

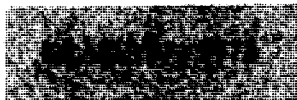
Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej AGH
Institute of Physics and Nuclear Techniques
Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej

AGH
IFT

Raport INT 108|I

**RÓWNANIA KALIBRACYJNE
DO OZNACZANIA MIEDZI,
ŻELAZA I OŁOWIU
W ZAWIESINACH
FLOTACYJNYCH RUD MIEDZI
METODĄ FLUORESCENCJI
RENTGENOWSKIEJ**

MAREK ŁANKOSZ



RÓWNIANIA KALIBRACYJNE DO OZNACZANIA MIEDZI, ŻELAZA I OŁOWIU
W ZAWIESINACH FLOTACYJNYCH RUD MIEDZI
METODĄ FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ

CALIBRATION EQUATIONS FOR ENERGY-DISPERSIVE XRF DETERMINATION
OF COPPER, IRON AND LEAD IN COPPER ORE SLURRIES

КАЛИБРАЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА В ФЛОТАЦИОННЫХ ПУЛЬПАХ
РУД МЕДИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Marek Lankosz

**Międzyresortowy Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie**

K R A K Ó W 1976

Matryce wykonano według dostarczonych oryginałów

**This report has been reproduced directly from
the best available copy**

**Rozprowadza – Распространяет – Available from:
OŚRODEK INFORMACJI O ENERGII JĄDROWEJ
00-901 Warszawa, PKiN, XI p.**

Wydaje:

**INSTYTUT FIZYKI I TECHNIKI JĄDROWEJ AGH – KRAKÓW
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30**

Wydanie 1. Nakład 450+55+16 egz.

Papier offset. kl. III, A3, 71 g

Zamówienie nr 344/76

GP. II/1757/70

Data złożenia maszynopisu przez autora lipiec 1976

Ark. wyd. 1, ark. druk. 1,25

Oddano do produkcji 22. X. 1976

Powielenie ukończono w listopadzie 1976

Wykonano w Powielarni Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica, Kraków, ul. Maniastu Lipcowego 16

Streszczenie

Wyprowadzono i testowano równania kalibracyjne do oznaczania zawartości miedzi, żelaza i ołowiu w zawiesinach flotacyjnych metodą radioizotopowej fluorescencji rentgenowskiej. Wykorzystano pomiar natężenia promieniowania fluorescencyjnego serii K_{α} miedzi i żelaza oraz L_{α} ołowiu wzbudzonego promieniowaniem ze źródła radioizotopowego ^{238}Pu . W pomiarach stosowano detektor Si/Li/ współpracujący z analizatorem wielokanałowym i minikomputerem. Efekty zakłócające eliminowano przez dodatkowy pomiar natężenia promieniowania rozproszonego w próbce.

Summary X-ray fluorescence analysis

Calibration equations for the XRF determination of copper, iron and lead in copper ore slurries have been derived and tested. The measurement of K_{α} lines of copper and iron and L_{α} line of lead excited by rays from ^{238}Pu source have been used. Si/Li detector coupled to multichannel analyzer and minicomputer have been applied in measurements. The matrix and density effect have been eliminated by additional measurement of back-scattered primary radiation. (author)

Резюме

Выведено и тестовано калибрационные уравнения для определения концентрации меди, железа и свинца в флотационных пульпах методом рентгеновской флуоресценции. Использовано измерение интенсивности рентгеновского флуоресцентного излучения серии K_{α} меди и железа и L_{α} свинца возбужденного излучением из радиоизотопа ^{238}Pu . Использовано полупроводниковый детектор Si/Li/ и многоканальный анализатор. Эффекты матрицы исключено измерением излучения рассеяного в пробе

WSTĘP

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem metody oznaczania miedzi, żelaza i ołowiu w nadawach, odpadach i koncentratkach flotacyjnych z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej.

Parametrami wpływającymi na dokładność stosowanej metody są :

1. zmienność zawartości oznaczanych pierwiastków,
2. zmienny skład chemiczny matrycy tzn. minerałów wapnia, krzemu i magnezu,
3. zmienność zawartości stałego składnika w zawieszynie oraz zmienność jego uziarnienia.

Równoczesny pomiar natężenia promieniowania charakterystycznego miedzi, żelaza i ołowiu pozwala na uwzględnienie wzajemnego wpływu tych pierwiastków, polegającego na wzmocnieniu lub osłabieniu natężenia ich linii charakterystycznych.

Zmiana składu chemicznego lekkiej matrycy wpływa na natężenie linii charakterystycznych trzech oznaczanych pierwiastków. Wpływ ten można wyeliminować np. przez dodatkowy pomiar natężenia wstecznie rozproszonego promieniowania pierwotnego. Ponieważ dostępnym obiektem pomiarowym jest zawieszyna, a interesująca jest informacja o składzie materiałów w stanie stałym, dodatkowym problemem jest wpływ zmiennej gęstości zawieszyny. Wpływ ten można wyeliminować przez pomiar gęstości na przykład sondą absorpcyjną gamma lub przez pomiar natężenia promieniowania rozproszonego. Ten ostatni sposób może być wykorzystany gdy nie występuje duża zmienność matrycy. Efekt uziarnienia, związany z różną absorpcją zarówno promieniowania wzbudzającego jak i fluorescencyjnego w materiałach różniących się wielkością ziaren, w pomiarach ciągłych trudno jest wyeliminować i stanowi on jedną z głównych przyczyn błędów analizy.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE

Natężenie I_j linii promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka, wzbudzane w zawieszynie wieloskładni-

kowej o grubości "nieskończonej" zależy od jego zawartości w_j w stałym składniku zawiesiny, zawartości stałego składnika zawiesiny w_s i jego składu chemicznego. Dla geometrii odbiciowej zależność tę można przedstawić następująco [1] :

$$I_j = \frac{K \cdot w_j \cdot w_s \cdot I_0 \cdot f_w}{(1 - w_s) u_{H_2O}^{H_2O} + w_s u^S} \quad /1/$$

gdzie :

K - stały współczynnik dla danych warunków pomiaru /geometrii i energii promieniowania pierwotnego/ i danego pierwiastka j ,

$$u_{H_2O}^{H_2O} = u_o^{H_2O} + u_f^{H_2O}$$

$$u^S = u_o^S + u_f^S$$

$u_o^{H_2O}$, $u_f^{H_2O}$ - masowe współczynniki absorpcji wody dla promieniowania pierwotnego oraz serii "j" promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka,

u_o^S , u_f^S - masowe współczynniki absorpcji stałego składnika zawiesiny dla promieniowania pierwotnego i serii "j" promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka,

f_w - czynnik uwzględniający efekt wzmocnienia promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka

$$f_w = 1 + \sum_{i=1}^n K_i \frac{I_i}{I_0} \quad /2/$$

K_i - współczynnik zależący od energii wzbudzającego promieniowania charakterystycznego i -go pierwiastka i energii krawędzi absorpcji fotoelektrycznej oznaczanego pierwiastka,

- I_0 - natężenie promieniowania wzbudzającego,
 I_1 - natężenie linii charakterystycznej i-go pierwiastka występującego w stałym składniku.

Natężenie I_r promieniowania rozproszonego w próbce można przedstawić następująco [2] :

$$I_r = \frac{K_r I_0}{(1 - w_s) u_1^{H_2O} + w_s u_1^S} \quad /3/$$

gdzie :

$$u_1^{H_2O} = u_0^{H_2O} + u_r^{H_2O}$$

$$u_1^S = u_0^S + u_r^S$$

K_r - współczynnik stały dla danych warunków pomiaru,

$u_r^{H_2O}$ - masowy współczynnik absorpcji wody dla promieniowania rozproszonego,

u_r^S - masowy współczynnik absorpcji stałego składnika zawiesiny dla promieniowania rozproszonego.

Wartości masowych współczynników absorpcji u_0^S , u_r^S oraz $u_r^{H_2O}$ zależą od składu chemicznego stałego składnika zawiesiny według następujących znanych relacji :

$$u_0^S = w_M u_0^M + \sum_{i=1}^n w_i u_0^i \quad /4a/$$

$$u_r^S = w_M u_r^M + \sum_{i=1}^n w_i u_r^i \quad /4b/$$

$$u_r^{H_2O} = w_M u_r^M + \sum_{i=1}^n w_i u_r^i \quad /4c/$$

gdzie :

u_0^M , u_r^M , $u_r^{H_2O}$ - są masowymi współczynnikami absorpcji lekkiej matrycy odpowiednio dla promieniowania pierwotnego, charakterystycznego i rozproszonego,

- u_0^i, u_f^i, u_p^i - analogiczne masowe współczynniki absorpcji i-go pierwiastka,
 w_M, w_1 - udziały wagowe lekkiej matrycy i i-go pierwiastka w stałym składniku zawiesiny,
 n - ilość oznaczanych pierwiastków.

Przedstawione powyżej wzory zostały wykorzystane do opracowania optymalnych równań kalibracyjnych dla oznaczenia koncentracji miedzi, żelaza i ołowiu w nadawach, odpadach i koncentratkach flotacyjnych.

2.1. Nadawy i odpady

W nadawach i odpadach flotacyjnych, gdzie zawartości oznaczanych pierwiastków tzn. miedzi, żelaza i ołowiu są niewielkie /poniżej 2,0 %/ należy zaniedbać efekt wzmocnienia $I_w = 1/$. Istotną rolę będzie natomiast odgrywać wpływ zmienności składu matrycy na mierzone natężenie promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków. Wpływ ten można wyeliminować wykorzystując promieniowanie rozproszone, ponieważ energie linii K miedzi i żelaza oraz L ołowiu, podobnie jak energie promieniowania wzbudzającego i rozproszonego są większe od energii krawędzi absorpcji fotoelektrycznej lekkich pierwiastków, głównych składników zawiesiny. Dzięki temu można założyć proporcjonalność pomiędzy absorpcją promieniowania pierwotnego i charakterystycznego a absorpcją promieniowania pierwotnego i rozproszonego w wodzie i matrycy stałego składnika zawiesiny.

$$u^{H_2O} (1-w_s) + w_s \cdot w_M \cdot u^M = \beta \left[u_1^{H_2O} (1-w_s) + w_s \cdot w_M \cdot u_1^M \right] \quad /5/$$

gdzie :

- współczynnik proporcjonalności.

Uwzględniając równania /3/, /4a/, /4c/ i /5/ otrzymuje się :

$$u^{H_2O} (1-w_s) + w_s w_M u^M = \beta \left[\frac{K_R I_0}{I_R} - \sum_{i=1}^n w_i (u_0^i + u_r^i) \right] \quad /6/$$

Podstawiając wyrażenia /4a/, /4b/ i /6/ do zależności /1/ otrzymujemy :

$$I_j = \frac{K \cdot w_j \cdot w_s \cdot I_0}{\beta \frac{K_R I_0}{I_R} + w_s \sum_{i=1}^n w_i \left[(u_0^i + u_r^i) - \beta (u_0^i + u_r^i) \right]} \quad /7/$$

Przyjmując, że powyższy wzór odnosi się do miedzi, po przekształceniu i pogrupowaniu stałych możemy napisać następującą zależność pomiędzy zawartością miedzi w stałym składniku zawiesiny a natężeniem promieniowania fluorescencyjnego miedzi i koncentracjami oznaczanych pierwiastków :

$$w_{Cu} = \frac{I_{Cu}}{w_s} \left[\frac{a_1^C}{I_R} + w_s (a_2^C w_{Cu} + a_3^C w_{Fe} + a_4^C w_{Pb}) \right] \quad /8a/$$

Analogiczne równania możemy napisać również dla oznaczenia żelaza i ołowiu :

$$w_{Fe} = \frac{I_{Fe}}{w_s} \left[\frac{a_1^F}{I_R} + w_s (a_2^F w_{Cu} + a_3^F w_{Fe} + a_4^F w_{Pb}) \right] \quad /8b/$$

$$w_{Pb} = \frac{I_{Pb}}{w_s} \left[\frac{a_1^P}{I_R} + w_s (a_2^P w_{Cu} + a_3^P w_{Fe} + a_4^P w_{Pb}) \right] \quad /8c/$$

Ponieważ koncentracje żelaza, miedzi i ołowiu w nadawach i odpadach są małe w pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że pomiędzy rejestrowanymi sygnałami radiometrycznymi I_{Cu} , I_{Fe} , I_{Pb} i I_r a oznaczaną koncentracją zachodzi prosta relacja :

$$w_{Cu} = \alpha_1 \frac{I_{Cu}}{I_r w_s} \quad /9a/$$

$$w_{Fe} = \beta_1 \frac{I_{Fe}}{I_r w_s} \quad /9b/$$

$$w_{Pb} = \gamma_1 \frac{I_{Pb}}{I_r w_s} \quad /9c/$$

Podstawiając otrzymane wyrażenia /9a/, /9b/ i /9c/ do wzoru /8a/ otrzymujemy :

$$w_{Cu} = \frac{I_{Cu}}{I_x} (b_1 + b_2 I_{Cu} + b_3 I_{Fe} + b_4 I_{Pb}) / w_s \quad /10/$$

Analogicznie można otrzymać równania dla oznaczania żelaza i ołowiu.

W przypadku niewielkich zmian koncentracji oznaczanych pierwiastków przybliżeniem powyższego równania może być jego liniowe rozwinięcie względem natężeń promieniowania charakterystycznego I_{Cu} , I_{Fe} , I_{Pb} .

$$w_{Cu} = \left(c_1 \frac{I_{Cu}}{I_x} + c_2 \frac{I_{Fe}}{I_x} + c_3 \frac{I_{Pb}}{I_x} + c_4 \right) / w_s \quad /11/$$

Analogicznie można otrzymać równania dla oznaczania żelaza i ołowiu.

Parametrem występującym w powyższych równaniach jest udział wagowy stałego składnika zawiesziny. Jego wartość można wyznaczyć według relacji $w_s = d_1 I_0 - d_2$ stosując pomiar gęstości pulpy za pomocą sondy absorpcyjnej gamma [3]. W przypadku małej zmienności składu matrycy do tego celu można wykonać pomiar promieniowania rozproszonego.

Przekształcając wzór /3/ otrzymujemy :

$$w_s = \frac{K_x I_0}{(u_1^s - u_1^{H_2O}) I_x} - \frac{u_1^{H_2O}}{u_1^s - u_1^{H_2O}} \quad /12/$$

Zastąpienie występujących w powyższym równaniu masowych współczynników absorpcji i stałych K_x i I_0 stałymi d_1 i d_2 daje następującą postać równania kalibracyjnego do oznaczania stałego składnika zawiesziny w_s .

$$w_s = d_1 / I_x - d_2 \quad /13/$$

Podstawiając zależność /13/ do wzoru /11/ otrzymujemy :

$$w_{Cu} = \frac{c_1 I_{Cu} + c_2 I_{Fe} + c_3 I_{Pb} + c_4 I_R}{d_1 - d_2 I_R} \quad /14/$$

oraz analogiczne wyrażenie dla żelaza i ołowiu.

Dla małych zmian stałego składnika zawiesiny wzór /14/ można uprościć przez rozwinięcie go w szereg liniowy względem sygnałów radiometrycznych. Wtedy otrzymujemy

$$w_{Cu} = f_1 I_{Cu} + f_2 I_{Fe} + f_3 I_{Pb} + f_4 I_R + f_5 \quad /15/$$

oraz analogiczne wyrażenia dla żelaza i ołowiu.

2.2. Koncentraty

W porównaniu z nadawami i odpadami, koncentraty flotacyjne charakteryzują się znacznie wyższymi zawartościami miedzi /15 - 25 %/, żelaza / 1 - 5 %/ i ołowiu /1 - 3 %/. Wpływy zmiennych koncentracji tych pierwiastków odgrywają wtedy dużą rolę, przy czym głównym efektem jest tu efekt absorpcji linii charakterystycznych, natomiast wpływ zmiennego składu chemicznego matrycy może być pominięty. Pozwala to wykorzystać do oznaczania pierwiastków zależności /1/, /4a/ i /4b/ przy założeniu, że $f_w = 1$, które po przekształceniu dają następujące wyrażenia:

$$w_j = \frac{I_j}{I_0 \cdot K \cdot w_s} \left[(1-w_s) u^{H_2O} + w_s \sum_{i=1}^n w_i (u_0^i + u_r^i) \right] \quad /16/$$

Powyższą zależność po zgrupowaniu stałych, można zapisać w prostej formie dla trzech oznaczanych pierwiastków

$$w_{Cu} = \frac{I_{Cu}}{w_s} \left[a_1^C + w_s \left(a_2^C + a_3^C w_{Cu} + a_4^C w_{Fe} + a_5^C w_{Pb} \right) \right] \quad /17a/$$

$$w_{Fe} = \frac{I_{Fe}}{w_s} \left[a_1^F + w_s \left(a_2^F + a_3^F w_{Cu} + a_4^F w_{Fe} + a_5^F w_{Pb} \right) \right] \quad /17b/$$

$$w_{Pb} = \frac{I_{Pb}}{w_s} \left[a_1^P + w_s \left(a_2^P + a_3^P w_{Cu} + a_4^P w_{Fe} + a_5^P w_{Pb} \right) \right] \quad /17c/$$

w pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że pomiędzy sygnałami radiometrycznymi I_{Cu} , I_{Fe} , I_{Pb} a koncentracjami zachodzą następujące zależności :

$$w_{Cu} = \frac{\alpha_1 I_{Cu}}{w_s} \quad /18a/$$

$$w_{Fe} = \frac{\beta_1 I_{Fe}}{w_s} \quad /18b/$$

$$w_{Pb} = \frac{\gamma_1 I_{Pb}}{w_s} \quad /18c/$$

które po podstawieniu do wzoru /17a/ i zgrupowaniu stałych dają następujące wyrażenie :

$$w_{Cu} = \frac{I_{Cu}}{w_s} \left(b_1 + b_2 w_s + b_3 I_{Cu} + b_4 I_{Fe} + b_5 I_{Pb} \right) \quad /19/$$

i analogiczne wyrażenia dla żelaza i ołowiu.

Dla małych zmian zawartości stałego składnika zawiesziny przybliżeniem wzoru /19/ może być jego liniowe rozwinięcie względem w_s .

$$w_{Cu} = I_{Cu} \left(c_1 + c_2 I_{Cu} + c_3 I_{Fe} + c_4 I_{Pb} \right) + c_5 w_s + c_6 \quad /20/$$

Zawartość stałego składnika zawiesziny w_s można wyznaczyć za pomocą sondy absorpcyjnej gamma lub wykorzystać równanie /3/ po uwzględnieniu poprawek na zmienny udział wagi miedzi, żelaza i ołowiu.

Przekształcając równanie /3/ oraz wprowadzając do niego wyrażenia /18a, b i c/ otrzymujemy :

$$w_s = \frac{d_1}{I_{\gamma}} + d_2 I_{Cu} + d_3 I_{Fe} + d_4 I_{Pb} + d_5 \quad /21/$$

Podstawienie równania /21/ do równania /20/ daje prostą zależność oznaczanej koncentracji od sygnałów radiometrycznych

$$w_{Cu} = I_{Cu}(f_1 + f_2 I_{Cu} + f_3 I_{Fe} + f_4 I_{Pb}) + \frac{f_5}{I_r} + f_6 I_{Fe} + f_7 I_{Pb} + f_8 \quad /22/$$

Analogiczne równania otrzymuje się dla oznaczania żelaza i ołowiu.

Dalszym uproszczeniem powyższego wzoru jest jego rozwinięcie w szereg liniowy względem sygnałów radiometrycznych

$$w_{Cu} = \varepsilon_1 I_{Cu} + \varepsilon_2 I_{Fe} + \varepsilon_3 I_{Pb} + \varepsilon_4 I_r + \varepsilon_5 \quad /23/$$

oraz analogiczne wyrażenia dla żelaza i ołowiu.

3. PRÓBK I APARATURA POMIAROWA

Przydatność powyżej wyprowadzonych równań sprawdzono dla próbek materiałów flotacyjnych, tzn. nadaw, odpadów i koncentratów. Materiały te w postaci suchej mieszano ze sproszkowanym kwasem borowym symulującym wodę. Dzięki temu uzyskano zestaw sztucznych pulp, w którym zmienność kwasu borowego wynosiła od 70 - 85 % dla nadaw i odpadów oraz 60 - 80 % dla koncentratów. W tabeli I podano zawartości miedzi, żelaza i ołowiu w badanych materiałach flotacyjnych.

TABELA I. Zestawienie zawartości miedzi, żelaza i ołowiu w nadawach, odpadach i koncentratkach flotacyjnych

| Pierwiastek | Zawartość [%] pierwiastka w stałym składniku zawiesiny | | |
|-------------|--|-------------|-------------|
| | Nadawy | Odpady | Koncentraty |
| Miedź | 1,9 - 2,2 | 0,09 - 0,5 | 11 - 26 |
| Żelazo | 0,7 - 1,4 | 0,3 - 1,0 | 1 - 5 |
| Ołów | 0,04 - 0,4 | 0,02 - 0,08 | 1 - 3 |

W pomiarach wykorzystano rentgenowskie linie charakterystyczne, K_{α} żelaza i miedzi oraz L_{α} ołowiu, wzbudzone promieniowaniem x

ze źródła radioizotopowego ^{238}Pu o aktywności 70 mCi. Pomiaru wykonano w geometrii odbiciowej. Stosowano detektor półprzewodnikowy Si/Li/ o zdolności rozdzielczej 190 eV dla energii 5,9 keV, współpracujący z analizatorem wielokanałowym i mini-komputerem Multi-20 firmy Intertechnique. Do wyznaczenia powierzchni piku wykorzystano metodę Covella [4].

4. WYNIKI

Współczynnik wyprowadzonych równań kalibracyjnych obliczono metodą najmniejszych kwadratów. Dokładność oznaczenia zawartości miedzi, żelaza i ołowiu wyrażono poprzez wartość odchylenia standardowego /1s/ obliczonego na podstawie odchyłek pomiędzy wynikami analiz chemicznych i radiometrycznych w odniesieniu do średniej zawartości oznaczanego pierwiastka w badanym materiale flotacyjnym. Porównanie dokładności oznaczeń dla testowanych równań kalibracyjnych podane w tabelach: IIa, IIb, IIc, IIIa, IIIb i IIIc.

TABELA IIa. Dokładności uzyskane dla oznaczania miedzi w nadawach i odpadach

| Równanie kalibracyjne | Względne odchylenie stand. /1s/ w % | |
|--|-------------------------------------|--------|
| | Nadawy | Odpady |
| $w_{\text{Cu}} = \frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{r}}} (a_1 + a_2 I_{\text{Cu}} + a_3 I_{\text{Fe}} + a_4 I_{\text{Pb}}) / w_s$ | 4,2 | 7,8 |
| $w_{\text{Cu}} = (a_1 \frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{r}}} + a_2 \frac{I_{\text{Fe}}}{I_{\text{r}}} + a_3 \frac{I_{\text{Pb}}}{I_{\text{r}}} + a_4) / w_s$ | 4,0 | 7,5 |
| $w_{\text{Cu}} = \frac{a_1 I_{\text{Cu}} + a_2 I_{\text{Fe}} + a_3 I_{\text{Pb}} + a_4 I_{\text{r}}}{a_5 - a_6 I_{\text{r}}}$ | 4,4 | 7,8 |
| $w_{\text{Cu}} = a_1 I_{\text{Cu}} + a_2 I_{\text{Fe}} + a_3 I_{\text{Pb}} + a_4 I_{\text{r}} + a_5$ | 2,4 | 10,6 |

TABELA IIb. Dokładności uzyskane dla oznaczania ołowiu w nadawach i odpadach

| Równanie kalibracyjne | Względne odchylenie stand. /1s/ w % | |
|---|-------------------------------------|--------|
| | Nadawy | Odpady |
| $w_{Pb} = \frac{I_{Pb}}{I_R} (b_1 + b_2 I_{Pb} + b_3 I_{Fe} + b_4 I_{Cu}) / w_s$ | 7,1 | 19,0 |
| $w_{Pb} = (b_1 \frac{I_{Pb}}{I_R} + b_2 \frac{I_{Fe}}{I_R} + b_3 \frac{I_{Cu}}{I_R} + b_4) / w_s$ | 6,8 | 19,0 |
| $w_{Pb} = \frac{b_1 I_{Pb} + b_2 I_{Fe} + b_3 I_{Cu} + b_4 I_R}{b_5 - b_6 I_R}$ | 7,1 | 23,0 |
| $w_{Pb} = b_1 I_{Pb} + b_2 I_{Cu} + b_3 I_{Fe} + b_4 I_R + b_5$ | 5,4 | 17,0 |

TABELA IIc. Dokładności uzyskane dla oznaczania żelaza w nadawach i odpadach

| Równanie kalibracyjne | Względne odchylenie stand. /1s/ w % | |
|---|-------------------------------------|--------|
| | Nadawy | Odpady |
| $w_{Fe} = \frac{I_{Fe}}{I_R} (c_1 + c_2 I_{Fe} + c_3 I_{Cu} + c_4 I_{Pb}) / w_s$ | 6,0 | 12,8 |
| $w_{Fe} = (c_1 \frac{I_{Fe}}{I_R} + c_2 \frac{I_{Cu}}{I_R} + c_3 \frac{I_{Pb}}{I_R} + c_4) / w_s$ | 6,4 | 12,8 |
| $w_{Fe} = \frac{c_1 I_{Fe} + c_2 I_{Cu} + c_3 I_{Pb} + c_4 I_R}{c_5 - c_6 I_R}$ | 6,0 | 14,0 |
| $w_{Fe} = c_1 I_{Fe} + c_2 I_{Cu} + c_3 I_{Pb} + c_4 I_R + c_5$ | 5,0 | 13,0 |

TABELA IIIa. Dokładności uzyskane dla oznaczania miedzi w koncentratkach

| Równanie kalibracyjne | Względne odchylenie stand./1s/ w % |
|--|------------------------------------|
| $w_{Cu} = \frac{I_{Cu}}{w_s} (a_1 + a_2 w_s + a_3 I_{Cu} + a_4 I_{Fe} + a_5 I_{Pb})$ | 3,3 |
| $w_{Cu} = I_{Cu} (a_1 + a_2 I_{Cu} + a_3 I_{Fe} + a_4 I_{Pb}) + \frac{a_5}{I_r} + a_6 I_{Pb} + a_7 I_{Fe} + a_8$ | 3,8 |
| $w_{Cu} = a_1 I_{Cu} + a_2 I_{Fe} + a_3 I_{Pb} + a_4 I_r + a_5$ | 7,0 |

TABELA IIIb. Dokładności uzyskane dla oznaczania ołowiu w koncentratkach

| Równanie kalibracyjne | Względne odchylenie stand./1s/ w % |
|--|------------------------------------|
| $w_{Pb} = \frac{I_{Pb}}{w_s} (b_1 + b_2 w_s + b_3 I_{Pb} + b_4 I_{Cu} + b_5 I_{Fe})$ | 6,8 |
| $w_{Pb} = I_{Pb} (b_1 + b_2 I_{Pb} + b_3 I_{Cu} + b_4 I_{Fe}) + \frac{b_5}{I_r} + b_6 I_{Cu} + b_7 I_{Fe} + b_8$ | 4,6 |
| $w_{Pb} = b_1 I_{Pb} + b_2 I_{Cu} + b_3 I_{Fe} + b_4 I_r + b_5$ | 7,5 |

TABELA IIIc. Dokładności uzyskane dla oznaczania żelaza w koncentratkach

| Równanie kalibracyjne | Względne odchylenie stand./1s/ w % |
|--|------------------------------------|
| $w_{Fe} = \frac{I_{Fe}}{w_s} (c_1 + c_2 w_s + c_3 I_{Fe} + c_4 I_{Cu} + c_5 I_{Pb})$ | 5,6 |
| $w_{Fe} = I_{Fe} (c_1 + c_2 I_{Fe} + c_3 I_{Cu} + c_4 I_{Pb}) + \frac{c_5}{I_r} + c_6 I_{Cu} + c_7 I_{Pb} + c_8$ | 3,6 |
| $w_{Fe} = c_1 I_{Fe} + c_2 I_{Cu} + c_3 I_{Pb} + c_4 I_r + c_5$ | 7,3 |

W powyższych równaniach założono, że zawartość stałego składnika zawiesiny w_s wyznaczono sondą absorpcyjną gamma, ze względnym błędem pomiaru 1,5 %.

5. DYSKUSJA

Testowanie równań kalibracyjnych wykazuje, że największą dokładność oznaczania miedzi, żelaza i ołowiu w nadawach uzyskuje się dla równania /15/. Liniowa kombinacja sygnałów radiometrycznych najlepiej więc kompensuje niewielkie zmiany stałego składnika zawiesiny i matrycy występujące w analizowanych nadawach.

W analizie odpadów flotacyjnych w istotny sposób na dokładność oznaczeń wpływa błąd statystyczny pomiaru liczby impulsów. Błąd ten w przypadku miedzi osiąga wartość 4 %, a w przypadku ołowiu kilkanaście procent. Uzyskane dokładności oznaczeń pierwiastków w odpadach są więc znacznie mniejsze od dokładności oznaczeń tych pierwiastków w nadawach. Użycie lampy rentgenowskiej małej mocy wpłynęłoby na zmniejszenie błędu statystycznego pomiaru, a tym samym uzyskanoby większą dokładność oznaczeń.

Największą dokładność oznaczania miedzi, żelaza i ołowiu w koncentratkach flotacyjnych uzyskuje się dla równania /22/. Prosta kombinacja liniowa sygnałów radiometrycznych /23/ daje najmniejszą dokładność oznaczeń.

W przypadku stosowania równania /19/, w którym zakłada się oddzielny pomiar zawartości stałego składnika zawiesiny, tylko w przypadku miedzi uzyskuje się porównywalną z równaniem /22/ dokładność oznaczeń. Dokładności oznaczeń żelaza i ołowiu są mniejsze. Wydaje się, że równanie /22/ najlepiej kompensuje efekty matrycy związane ze zmienną zawartością miedzi w próbkach.

Zarówno dla nadaw, odpadów jak i koncentratów wystarczające jest wykorzystanie promieniowania rozproszonego do korekcji zmiennej zawartości stałego składnika zawiesiny, gdyż nie stwierdza się poprawy dokładności oznaczeń przy oddzielnym pomiarze za pomocą sondy absorpcyjnej gamma.

Analogiczne równania kalibracyjne można również wykorzystać do oznaczania zawartości np. cynku, ołowiu i żelaza w stałym składniku zawiesin flotacyjnych rud cynkowo-ołowiowych.

PODZIĘKOWANIE

Pani Doc. dr hab. Barbarze Hołyńskiej serdecznie dziękuję za cenne rady i wskazówki dotyczące niniejszej pracy.

LITERATURA

1. Błochin M.A. -
Metody rentgeno-spektralnych Issledowanij
Gos.Izd. Fiz. Mat. Lit. Moskwa /1959/.
2. Leman E.F. -
Rentgenoradiometriczeskij metod oprobowanija miestoroźdie-
nij cwietych i redkich metalow
Nedra, Leningrad /1973/.
3. Hołyńska B., Lankosz M., Łącki E., Ostachowicz J.,
Baran W., Owsiak T. -
Urządzenie i metoda do ciągłego radiometrycznego oznaczania
miedzi w zawiesinach flotacyjnych
Raport INT 61/I IFiITJ AGH, Kraków /1975/.
4. Covell D.F. - Analytical Chemistry 31, 1785 /1959/.



— POWIELARNIA —
— AGH —
— KRAKÓW —