 - r_1 + 1} \right] \cdot \frac{1}{M}$$

$$\beta = \frac{k_2 - k_1 + 1}{r_2 - r_1 + 1} \cdot \left[\frac{F_l}{l_2 - l_1 + 1} - \frac{F_k}{k_2 - k_1 + 1} \right] \cdot \frac{1}{M}$$

$$M = \frac{F_l}{l_2 - l_1 + 1} - \frac{F_r}{r_2 - r_1 + 1}$$

$$F_j = \sum_{i=i_1}^{i_2} f(i) \quad j = l; k; r$$

Bei einer einfachen Untergrundform (z.B. linear oder exponentiell) kann man die F_j -Werte mittels der entsprechenden Formel für die Summe der arithmetischen bzw. geometrischen Reihe ausdrücken. In anderen Fällen müssen numerische Berechnungen durchgeführt werden. Bei festgelegten Grenzen für alle drei Peakbereiche sowie einer dem Typ

...

des Spektrums angepaßten Funktion $f(i)$ sind die Parameter a und b konstant und die Nettopeakfläche wird unter Berücksichtigung der Gleichungen (21) und (26) wie folgt berechnet:

$$F_n = F_t - \alpha \cdot U_l - \beta \cdot U_r \quad (27)$$

Die Berechnung der Standardabweichung σ_{F_n} erfolgt dann nach folgender Formel:

$$\sigma(F_n) = \sqrt{F_t + \alpha^2 U_l + \beta^2 U_r} \quad (28)$$

Bei praktischer Anwendung dieses Auswerteverfahrens brauchen pro auszuwertenden Peak nur die Integrale der drei oben genannten Bereiche zur Verfügung zu stehen. Dieses Verfahren wurde bereits an anderer Stelle zur Auswertung unterschiedlicher Spektrentypen eingesetzt [5 - 7, 15].

Dazu muß erwähnt werden, daß die Berechnung der Untergrundpeakfläche anhand der Anpassung der Funktion (22) zu den linken und rechten Untergrundbereichen mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate in getesteten Fällen zu praktisch identischen Ergebnissen geführt hat. Der zeitliche und rechnerische Aufwand war dabei aber erheblich höher.

Obwohl die Anwendbarkeit dieser vereinfachten Methode auf gut aufgelöste Einzelpeaks begrenzt ist, konnte damit die gesamte Spektrenauswertung in allen Pb-Konzentrationsbereichen mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden.

4. Erstellung des Geräteprototyps

Am Konzept, dem Produktstrom einen Teilstrom zu entnehmen, diesen zwischen radioaktiver Quelle und Detektor zu führen und dort auf seinen Elementgehalt zu analysieren, wurde aufgrund der positiven Erfahrungen bei den ersten industriellen Einsätzen in der Schwermetallanalytik festgehalten.

Wichtige Gerätekomponenten wie z.B. die Konzeption des Meßkammer-Detektorsystems waren aufgrund des in Kap. 3.1 erstellten Meßkonzepts neu zu konzipieren. Um insbesondere die meßtechnischen Gerätekomponenten vor dem in der Praxis doch recht erheblichen Staubanfall und dem z.T. unkontrollierten Umgang mit Spritzwasser zu schützen, schien eine weitgehende Verkleidung der Einrichtung unbedingt erforderlich. Ferner empfahl sich, bei Erstellung des Pb-Geräteprototyps auf eine weitergehende modulare Bauweise zu achten. Dabei war insbesondere die Trübepumpe außerhalb des Gerätes zu plazieren, um eine flexiblere Anordnung der Einrichtung an den in der Praxis oftmals schwer zugänglichen Trübestromen zu ermöglichen. Dazu sei hier erwähnt, daß bei der Betriebserprobung im Schwerspatsystem Rührbehälter und Pumpe direkt am Trübestrom auf dem "Flotationsleckboden", Meß- und Auswerteeinheit aber auf der Flotationszellenbühne angeordnet waren. Als eine weitere mögliche Variante bot sich hier z.B. die Installation der Auswerteeinheit in einer zentralen Meßwarte an. Denkbar ist auch, die Trübe z.B. über ein Regelventil mittels Bypass aus einer Pumpendruckleitung der Meßeinrichtung direkt zuzuführen; Rührbehälter und Pumpe sind dann nicht erforderlich.

In die Entwicklung eines für die Pb-Analytik einsetzbaren Gerätes waren somit umfangreiche technische Verbesserungen einzubringen. Dieses und insbesondere der in Kap. 2 aufgezeigte Gesichtspunkt - gleichzeitige Erstellung von zwei identischen Einrichtungen - ließen eine Neukonstruktion als sinnvoll erscheinen (Abb. 5).

Die Gerätekomponente "Meßeinrichtung" (1) bestand im wesentlichen aus einer allseitig verkleideten, fahrbaren Rahmenkonstruktion. In diese wurden wichtige Meßkomponenten wie Meßkammer, Reinstgermaniumdetektor mit Vorverstärker und 30 l-Kühlmittelbehälter und zunächst auch Hochspannungsversorgung mit Hauptverstärker untergebracht. Ferner ist ein induktiver Durchflußmesser Bestandteil der Meßeinrichtung. Dieser dient nur zur Überwachung des Trübekreislaufs, da das Analysenverfahren selbst durchflußunabhängig arbeitet.

Die Konzeption der Meßkammer (2) wurde neu überarbeitet. Zusätzlich zur sog. Transmissionsgeometrie |5 - 7| war u.a. eine zweite radio-

aktive Quelle detektorseitig anzubringen. Da die Unterschiede der Pb-Konzentrationen in den zu analysierenden Prozeßströmen erheblich waren, war damit zu rechnen, daß auch die Querschnitte des Trübedurchflußkanals dem jeweils zu messenden Trübestrom angepaßt werden mußten. Dieses galt besonders für den Abstand zwischen den beiden Meßfenstern, der sog. "Probendicke". Bei der Neukonstruktion der Meßkammer wurde dieser Faktor entsprechend berücksichtigt.

Die Kammer bestand aus den beiden, mit je einem Meßfenster versehenen Kammerwänden, auf welche die 300 µm dicken Hostaphan-Meßfensterfolien mittels Klebefolie befestigt waren. Beide Kammerwände wurden miteinander verschraubt. Durch Zwischenlage von in ihrer Dicke variierbaren Abstandshaltern war jeweils eine optimale Einstellung der sog. "Probendicke" auf unterschiedliche Trüben möglich. So wurden z.B. die Prozeßströme Gesamtberge, Pb-Berge und Flotationsaufgabe mit einer Probendicke von 40 mm gefahren, beim Prozeßstrom Pb-Konzentrat dagegen eine Dicke von 20 mm verwendet. An der dem Detektor gegenüberliegenden Seite der Meßkammer war in einem Halter die radioaktive Scheibenquelle (Co-57) und das Target aus in Harz eingegossenem Quecksilberoxid angebracht. Die für die Pb-Analytik zusätzlich benötigte radioaktive Quelle - ebenfalls Co-57 - war als Ringquelle ausgebildet und detektorseitig in einer Abschirmung - in Harz gegossenes Wolframpulver, später aus der Schwermetalllegierung Densimet 17 - installiert. In Richtung Strahlenkanal bzw. Detektor wurde diese Abschirmung zwecks Schwächung der wolframeigenen Röntgenlinien mit einer Silberfolie versehen.

Durch die stark abrasiven Trüben unterliegen insbesondere die Meßfensterfolien einem stetigen Verschleiß, der zu ihrem Bruch führen kann. Um dabei mögliche Schäden (z.B. am Detektor) zu verhindern, wurde die Meßkammer mit einer Warneinrichtung versehen. Diese Einrichtung nutzt die Leitfähigkeitsunterschiede der Medien Wasser und Luft. Bei einem Folienbruch durchströmt die austretende Flüssigkeit einen in die Grundplatte eingefrästen Kanal. Über eine dort angebrachte Sonde wird die Pumpe automatisch abgeschaltet bzw. je nach Trübeführung ein Ventil ge-

schlossen und somit die Trübezuführung zum Gerät unterbrochen. Die Störung wird dem Bedienungspersonal optisch und akustisch angezeigt.

Die Gerätekomponente "Auswerteeinheit" (3) war bei der Verfahrenserprobung an den Prozeßströmen Gesamtberge und Pb-Berge als allseitig verkleidetes Standpult ausgeführt. In diesem Anlagenteil war die gesamte Auswerteelektronik (Vielkanalanalysator, programmierbarer Tischrechner und Rechner-Interface) installiert. Unter den rauen Betriebsbedingungen, denen diese Geräte vor Ort ausgesetzt waren, zeigte sich aber bald eine erhebliche Störanfälligkeit. Spätestens bei Verfahrenserprobung am Prozeßstrom Flotationsaufgabe wurde die Notwendigkeit eines verbesserten Auswertesystems erkannt. Weiterhin wurde offenkundig, daß Störungen im Stromnetz, z.B. Spannungsschwankungen bzw. kurzzeitig auftretende Stromspitzen, die Funktion der elektronischen Komponenten des Meßverfahrens beeinflussten. Insbesondere beim Pb-Konzentrat war eine direkte Beeinflussung des Analysenergebnisses gegeben. Um dieses weitgehend auszuschalten bzw. grundsätzlich gleichbleibende Meßbedingungen zu schaffen, wurde nicht nur ein besonders ausgewählter Spannungsstabilisator eingesetzt, sondern gleichzeitig das gesamte Meß- und Auswertesystem in einem staubdichten und klimatisierten Schrank untergebracht.

Als Trübepumpe wurde eine drehzahlregelbare Kreiselpumpe mit verschleißfester Auskleidung eingesetzt. Da während des Fahrens von Eichtrüben dem Kreislauf kein zusätzliches Wasser zugeführt werden durfte, war die Pumpe mit einer doppelt wirkenden Gleitringwellenabdichtung ausgerüstet.

In dem ca. 40 - 50 l fassenden Rührbehälter (5) wurden durch Einwiegen der entsprechenden Feststoff- und Wasseranteile die erforderlichen Eichtrüben angemischt und homogenisiert. Dazu war der Behälter mit einem in seiner Drehzahl stufenlos regelbaren Rührwerk versehen. Bezüglich der Homogenisierung war es somit möglich, für unterschiedliche Trübezusammensetzungen die jeweils günstigste Rührerdrehzahl zu ermitteln. Als Rührorgane wurden gummibeschichtete sog. Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer eingesetzt.

Während jeder Eichmessung war es notwendig, die Eichtrüben über die gesamte Meßdauer zu beproben. Dabei war eine Probenmenge von ca. 1 l Trübe zu gewinnen. Diese wurde zur Dichtebestimmung herangezogen und nach Trocknung und Teilung des Feststoffanteils im Labor der Preussag AG Metall auf Pb und Zn analysiert. Die so erhaltenen Analysenwerte dienten später als Grundlage für die Ermittlung der Eichparameter. Die Gewinnung einer repräsentativen Durchschnittsprobe war besonders wichtig. Da sich die zunächst praktizierte Handbeprobung als unzuverlässig erwies, wurde das Analysengerät mit einem automatisch arbeitenden Trübeprobenehmer (6) ausgerüstet. Dabei handelte es sich um ein handelsübliches, in der Aufbereitungspraxis eingeführtes Gerät. Die Trübe wurde hier mittels flexibler Zuleitung in vorprogrammierbaren Zeitintervallen über einen feststehenden Probeentnahmeschlitz geführt und somit bei jedem Durchgang eine repräsentative Teilmenge entnommen. Diese Einzelmengen wurden über einen Schlauch in einem Gefäß vereint und bildeten nach Beendigung der Eichmessung die entsprechende Kontrollprobe.

Beim Einsatz des Analysengerätes im on-line-Betrieb durchlief wie Abb. 6 zeigt, der zu analysierende Trübestrom den zur Homogenisierung der Trübe eingesetzten Rührbehälter. Hier wurde ein Teilstrom entnommen und mittels Pumpe durch die in der Pumpendruckleitung installierte Meßkammer sowie den induktiven Durchflußmesser geführt und schließlich nach Beprobung dem Rührbehälter bzw. dem ablaufenden Trübestrom wieder aufgegeben. Über abweichende Trübeführungstechniken, wie sie bei der Vororterprobung am Prozeßstrom Pb-Konzentrat angewandt wurden, wird später noch berichtet.

Die im Trübekanal der Meßkammer geschwächte oder gestreute Primär- bzw. Targetstrahlung sowie die in der Trübe angeregte Röntgenstrahlung wird vom Detektor registriert und nach Verstärkung vom Vielkanalanalysator aufgenommen und schließlich dem Rechner zugeführt. Alle eingehenden Daten werden hier automatisch ausgewertet und die Analysenergebnisse kontinuierlich ausgedruckt bzw. grafisch dargestellt. Sofort nach beendeter Spektrenübertragung wird ein neuer Meßvorgang gestartet.

...

5. Eichung

5.1 Vorbereitung des Trübefeststoffs und Ansetzen der Eichtrüben

Da jeder der vier zur Pb-Bestimmung ausgewählten Prozeßströme (s. Kap. 2) einen anderen Pb- und Zn-Konzentrationsbereich sowie einen anderen Trübedichtebereich aufweist, war es notwendig, die Eichkoeffizienten $B_0, B_1 \dots B_6$ für jeden Strom separat zu ermitteln. Dabei mußten die Variationsbereiche aller drei Parameter - Pb-Konzentration, Zn-Konzentration, Trübedichte - erfaßt werden. Dazu galt es, die entsprechenden Trüben im Labor unter möglichst betriebsnahen Bedingungen anzusetzen. Um dieses zu gewährleisten, wurden die zur Erstellung des Trübekreislaufs im Labor eingesetzten Gerätekomponenten entsprechend ausgelegt. Auch bei den für die Trübeansätze benötigten Feststoffen handelte es sich daher um Flotationsmaterialien, die vor Ort den jeweiligen Prozeßströmen entnommen wurden. Lediglich zur "Verdünnung" der Metallgehalte einzelner Konzentrationsbereiche wurde handelsübliches Quarzmehl eingesetzt. Nachfolgend sind die verwendeten Feststoffkomponenten aufgelistet.

	%-Pb	%-Zn
Gesamtberge	0,20	0,22
Gesamtberge	0,12	0,16
Pb-Berge	0,20	7,95
Flot.-Aufgabe	4,66	12,43
Pb-Konzentrat	80,20	0,58
Pb-Konzentrat	77,20	1,76
Pb-Konzentrat	81,00	0,94
Zn-Konzentrat	0,39	62,22
Quarzmehl (SiO ₂)	-	-

Nach Anlieferung der getrockneten Feststoffmengen war zunächst ihre Homogenisierung erforderlich. Erst dadurch wurde letztlich eine Gleichverteilung der Elementkomponenten im Feststoff erreicht und somit die Voraussetzung für repräsentative Trübeansätze geschaffen.

...

Die Homogenisierung erfolgte durch "sog. Riffelteilung" der Gesamtmenge in Einzelchargen von jeweils ca. 5 kg. Etwa zehn dieser Chargen wurden im Labor der Preussag AG auf Blei und Zink analysiert. Die einzelnen Analysenwerte zeigten nur geringe Abweichungen, d.h. die an das Homogenisierungsverfahren gestellten Anforderungen waren erfüllt. Somit war der aus diesen Analysen gebildete Mittelwert als für die Gesamtmenge repräsentativ zu betrachten und konnte bei Berechnung der Trübeansätze als Grundlage dienen.

Das Ansetzen der Trüben erfolgte durch Einwiegen der jeweils für die gewünschte Pb-Konzentration bzw. Trübedichte benötigten Feststoff- und Wassermengen in den Rührbehälter. Dabei wurde eine Gesamttrübemenge von ca. 45 l zugrunde gelegt. Die Berechnung der Einzelkomponenten erfolgte mittels eines speziell für diesen Zweck entwickelten Rechnerprogramms.

Nach einer gewissen Anrühr- bzw. Homogenisierungszeit wurde die Trübe mittels Pumpe über Meßkammer und Probenehmer im Kreislauf gefahren. Während der eingestellten Meßzeit, in der das entsprechende Trübe-Röntgenspektrum durch die Meßeinrichtung aufgenommen wurde, erfolgte eine automatische Beprobung der Trübe. Dabei wurde eine Gesamttrübemenge von ca. 1 l als Kontrollprobe entnommen. Diese diente der Dichtebestimmung und wurde nach Eindampfen des Feststoffs im Labor der Preussag AG auf Blei und Zink analysiert. Ein direkter Vergleich zwischen den sich aus der Berechnung der Trübe-komponenten ergebenden Elementgehalten und denen der Analyse war somit gegeben. Beide Werte waren dem aufgenommenen Röntgenspektrum direkt zuzuordnen und konnten daher als Basiswerte für die nachfolgende Regressionsrechnung dienen.

Nach Beendigung jeder Messung wurden die für die folgende Konzentrations- bzw. Dichtestufe benötigten Feststoffmengen dem Trübe-kreislauf zudosiert und der Zyklus neu gestartet.

5.2 Anwendung von trübeäquivalenten Formkörpern

Für die Vorversuche - ein Trübekreislauf war noch nicht vorhanden - mußte ein "Trübeersatz" gefunden werden, mit dem trübeähnliche Ver-

...

hältnisse zu simulieren waren. Dazu bot sich die zwischenzeitlich möglich gewordene Erstellung von Formkörpern aus Polyesterharz an [13].

Grundlage für die Herstellung solcher Formkörper - nachfolgend als "Harzproben" bezeichnet - sind Polyesterharze, die durch Polymerisation abgestimmter Gemische von mehrbasisch ungesättigten Carbonsäuren, ungesättigten ein- oder zweiwertigen Alkoholen und ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen entstehen. Diesem zähflüssigen Produkt wird unter stetigem Rühren - hier in Hohlformen deren Abmessungen denen des Trübekanals der Meßkammer angeglichen waren - neben der benötigten Feststoffmenge als Katalysator ein sog. Härter (org. Peroxide) und ein Beschleuniger (org. Co-Verbindungen) zugegeben. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein fester Formkörper, der nach angemessener Aushärtezeit durch mechanisches Bearbeiten in die gewünschte, langzeitstabile Endform zu bringen ist.

Vorteil der Verwendung solcher Proben ist ihre Langzeitstabilität. Die Möglichkeit, künftig Eichungen nur noch nach diesem Verfahren durchzuführen, bot sich damit zunächst an. Wie sich später zeigte, war diese Annahme zu optimistisch, da insbesondere bei Verwendung von Feststoffen mit hoher Dichte, wie z.B. bei hoch angereichertem Pb-Konzentrat, die Gefahr einer Feststoffsedimentation bei Herstellung der Formkörper groß ist. Die Harzproben wurden daher hauptsächlich zur ersten Verfahrenserprobung sowie Erstellung des groben Rahmens einer vorläufigen Eichung verwendet. Bei den Eichungen für die Prozeßströme Gesamtberge, Pb-Berge und Flotationsaufgabe konnten sie aber auch zur Unterstützung und Ergänzung der letztlich durch Eichtrüben ermittelten Eichung beitragen. Ein wichtiger Anwendungsbereich war die Verwendung dieser Formkörper als sog. Referenzproben. Für diese Proben wurden die Parameter festgelegt und im jeweiligen Auswerteprogramm als Bezugsgrößen gespeichert. Die Möglichkeit zur Nachjustierung des Meßsystems war somit jederzeit gegeben.

Neben den Harzproben wurden trübeäquivalente Formkörper durch Vermischen der Feststoffkomponenten mit Agar-Agar, einem gelbildenden, auch Florideenstärke genannten Extrakt aus Rotalgen, erstellt und eingesetzt. Die Präpa-

...

ration dieser sog. "Agar-Agar-Proben" war einfach und wenig zeitaufwendig. Bei ihrer Herstellung war jedoch die Wahrscheinlichkeit einer Feststoffsedimentation besonders groß. Ferner waren sie nicht langzeitstabil; schon nach einigen Wochen trat der Zerfall ein. Agar-Agar-Proben konnten daher nur kurzfristigen Voruntersuchungen bzw. zur Unterstützung und Ergänzung der Eichung dienen; eine Verwendung als Referenzprobe war nicht möglich.

5.3 Ergebnisse der Konzentrationseichungen

Nachfolgend werden die bei der Anwendung des Eichverfahrens auf die vier ausgewählten Trübestrome erzielten Ergebnisse aufgezeigt. Diese sind neben den wichtigsten Trübeparametern in Tabelle 1 nochmals zusammengestellt.

a) Prozeßstrom "Gesamtberge"

Bei Trübedichten von 1,1 - 1,25 g/ccm variieren die Bleigehalte im Feststoff dieses Prozeßstromes von 0,1 - 0,6%. Eine Eichung mußte daher diese Bereiche überdecken. Dazu wurden Eichtrüben angesetzt, die weitgehend alle Kombinationen aus den Trübedichten 1,1; 1,15; 1,175; 1,2 bzw. 1,225 g/ccm und den Pb-Gehalten von 0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7 und 1,0% erfaßten. Die Zinkkonzentration betrug bei allen Trüben 0,2%.

Die mittels Regressionsanalyse aus den Durchschnittsmeßwerten von jeweils drei Messungen (Meßzeit 1000 s) der Intensitäten von Primär-, Fluoreszenz- und Targetstrahlung erzielten Eichergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt. Sowohl der erzielte Regressionskoeffizient von 0,993, der Chi-Quadratwert 31 und die Standardabweichungen von 0,022% Pb zeigen deutlich das von der Trübedichte unabhängige Arbeiten des Meßverfahrens.

Hier sei nochmals erwähnt, daß der Elementgehalt nicht nur durch Messung der Intensität der element-spezifischen Röntgenstrahlung bestimmt werden darf. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Eliminierung des Trübedichteinflusses. Dazu sind Messungen der Intensitäten von Primär- und Targetstrahlung notwendig. Als Beispiel

...

zeigt Abb. 8 die Abhängigkeit der Intensität der Blei $K_{\alpha 1}$ -Röntgenlinie von der Pb-Konzentration im Feststoff und der Trübedichte. Es ist zu ersehen, daß die Abhängigkeit von der Trübedichte erheblich ist. Ähnlich ist das Verhalten der beiden anderen Intensitäten. Ohne ihre Verknüpfung, die schließlich zur Eliminierung des Dichteeinflusses führt, ist eine quantitative Analyse nicht möglich.

b) Prozeßstrom "Pb-Berge"

Der Bleigehalt im Feststoff der Pb-Berge variiert bei Trübedichteschwankungen von ca. 1,1 - 1,4 g/ccm im Bereich von 0,2 - 0,6%. Dazu waren noch die hier möglichen, erheblichen Schwankungen der Zinkkonzentration von ca. 5 - 22% zu berücksichtigen. Um diese Bereiche in allen Kombinationen abzudecken - der Pb-Gehaltsbereich wurde bis 1,0% erweitert - waren 77 Eichproben notwendig. Dabei wurden 32 Eichtrüben und 46 Harzproben verwendet.

Auch hier bestätigen die Ergebnisse der Regressionsanalyse (Abb. 9) die Anwendbarkeit des Analysenverfahrens. Bei Einbeziehung von 68 Eichproben - 9 Proben erwiesen sich als eindeutige Ausreißer - betrug der ermittelte Regressionskoeffizient 0,983, der Chi-Quadratwert 71,8 und die mittlere Standardabweichung 0,041% Pb.

c) Prozeßstrom "Flotationsaufgabe"

Hier waren bei Trübedichten von 1,3 - 1,6 g/ccm Pb-Konzentrationen von 3 - 12% zu erwarten. Auch bei den Zinkgehalten war wie bei den Pb-Bergen mit wechselnden Konzentrationen zwischen 5 und 22% zu rechnen. Zwischenzeitlich durchgeführte Untersuchungen zum Einfluß des Zinkgehaltes hatten gezeigt, daß bei Erstellung der Eichproben weitgehend auf ein Variieren der Zinkgehalte verzichtet werden konnte; es genügte die Einbeziehung einiger weniger Kontrollproben. Dadurch war es möglich, die notwendige Anzahl der Eichproben zu reduzieren. Zur Erstellung der Eichung waren lediglich die Meßergebnisse von 22 Trüben, 16 Agar-Agar-Proben und 8 Harzproben erforderlich.

Die Ergebnisse der Regressionsanalyse - Regressionskoeffizient 0,995; Chiquadratwert 50,8; Standardabweichung 0,27% Pb - sind in Abb. 10 dargestellt.

d) Prozeßstrom "Pb-Konzentrat"

Bei wechselnden Zinkgehalten zwischen 1,5 und 5,0% schwanken beim Prozeßstrom "Pb-Konzentrat" die Bleigehalte im Bereich von ca. 67 bis 80%. Pb-Konzentrat wird in der Flotationsanlage als Schaumprodukt gewonnen. Hauptsächlich die dabei auftretende unterschiedliche Schaumbeschaffenheit führt zu Trübedichteschwankungen von 1,3 - 1,6 g/ccm.

Aufgrund der hohen Feststoffdichte mußte hier auf eine Verwendung von Formkörpern weitgehend verzichtet werden. Ihre Herstellung stieß infolge der hohen Sedimentationsgeschwindigkeit des Feststoffs auf erhebliche Schwierigkeiten.

Zunächst wurde eine Eichserie gefahren, bei der die Bleigehalte einen Konzentrationsbereich von 67 - 77% abdeckten. Diese Eichung wurde später, nachdem entsprechend hochangereichertes Bleikonzentrat zur Verfügung stand, bis auf 80% Pb erweitert. Dabei wurde auch der Dichtebereich von bisher 1,25 - 1,4 g/ccm bis auf 1,62 g/ccm ausgedehnt.

Beide Eichserien wurden anschließend gemeinsam ausgewertet. Dazu wurden zunächst die vorliegenden Analysenergebnisse von 48 Eichtrüben herangezogen und eine Eichung erstellt. Bei Einbeziehung der Ergebnisse von 12 später analysierten Eichtrüben trat eine wesentliche Verschlechterung der Regressionsergebnisse ein. Die Vermutung lag nahe, daß die Ergebnisse der mittels konventioneller RFA gewonnenen Analysen je nach zeitlicher Durchführung z.T. erheblich abweichen mußten. Dieses bestätigte sich letztlich durch mehrfaches Analysieren bestimmter Einzelproben in unterschiedlichen Zeitabständen. Um diese Schwierigkeiten auszuschalten, wurde beschlossen, eine endgültige Eichung erst nach der betrieblichen Erprobung zu erstellen und dazu alle Proben sowohl aus den Eichserien als auch den Vororteinsätzen gemeinsam "en bloc" zu analysieren.

Dabei wurde festgestellt [14, 16], daß die Ergebnisse der konventionellen Analysen auf die sich die GRAF-Konzentrations Eichung stützt, durchaus schon mit einem Fehler von ca. 1% behaftet sein können.

...

Diese Tatsache ist bei Beurteilung der späteren Vorortergebnisse zu berücksichtigen.

Zur Erstellung der endgültigen Eichung, die letztlich zur Auswertung der betrieblichen Vorortprüfung diente, wurden zwei Regressionsrechnungen angewandt. Dabei wurde die erste Rechnung mit den Ergebnissen der "en-bloc" Analytik durchgeführt. Sie zeigte als Ergebnis einen Regressionskoeffizienten von 0,95, einen Chi-Quadratwert von 70,09 und eine mittlere Streuung von $\pm 0,92\%$ Pb.

Bei der zweiten Regressionsrechnung wurden neben den "en-bloc"-Werten alle vorhandenen Analysenergebnisse berücksichtigt. Somit standen für jede Eichprobe mindestens jeweils zwei Analysenwerte zur Verfügung. Außerdem wurden noch die bei einigen Proben zusätzlich vorliegenden naßchemisch ermittelten Analysenwerte mit einbezogen. Eine auf den Mittelwerten basierende Regressionsanalyse brachte einen Regressionskoeffizienten von 0,96, einen Chi-Quadratwert von 61,5 und eine mittlere Streuung von $\pm 0,81\%$ (Abb. 11). Die mittlere Abweichung war dabei nicht erwähnenswert [14].

Die Eichparameter der so gewonnenen Eichung, also basierend auf den Mittelwerten aller vorliegenden Analysenergebnisse von 54 Eichtrüben, dienten als Grundlage zur Auswertung der bei der betrieblichen Erprobung erzielten Vorortergebnisse.

5.4 Dichteeichung

Zur Überwachung bzw. Steuerung eines Flotationsprozesses hat neben der Kenntnis der Elementgehalte wichtiger Prozeßströme die Messung der Trübedichten eine hohe Priorität. Es ist daher vorteilhaft, wenn ein Analysenverfahren neben der kontinuierlichen Bestimmung der Elementgehalte gleichzeitig auch die Trübedichte ermittelt.

Wie schon erläutert waren die Trübedichteschwankungen beim Prozeßstrom Pb-Konzentrat recht erheblich. Befürchtungen, daß diese Schwankungen über den Eichbereich hinausführen und dadurch das Analysenergebnis negativ beeinflussen könnten, waren berechtigt. Es bestand daher auch seitens der Verfahrensentwicklung die absolute Notwendigkeit, eine entsprechende kontinuierliche Ausgabe der Trübedichten einzubauen.

...

Diese Entwicklung wurde parallel zur Konzentrationseichung durchgeführt. Mit Hilfe der experimentell durch Beprobung der Eichtrüben gewonnenen Dichtewerte und den vom Analysengerät ermittelten Werten für C, I_{T0} und I_{T1} wurde nach folgender Gleichung eine Regressionsanalyse erstellt:

$$\text{Trübedichte} = B_0 + \ln J_{T1} \cdot (B_1 + B_2 \cdot C) + \ln J_{T0} \cdot (B_3 + B_4 \cdot C)$$

C = Pb-Konzentration

I_{T0} = Intensität der Primärstrahlung

I_{T1} = Intensität der Targetstrahlung

Dabei ergab sich für den Prozeßstrom "Pb-Konzentrat" bei Verwendung von 54 Eichtrüben ein Regressionskoeffizient von 0,999, eine mittlere Standardabweichung von 0,008 g/ccm und ein Chiquadratwert von 34,2 (Abb. 12; Tab. 1).

Es sei hier erwähnt, daß obige Gleichung auch als Grundlage für künftige Dichte Eichungen an anderen Prozeßströmen dienen kann. Allerdings sind auch diese, wie die Konzentrationseichungen, für jeden Trübestrom separat durchzuführen.

6. Vororterprobung in der Flotationsanlage der Blei-Zink-Erzaufbereitung Bad Grund

Jeweils nach Abschluß der im LIT für einen Prozeßstrom durchgeführten Eichphasen erfolgte die Betriebserprobung in der Flotationsanlage. Eine Ausnahme bildete dabei die Erprobung am Prozeßstrom "Pb-Konzentrat". Hier wurde zunächst mit einer vorläufigen Eichung gearbeitet. Die endgültige Auswertung der Vorortergebnisse konnte aus den in Kap. 5.3 aufgeführten Gründen erst nach Beendigung der Erprobungsphasen auf Basis der erst dann möglich gewordenen Erstellung einer abschließenden Eichung erfolgen.

...

Wie bereits ausgeführt, wurden die Vorortproben mit dem dort erstellten GRAF-Zweitgerät durchgeführt. Dazu war das Gerät jeweils an die zu analysierenden Trübestrome umzusetzen bzw. diese dem Gerät entsprechend zuzuführen. Dabei erfolgte die Anordnung der jeweiligen Trübeführungen nach der auch im Labor angewandten Technik, also durch Zuführen der Trübe zur Meßkammer mittels Pumpe. Beim Einsatz am Prozeßstrom Pb-Konzentrat wurde eine abweichende Technik erprobt, bei der die Trübe der Meßkammer ohne Pumpvorgang durch freien Zulauf aufgegeben wurde.

Den genannten Trübestromen wurde jeweils ein Teilstrom entnommen und dieser dem Analysengerät zugeführt. Bei "Gesamtberge" und "Pb-Berge" geschah die Entnahme aus den Hauptströmen über ein Ventil, beim Prozeßstrom "Flotationsaufgabe" durch einen automatisch arbeitenden, handelsüblichen Trübeprobenehmer und beim "Pb-Konzentrat" durch einen sog. Stromteiler. Dieser arbeitet nach dem Prinzip eines Riffelteilers. Die Frage, ob nach diesen praktizierten Entnahmemethoden ein repräsentativer Teilstrom zu gewinnen ist, wurde nicht endgültig geklärt. Da ausschließlich die betriebliche Anwendbarkeit des Meßverfahrens zu demonstrieren war, kommt diesem Einzeldetail erst in einer späteren Phase eine ausschlaggebende Rolle zu.

Um die Grundlage für einen direkten Analysenvergleich zu schaffen wurde auch hier während der einzelnen Messungen die Trübe beprobt. Dazu wurde in den Trübekreislauf des Gerätes ein manuell betriebener Probenehmer installiert. Mittels dieser Einrichtung wurde durch kurzzeitiges Umleiten des Trübestromes eine weitgehend repräsentative Probe gewonnen. Diese wurde nachträglich im Labor konventionell analysiert. Der so ermittelte Analysenwert war mit dem GRAF-Wert unmittelbar zu vergleichen.

Die die Meßkammer durchströmende Trübemenge war auf ca. 40 l/min, die Meßzeit auf 1000 bis 1500 s eingestellt. Vom Rechner ausgedruckte GRAF-Analysenwerte gaben somit jeweils die durchschnittlichen Pb-Gehalte dieser Zeitabschnitte an.

...

Nachfolgend werden die Vororterprobungen in der Reihenfolge ihrer Durchführung im einzelnen erläutert und die jeweils erzielten Ergebnisse aufgezeigt.

6.1 Prozeßstrom "Gesamtberge"

Nach Fertigstellung des GRAF-Zweitgerätes im Dezember 1980 erfolgte im Januar 1981 die Inbetriebnahme am Prozeßstrom "Gesamtberge", dem ersten der vier ausgewählten Trübestrome. Das Gerät wurde, wie Abb. 13 zeigt, auf der Flotationszellenbühne installiert; die Trübe aus der Hauptbergeleitung entnommen. Dazu wurde ein Teilstrom mittels eines in der Druckleitung der Bergepumpe angebrachten Ventils dem Hauptstrom abgezweigt und über ein Sieb (zur Abscheidung von in der Trübe mitgeführten Fremdkörpern) der Homogenisierungseinrichtung (Rührbehälter) zugeführt (Abb. 14). Hier wurde die zu analysierende Trübe entnommen, durch die Meßeinrichtung geführt und über den Probenehmer schließlich dem Rührbehälter wieder aufgegeben. Sein Überlauf wurde dem Sumpf der Bergepumpe, d.h. wieder dem Haupttrübestrom zugeleitet.

Nach Beseitigung anfänglich aufgetretener Störungen an Trübe- und Homogenisierungseinrichtung, die zu öfterem Auftreten von Versandungen führten, wurde die Anlage im Zeitraum Februar bis Mai 81 weitgehend im On-line-Betrieb gefahren. Während dieser Zeit wurden Beprobungen vorgenommen, bei denen im 100 s-Takt während der GRAF-Meßintervalle von jeweils 1000 s 31 Vergleichsproben gezogen wurden.

Die Ergebnisse dieser konventionell analysierten Proben sind in Abb. 15 und Tab. 2 den entsprechenden GRAF-Werten zugeordnet. Bei einer mittleren Streuung von $\pm 0,04\%$ Pb wurden die Anforderungen voll erfüllt.

6.2 Prozeßstrom "Pb-Berge"

Die abschließende Verfahrenserprobung an diesem Prozeßstrom erfolgte im Oktober 1981. Der zu analysierende Teilstrom wurde nach der bei den "Gesamtbergen" praktizierten Technik aus dem Hauptstrom nach der PbS-Flotation entnommen (Abb. 16). Auch hier erfolgte die Beprobung während der GRAF-Meßintervalle von 1000 s im 100 s-Takt.

...

Die Ergebnisse der 20 gezogenen und im Preussag-Labor analysierten Vergleichsproben sind in Tab. 3 den GRAF-Werten gegenübergestellt. Es ergab sich eine mittlere Abweichung von $-0,056\%$ Pb bei einer mittleren Streuung von $\pm 0,069\%$ Pb. Obwohl die mittlere Abweichung die Standardabweichung des einzelnen GRAF-Wertes von $\pm 0,042\%$ Pb nur geringfügig übersteigt, ist eine geringe systematische Verschiebung zwischen konventionellen- und GRAF-Werten nicht zu übersehen.

Die Ursachen für diese Verschiebung konnten nicht exakt definiert werden. Es bestand zunächst die Vermutung, daß dieses u.a. auf einer Dejustierung des Meßsystems zurückzuführen war. Nach den bei der Analytik am Prozeßstrom "Pb-Konzentrat" gesammelten Erkenntnissen ist nicht ganz auszuschließen, daß auch hier bezüglich der Genauigkeit der konventionellen Analysen - die analytische Pb-Bestimmung der Eichtrüben und der beim Vorortereinsatz gezogenen Proben erfolgte in erheblichem Zeitabstand - systematische Fehler eine Rolle gespielt haben. Auch ist hier der statistische Fehler der konventionellen Analyse zu beachten; für Pb- und Zn-Gehalte $<0,5\%$ ist ein relativer Fehler von $\pm 10\%$ möglich [10].

Nach Korrektur der Ergebnisse um die aufgetretene Abweichung von $-0,056\%$ Pb ergibt sich bei einer mittleren Streuung von $\pm 0,039\%$ Pb eine den "Gesamtbergen" ähnliche, gute Übereinstimmung (Abb. 17).

6.3 Prozeßstrom "Flotationsaufgabe"

Die Vorortereprobung am Prozeßstrom "Flotationsaufgabe" erfolgte im Mai 1982. Dazu wurde das Analysengerät zu den Vorflotationszellen der PbS-Flotation umgesetzt (Abb. 20). Für die Entnahme der zu analysierenden Trübe aus dem Haupttrübestrom war ein automatischer, handelsüblicher Trübeprobenehmer eingesetzt. Die Rückführung des Rührbehälterüberlaufs erfolgte mittels flexibler Leitungen in den Kreislauf der Mahlanlage. Die bei den vorgenannten Prozeßströmen angewandte Trübeführungstechnik wurde, wie Abb. 18 zeigt, auch hier beibehalten. Auch die Beprobung erfolgte nach dem bisher üblichen Verfahren.

...

In Tab. 4 sind die Ergebnisse dieser Erprobungsphase aufgelistet. Wie beim Prozeßstrom "Pb-Berge" ist zwischen den GRAF-Werten und den konventionellen Analysen eine geringfügige systematische Verschiebung von -0,3% Pb zu verzeichnen, zu der die bereits diskutierten Ursachen beigetragen haben dürften. Ferner ist für den hier analysierten Pb-Konzentrationsbereich bei der konventionellen Analyse mit einem relativen statistischen Fehler von $\pm 5\%$ zu rechnen [10].

Nach Korrektur der GRAF-Werte um die systematische Abweichung beträgt die mittlere Streuung $\pm 0,14\%$ Pb (Abb. 19). Dabei ist anzumerken, daß schon die durch Meßstatistik verursachte einfache Standardabweichung der GRAF-Werte bei ca. $\pm 0,05\%$ Pb liegt.

Die ermittelten On-line-Einzelergebnisse werden nicht nur vom Rechner ausgedruckt, sondern können auch kontinuierlich grafisch dargestellt werden. Als Beispiel ist in Abb. 21 der Verlauf der Pb-Konzentration während einer Schicht dargestellt. Eine solche Darstellung kann nach Schichtende für jeden analysierten Trübestrom ausgegeben werden. Neben den dargestellten Einzelwerten werden zusätzlich noch der Schichtmittelwert und die mittlere Streuung der einzelnen Meßwerte berechnet. Die im vorliegenden Beispiel errechnete mittlere Streuung des Schichtwertes von ca. $\pm 1\%$ Pb besagt, daß die tatsächlichen Schwankungen der Pb-Konzentration während der vorliegenden Schicht erheblich waren, da der Meßfehler jedes einzelnen Wertes nur ca. $\pm 0,1\%$ Pb beträgt.

6.4 Prozeßstrom "Pb-Konzentrat"

Das "Pb-Konzentrat", eines der beiden metalltragenden Endprodukte des Erzbergwerks, wird in der letzten Reinigungsstufe der PbS-Flotation als Schaumprodukt gewonnen, mit Wasser versetzt und über eine Rohrleitung dem Konzentrateindicker zur Verdichtung aufgegeben. Nach Entwässerung über Vakuumfilter wird das Produkt an die weiterverarbeitenden Metallhütten verkauft.

...

Sowohl die zugesetzte Wassermenge als auch die Feststoffgehalte des Schaumes unterliegen erheblichen Schwankungen. So kann die anfallende Trübe in einem Bereich von 80 - 150 l/min, die Trübedichte von ca. 1,3 - 1,6 g/ccm schwanken. Die Gewinnung eines repräsentativen Teilstroms war daher von entscheidender Bedeutung. Dazu wurde von Preussag ein Stromteiler, der nach dem Prinzip eines Laborriffelteilers arbeitet, entwickelt und eingesetzt.

Erste Versuche mit der bisher eingesetzten Trübeführungstechnik - Zuführung der Trübe zur Meßkammer mittels Pumpe - schlugen fehl. Verursacht durch den hohen Schaumanteil füllte sich die dazu eingesetzte Kreiselpumpe mit Luft. Dieses führte dann zwangsläufig zu einem Abreißen des Förderstromes. Auch der Einsatz einer sog. Behälterpumpe, die zwar die Trübe problemlos förderte, kam aufgrund des Förderverhaltens solcher Pumpen - stoßweises Arbeiten infolge Selbstentlüftung bzw. Lufteintrag - nicht infrage. So wurde schließlich entgegen der bisherigen Praxis die Trübe nicht mehr durch die Meßkammer gepumpt, sondern ihr im "freien Zulauf" von oben zugeführt. Diese Technik kam, wenn auch in unterschiedlicher Ausführung, bei allen am Prozeßstrom "Pb-Konzentrat" durchgeführten Vorortproben zur Anwendung.

Die Erprobungen erfolgten in zwei Phasen. Der im März 1983 durchgeführten "Erprobungsphase 1" lag nur eine Eichung für einen Konzentrationsbereich von 67 - 77% Pb und einen Trübedichtebereich von 1,25 - 1,4 g/ccm zugrunde. "Erprobungsphase 2" (Juni 1983) erfolgte bereits mit einer auf einen Konzentrationsbereich von 67 - 80% Pb bzw. einem bis 1,62 g/ccm ausgedehnten Dichtebereich erweiterten Eichung. Aus den in Kap. 5.3 genannten Gründen waren aber beide Eichungen nur als "vorläufig" zu betrachten und nicht geeignet, schon vor Ort den konventionellen Analysen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten d.h., die endgültige Auswertung der hier aufgenommenen Spektren konnte erst nach Beendigung beider Erprobungsphasen erfolgen. Alle Ergebnisbetrachtungen basieren daher auf der erst dann möglich gewordenen Erstellung einer korrekten Eichung, deren

...

Eichparameter auf den Mittelwerten aus allen zur Verfügung stehenden Eichprobenanalysen basieren.

Die Beprobung der Trübe wurde nach dem bisher üblichen Verfahren durchgeführt. Bezüglich der Meßzeiten wurde aber abweichend verfahren; hier erfolgte eine Ausdehnung auf 1200 bzw. 1500 s. Dabei wurden jeweils drei Kurzmessungen von 400 bzw. 500 s durchgeführt, zwischenausgewertet und die drei Spektren anschließend aufaddiert.

Versuchsdurchführung

In Erprobungsphase 1 wurde der zu analysierende Trübestrom mittels bereits beschriebenem Stromteiler aus dem Hauptstrom entnommen, zur Homogenisierung bzw. Pufferung in den Rührbehälter geleitet und dort im "freien Zulauf" der Meßkammer des Analysengerätes aufgegeben. Nach deren Durchlaufen wurde die Trübe über den handbetriebenen Probenehmer dem Konzentrateindicker zugeführt (Abb. 22). Um einen leichten Rückstau und somit keinen Strömungsabriß in der Meßkammer zu erhalten, wurde der Querschnitt des Ablaufschlauches mittels einer auf die Durchflußmenge abgestimmten Düse leicht verengt.

Während der gesamten Testphase waren starke Schwankungen der zulaufenden Trübemenge zu beobachten. Dies führte zu einer fortlaufenden Nachregulierung des Trübestromes u.a. durch Handbetätigung des Absperrventils bzw. kurzzeitigem Entfernen des Stromteilers. Ein mehrmaliges Leerlaufen des Rührbehälters ließ sich aber nicht verhindern. Dadurch wurden die entsprechenden GRAF-Analysenwerte erheblich verfälscht. Mit dieser Trübeführungstechnik war daher ein kontinuierliches Betreiben des Trübekreislaufs und somit eine ordnungsmäßige On-line-Erprobung nicht möglich.

Um dennoch vergleichbare Analysenwerte zu erhalten, wurde auf eine kontinuierliche Trübezuführung verzichtet und auf sog. "Kreislauf-fahren" umgestellt. Der Rührbehälter wurde dabei mit Trübe gefüllt, das Ventil unterhalb des Teilers geschlossen und die aus der Meßkammer abfließende Trübe durch Verstellen des Probenehmers in den Rührbehälter zurückgeführt (s. Abb. 22, unterbrochene Linien). Da-

...

bei stellte sich am Behälter ein fortwährender Überlauf ein und somit ergaben sich keine Füllstandsprobleme. Die nach diesem Prinzip gefahrenen Versuche konnten voll in die Ergebnisbetrachtungen einbezogen werden.

Bei dieser Technik handelt es sich aber um eine nur quasikontinuierlich arbeitende Methode; sie ist für eine betrieblich anzuwendende On-line-Analytik daher nur begrenzt einsetzbar.

Basierend auf den negativen Erfahrungen mit der in Erprobungsphase 1 angewandten Trübeführungstechnik wurde in Erprobungsphase 2 die bisher bei den Prozeßströmen Gesamtberge, Pb-Berge und Flotationsaufgabe erprobte Technik - Fahren im "offenen Kreislauf" - eingesetzt. Dabei blieb jedoch das im März betriebene Prinzip - Trübebeaufschlagung im "freien Zulauf" - voll erhalten.

Wie Abb. 23 zeigt, wurde auch hier durch den Stromteiler dem zum Eindicker führenden Haupttrübestrom ein Teilstrom entnommen und in den Rührbehälter geführt. Dieser diente hier ausschließlich der Homogenisierung; die Funktion der Trübebufferung entfiel. Am Boden des Behälters wurde der zu analysierende Teilstrom entnommen, durch die Meßkammer des Analysengerätes geleitet und mittels Pumpe über den Probenehmer dem Rührbehälter wieder zugeführt. Da forlaufend frische Trübe zulief, verließ letztlich die bereits analysierte Trübe durch den allzeit vorhandenen Behälterüberlauf den Kreislauf und wurde über eine zweite Pumpe dem Konzentrateindicker aufgegeben. Die Gefahr einer Ergebnisverfälschung durch mangelhafte Trübezufuhr bestand somit nicht.

Insbesondere mit Blick auf ein anlagenspezifisches Gesamtkonzept wurden zwischenzeitlich Möglichkeiten diskutiert, die Technik der Trübeführung neu zu konzipieren. Dieses führte zur Erprobung einer von Preussag entwickelten Trübezuführungseinrichtung, bei der die bisher angewandte Rührtechnik entfiel.

Wie Abb. 24 zeigt, erfolgt bei diesem System die Teilstromentnahme wie bisher über den Stromteiler; der Teilstrom wird anschließend

...

aber einer Dosiereinrichtung zugeführt. Hier wird die Trübe einem Verteiler, der oberhalb eines zylinderförmig ausgebildeten und mit einem Auslaufkonus versehenen Gefäßes angeordnet ist, aufgegeben. Je nach Höhe des Trübespiegels in diesem Gefäß erfolgt über eine pneumatische Füllstandsmessung die automatische Regelung des Trübezufusses. Bei minimalem Füllstand wird der gesamte von der Pumpe geförderte Trübestrom in das Gefäß geleitet; es wird bis zum maximalen Füllstand aufgefüllt. Nun erfolgt eine Stromumschaltung, wodurch nur noch die Hälfte der Trübe zugeführt wird. Dieses führt zu einem langsamen Absinken des Pegels. Ist das Minimum erreicht, beginnt ein neuer Zyklus. Der Trübezulauf wird bei dieser Technik nie ganz unterbrochen, sondern nur vermindert oder erhöht. Dadurch und durch den Sog am Gefäßaustrag ist die Trübe im Gefäß in stetiger Bewegung; Entmischungen werden weitgehend verhindert.

Ergebnisse

Für die während Erprobungsphase 1 durchgeführten Versuche ergab sich nach Ausgleich einer Abweichung von 0,90% Pb eine Streuung von $\pm 1,68\%$ Pb [14]. Diese lag für die in der 2. Erprobungsphase (25. Kalenderwoche) gefahrenen Beprobungen bei $\pm 1,43\%$ Pb. Hier war lediglich eine geringe Verschiebung von 0,02% zu verzeichnen. Eine stärkere systematische Verschiebung der Meßwerte zeigten die Beprobungen bei der letztgenannten Trübeführungstechnik (26. Kalenderwoche). Sie betrug 1,21% bei einer mittleren Streuung von $\pm 1,62\%$ Pb. Nach Korrektur der Ergebnisse um diese Abweichung verminderte sich die Streuung auf $\pm 1,04\%$ Pb [14]. Bei gemeinsamer Betrachtung beider Erprobungsphasen ergab der Vergleich der GRAF-Werte mit den Ergebnissen der konventionellen Analysen eine systematische Abweichung von 0,76% und eine mittlere Streuung von $\pm 1,61\%$ Pb. Diese verminderte sich nach Ausgleich der Verschiebung auf einen Wert von $\pm 1,42\%$ Pb.

Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 25 grafisch dargestellt und in Tab. 5 aufgelistet.

...

6.5 On-line-Dichtemessung vor Ort

Während der Vorortprobungsphasen am Prozeßstrom "Pb-Konzentrat" wurde erstmals neben den Pb-Gehalten auch die Trübedichte online bestimmt und vom Rechner mit ausgedruckt. Zur Ergebniskontrolle wurde bei jeder Konzentrationsmessung die Trübedichte dreimal experimentell bestimmt. Der Vergleich der gemittelten Werte dieser Bestimmung mit den GRAF-Meßwerten ergibt bei einer mittleren Abweichung von 0,01 eine Streuung von $\pm 0,02$ g/ccm; die On-line-Trübedichtemessung erfolgte somit nahezu fehlerfrei.

In Abb. 26 sind die Ergebnisse des durchgeführten Dichtevergleichs grafisch dargestellt.

6.6 Zusammenfassende Betrachtung der Vorortergebnisse

In Tab. 6 sind die an den vier ausgewählten Prozeßströmen vor Ort erzielten Ergebnisse zusammengefaßt; sie werden nachfolgend kurz kommentiert.

Der Vergleich der GRAF-Werte mit den Ergebnissen der konventionellen Analysen zeigt für den Prozeßstrom "Gesamtberge" praktisch keine Abweichung. Die mittlere Streuung von $\pm 0,04\%$ Pb ist zufriedenstellend und liegt im Bereich der Erwartungen. Gleiches gilt auch für den Prozeßstrom "Pb-Berge", wenn auch hier eine mittlere Ergebnisverschiebung von $-0,056\%$ zu verzeichnen war. Bezüglich der mittleren Streuung wurde bei der "Flotationsaufgabe" mit $\pm 0,14\%$ Pb ein sehr guter Wert erreicht. Aber auch hier ist eine Verschiebung der Analysenergebnisse von $-0,30\%$ festzustellen. Dazu sei nochmals erwähnt, daß nicht nur die GRAF-Werte, sondern auch die konventionellen Analysen mit einem statistischen Fehler behaftet sind. Dieser wird, wie bereits ausgeführt, für Pb-Gehalte bis 0,5% mit $\pm 10\%$, für Pb-Gehalte von 0,5 - 10% mit $\pm 5\%$ relativ angenommen.

Zusammenfassend ist für die drei genannten Prozeßströme zu sagen, daß bei Berücksichtigung aller Einflußfaktoren wie z.B. mögliche Dejustierungen, nicht optimale Stromversorgung bzw. mögliche zeitabhängige Verschiebungen der konventionellen Analyse das Analysenverfahren die Erwartungen voll erfüllte und kaum einer Verbesserung bedarf.

Beim Prozeßstrom "Pb-Konzentrat" erwies sich die Konzentrationsbestimmung als erheblich schwieriger. Verursacht durch den hohen Schaumanteil des Produktes traten Störungen im Trübekreislauf auf. Dieses führte schließlich zu abgewandelten Trübeführungstechniken. Weiterhin ist noch die grundlegende Tatsache zu berücksichtigen, daß bei dem hier vorliegenden hohen Konzentrationsbereich von 70 - 80% Pb Änderungen der Elementgehalte verglichen mit niedrigen Konzentrationsbereichen (0 - 10% Pb) wesentlich geringere Änderungen der Fluoreszenzintensität bewirken, d.h. in hohen Konzentrationsbereichen ist mit einer Zunahme des Meßfehlers zu rechnen. Dies gilt für alle Varianten der Röntgenfluoreszenzanalyse sowie für viele andere Analysenmethoden. Äußere Störeinflüsse können daher hier das Analyseergebnis besonders negativ beeinträchtigen.

Sowohl bei der Eichung als auch den Vororterprobungen am "Pb-Konzentrat" betragen die statistischen Schwankungen der GRAF-Analysenwerte ca. $\pm 0,7\%$ Pb. Die konventionelle Vergleichsanalyse, auf der die Eichung basiert, ist mit einem mittleren Fehler von ca. $\pm 0,90\%$ Pb behaftet [14, 16]. Diese Fehler gehen mit in die Eichung ein. Dadurch lag die mittlere Streuung der Eichprobenmessung schon bei ca. $\pm 0,90\%$. Bei Abschätzung der effektiven Standardabweichung der Vorortergebnisse gehen nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz folglich neben dem Fehler der Zählstatistik ($\pm 0,70\%$), die Standardabweichung der konventionellen Vergleichsanalysen ($\pm 0,90\%$) und die Standardabweichung der Eichergebnisse ($\pm 0,90\%$) mit in die Fehlerrechnung ein. Diese Rechnung ergibt, ohne Berücksichtigung sonstiger Störfaktoren für die GRAF-On-line-Analysen eine effektive Standardabweichung von ca. $\pm 1,45\%$ Pb. Dieser Wert wurde bei der praktischen Vororterprobung auch erreicht. Wieweit er für eine automatische Prozeßregelung verwendbar ist, ist weitgehend vom erlaubten Streubereich für einen bestimmten Regelschwellwert abhängig. Dieser ist vom Betreiber festzulegen.

Der Fehler der konventionellen Analyse liegt über dem der Zählstatistik und geht damit auch stärker in die Fehlerrechnung ein. Daher

...

wäre hinsichtlich einer Ergebnisverbesserung dieser zunächst zu reduzieren. Durch Verringerung dieses Fehlers z.B. auf $\pm 0,50\%$ würde sich letztlich die Standardabweichung der GRAF-Werte auf ca. $\pm 1,00\%$ Pb reduzieren.

Für die Erstellung künftiger Eichungen ist zu empfehlen, die bei Durchführung der Eichung aus dem Trübekreislauf entnommenen Proben einer mehrfachen Vergleichsanalyse zu unterziehen. Dieses sollte "en bloc" in zeitlichen Abständen erfolgen.

Die vor Ort durchgeführten Dichtemessungen verliefen nahezu fehlerfrei.

7. Schlußbetrachtung, Ausblick

Das ursprünglich für die Bestimmung von BaSO_4 konzipierte On-line-Analysenverfahren GRAF wurde in den Jahren 1980 - 1983 in Zusammenarbeit mit der Preussag AG Metall, Goslar, zur Bestimmung von Blei in Blei-Zink-Flotationstrüben weiterentwickelt. Die Entwicklung erfolgte an den Prozeßströmen "Gesamtberge", "Pb-Berge", "Flotationsaufgabe" und "Pb-Konzentrat" in der Flotationsanlage des Erzbergwerks Bad Grund. Dabei wurde die Anpassung der physikalischen Grundlagen, die Erstellung der notwendigen Eichungen und die Geräteentwicklung im LIT durchgeführt. Die betriebliche Verfahrenserprobung erfolgte in mehreren Phasen jeweils nach Erstellung der prozeßstromspezifischen Eichungen mit einem vor Ort stationierten Zweitgerät.

Die umfangreiche Anpassung der physikalischen Grundlagen wurde von einer ständigen Weiterentwicklung der Software begleitet. Dieses galt auch für die gerätetechnische Entwicklung. Hier waren neben umfangreichen Maßnahmen zur Stabilisierung der meßtechnischen Komponenten auch solche zur Vorortanpassung notwendig. Diese führten schließlich beim "Pb-Konzentrat" zu einer abgewandelten Trübeführungstechnik. Das bis dahin bewährte System der Trübebeaufschlagung des Gerätes durch Pumpen wurde hier durch eine Trübezuführung im "freien Zulauf" ersetzt.

...

Die Eichungen waren für jeden der ausgewählten Prozeßströme separat durchzuführen. Dazu wurden Trüben aus Flotationsmaterialien erstellt, die die vorgegebenen Konzentrations- bzw. Dichtebereiche eng abdeckten. Diesen Trüben wurden Proben entnommen und im Labor der Preussag AG Metall auf Blei analysiert. Die Ergebnisse bildeten die Grundlage für die durchgeführten Regressionsrechnungen zur Bestimmung der Eichparameter. Unterstützung fand dieses Verfahren durch den Einsatz trübeähnlicher Formkörper, die auf Harz- bzw. Agar-Agar-Basis erstellt wurden.

Die Erprobungen an den Prozeßströmen "Gesamtberge", "Pb-Berge" und "Flotationsaufgabe" haben die betriebliche Anwendbarkeit des Analysenverfahrens als On-line-Analysenmethode voll bestätigt. Hier sind kaum noch Verbesserungen notwendig. Eine Einbeziehung in eine automatische Prozeßsteuerung dürfte ohne größere Schwierigkeiten möglich sein.

Bei Beurteilung der vorliegenden Ergebnisse sollte besonders beachtet werden, daß jeder GRAF-Wert der Durchschnittsanalyse über eine Meßzeit von 1000 - 1500 s entspricht. Bei in der Flotation üblichen Trübefeststoffgehalten von ca. 300 - 700 g/l basieren die Ergebnisse jeder einzelnen GRAF-Analyse damit auf einer analysierten Feststoffmenge von ca. 400 kg; Schichtmittelwerte auf ca. 10 t.

Vermerkt sei hier ferner, daß bei gleichbleibender Analysengenauigkeit durch entsprechende Erhöhung der Aktivität der Anregungsquellen sowie Anpassung der Meßkette auch geringere Meßzeiten zu realisieren sind.

Zwischenzeitlich wurde die Entwicklung auf eine gleichzeitige Bestimmung von Blei und Zink ausgedehnt.

Als Trübeführungstechnik wird künftig vor Ort das Fahren im "freien Zulauf" eingesetzt. Letztlich soll es möglich werden, gleichzeitig mehrere Trübeströme auf Blei und Zink on-line zu analysieren.

...

Der Preussag AG Metall, insbesondere den Herren DI Gralher, DI Eikmeier und DI Horrix, sei hier nicht nur für die organisatorische und technische Unterstützung bei Durchführung der Erprobungen vor Ort sondern auch für die eigenständige Durchführung aller im Betrieb erforderlichen Anpassungsarbeiten gedankt.

Unseren Mitarbeitern S. Bellaire, D. Goldacker und K. Winkler möchten wir für ihren Einsatz sowohl bei den umfangreichen Entwicklungsarbeiten als auch bei der Durchführung der Vororteinätze danken. Daneben ist die Gruppe Datenverarbeitung, insbesondere Herr E. Schmidt, besonders zu erwähnen. Sie hat wesentlich zur Lösung der aufgetretenen meßtechnischen Probleme beigetragen.

8. Literatur

- |1| K. Wiese, J. Schmitz, G. Wollmann
Das Mineralanreicherungsverfahren Flotation (Ein Überblick)
KfK - Bericht 2653 (1978)
- |2| Outokumpu Oy
Prospektmaterial "Courier 300 on-stream X-ray analysis system"; "On-stream isotope X-ray analyzer Minexan 202";
"Courier 30, On-Stream X-ray analyzer"
- |3| D. Donhoffer, V. Mühlendorf
Bestimmung der Konzentration der Elemente Ca, Fe, Zn und Pb in den Flotationsbergen der Blei/Zink-Flotation
Österr.Studienges.f.Atomenergie GmbH, Ber.Nr. 4005, IA-91/80
- |4| B. Loan
A new computer controlled x-ray fluorescent analyser provides many benefits
Pulse. ISSN 0555 - 6945 (Sept. 1983) p. 97-98
- |5| A. Lubecki, K. Wiese
Ein neuartiges RFA-Verfahren zur On-line-Bestimmung von Elementgehalten in Flotationstrüben
KfK - Bericht 3236 (1981)
- |6| A. Lubecki, K. Wiese, K. Winkler
Verfahren zur kontinuierlichen Messung von Elementgehalten
DE-PS-29 15 986 (1981)
- |7| A. Lubecki, K. Wiese
Erprobung eines neuartigen On-line-RFA-Verfahrens bei der Schwerspatanalytik in der Flußspatflotation
Erzmetall 35 (1982) Nr. 9, S. 423-428

...

- |8| A. Lubecki, K. Wiese, K. Winkler
Einrichtung zur kontinuierlichen Messung von Elementgehalten
in Trüben
Patentanmeldung P 3110944.6 (1981)

- |9| Preussag AG Metall
Jubiläumsfestschrift "1831 - 1981 Grube Hilfe Gottes"
Goslar (1981)

- |10| A. Lubecki, K. Wiese, M. Gralher
Radiometrische On-line-Bestimmung von Blei in der Blei-
Zink-Erzaufbereitung
Erzmetall 36 (1983) Nr. 4, S. 171-176

- |11| A. Lubecki
The enhancement effect in non-dispersive X-ray analysis
Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 6 (1970)
S. 193-205

- |12| A. Lubecki
Theoretical discussion of methods of elimination of matrix-
effects in non-dispersive X-ray analysis
Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 2 (1969)
S. 3-18

- |13| R. Härte], A. Lubecki, K. Winkler
Verfahren zur Herstellung von Formkörpern und Verwendung
der Formkörper
DE-OS 31 49 266 (23. 6. 1983)

- |14| A. Lubecki, K. Wiese, D. Goldacker, V. Eikmeier
Unveröffentlichte Berichte, KfK 11/83

...

- [15] A. Lubecki, R. Döbele, W. Herrmann
Direkt Uranium logging using X-ray fluorescence technique
Symposium on Uranium exploration methods
Paris (1.-4. Juni 1982)
- [16] A. Lubecki, K. Wiese
Unveröffentlichte Berichte, KfK 9/84

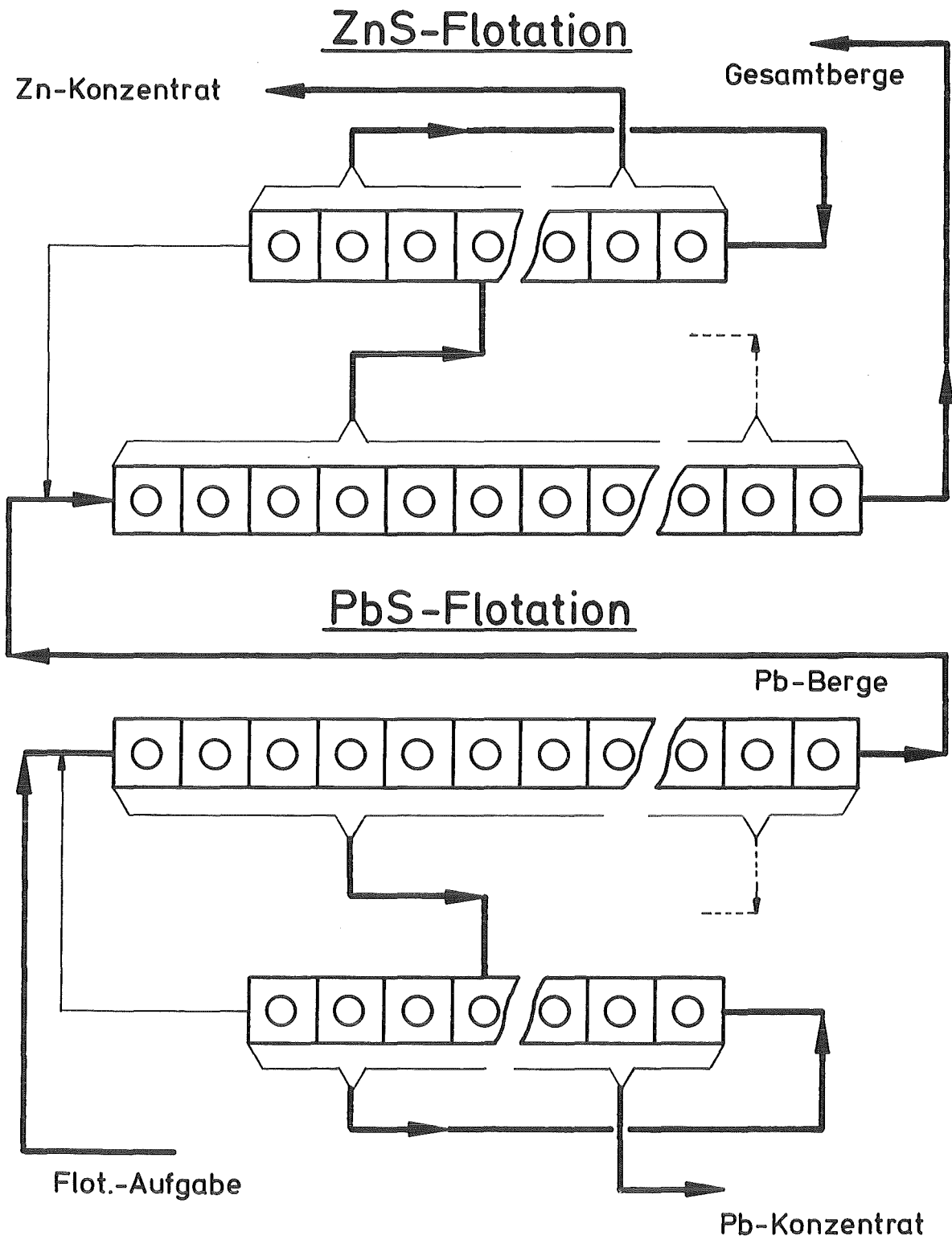
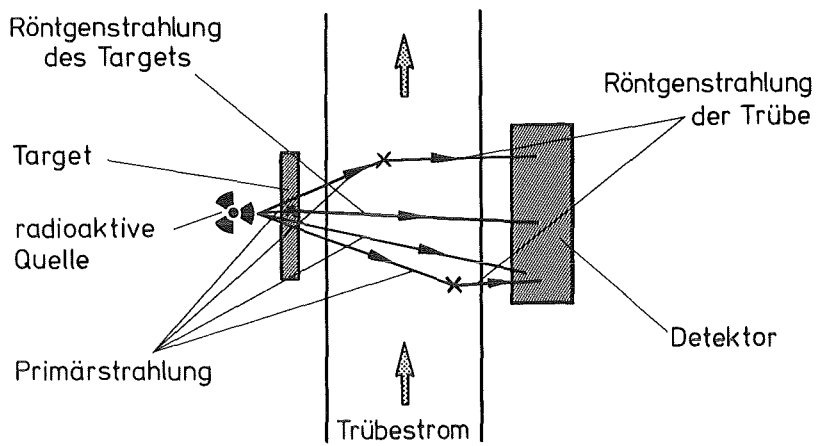
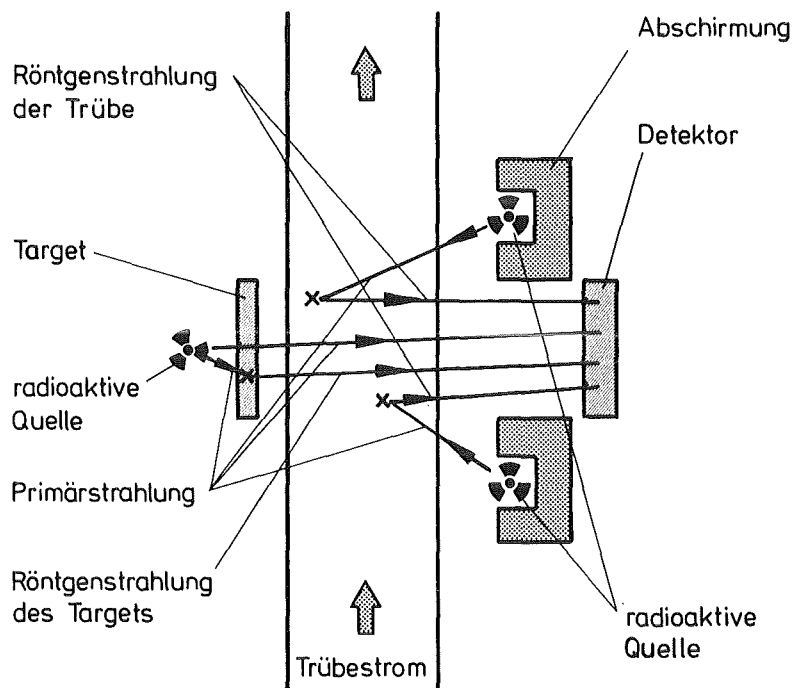


Abb. 2: Vereinfachte Darstellung der Trübeführungen in der PbS-ZnS-Flotation Bad Grund



a) Meßgeometrie BaSO₄ |5 - 7|



b) Meßgeometrie Pb |8, 10|

Abb. 3: Vergleich der Meßgeometrien für BaSO₄ und Pb

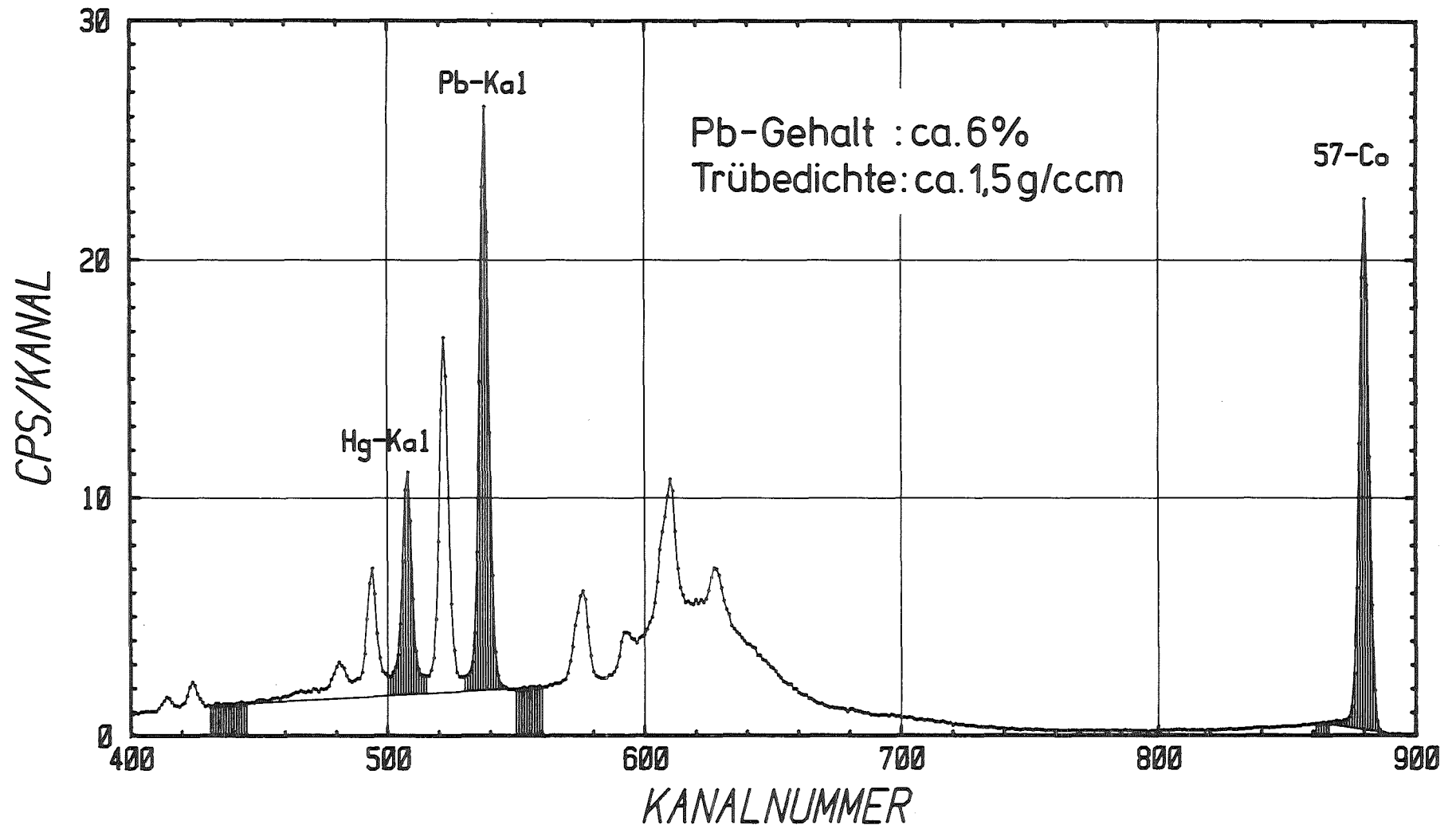


Abb. 4: Teil eines gemessenen Röntgenspektrums einer Trübe aus Flotationsaufgabe

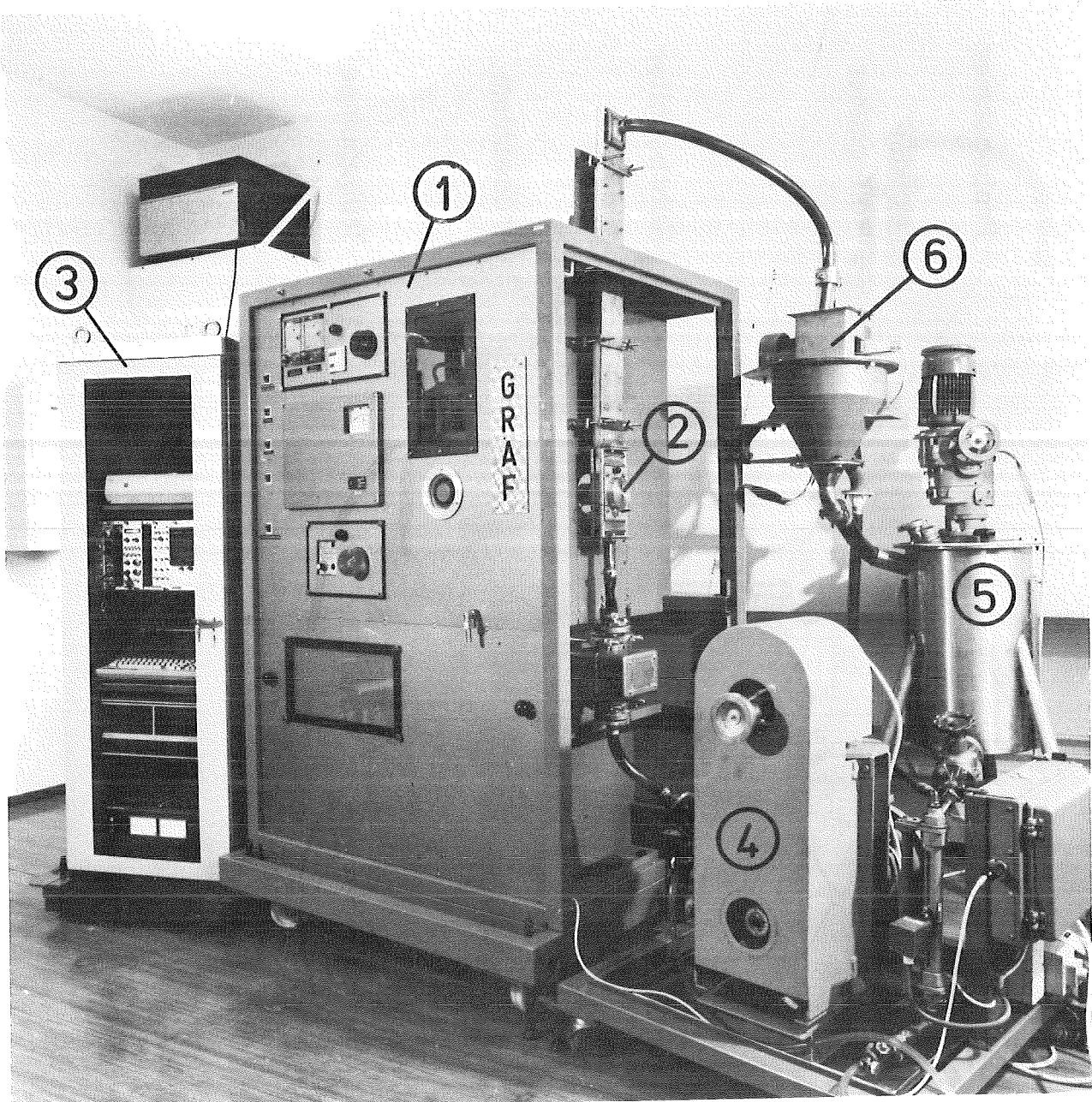


Abb. 5: GRAF-Prototypanlage zur Pb-Analytik

- (1) Meßeinrichtung
- (2) Meßkammer
- (3) Auswerteeinheit
- (4) Trübungpumpe
- (5) Rührbehälter
- (6) Probenehmer

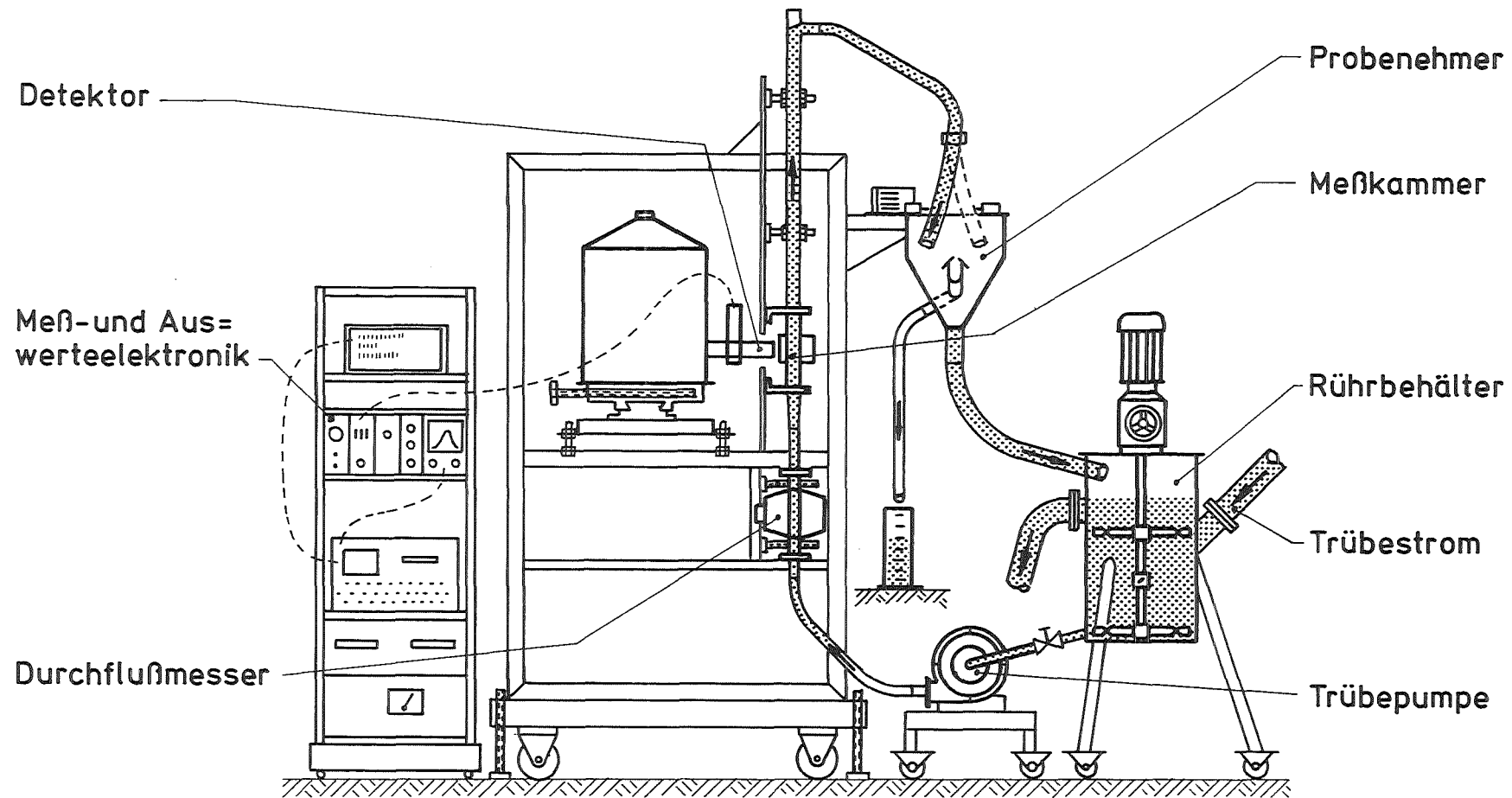


Abb. 5: GRAF-Prototypanlage zur Pb-Bestimmung

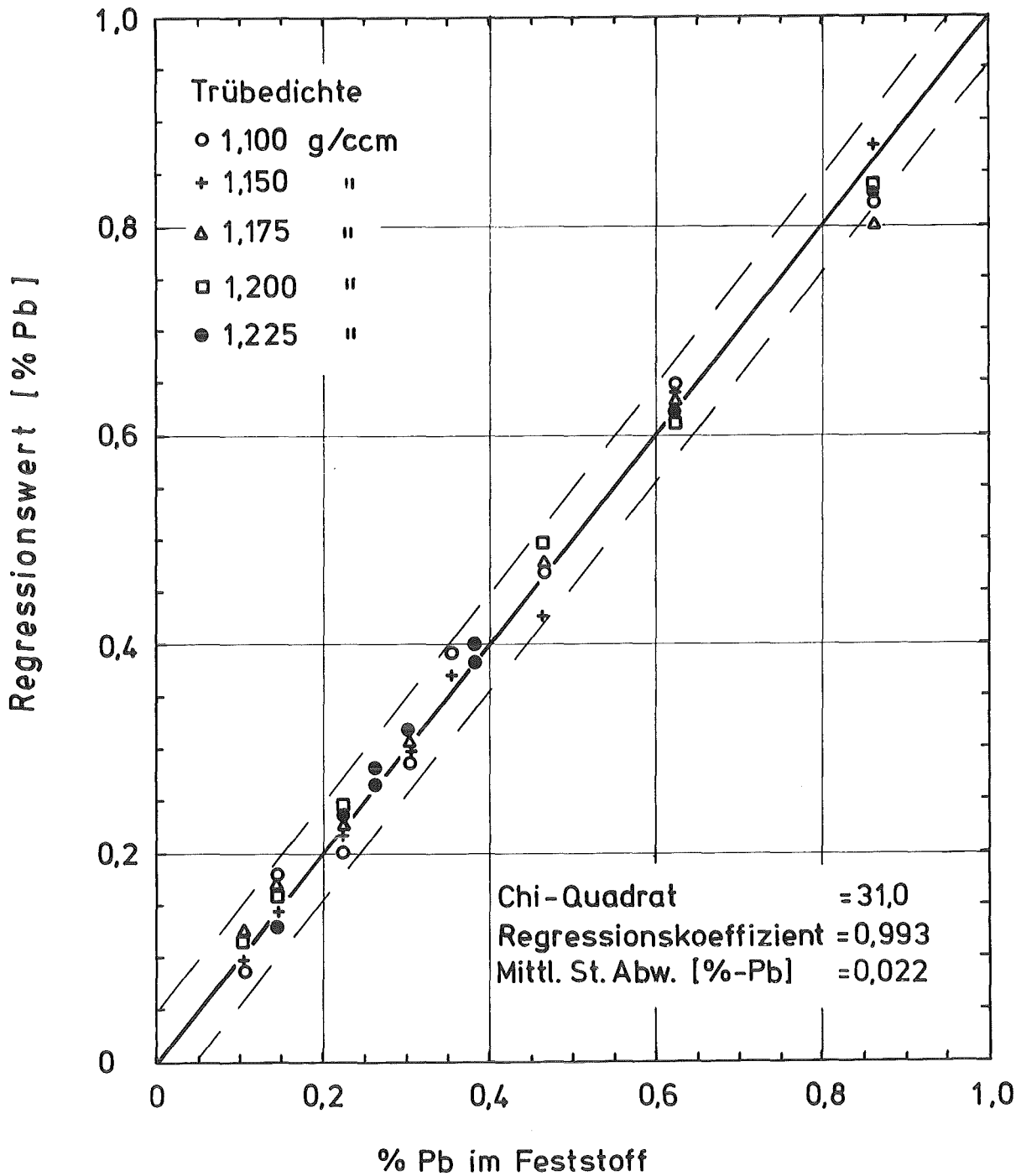


Abb. 7: Prozeßstrom "Gesamtberge"

Ergebnisse der Regressionsanalyse

Anmerkung: Der Abstand zwischen der Regressionsgraden und den gestrichelten Linien entspricht jeweils 2 Standardabweichungen. Dieses gilt auch für die nachfolgenden Ergebnisdarstellungen (Abb. 9-12).

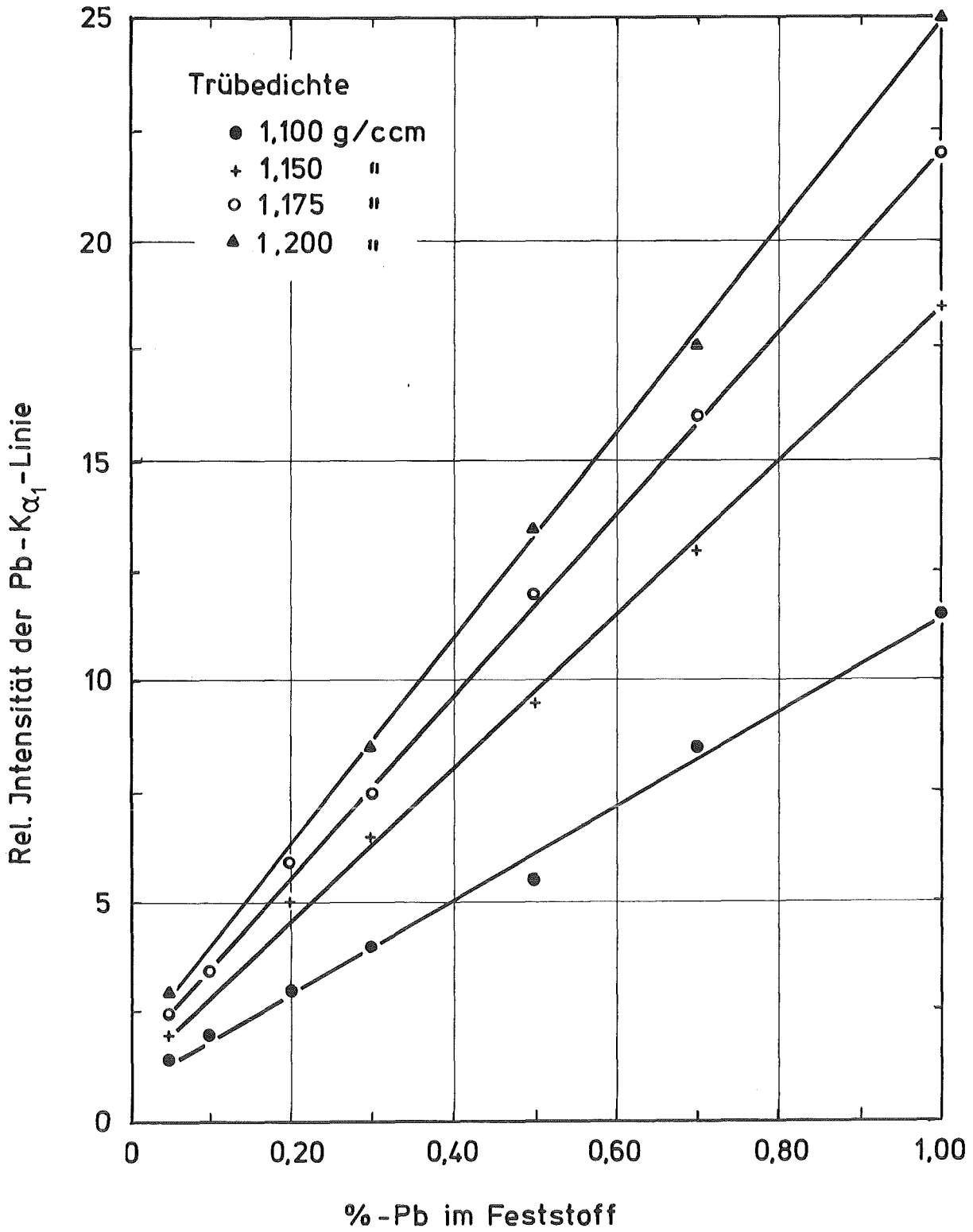


Abb. 8: Prozeßstrom "Gesamtberge":
Abhängigkeit der Intensität der Pb-K_{α1}-Röntgenlinie
vom Bleigehalt im Feststoff und
Trübedichte.

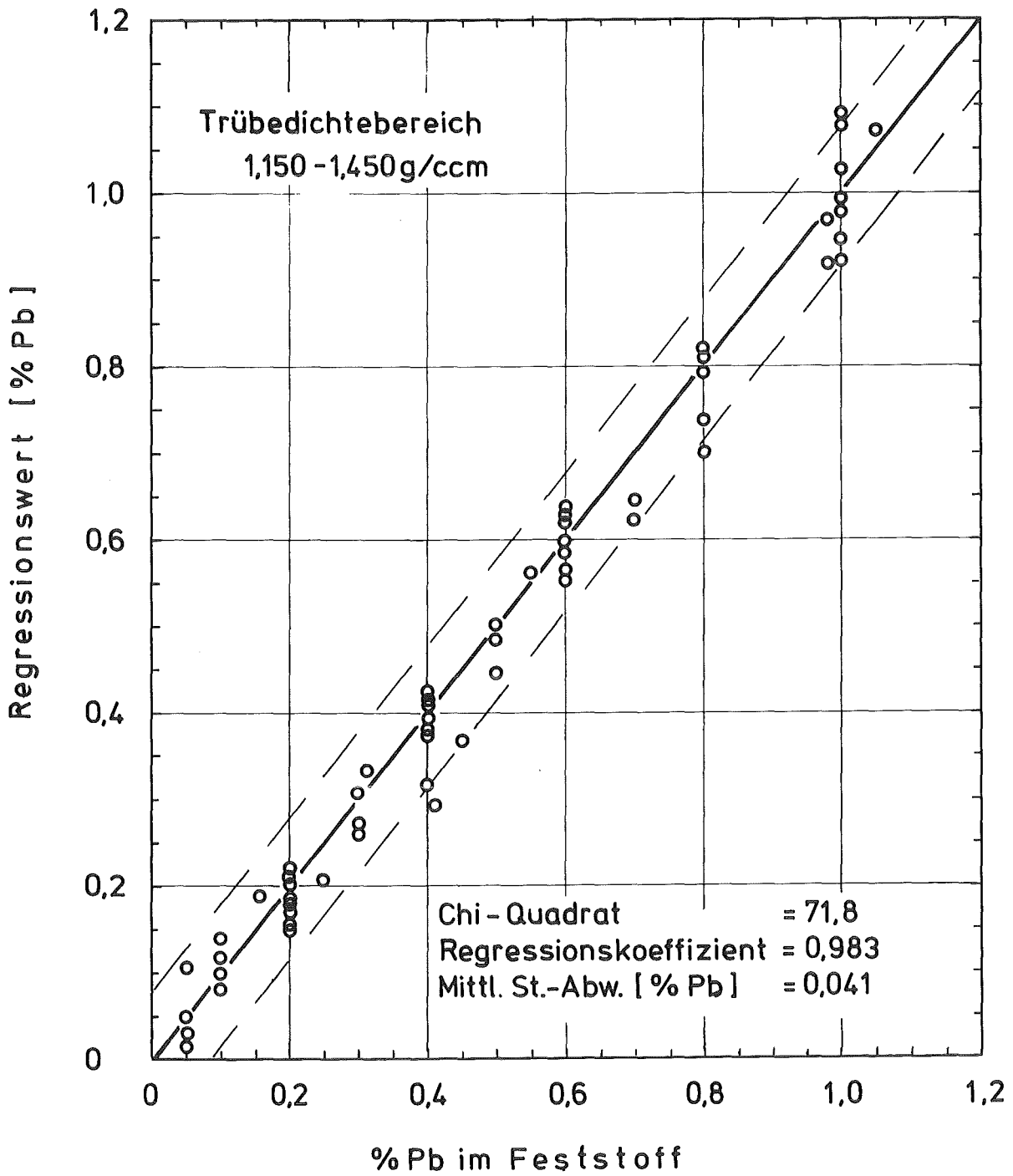


Abb. 9: Prozeßstrom "Pb-Berge":

Ergebnisse der Regressionsanalyse

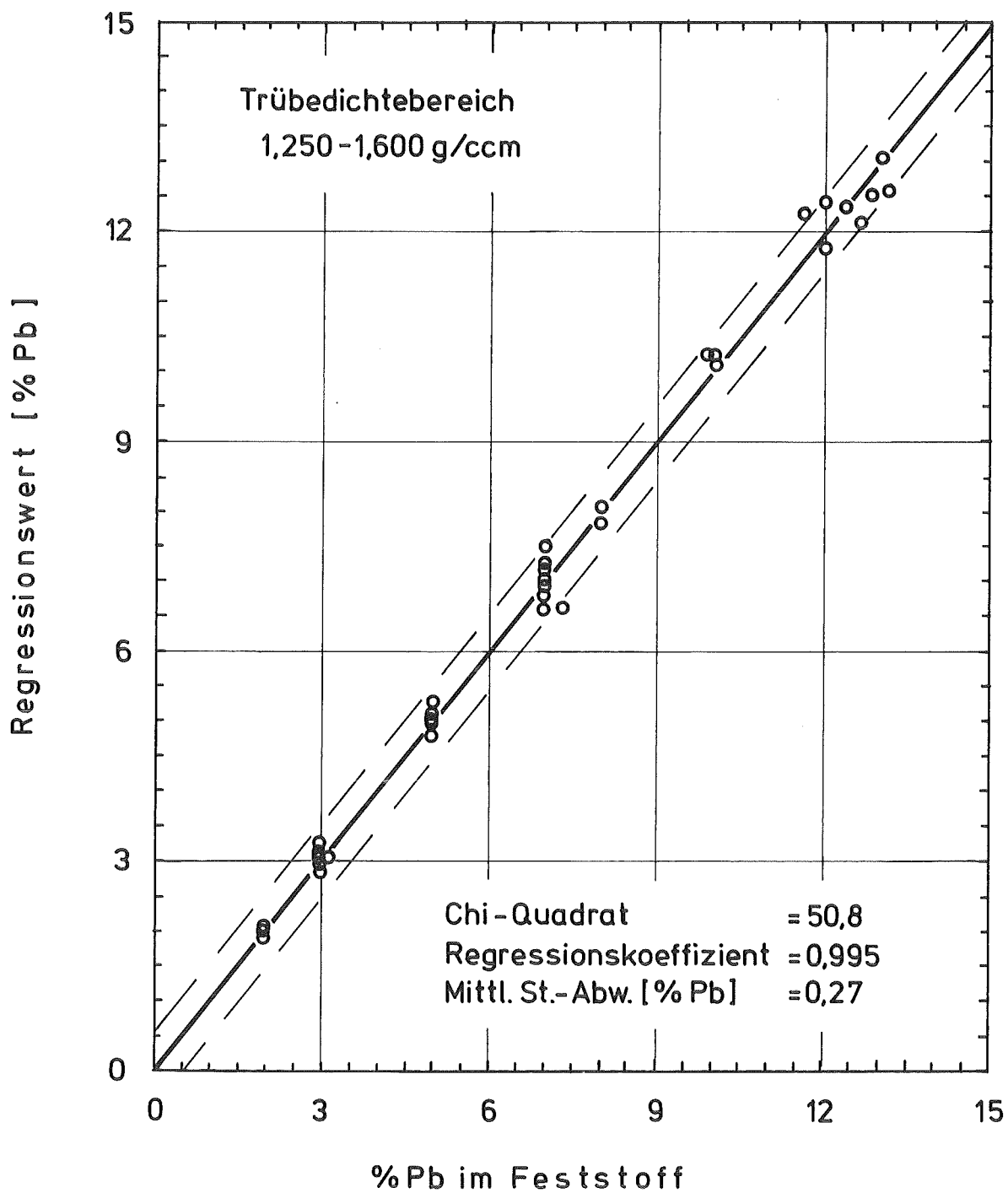


Abb. 10: Prozeßstrom "Flotationsaufgabe":
Ergebnisse der Regressionsanalyse

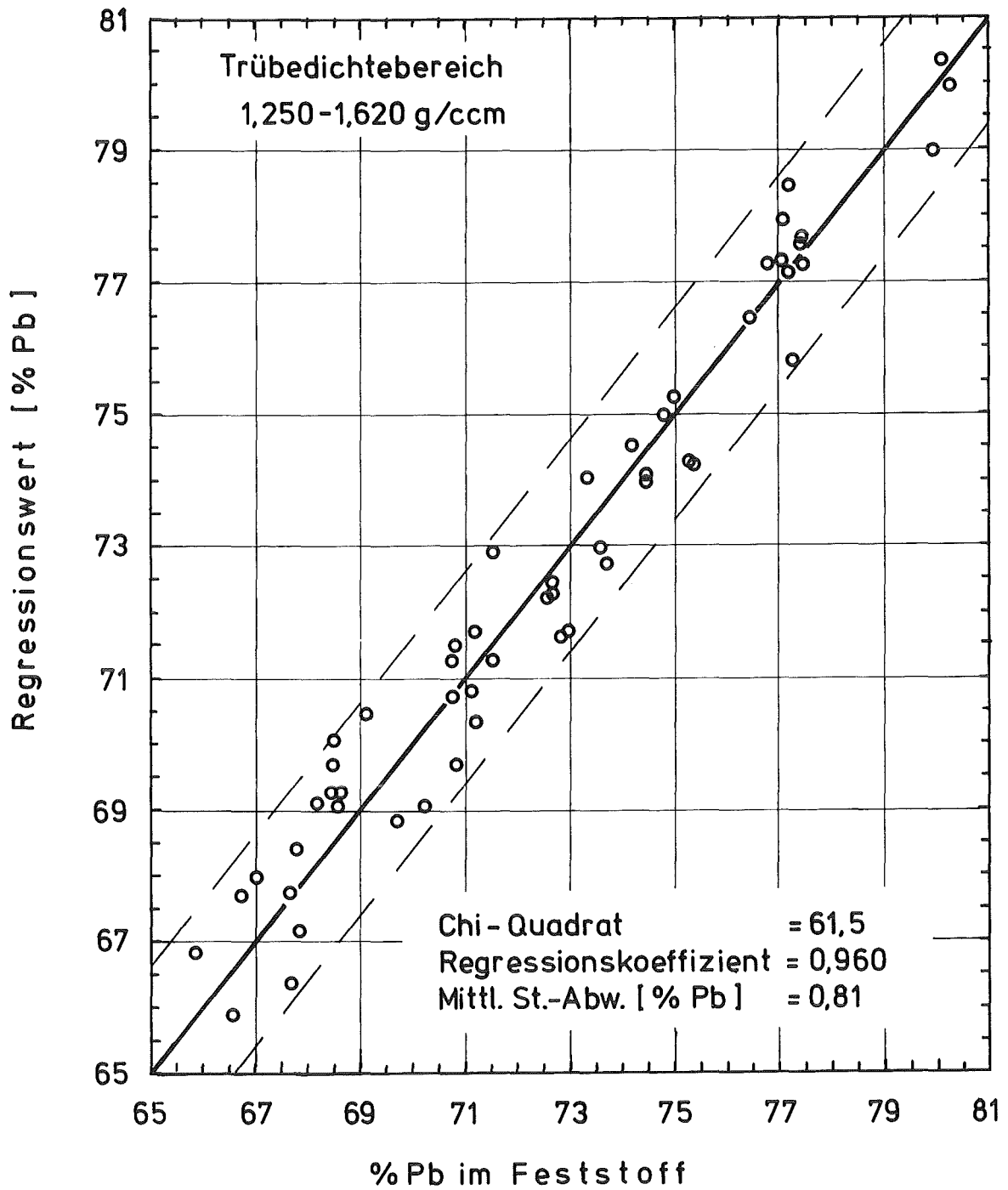


Abb. 11: Prozeßstrom "Pb-Konzentrat":

Ergebnisse der Regressionsanalyse

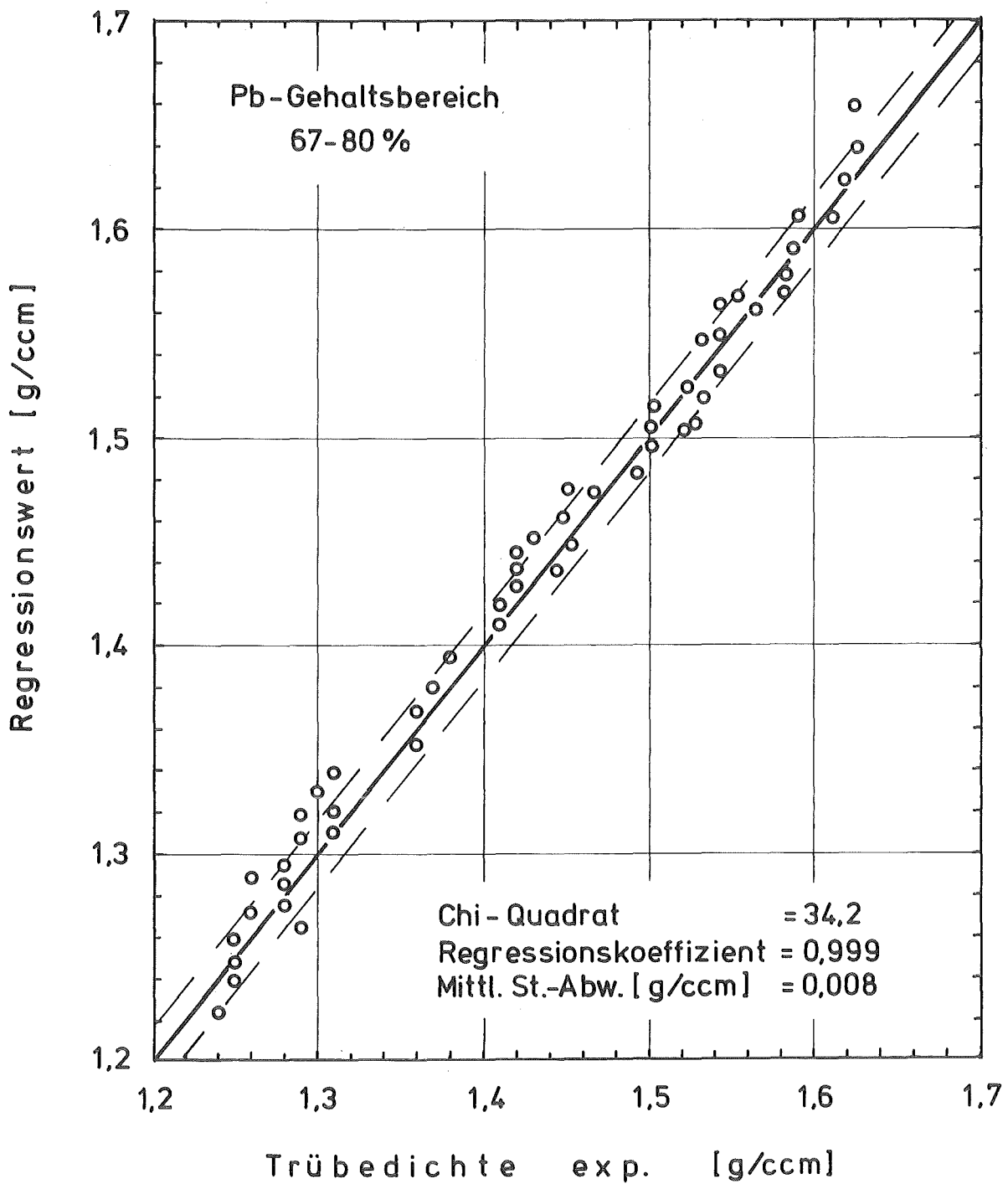


Abb. 12: Prozeßstrom "Pb-Konzentrat":
Ergebnisse der Regressionsanalyse der
Trübedichtezeichnung

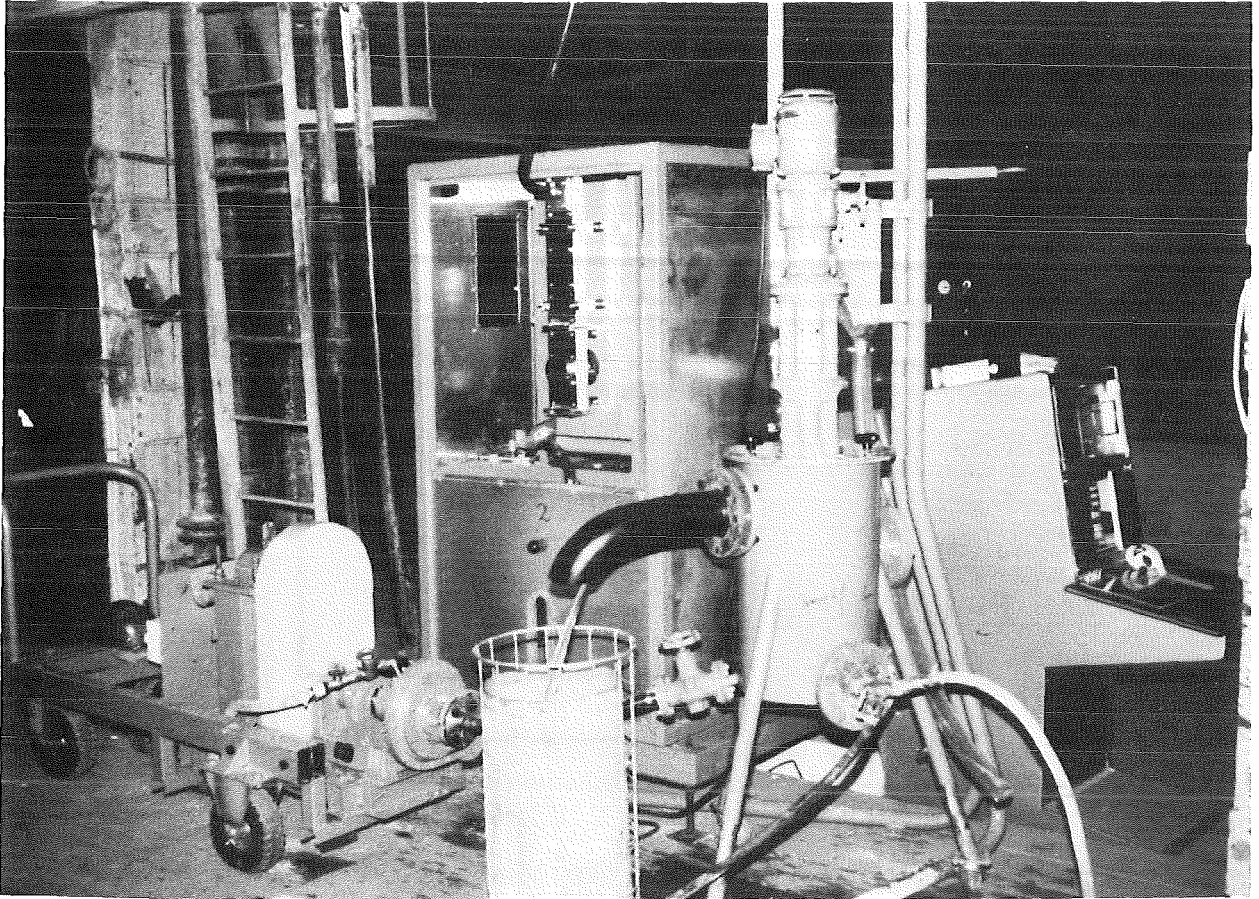


Abb. 13: Prozeßstrom "Gesamtberge":
Anordnung des Analysengerätes auf der
Flotationszellenbühne

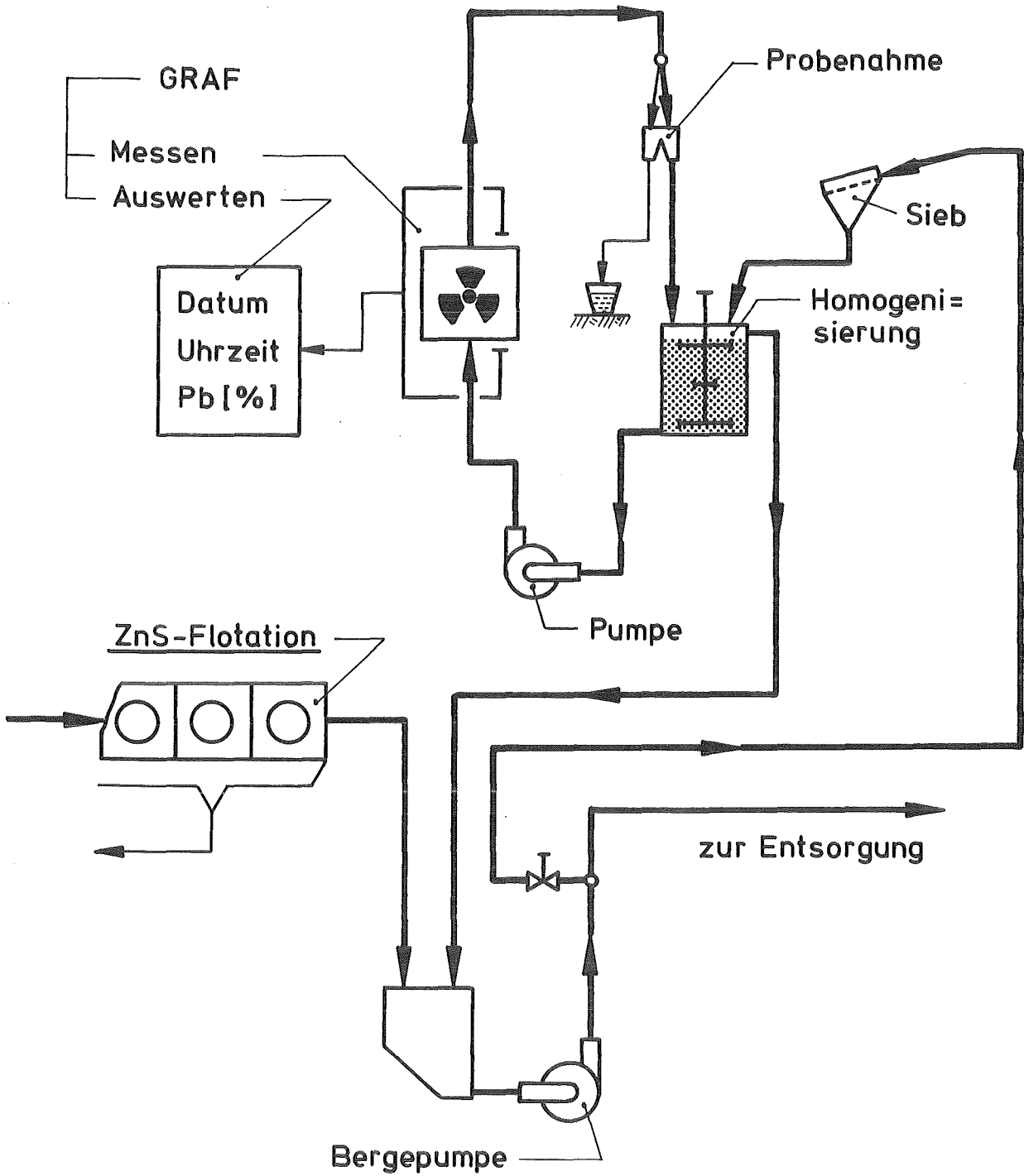


Abb. 14: GRAF-Trübeführung "Gesamtberge"

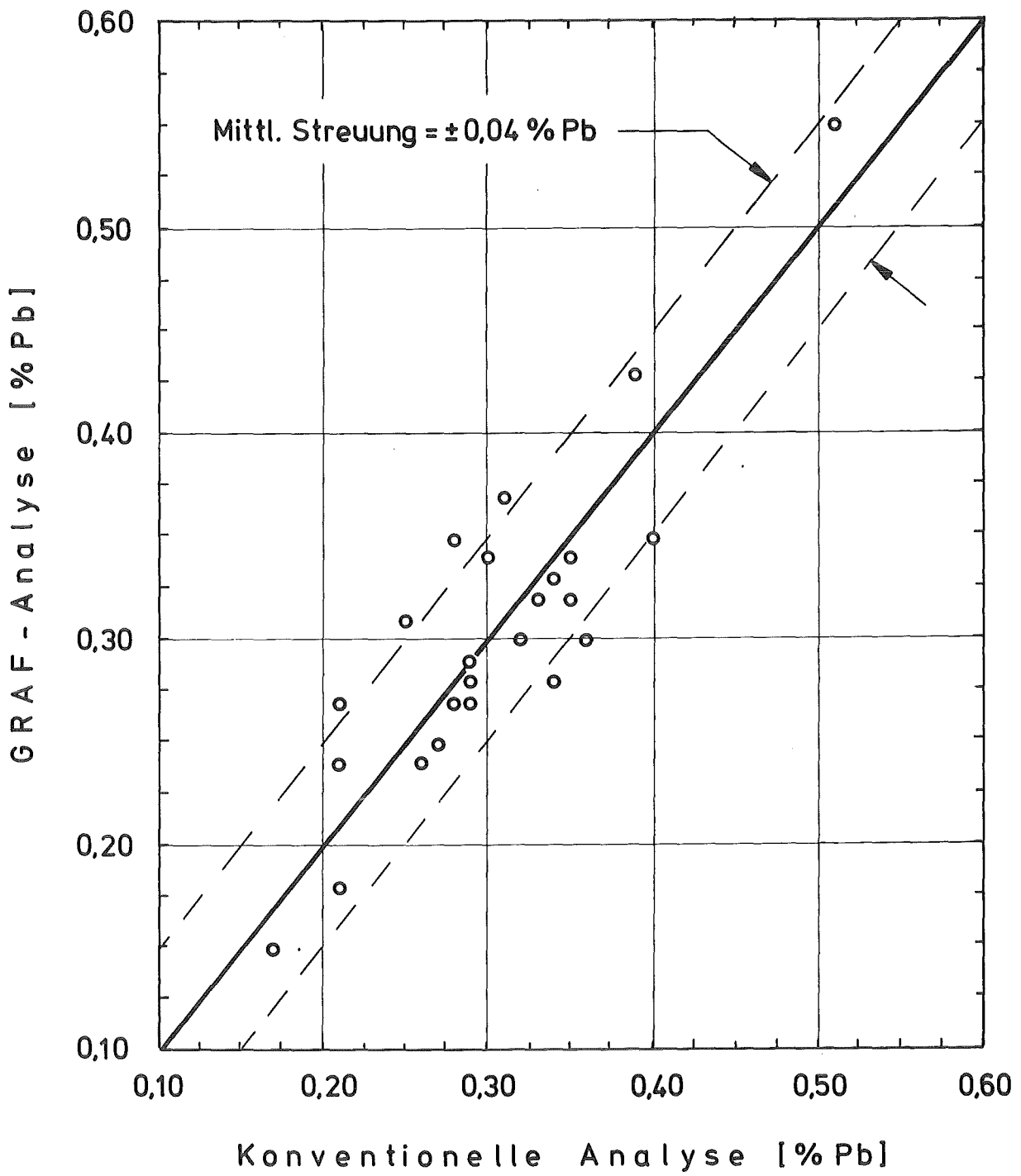


Abb. 15: Prozeßstrom "Gesamtberge"

Vergleich der vor Ort gewonnenen GRAF-Analysenwerte mit den Ergebnissen der Laboranalyse

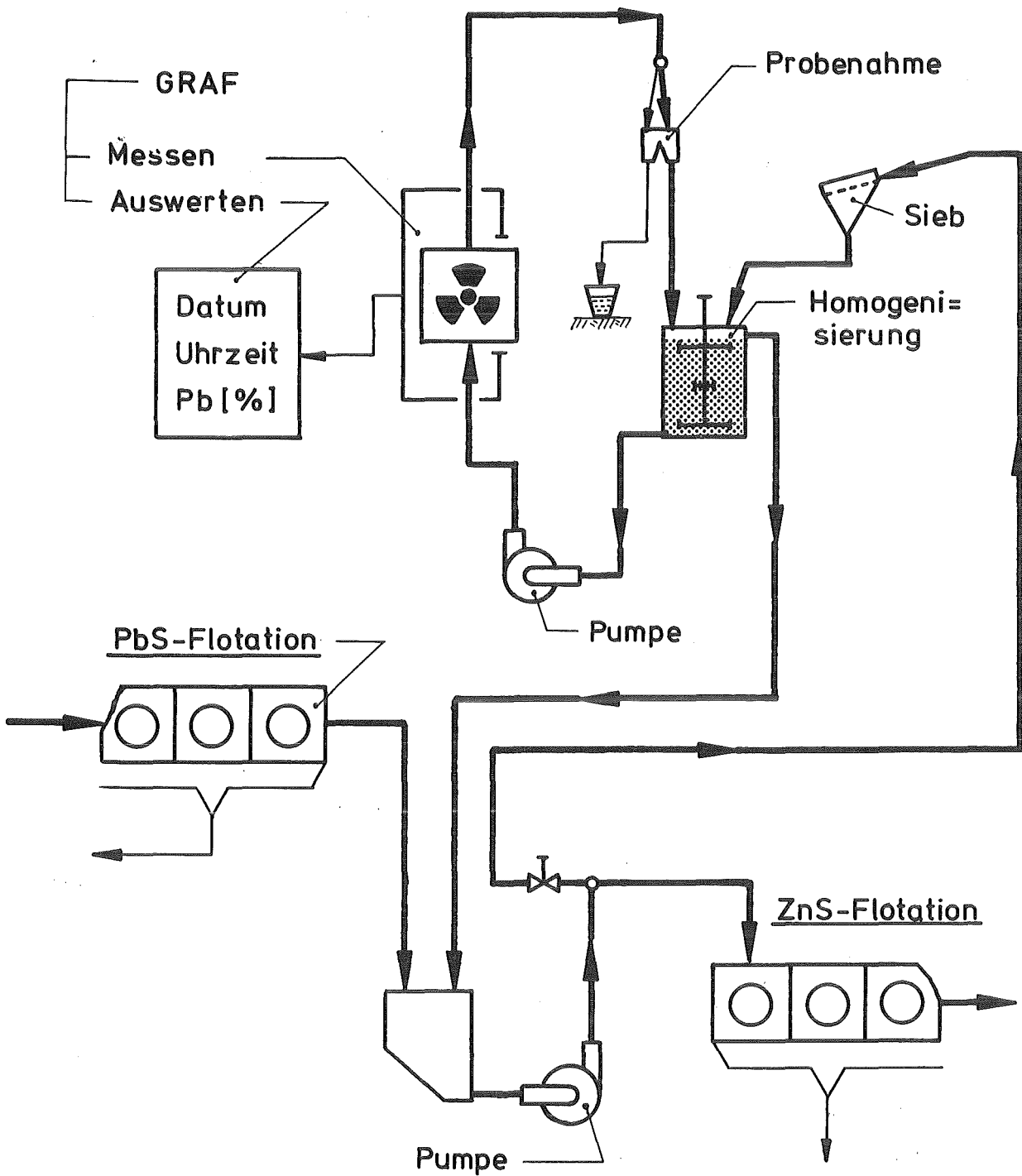


Abb. 16: GRAF-Trübeführung "Pb-Berge"

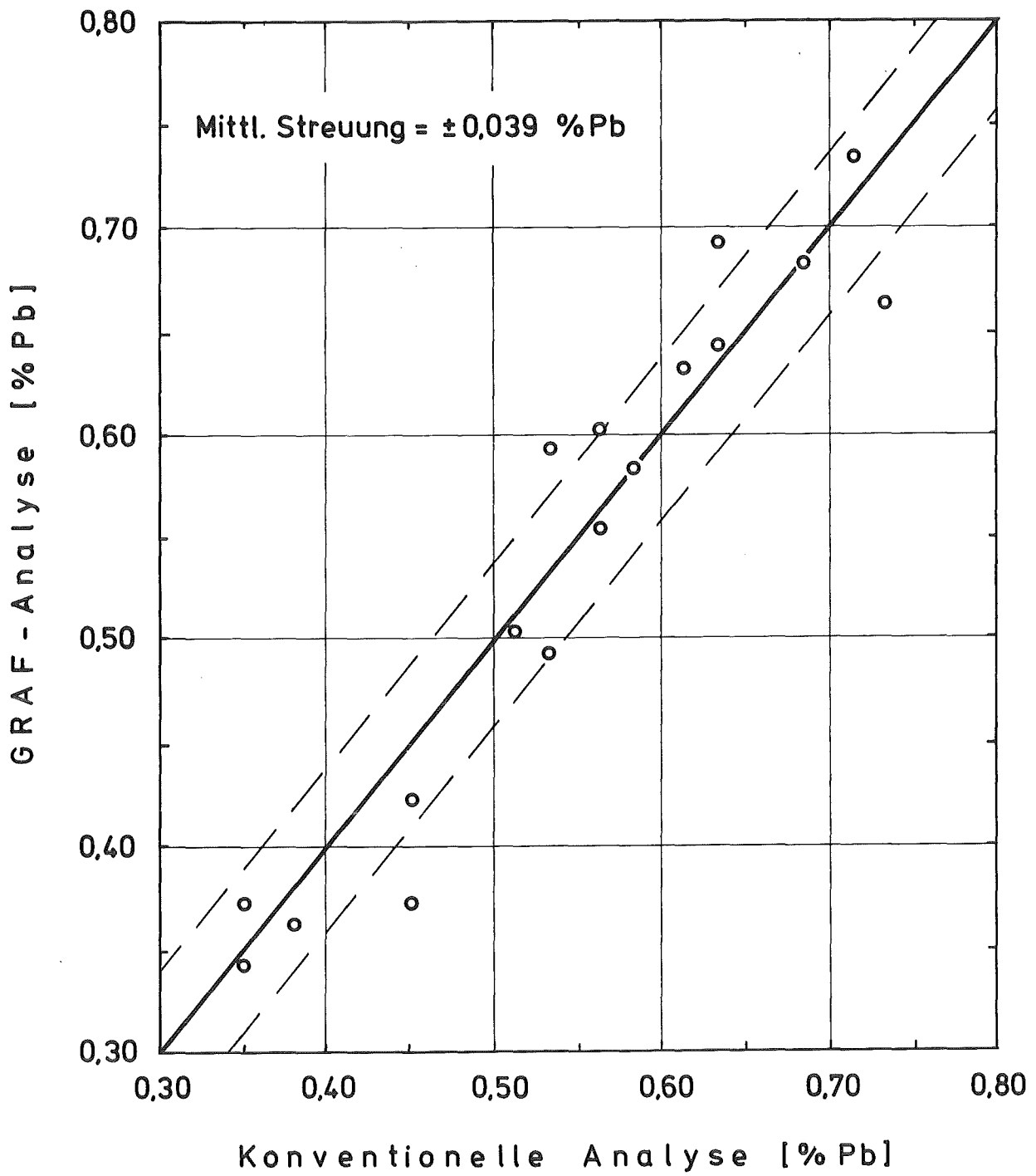


Abb. 17: Prozeßstrom "Pb-Berge":

Vergleich der um die mittlere Abweichung korrigierten GRAF-Analysenwerte mit den Ergebnissen der Laboranalyse.

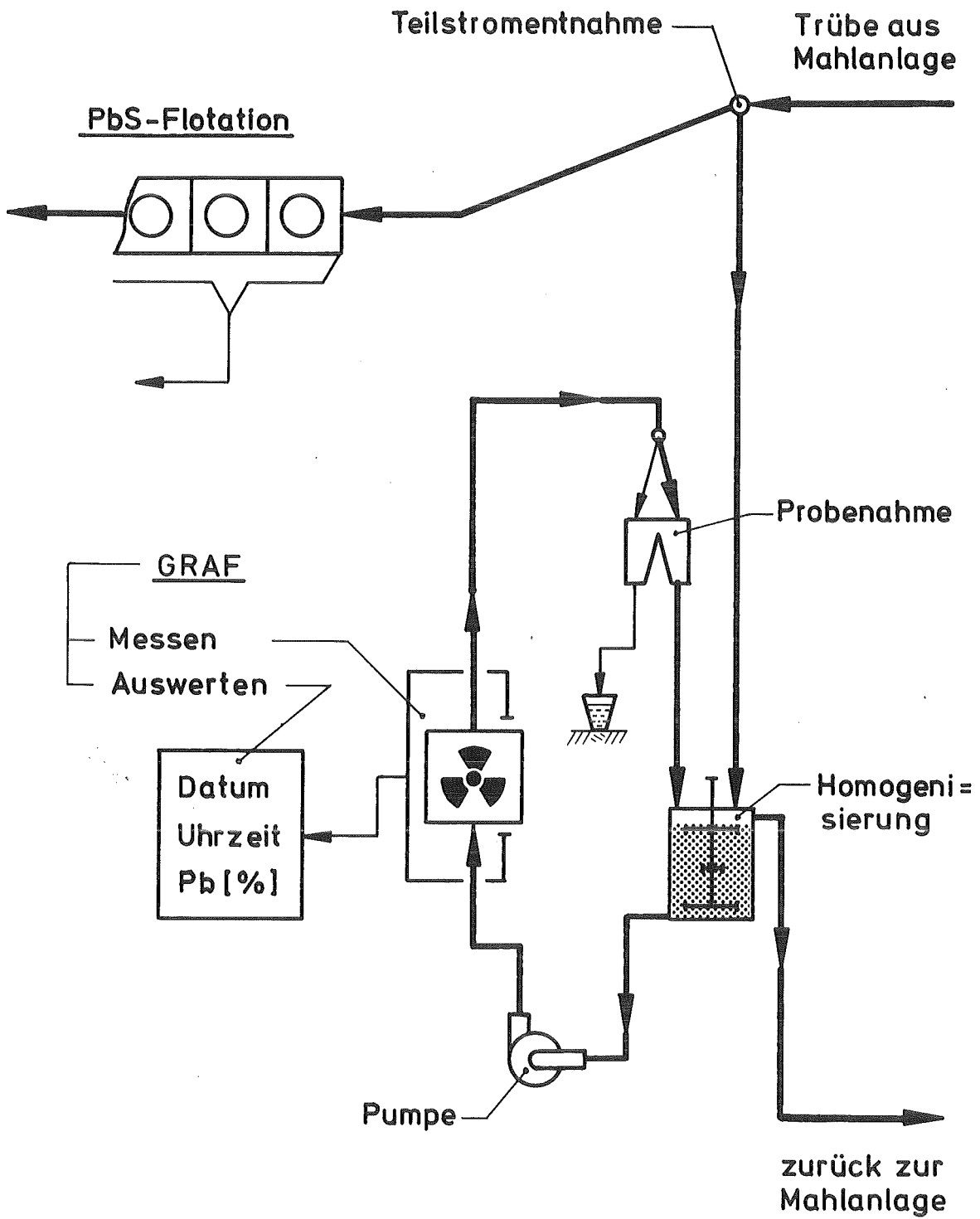


Abb. 18: GRAF-Trübeführung "Flotationsaufgabe"

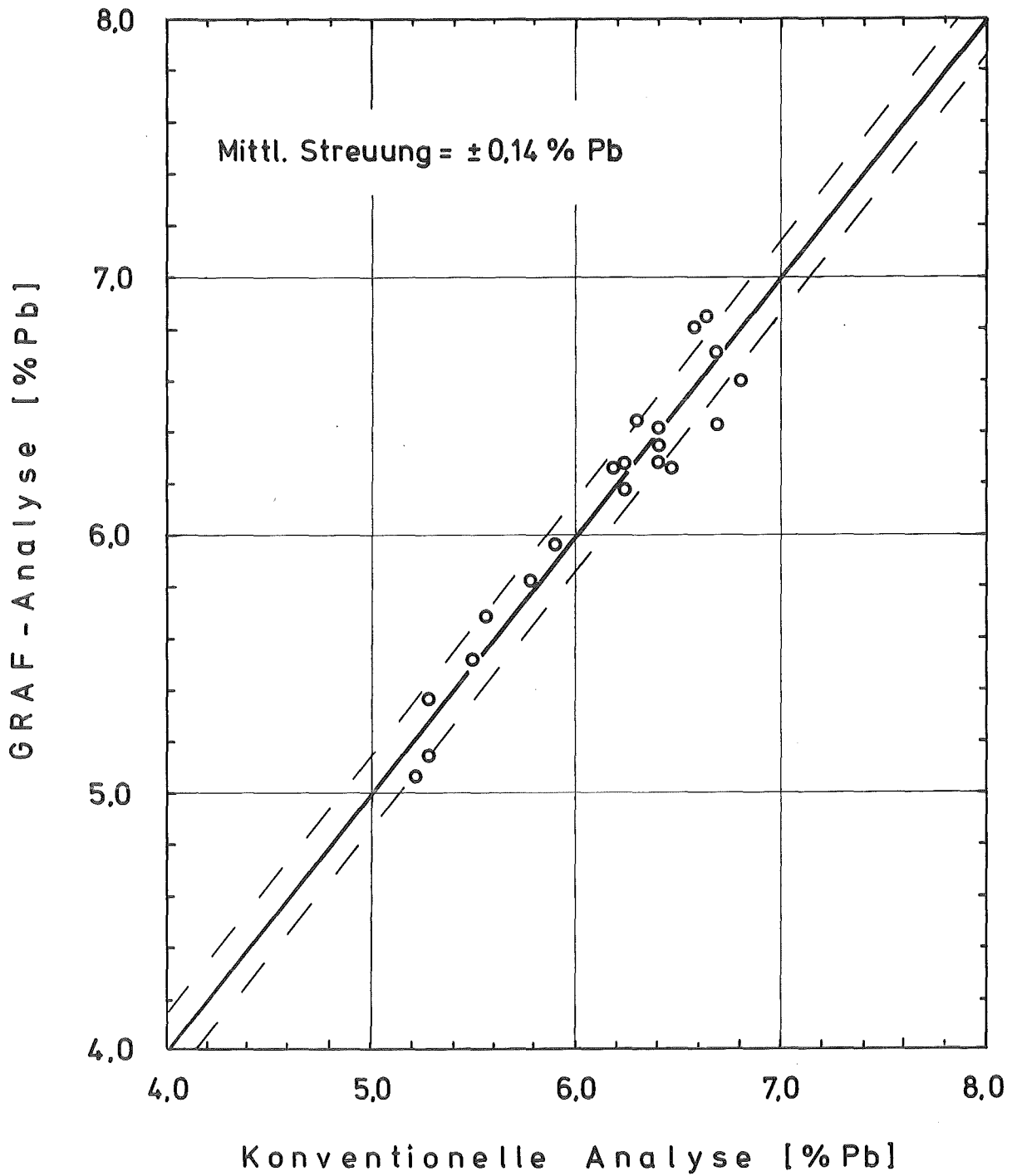


Abb. 19: Prozeßstrom "Flotationsaufgabe":

Vergleich der um die mittlere Abweichung korrigierten GRAF-Analysenwerte mit den Ergebnissen der Laboranalyse.

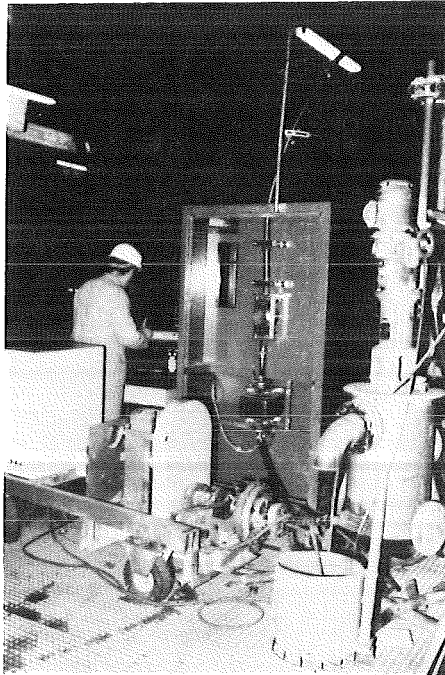


Abb. 20: Prozeßstrom "Flotationsaufgabe":
Anordnung des Analysengerätes bei den
PbS-Vorflotationszellen

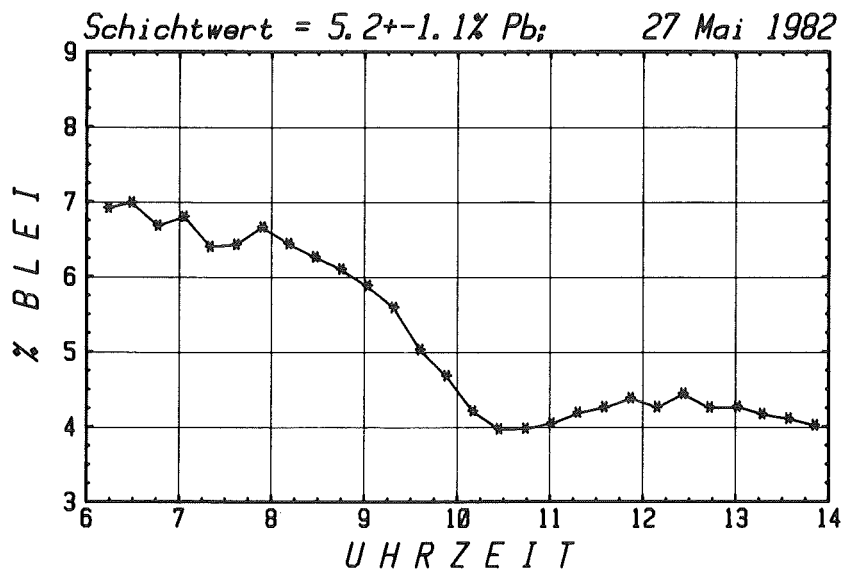


Abb. 21: Prozeßstrom "Flotationsaufgabe":
GRAF-On-line-Analysenwerte der Pb-Konzentration
während einer Schicht.

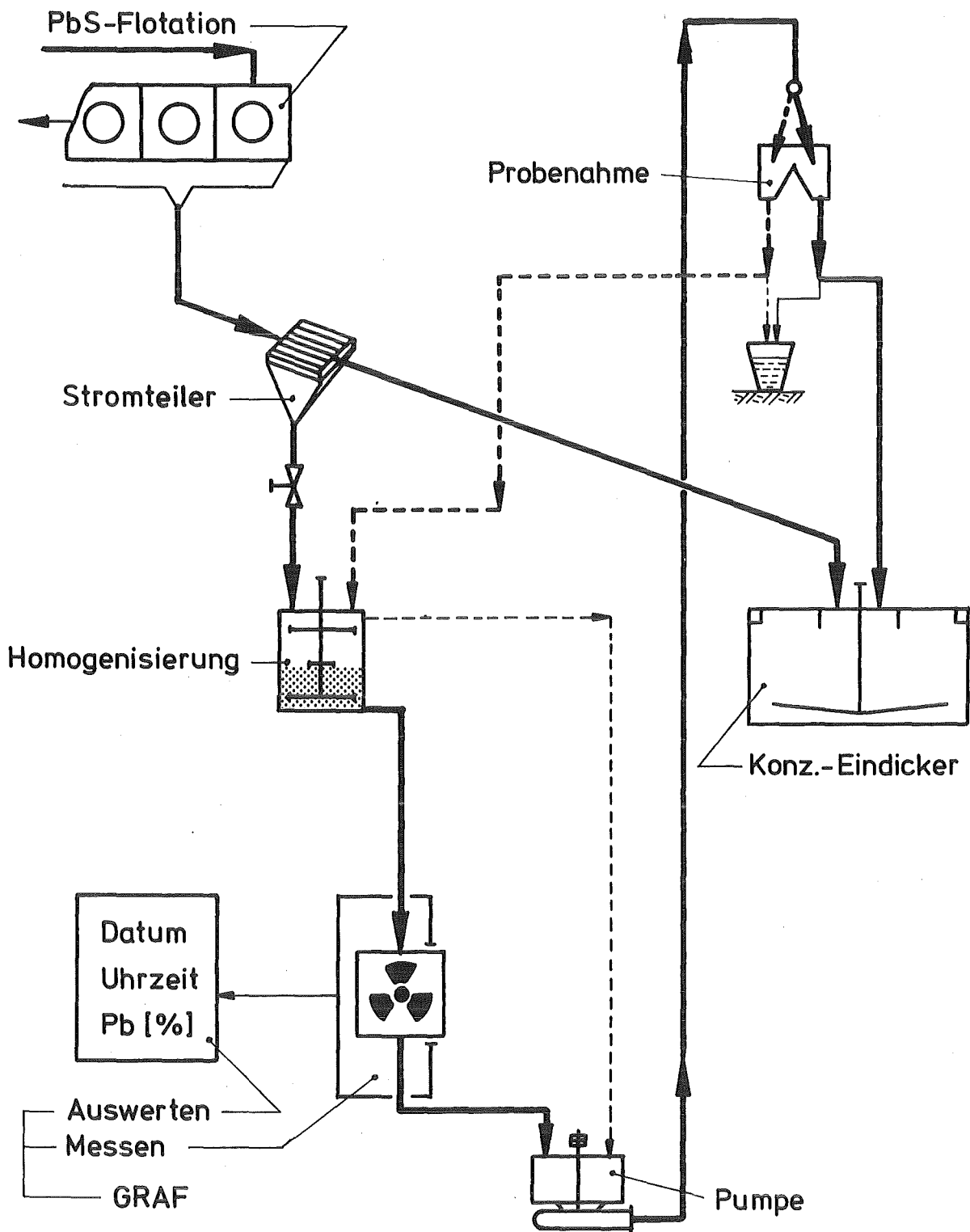


Abb. 22: GRAF-Trübeführung "Pb-Konzentrat"
(Erprobungsphase 1, März 1983)

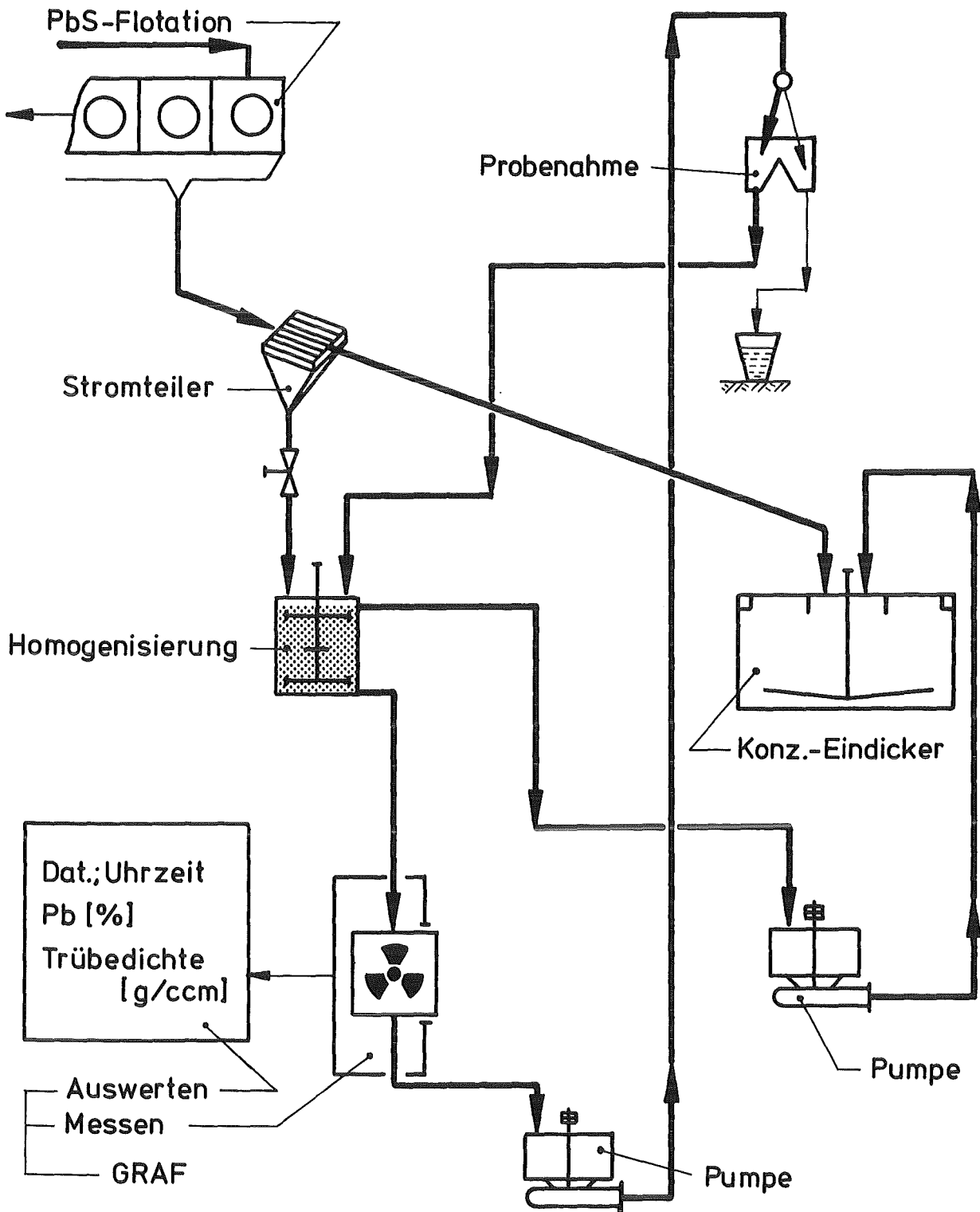


Abb. 23: GRAF-Trübeführung "Pb-Konzentrat"
(Erprobungsphase 2, Juni 1983 / 25. Kalenderwoche)

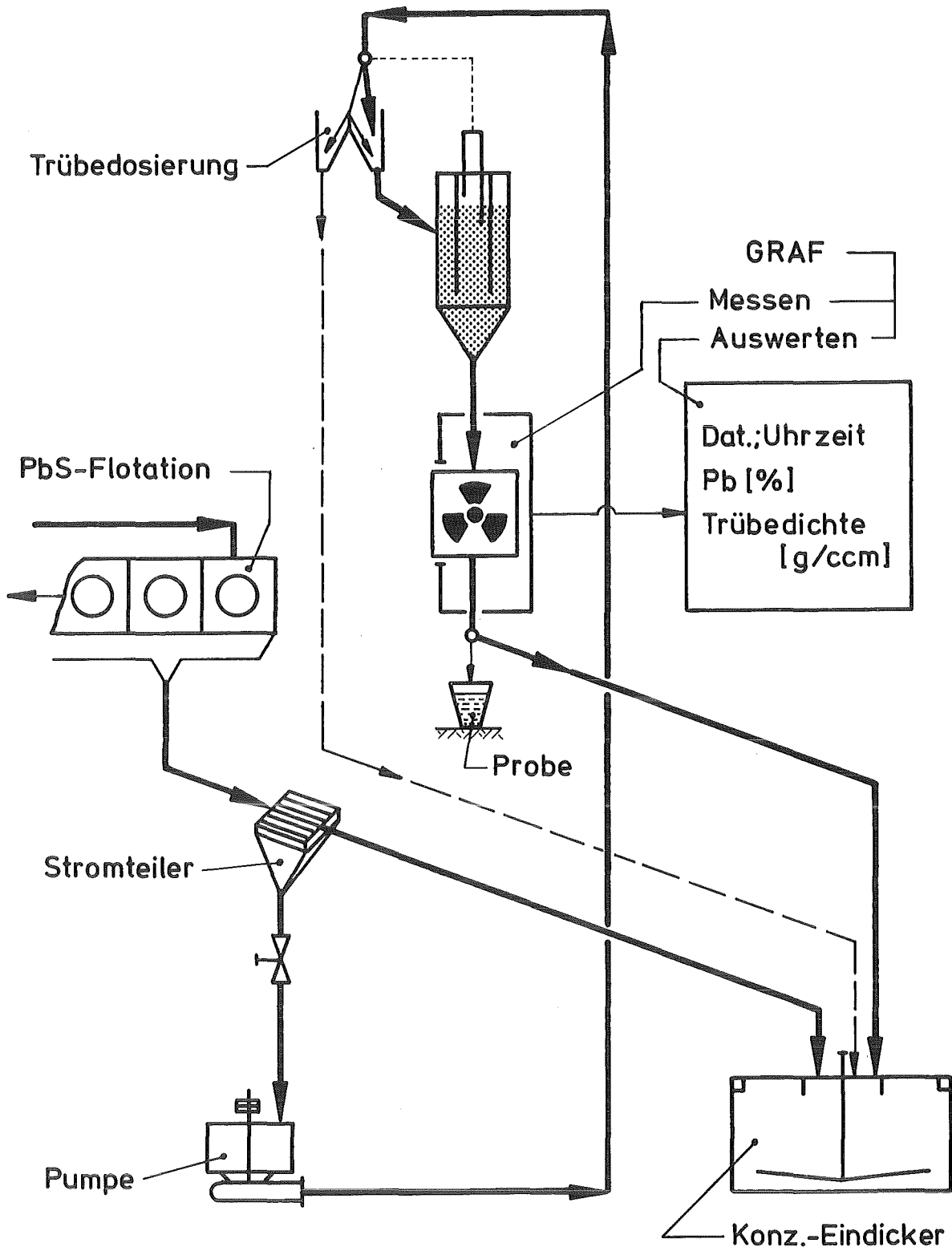


Abb. 24: GRAF-Trübeführung "Pb-Konzentrat"
(Erprobungsphase 2, Juni 1983 / 26. Kalenderwoche)

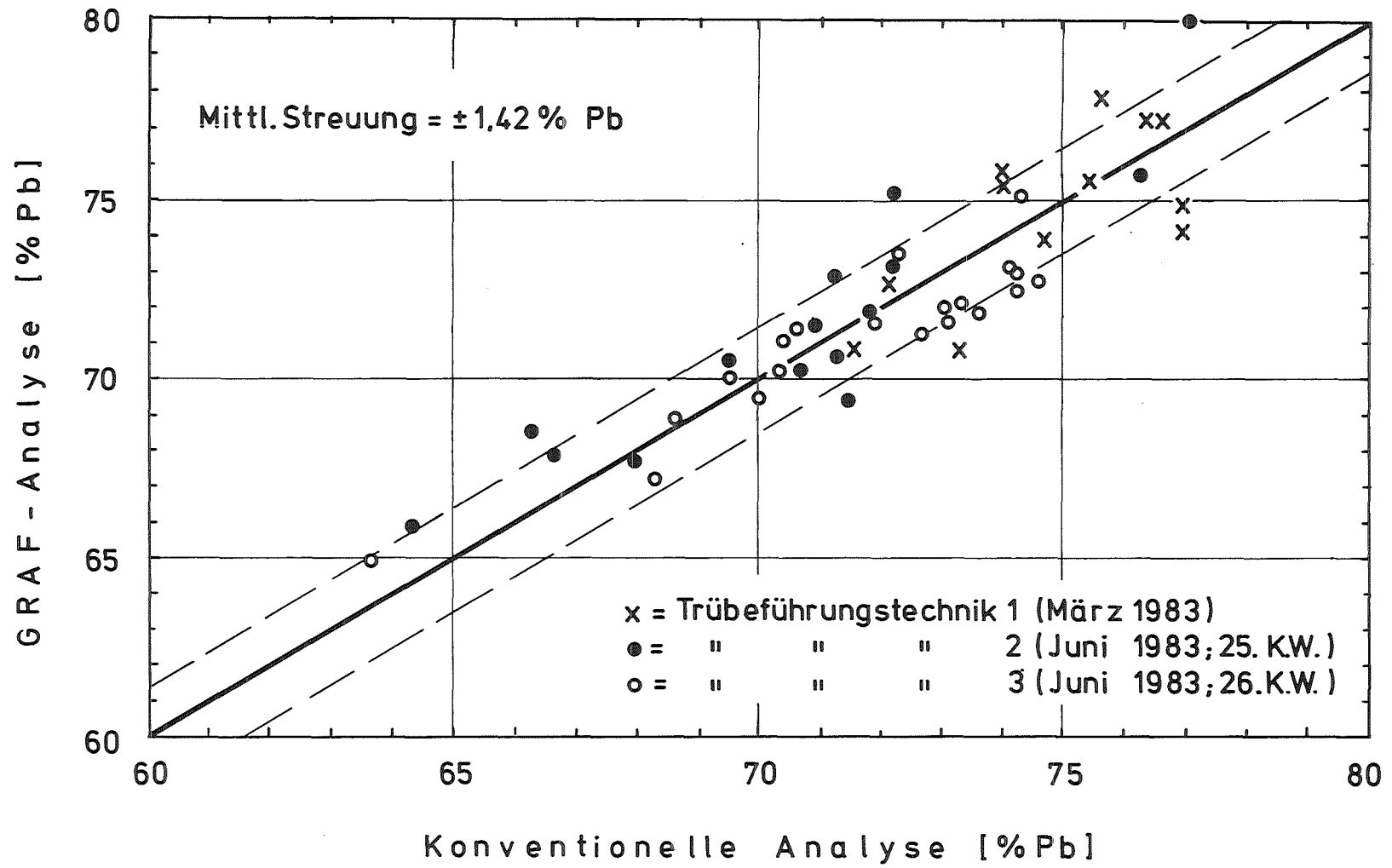


Abb. 25: Prozeßstrom "Pb-Konzentrat":

Darstellung der Vergleichsanalysen beider Erprobungsphasen

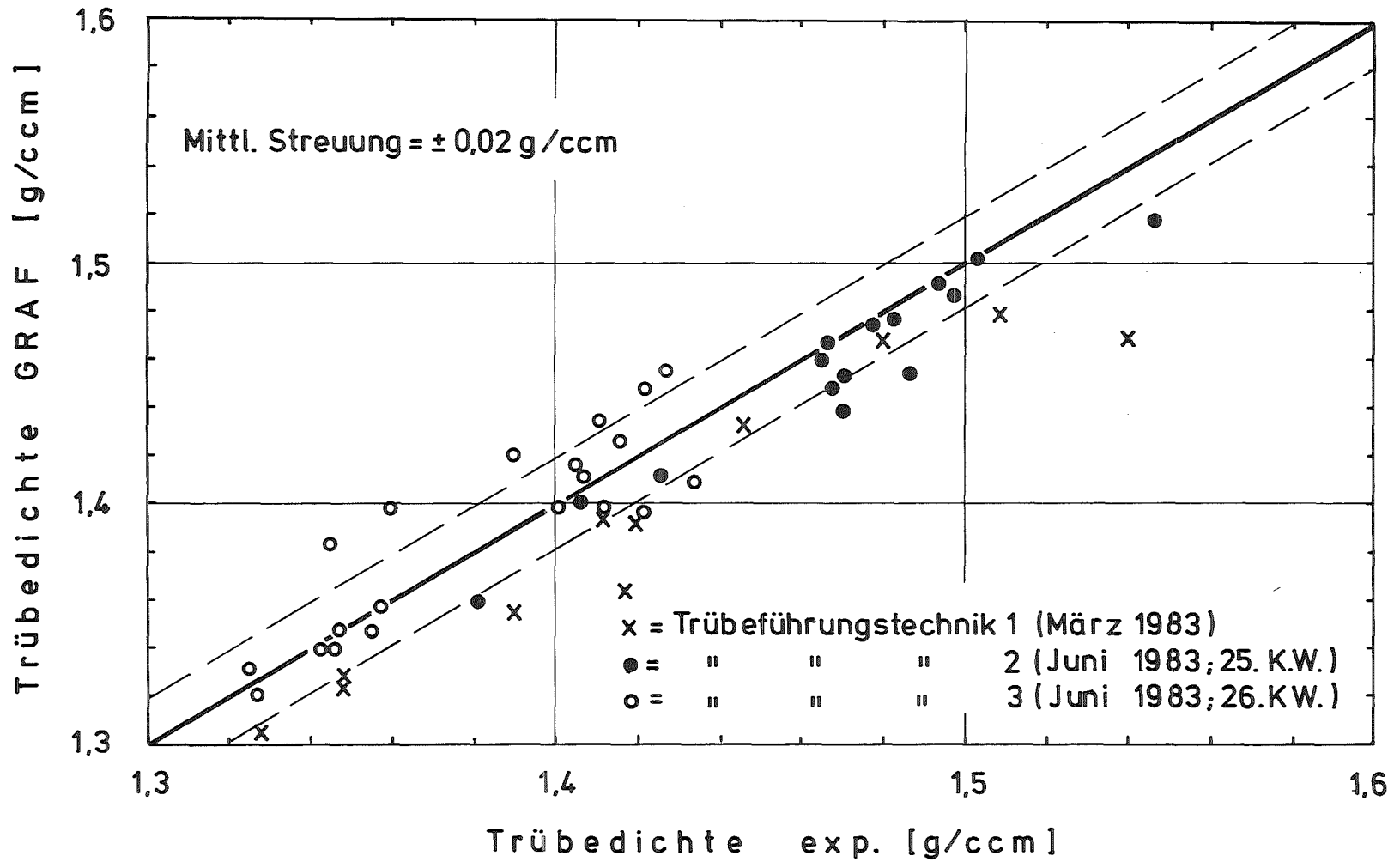


Abb. 26: Prozeßstrom "Pb-Konzentrat":

Darstellung der Trübedichtevergleichswerte beider Erprobungsphasen

	<u>Gesamtberge</u>	<u>Pb-Berge</u>	<u>Flot.-Aufgabe</u>	<u>Pb - Konzentrat</u>	
				Konz.-Eichung	Dichteeichung
Elementgehaltsbereich [%-Pb] [%-Zn]	0,05-1,00 0,20	0,10-1,00 5-22	3-13 5-22	67-80 1,80-5,00	67-80 1,80-5,00
Trübedichtebereich [g/cm ²]	1,10-1,25	1,15-1,45	1,25-1,60	1,25-1,62	1,25-1,62
Anzahl der Eichansätze	43	68	46	54	54
Meßkammer: Trübekanalbreite [mm] Trübekanal Dicke [mm]	35 40	25 40	25 40	25 20	25 20
Umpumpmenge [l-Trübe/min]	ca.40	ca.40	ca.40	ca.40	ca.40
Eichkoeffizienten: B ₀ B ₁ B ₂ B ₃ B ₄ B ₅ B ₆	9,6600 · 10 ⁻³ 1,0739 -5,9211 -2,0900 3,5668 · 10 ¹ -3,8610 · 10 ¹ -1,2902 · 10 ¹	-3,8347 · 10 ⁻¹ 1,2971 -1,5326 -4,8035 — — —	-2,4108 · 10 ⁻¹ 3,2151 · 10 ⁻¹ -2,9980 · 10 ⁻² -1,5692 · 10 ⁻¹ -1,1400 · 10 ⁻¹ 4,0330 · 10 ⁻¹ —	-1,1691 · 10 ² 8,8999 · 10 ⁻¹ -2,7316 · 10 ² 3,7543 · 10 ² — — —	1,2780 -2,7245 3,5988 · 10 ⁻¹ 1,4606 -2,1902 · 10 ⁻¹ — —
Chi - Quadrat	31,0	71,8	50,8	61,5	34,2
Regressionskoeffizient	0,993	0,983	0,995	0,960	0,999
Mittl. Standardabw. [%-Pb]	0,022	0,041	0,27	0,81	0,008 [g/ccm]
Nr. der Referenzprobe	33	33	1010	6.000	6.000

Tab. 1: Trübe- und Eichparameter

Nr.	% Pb Preussag	% Pb GRAF	Diffe- renz	Nr.	% Pb Preussag	% Pb GRAF	Diffe- renz
1	0,39	0,43	-0,04	2	0,35	0,34	0,01
3	0,28	0,56	-0,28 ?	4	0,33	0,32	0,01
5	0,21	0,24	-0,03	6	0,40	0,35	0,05
7	0,33	0,32	0,01	8	0,31	0,51	-0,20 ?
9	0,25	0,31	-0,06	10	0,28	0,35	-0,07
11	0,33	0,23	0,10 ?	12	0,28	0,35	-0,07
13	0,29	0,29	0,00	14	0,28	0,27	0,01
15	0,29	0,28	0,01	16	0,21	0,27	-0,06
17	0,51	0,55	-0,04	18	0,31	0,37	-0,06
19	0,26	0,24	0,02	20	0,21	0,18	0,03
23	0,17	0,15	0,02	24	0,32	0,30	0,02
25	0,35	0,32	0,03	26	0,34	0,33	0,01
27	0,36	0,30	0,06	28	0,30	0,34	-0,04
29	0,31	0,37	-0,06	30	0,28	0,27	0,01
31	0,27	0,25	0,02				

Mittlere Abweichung = -0,005% Pb

Mittlere Streuung = $\pm 0,040\%$ Pb

Tab. 2: Prozeßstrom "Gesamtberge"

Vergleich der vor Ort gewonnenen GRAF-Analysenwerte mit den Ergebnissen der konventionellen Analyse.

(Die mit einem Fragezeichen versehenen Vergleichsanalysen wurden als "Ausreißer" betrachtet und nicht in die Auswertung einbezogen)

...

Nr.	% Pb Preussag	% Pb GRAF	Diffe- renz	Nr.	% Pb Preussag	% Pb GRAF	Diffe- renz
1	0,35	0,43	-0,08	2	0,38	0,42	-0,04
3	0,35	0,40	-0,05	4	0,45	0,43	0,02
5	0,45	0,48	-0,03	6	0,53	0,55	-0,02
7	0,63	0,75	-0,12	8	0,58	0,76	-0,18 ?
9	0,53	0,65	-0,12	10	0,58	0,64	-0,06
11	0,56	0,66	-0,10	12	0,53	0,55	-0,02
13	0,61	0,69	-0,08	14	0,68	0,74	-0,06
15	0,68	0,84	-0,16 ?	16	0,56	0,61	-0,05
17	0,63	0,70	-0,07	18	0,73	0,72	0,01
19	0,71	0,79	-0,08	20	0,51	0,56	-0,05

Mittlere Abweichung = -0,056% Pb

Mittlere Streuung = $\pm 0,069\%$ Pb

$\pm 0,039\%$ Pb (nach Korrektur)

Tab. 3: Prozeßstrom "Pb-Berge"

Vergleich der vor Ort gewonnenen GRAF-On-line-Analysenwerte mit den Ergebnissen der konventionellen Analyse.

(Die mit einem Fragezeichen versehenen Analysenwerte wurden als "Ausreißer" betrachtet und nicht in die Auswertung einbezogen)

...

Nr.	% Pb Preussag	% Pb GRAF	Diffe- renz	Nr.	% Pb Preussag	% Pb GRAF	Diffe- renz
1	5,78	6,13	-0,35	2	5,90	6,27	-0,37
3	6,40	6,72	-0,32	4	6,46	6,57	-0,11
5	6,29	6,75	-0,46	6	6,68	7,01	-0,33
7	6,80	6,90	-0,10	8	6,23	6,58	-0,35
9	6,18	6,57	-0,39	10	6,40	6,66	-0,26
11	5,22	5,37	-0,15	12	5,28	5,45	-0,17
13	5,28	5,67	-0,39	14	5,56	5,99	-0,43
15	5,50	5,82	-0,32	16	6,23	6,48	-0,25
17	6,40	6,59	-0,19	18	6,57	7,11	-0,54
19	6,63	7,15	-0,52	20	6,68	6,73	-0,05

Mittlere Abweichung = -0,30% Pb

Mittlere Streuung = $\pm 0,14\%$ Pb (nach Korrektur)

Tab. 4: Prozeßstrom "Flotationsaufgabe"

Vergleich der vor Ort gewonnenen GRAF-Analysenwerte mit den Ergebnissen der konventionellen Analyse.

...

Nr.	% Pb Preussag	% Pb GRAF	Diffe- renz	Nr.	% Pb Preussag	% Pb GRAF	Diffe- renz
1	73,70	70,77	2,53	2	75,65	77,81	-2,16
11	76,60	77,18	-0,58	12	76,97	74,13	2,84
13	76,97	74,83	2,14	14	76,40	77,22	-0,82
15	74,03	75,42	-1,39	16	71,57	70,82	0,75
17	72,13	72,67	-0,54	18	74,01	75,80	-1,79
19	74,71	73,91	0,80	20	75,45	75,49	-0,04
21	67,96	67,70	0,26	22	71,81	71,86	-0,05
23	69,52	70,50	-0,98	24	72,24	73,27	-1,03
25	76,28	75,68	0,60	26	77,07	80,02	-2,95
32	72,22	75,21	-2,99	33	71,25	72,89	-1,64
34	71,47	69,39	2,08	35	71,28	70,60	0,68
36	70,69	70,25	0,44	37	70,93	71,47	-0,54
38	66,65	67,85	-1,20	39	66,28	68,53	-2,25
40	64,33	65,87	-1,54	42	63,64	64,86	-1,22
43	73,11	71,60	1,51	44	74,60	72,76	1,84
45	74,25	72,47	1,78	46	74,28	73,03	1,25
47	74,31	75,14	-0,83	48	74,11	73,13	0,98
50	70,00	69,42	0,58	51	70,40	71,04	-0,64
52	70,65	71,38	-0,73	53	68,65	68,89	-0,24
54	68,57	68,83	-0,26	55	70,34	70,20	0,14
56	68,28	67,20	1,08	57	69,52	70,07	-0,55
58	73,61	71,86	1,75	59	72,30	73,49	-1,19
60	71,90	71,54	0,36	61	73,06	71,97	1,09
62	72,68	71,22	1,46	63	73,34	72,11	1,23

Mittlere Streuung = $\pm 1,42\%$ Pb (nach Korrektur der mittleren
Abweichung von $0,76\%$ Pb)

Tab. 5: Prozeßstrom Pb-Konzentrat

Vergleich der GRAF-Analysenwerte mit den Ergebnissen
der konventionellen Analyse.

	Konzentrations - bzw. Trübedichtebereich	Ausgewertete Versuche	Mittl. Abweichung der GRAF - Analysen	Mittl. Streuung
<u>Gesamtberge</u>	0,05 - 1,00 % Pb	31	-0,005 % Pb	±0,04 % Pb
<u>Pb - Berge</u>	0,10 - 1,00 % Pb	20	-0,056 % Pb	±0,039 % Pb *
<u>Flotationsaufgabe</u>	3 - 13 % Pb	20	-0,30 % Pb	±0,14 % Pb *
<u>Pb - Konzentrat</u>	67 - 80 % Pb	48	0,76 % Pb	±1,42 % Pb *
Trübedichte = messung	1,25 - 1,65 g/ccm	48	0,010 g/ccm	±0,02 g/ccm

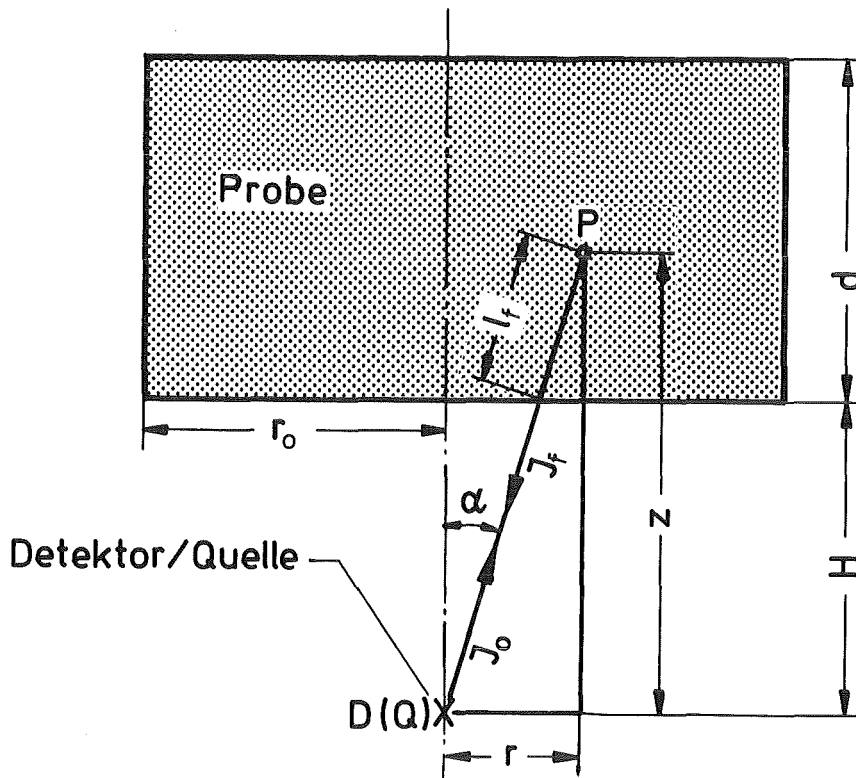
* (nach Korrektur der mittl. Abweichung)

Tab. 6: Zusammenstellung der bei den Vororterprobungen
erzielten Ergebnisse

...

11. Anhang

Anhang A: Entwicklung der Formel für die Berechnung der Röntgenfluoreszenz-Strahlungsintensität



Obige Abbildung zeigt die zur Formelentwicklung verwendete, schematische Darstellung der Meßgeometrie.

Die Intensität der im Raumelement dV (rund um Punkt P) angeregten Röntgenfluoreszenzstrahlung kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$dJ_{fD} = K \cdot \rho_P \cdot C_P \cdot dV \cdot \frac{\exp(-\mu_o \cdot \rho_P \cdot l_f)}{(QP)^2} \quad (A 1)$$

l_f = Weg der Primärstrahlung in der Probe

QP = Abstand Quelle - Anregungspunkt

...

Bei Verwendung von Polarkoordinaten mit dem Anfangspunkt in Q bzw. D gilt:

$$dV = r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz$$

$$0 \leq r \leq r_p \quad = \text{ Probenradius}$$

$$H \leq z \leq H+h$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

H = Entfernung Probe - Detektor (Quelle)

h = Probendicke

Die Schwächung der Fluoreszenzstrahlungsintensität zwischen Punkt A und Detektor wird vom Detektor wie folgt registriert:

$$dJ_{fD} = dJ_f \cdot \frac{\exp(-\mu_f \cdot \rho_P \cdot l_f)}{(PD)^2}$$

PD = Abstand zwischen Anregungspunkt und Detektor

Es kann gezeigt werden, daß die Schwächung der Primär- und Röntgenstrahlung im Raum zwischen der Probe und dem Detektor durch eine Konstante berücksichtigt wird, die im Faktor K enthalten ist.

Die Einführung einer neuen Variablen " α " (s. Abb.) bringt:

$$l_f = \frac{z - H}{\cos \alpha}$$

$$dr = \frac{z}{\cos^2 \alpha} \cdot d\alpha$$

$$r = z \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

...

$$0 \leq \alpha \leq \text{ARCTAN} \left(\frac{r_0}{2} \right) = \alpha_{\max}$$

Ferner gilt:

$$QP = PD = x^2 + z^2 = \frac{z^2}{\cos^2 \alpha}$$

Jetzt kann die vom Detektor registrierte Intensität der Röntgenstrahlung wie folgt ausgedrückt werden:

$$J_{fD} = K \cdot \rho_P \cdot C \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_H^{H+h} \frac{dz}{z^2} \int_0^{\alpha_{\max}} \sin \alpha \cos \alpha \cdot \exp \left[-(\mu_o + \mu_f) \cdot \rho_P \cdot \frac{z-H}{\cos \alpha} \right] \cdot d\alpha$$

Die Durchführung der Integration für φ und die Anwendung des erweiterten Mittelwertsatzes zur Variable " α " ergibt:

$$J_{fD} = K' \cdot \rho_P \cdot C \cdot \int_H^{H+h} \frac{\exp \left[-\bar{\mu} \rho_P (z-H) \right]}{z^2} \cdot dz \quad (\text{A } 2)$$

Hier bedeuten:

$$K' = 2 \pi K \cdot \alpha_{\max} \cdot \sin \bar{\alpha} \cdot \cos \bar{\alpha}$$

$$\bar{\mu} = \frac{(\mu_o + \mu_f)}{\cos \bar{\alpha}} = \bar{\mu}_o + \bar{\mu}_f$$

$$\alpha_{\max} = \text{ARCTAN} \left(\frac{r_0}{2} \right)$$

$$\bar{\alpha} = \text{ein geeignetes } \alpha \text{ aus } [0, \alpha_{\max}]$$

Die Umwandlung des Integrals in Gl. (A 2) führt zu:

$$J_{fD} = K' \cdot \rho_P \cdot C \cdot \exp(\bar{\mu} \rho_P H) \cdot \left[\frac{1}{H} E_2(\bar{\mu} \rho_P H) - \frac{1}{H+h} E_2[\bar{\mu} \rho_P (H+h)] \right] \quad (A 3)$$

Hier bedeutet:

$$E_2(a) = \int_1^{\infty} \frac{\exp(-at)}{t^2} \cdot dt$$

Es gilt auch:

$$E_2(a) = \exp(-a) - a \cdot E_1(a)$$

Die bekannte integral-exponentielle Funktion $E_1(a)$ lässt sich nur numerisch durch folgende Reihe berechnen:

$$E_1(a) = -\gamma - \ln a + a - \frac{1}{2} \cdot \frac{a^2}{2!} + \frac{1}{3} \cdot \frac{a^3}{3!} - \dots$$

$\gamma = 0,577215665$ (Euler's Konstante)

Für $a \gg 1$ ist eine andere Reihe zu verwenden:

$$E_1(a) = \exp(-a) \cdot \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} + \frac{1 \cdot 2}{x^3} - \dots \right)$$

Für $a \rightarrow \infty$ ist $E_1(a) \rightarrow 0$; dadurch wird für eine unendliche Probe ($h \rightarrow \infty$) Gleichung (A 3) umgewandelt in:

$$J_{fD}(h \rightarrow \infty) = \frac{1}{H} \cdot K'' \cdot \rho_P \cdot C \cdot E(\bar{\mu} \rho_P H) \cdot \exp(\bar{\mu} \rho_P H) \quad (A 4)$$

...

Anhang B: Detaillierte Berechnungen zur Entwicklung
der Formel für die Konzentrationsbestimmung

Die Geltung der Gleichungen (4) und (5) für die Referenzprobe (Index R) kann für eine beliebige Strahlung (Index S) wie folgt ausgedrückt werden:

$$J_{TSR} = K_{TS} \cdot \exp(-R_S)$$

$$R_S = \mu_{SPR} \cdot \rho_{PR} \cdot d$$

Es ergibt sich:

$$L_S = \ln\left(\frac{J_{TSR}}{J_{TS}}\right) = \mu_{SP} \cdot \rho_P \cdot d - R_S \quad (B 1)$$

Die einfache Modifizierung der Gleichung (7) bringt:

$$\mu_{SP} = \left[(\mu_{SE} - \mu_{SM}) \cdot C + \mu_{SM} - \mu_{SW} \right] + \mu_{SW} \quad (B 2)$$

Ein Kombinieren der Gleichungen (B 1 und B 2) ergibt:

$$L_S = \left[\left[(\mu_{SE} - \mu_{SM}) \cdot C + \mu_{SM} - \mu_{SW} \right] \cdot \frac{C_P}{C} + \mu_{SW} \right] \cdot \rho_P \cdot d - R_S \\ + \mu_{SW} \rho_W d - \mu_{SW} \rho_W d$$

$$L_S = \left[(\mu_{SE} - \mu_{SM}) \cdot C + \mu_{SM} - \mu_{SW} \right] \cdot \frac{C_P}{C} \cdot \rho_P \cdot d \\ + \mu_{SW} (\rho_P - \rho_W) \cdot d + \mu_{SW} \rho_W d - R_S \quad (B 3)$$

...

Aus Gleichung (6) kann berechnet werden:

$$(\rho_P - \rho_W) = \left(1 - \frac{\rho_W}{\rho_F}\right) \cdot \frac{C_P}{C} \cdot \rho_P \quad (\text{B } 4)$$

Eine Verwendung der Abkürzung $R_{SW} = \mu_{SW} \rho_W d - R_S$ und der Formel (B 4) in Gleichung (B 3) bringt nach Umwandlung

$$L_S + R_{SW} = C_P \rho_P d \cdot \left[\mu_{SE} - \frac{\mu_{SW}}{C} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_F} + \mu_{SM} \cdot \left(\frac{1}{C} - 1\right) \right]$$

und ferner:

$$\frac{L_o + R_{oW}}{C_P \rho_P d} - \mu_{oE} + \frac{\mu_{oW}}{C} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_F} = \mu_{oM} \left(\frac{1}{C} - 1\right) \quad (\text{B } 5)$$

$$\frac{L_t + R_{tW}}{C_P \rho_P d} - \mu_{tE} + \frac{\mu_{tW}}{C} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_F} = \mu_{tM} \left(\frac{1}{C} - 1\right) \quad (\text{B } 6)$$

Aus Gleichung (Gl. 8) ist zu erhalten:

$$\frac{\rho_W}{C \cdot \rho_F} = \frac{\rho_W}{\rho_E} + \frac{1-C}{C} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_M} \quad (\text{B } 7)$$

Nach Dividieren von Gl. (B 5) durch Gl. (B 6), Einführen von $r_{ot} = \mu_{oM}/\mu_{tM}$ und Berücksichtigung von Gl. (B 7) kann der Quotient $C_o \rho_p$ ausgerechnet werden:

$$C_P \cdot \rho_P = \frac{A}{B} \quad (\text{B } 8)$$

...

$$A = L_o + R_{oW} - r_{ot} \cdot L_t - r_{ot} \cdot R_{tW}$$

$$B = d \cdot \left[\mu_{oE} - r_{ot} \cdot \mu_{tE} + (\mu_{oW} - r_{ot} \cdot \mu_{tW}) \cdot \frac{\rho_W}{\rho_E} \right] \\ + d \cdot \left[\frac{1-C}{C} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_M} \cdot (\mu_{oW} - r_{ot} \cdot \mu_{tW}) \right]$$

Die Einführung nachfolgender Abkürzungen

$$D = d \cdot \left[\mu_{oE} - r_{ot} \cdot \mu_{tE} + (\mu_{oW} - r_{ot} \cdot \mu_{tW}) \cdot \left(\frac{\rho_W}{\rho_E} - \frac{\rho_W}{\rho_M} \right) \right]$$

$$a_0 = \frac{(R_{oW} - r_{ot} \cdot R_{tW})}{D}$$

$$a_1 = \frac{1}{D}$$

$$a_2 = \frac{-r_{ot}}{D}$$

$$a_3 = \frac{\rho_W}{\rho_M} \cdot (\mu_{oW} - r_{ot} \cdot \mu_{tW}) \cdot d$$

erlaubt die Gleichung (B 8) zu dem, mit der Gleichung (9) äquivalenten, Ausdruck umzuwandeln:

$$C_P \rho_P = \frac{C}{C + a_3} \cdot (a_0 + a_1 \cdot L_o + a_2 \cdot L_t) \quad (B 9)$$

...

Die Parameter a_0 ; a_1 ; a_2 und a_3 werden weiter als Konstante für einen bestimmten Trübestrom betrachtet, da die Dichte der Matrix im Feststoff nur unwesentlich von der chemischen Matrixzusammensetzung abhängig ist.

Die Definition der Variable "X" aus Gl. (3) kann unter Verwendung von Gl. (B 1) und des Ausdruckes $r_{ft} = \frac{\mu_{fP}}{\mu_{tP}}$ wie folgt geschrieben werden:

$$x = \frac{H}{d} \cdot (L_o + R_{oW}) + \frac{H}{d} \cdot r_{ft} \cdot (L_t + R_{tW}) \quad (B 10)$$

Eine Einführung der Abkürzungen

$$\alpha = \frac{H}{d} \cdot (R_{oW} + r_{ft} \cdot R_{tW})$$

$$\beta = \frac{H}{d}$$

$$\gamma = \frac{H}{d} \cdot r_{ft}$$

führt zur Formel:

$$x = \alpha + \beta \cdot L_o + \gamma \cdot L_1 \quad (B 11)$$

Da der Quotient r_{ft} für das in Kapitel 3.2 erläuterte Meßkonzept als unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Probe (Trübe) betrachtet werden kann, sind die Parameter α , β und γ für einen bestimmten Trübestrom konstant.

Die Gleichung (3) kann unter Einbeziehung der Referenzprobenmessung (I_{fDR}), der Approximation a) und der Bedingung b) aus Kapitel 3.3 sowie den Gleichungen (B 9) und (B 11) wie folgt umgewandelt werden:

...

$$J_{fR} = \frac{J_{fD}}{J_{fDR}} = K \cdot \frac{C}{C+a_3} \cdot (a_0+a_1 \cdot L_0+a_2 \cdot L_t) \cdot (A_0+A_1 \cdot x+A_2 \cdot x^2+\dots)$$

$$J_{fR} = K \cdot \frac{C \cdot (a_0+a_1 \cdot L_0+a_2 L_t)}{C+a_3} \cdot [A_0+A_1 \cdot (\alpha+\beta L_0+\gamma \cdot L_t) + A_2(\alpha+\beta L_0+\gamma L_t)^2+\dots]$$

$$J_{fR} = \frac{K \cdot C}{C+a_3} \cdot (b_0+b_1 \cdot L_0+b_2 \cdot L_t+b_3 \cdot L_0 \cdot L_t+b_4 \cdot L_0^2+b_5 \cdot L_t^2+\dots)$$

$$\frac{C+a_3}{C} = \frac{K}{J_{fR}} \cdot (b_0+b_1 \cdot L_0+b_2 \cdot L_t+\dots)$$

$$\frac{1}{C} = B_0 + \frac{1}{J_{fR}} \cdot (B_1+B_2 \cdot L_0+B_3 \cdot L_t+B_4 \cdot L_0 \cdot L_t+B_5 \cdot L_0^2+\dots) \quad (B 12)$$

Da die Parameter $B_0; B_1; B_2 \dots$ aus den Konstanten $K; \alpha; \beta; \gamma; a_0; a_1; a_2; a_3$ und $A_0; A_1$ usw. entstanden sind, können sie auch als Konstante für einen bestimmten Trübestrom betrachtet werden. Damit wurde gezeigt, daß sich die unbekannte Konzentration des zu bestimmenden Elements (Blei) unter den Meßbedingungen aus Kap. 3.2 durch die drei gemessenen Intensitäten $I_{fD}; I_{T0}$ und I_{Tt} errechnen läßt. Die Messung der Referenzprobe wurde hier nur als Kontrollmessung eingeführt; sie hat auf die Bestimmung der unbekanntes Konzentration keinen Einfluß.

...

Die Formel (B 12) kann direkt zur Bestimmung der Eichparameter (B_0 ; B_1 usw.) oder zur Berechnung der Konzentration C in einer unbekannt Probe verwendet werden. Denkbar sind jedoch weitere Abwandlungen dieser Formel, die für einzelne Trübestrome zu noch besseren Ergebnissen führen können. Zwei dieser Möglichkeiten werden nachfolgend dargestellt.

Aus Gl. (B 12) kann die Konzentration C wie folgt berechnet werden:

$$C = J_{fR} \cdot \left(B_0 \cdot J_{fR} + B_1 + B_2 \cdot L_0 + B_3 \cdot L_t + \dots \right)^{-1} \quad (B 13)$$

Auf diese Formel ist jetzt der Satz von Taylor bei mehreren Veränderlichen anzuwenden. Dabei werden I_{fR} ; L_0 und L_t oder I_{fR} ; I_{ToR} und I_{TtR} als drei Veränderliche betrachtet. Man erhält dann:

$$C = B'_0 + B'_1 \cdot J_{fR} + B'_2 \cdot L_0 + B'_3 \cdot L_t + \dots \quad (B 14)$$

oder

$$C = B''_0 + B''_1 \cdot J_{fR} + B''_2 \cdot J_{ToR} + B''_3 \cdot J_{TtR} + \dots \quad (B 15)$$

Über die Anwendung einer der Gleichungen (B 12), (B 14) oder (B 15) sowie über die Anzahl der Glieder in der Reihenentwicklung werden die Ergebnisse der Regressionsrechnung (s. Kap. 3.4) beim Eichverfahren entscheiden. Dazu ist zu vermerken, daß jede dieser Formeln die Anwendung des mehrfachen, linearen Regressionsverfahrens zur Ermittlung der unbekannt Eichparameter erlaubt.