

DK 621.317.729.2:539.125.5:543.53:543.712:666.122.2

## Verwendung von Neutronensonden zur Messung der Feuchtigkeit von Glasschmelzsand

Von VIKTOR CAIMANN, Weiden

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Flachglas AG Delog — Detag, Werk Weiden)

(Eingegangen am 17. April 1972)

Bei der Aufbereitung des Gemenges zur Glasherstellung aus den Rohstoffen muß auf die exakte Dosierung der einzelnen Komponenten geachtet werden. Dies ist bei allen trockenen Rohstoffen leicht möglich. Der Glasschmelzsand aber wird in der Regel feucht angeliefert und oft auch so verwendet. Da sein Anteil am Gemenge 60 bis 70 % beträgt, muß bei der Einwaage der Wassergehalt berücksichtigt werden. Zur Feuchtigkeitsbestimmung braucht man ein Verfahren, das es erlaubt, in kurzer Zeit eine genaue Messung durchzuführen. Die nukleare Methode ist dazu gut geeignet und bietet außerdem den Vorteil, daß man mit ihr berührungsfrei und durch Schutzwände hindurch messen kann.

Es wird eine Anordnung beschrieben, die mit einer

<sup>241</sup>Am-Be-Sonde arbeitet, wobei die Zahl der entstehenden thermischen Neutronen über ein Szintillometer erfaßt und durch einen Impulszähler digital angezeigt wird. Die Zählung wird nach einer Minute automatisch unterbrochen und die Sandfeuchte über eine Recheneinheit ziffernmäßig angezeigt. Die Konstanz des Gerätes ist leicht zu überwachen und zu steuern. Verwendet man eine 100-mCi-Sonde, so beträgt der 3 $\sigma$ -Vertrauensbereich einer Einzelmessung  $\pm 0,2$  Gew.-% H<sub>2</sub>O bei einer Nachweisempfindlichkeit von  $\pm 0,1$  Gew.-% H<sub>2</sub>O. Durch Erhöhung der Aktivität der Sonde auf 300 mCi erhält man für den 3 $\sigma$ -Vertrauensbereich der Einzelmessung  $\pm 0,1$  Gew.-% H<sub>2</sub>O und für die Nachweisgrenze den Wert  $\pm 0,04$  Gew.-% H<sub>2</sub>O.

### The use neutron sources for the measurement of moisture content of glass sand

Batch preparation demands precise weighing out of the individual materials. This is easy if all of them are dry but sand is usually supplied moist and often used in that condition. Because sand represents 60 to 70 % of the batch weight its water content must be taken into account. For moisture determination a method is needed which gives a precise measurement rapidly. The nuclear method is very suitable and also has the advantage that it does not require contact with the material and can also measure through containing walls.

An installation is described which uses a <sup>241</sup>Am-Be source and scintillation detector which displays the count rate digitally. Counting is automatically interrupted after a minute and the moisture content of the sand shown numerically. Using a 100 mC source the 3 $\sigma$  range for an individual measurement is  $\pm 0,2$  wt. % H<sub>2</sub>O with a sensitivity of  $\pm 0,1$  % H<sub>2</sub>O. By increasing the strength of the source to 300 mC gave the 3 $\sigma$  spread to be  $\pm 0,1$  wt. % H<sub>2</sub>O and the sensitivity  $\pm 0,04$  % H<sub>2</sub>O.

### Utilisation de sondes à neutrons pour la mesure de l'humidité du sable de verrerie

Lors de la préparation du mélange vitrifiable à partir des différentes matières premières, il convient de doser exactement les divers composants. Ce dosage n'offre guère de difficultés dans le cas de tous les constituants secs. Par contre, le sable de verrerie est généralement livré et utilisé à l'état humide. Comme il intervient pour 60 à 70 % dans le mélange, la teneur en eau doit donc être prise en considération lors de la pesée. Il faut donc un procédé qui permette de déterminer l'humidité par une mesure rapide et précise. La méthode nucléaire convient bien pour cet usage. Elle offre en outre l'avantage de pouvoir être utilisée à distance et à travers des parois de protection.

On décrit un dispositif utilisant une sonde <sup>241</sup>Am-Be,

dans laquelle le nombre de neutrons thermiques produits est enregistré par un scintillomètre et est indiqué sous forme digitale par un compteur d'impulsions. Le comptage est interrompu automatiquement toutes les minutes et l'humidité du sable est traduite en chiffres par une unité de calcul. La constance de l'appareil est aisément contrôlable et réglable. Si l'on utilise une sonde de 100 mCi, le domaine de confiance 3 $\sigma$  de chaque mesure est de  $\pm 0,2$  % pondéral de H<sub>2</sub>O pour une sensibilité de  $\pm 0,1$  % en poids de H<sub>2</sub>O. Si l'on porte l'activité de la sonde à 300 mCi, on obtient, pour le domaine de confiance 3 $\sigma$  de chaque mesure,  $\pm 0,1$  % en poids de H<sub>2</sub>O ainsi qu'une valeur de  $\pm 0,04$  % en poids de H<sub>2</sub>O pour la limite de détection.

Die Überwachung der Rohstoffe auf Konstanz in der chemischen Zusammensetzung, in der Körnung und im Feuchtegehalt ist eine der wichtigsten Aufgaben jedes Laboratoriums einer Glashütte. Besonders trifft dies für jene Betriebe zu, die Flachgläser mit feuerpolierten Oberflächen herstellen. Da diese Gläser nach ihrer Herstellung nicht geschliffen und poliert werden, wird sich jede Homogenitätsstörung als mehr oder weniger starke Deformation der Oberflächen des hergestellten Glases dokumentieren. Weil aber das menschliche Auge äußerst empfindlich auf die kleinste Oberflächenunruhe reagiert, muß es das Bestreben der Hersteller von Flachgläsern sein, jede Homogenitätsstörung zu vermeiden. Dies kann nur durch exakte Dosierung der einzelnen geprüften Gemengebestandteile geschehen, was bei allen trocken angelieferten Rohstoffen leicht möglich ist. Der Glasschmelzsand aber wird in der Regel feucht angeliefert und in den meisten Fällen auch so verwendet. Sein Anteil am Gemenge beträgt zwischen 60 und

70 Gew.-%, was einem Kieselsäureanteil im fertigen Glas von 71 bis 75 % entspricht. In der Praxis durchgeführte Gemengeänderungen an Fensterglaswannen haben gezeigt, daß eine Veränderung des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes im Glas um  $\pm 0,3$  % eine meßbare und signifikante Qualitätsstörung ergibt. Andererseits sind Änderungen um  $\pm 0,05$  % SiO<sub>2</sub> ohne erkennbaren Einfluß auf die Glasqualität. Welche Schwankungen im Kieselsäuregehalt eines Tafelglases schon zu Störungen führen, ist nicht genau bekannt. Im allgemeinen dürften Änderungen von  $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,15$  % bei einem Gesamtgehalt von 75 % SiO<sub>2</sub> im Glas noch tolerierbar sein. Das heißt also, daß für die Glassandfeuchtemessung eine Genauigkeit von  $\pm 0,2$  % zu fordern ist.

In der Gemengemacherei einer modernen Tafelglashütte mündet jeder Rohstoffbunker über dem Wägebühler einer automatisch arbeitenden Waage. Die Einwaage erfolgt nach einer festliegenden, auf trockene Rohstoffe bezogenen Rezeptur in Chargen bis zu

einigen hundert Kilogramm. Zum Beispiel beträgt die Sandmenge für eine Gemengecharge von 1200 kg etwa 730 kg. Hat der Sand einen Wassergehalt von 5,0%, so müssen 38,3 kg mehr, also insgesamt 768,3 kg, abgewogen werden. Diese Korrektur kann aber nur dann vorgenommen werden, wenn sich der Wassergehalt schnell und genau genug bestimmen läßt. Bis vor einigen Jahren war das nicht möglich, und man begnügte sich deshalb damit, etwa alle 20 min eine Korrektur durchzuführen. Der Feuchtegehalt wurde dabei an einer 1-kg-Probe durch Auskochen bestimmt und dann unter der Annahme, daß sich in der Zwischenzeit nichts geändert hat, die Waage nach diesem Richtwert eingestellt. Da man im Mittel alle 5 min eine Einwaage macht, kommt die Korrektur also um durchschnittlich vier Chargen zu spät. Glücklicherweise arbeiten alle Flachglashütten mit einem großen Lagervorrat an Schmelzsand, so daß in der Praxis nur selten sprunghafte Feuchteänderungen vorkommen. Ein weiterer wesentlicher Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, daß eine Automatisierung der Sandeinwaage nicht möglich ist.

Die in letzter Zeit erzielten Fortschritte in der Technologie der Flachglaserzeugung erfordern aber ein schnelles, automatisch arbeitendes und präzises Vorgehen bei der Gemengeherstellung. Dazu sind nur solche Verfahren brauchbar, die bei genauer Messung elektrische Ausgangswerte liefern. Gegenüber einer Reihe klassischer Verfahren [1 u. 2] zur Feuchtebestimmung des Glasschmelzsandes bieten die nuklearen Methoden den Vorteil, daß außer der eventuell veränderlichen Schüttdichte keinerlei Störgrößen die Messung beeinflussen. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß berührungsfrei und durch Schutzwände hindurch gemessen werden kann [3 bis 8].

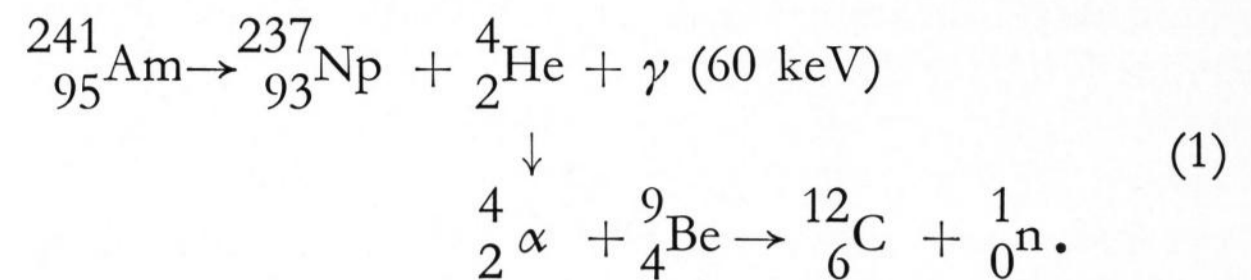
### 1. Theoretische Grundlagen

Die Methode der Feuchtebestimmung mittels Neutronen beruht auf der Wechselwirkung zwischen schnellen Neutronen und Wasserstoffkernen. Unter schnellen Neutronen versteht man solche, deren Energie größer als 500 keV ist. Dringen diese Neutronen in ein Meßgut ein, so werden sie mit dessen Atomen zusammenstoßen und einen Teil ihrer Energie verlieren. Nach den Stoßgesetzen ist der Energieverlust bei elastischen Stößen dann maximal, wenn beide Stoßpartner die gleiche Masse besitzen. Da die relative Masse der Neutronen gleich 1,0090 ist, bedeutet das, daß der größte Energieverlust bei Stößen zwischen Neutronen und Wasserstoffkernen (Protonen) auftreten wird, da die letzteren eine relative Masse von 1,0076 besitzen, das Massenverhältnis also fast gleich 1 ist. Der dabei auftretende Energieverlust führt nach mehreren Stößen schließlich zur Entstehung von thermischen Neutronen, d. h. zu langsamen Neutronen, deren Energie nur mehr 0,025 eV beträgt. Beim Glasschmelzsand liegt der Wasserstoff fast ausschließlich in Form von Wasser vor. Dies bedeutet, daß die Anzahl der entstehenden thermischen Neutronen bei stets gleichen Meßbedingungen eine eindeutige Funktion der Sandfeuchte ist.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß eine Neutronensonde aus zwei wesentlichen Teilen bestehen muß, nämlich

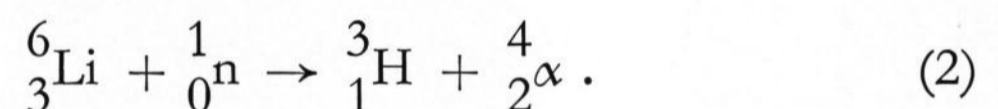
1. aus einer Quelle für schnelle Neutronen und
2. aus einem Detektor für thermische Neutronen.

Als Neutronenquelle dient die Mischung eines  $\alpha$ -Strahlers langer Lebensdauer mit Berylliumpulver. Sie funktioniert im Falle des  $^{241}\text{Am}$  (Halbwertszeit 458 Jahre) nach der Kernreaktion:



Die bei dieser Reaktion entstehenden Neutronenenergien liegen zwischen 0,5 und 11 MeV. Die Neutronenausbeute beträgt  $0,24 \cdot 10^7$  n/Ci·s.

Der Detektor muß so beschaffen sein, daß er nur auf thermische Neutronen anspricht. Der Nachweis dieser Neutronen kann allein auf indirektem Wege erfolgen, und zwar dann, wenn sie bei Zusammenstößen mit geeigneten Atomkernen Kernreaktionen hervorrufen. Dabei entstehen neue Atomkerne in angeregtem Zustand, die unter Aussendung einer Strahlung geladener Teilchen in ihren stabilen Zustand übergehen. Der Szintillationsdetektor weist dabei die Fluoreszenzstrahlung nach, die beim Durchgang dieser geladenen Teilchen durch den Szintillator entsteht. Die Elemente Lithium, Bor und Cadmium eignen sich besonders gut für die Reaktion mit thermischen Neutronen, da sie große Wirkungsquerschnitte besitzen (6,2; 42,0 und 13,7 cm<sup>2</sup>/g). Man kann daher einen geeigneten Detektor für langsame Neutronen bekommen, wenn man einen Stirnkathoden-Fotomultiplier mit einem  ${}^6\text{Li}$ -haltigen Glas kombiniert. Der Neutronennachweis geschieht dann nach der folgenden Reaktionsgleichung:



### 2. Grundgerät und Meßvorgang

Mit einem handelsüblichen Gerät wurde vor einigen Jahren begonnen, die Methode zu testen. Der nukleare Teil dieser Meßvorrichtung — die eigentliche Neutronensonde — besteht aus der Neutronenquelle in Form eines 100 mCi starken  $^{241}\text{Am}$ -Be-Präparates und aus dem  ${}^6\text{Li}$ -Glas-Szintillator in Verbindung mit einem Stirnkathoden-Multiplier und einem Vorverstärker. Die ganze Anordnung ist in einem Stahlrohr von 600 mm Länge und 70 mm Durchmesser untergebracht. Der elektronische Teil setzt sich aus fünf Einschub-Einheiten zusammen. Den Aufbau der gesamten Meßanlage veranschaulicht Bild 1.

Der Ablauf einer Messung geht wie folgt vor sich: Über eine Vibrationsrinne wird aus dem Vorratsbunker Sand in die Waage gefördert. Kurz vor dem Erreichen des Sollgewichtes schaltet die Rinne automatisch von Grob- auf Feinförderung um. Gleichzeitig beginnt die Feuchtemessung, deren Ergebnis der angeschlossene Linienschreiber anzeigt. Die Messung dauert mindestens 1 min und endet mit der Entleerung des Wägebehälters. Dies hat zur Folge, daß man für jede abgewogene Charge auf dem Schreiberpapier einen „Peak“ erhält. Ein Beispiel für eine solche Aufzeichnung ist in Bild 2 zu sehen. Bedingt durch die Impulsstatistik ist man genötigt, mit einer Mindestanzeigeträgheit von etwa 50 s zu arbeiten. Bei einer kontinuierlichen Messung der Sandfeuchte, etwa im Auslauf des Sandbunkers, würde diese Anzeigeträgheit nicht stören. Mißt man aber, wie

im vorliegenden Fall, diskontinuierlich und hat dabei für die gesamte Meßzeit nur etwas mehr als 1 min zur Verfügung, so bleiben nach Abzug der Einstellzeit von 50 s nur noch wenige Sekunden für die eigentliche Feuchtebestimmung übrig. Man bedient sich deshalb eines Kunstgriffs, indem man den Trägheitskondensator beim Entleeren des Wägebekalters ab- und beim Einsetzen der Feinförderung wieder anschaltet. Dadurch erreicht man, daß die Anzeige zwischen zwei Messungen nicht auf Null zurückgeht und sich nur kleinen Anzeigeänderungen anzupassen hat.

Man kann die ganze Anordnung zu einer vollautomatischen Einwaagekorrektur benutzen. Dazu bringt man auf dem Waagebalken der Sandwaage ein Gewicht an, das über einen Motor verschoben werden kann. Über ein Potentiometer wird die Stellung des Gewichtes als Widerstand nachgebildet. Verwendet man außerdem bei der Feuchtemessung einen Kompensationsschreiber und koppelt diesen mit einem Folgepotentiometer, so wird der gemessene Feuchtwert ebenfalls als Widerstand nachgebildet. Man braucht jetzt nur noch die beiden Potentiometer über ein Bipolarrelais zu einer Spannungsbrücke zusammenschalten, um die Einwaage automatisch korrigieren zu können. Natürlich ist dabei zu beachten, daß die Korrektur keine lineare Funktion der gemessenen Feuchtigkeit ist, sondern den Regeln einer geometrischen Reihe folgt. Bezeichnet man

mit  $G_0$  die vorgeschriebene Menge an trockenem Sand und mit  $F$  die gemessene Sandfeuchtigkeit in %, so ergibt sich für die einzuwägende Gesamtmenge  $G$  die folgende Beziehung:

$$G = G_0 + G_0 \cdot F/100 + G_0 \cdot F^2/100^2 + \dots + G_0 \cdot F^{n-1}/100^{n-1}. \quad (3)$$

Die geschilderte Meß- und Regelvorrichtung läßt sich noch dadurch verbessern, daß man beim Messen gleichzeitig zwei Kondensatoren auflädt. Der erste Kondensator wird durch die Fotostrom-Impulse der Neutronensonde aufgeladen, während gleichzeitig der zweite Kondensator durch eine sehr konstante Spannungsquelle aufgeladen wird. Beim Erreichen einer bestimmten, vorher festgelegten Spannung des zweiten Kondensators wird der Aufladevorgang beider Kondensatoren automatisch unterbrochen und die Spannung des Meßkondensators als Mittelwert über die immer gleichbleibende Aufladezeit gemessen. Der so ermittelte Wert ist dem zu bestimmenden Feuchtegehalt direkt proportional. Natürlich kann man sich statt des zweiten Kondensators auch einer Quarzuhr bedienen und den Aufladevorgang des Meßkondensators nach immer gleichen Aufladezeiten automatisch unterbrechen lassen.

### 3. Erste Eich- und Meßversuche

Für welche Methode man sich auch immer entscheiden mag, jede ist von einer guten Eichung abhängig. Diese ist im Prinzip sehr einfach: Man steckt die Sonde in einen Behälter, der mit Glasschmelzsand einer ganz bestimmten Feuchte gefüllt ist, und macht eine genügend große Anzahl von Bestimmungen. Diesen Vorgang wiederholt man anschließend für einige Feuchteinstellungen und erhält damit die Eichkurve. In der Praxis kann man den Wägebekalter der Sandwaage mit einer Charge vorher geprüften, trockenen Sandes füllen und diese messen. Dann entleert man den Waageninhalt auf das darunter befindliche Förderband und transportiert den Sand in den leeren und sauberen Gemengemischer. Dort gibt man eine vorgewählte Menge Wasser hinzu und mischt den nun angefeuchteten Sand einige Minuten gründlich durch. Daraufhin entleert man den Mischer und bringt den Sand auf schnellstem Wege wieder in den Wägebekalter. Dabei ist darauf zu achten, daß der Schüttkegel des Sandes so geformt ist, wie das bei der normalen Einwaage über die Schüttelrinne der Fall ist. Beim Einfüllen in den Wägebekalter werden zehn ein-

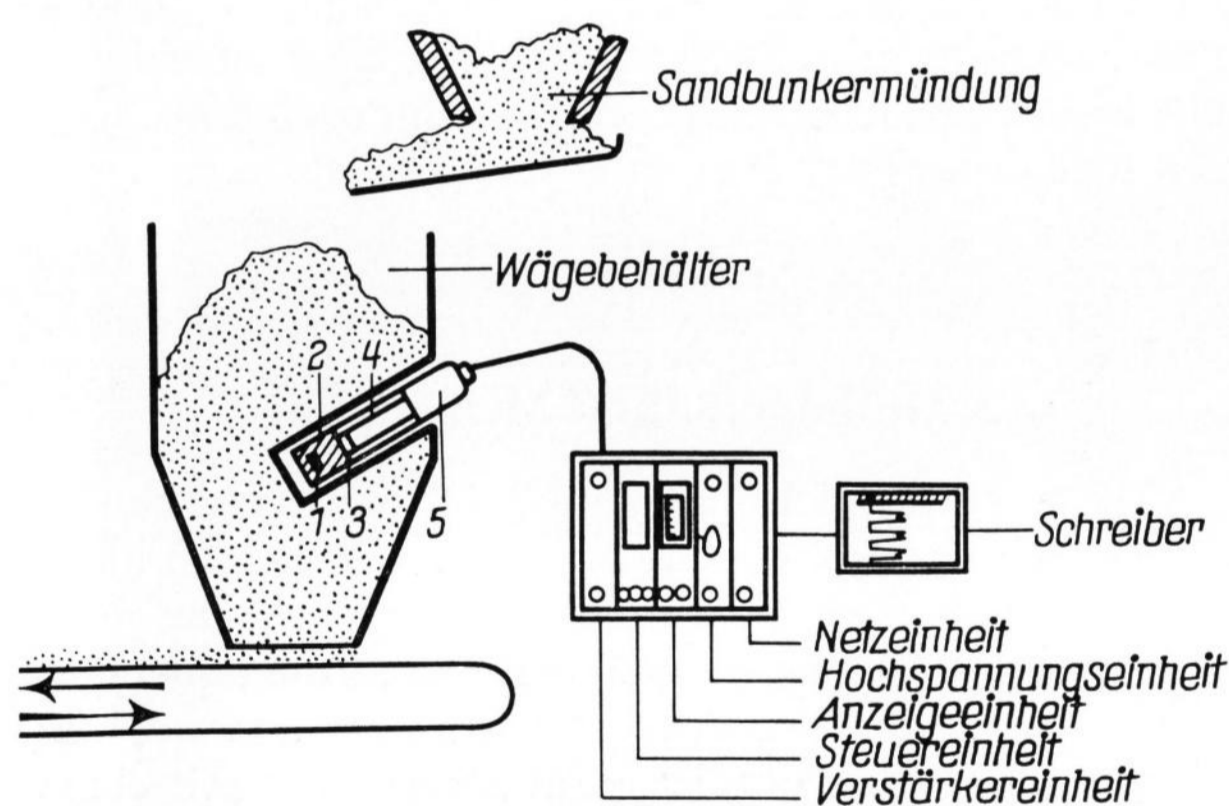


Bild 1. Aufbau zur Sandfeuchtemessung mit einer Neutronensonde.

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1 = Neutronenquelle, | 4 = Multiplier,    |
| 2 = Bleiabschirmung, | 5 = Vorverstärker. |
| 3 = Szintillator,    |                    |

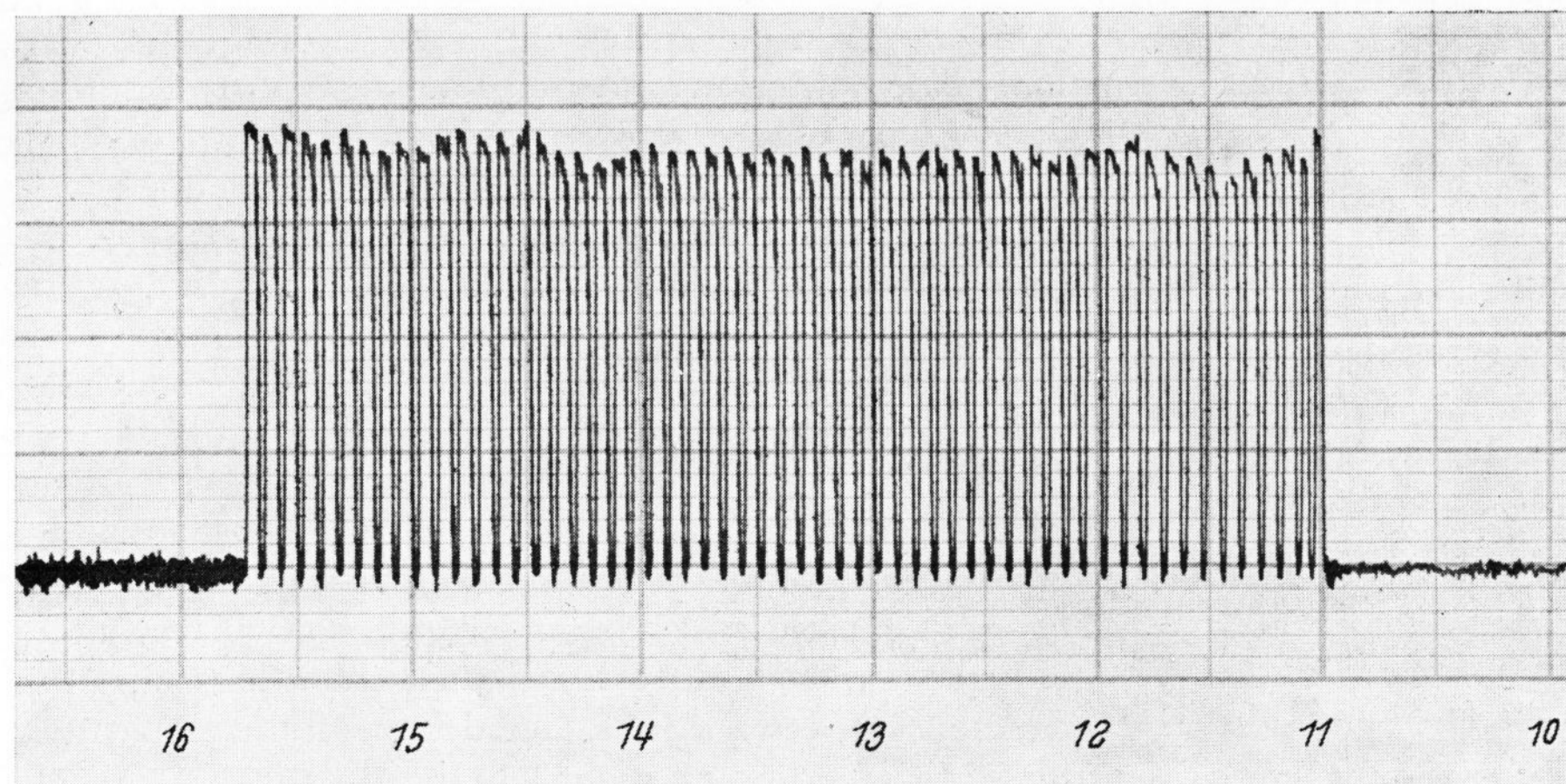


Bild 2. Meßstreifen einer diskontinuierlichen Feuchtemessung.

zelne Kiloproben Sand entnommen, in gut verschleißbare Kunststoff-Flaschen abgefüllt und ihr Feuchtegehalt z. B. durch Austrocknen genau bestimmt. Wieder wird gemessen und nach der Messung der soeben beschriebene Vorgang mit einer anderen Sandfeuchte wiederholt usw. Eine so erhaltene Eichkurve zeigt Bild 3. Um die fünf Eichpunkte zu erhalten, wurden entsprechend dem Feuchtegehalt jeweils 730, 737, 760, 772 und 785 kg Sand eingewogen und 10 min lang mit der Neutronensonde gemessen.

Trotz all dieser sorgfältig durchgeführten Vorbereitungen für den Einsatz der nuklearen Sandfeuchtebestimmung in einem Glasziehbetrieb war der Erfolg zunächst nicht sehr ermutigend. Als man begann, nach der Eichkurve (Bild 3) jede Sandcharge zu korrigieren, reagierte die Wanne mit der Ausbringung von deutlich inhomogenem Glas. Dies war ein Beweis dafür, daß die Eichung doch nicht richtig war. Vermutlich hatte der von Hand in die Waage eingegebene Sand beim Eichversuch eine andere Schüttdichte als ein gleichfeuchter Sand, der über eine Vibrationsrinne eingewogen wird. Wie dem auch sei, der Fehlschlag war Anlaß genug, grundsätzliche Untersuchungen zur nuklearen Sandfeuchtebestimmung durchzuführen.

#### 4. Übergang zur digitalen Messung

Es wurde damit begonnen, von dem vorhandenen Gerät nur noch die Hochspannungseinheit, die Sonde mit Vorverstärker und die Verstärkereinheit zu benutzen. Dem Verstärker wurden die geformten und auf 8 bis 10 V angehobenen Impulse vor den Meßkondensatoren abgenommen und über einen Zusatzverstärker einer digital anzeigenden Impuls-Zeitzähleinheit aus einer Röntgenfluoreszenzanlage zugeführt. Diese Einheit bietet die Möglichkeit, die Impulse einzeln zu zählen und den Zählvorgang entweder bei Erreichung einer vorgegebenen Impulszahl oder — über eine eingebaute Quarzuhr — einer auf  $1/1000$  min vorgegebenen Zeit zu unterbrechen. Wenn der Zählvorgang abgelaufen ist, wird die gemessene Impulszahl einer eichfähigen Prozentrechnereinheit zugeführt. Von dieser wird das errechnete Ergebnis an eine digitale Anzeigereinheit weitergegeben und kann auf zwei Stellen nach dem Komma in Prozenten abgelesen werden. Auch hier wird der Meßvorgang durch den Übergang von der Grob- zur Feinförderung der Vibrationsrinne ausgelöst und nach genau 1 min abgeschaltet. Die Anzahl der gezählten Impulse bleibt in Leuchtziffern stehen, bis sich die Waage zum Entleeren auf das Förderband öffnet. Die letzte gemessene Prozentzahl bleibt bis zum Beginn der nächsten Zählung ebenfalls in Leuchtziffern stehen. Bild 4 zeigt das Blockschaltbild der beschriebenen Anlage.

Nachdem mit der bisherigen Eichung schlechte Erfahrungen gemacht wurden, entschloß man sich dazu, den Betrieb selbst die Eichung vornehmen zu lassen. Ausgehend von der Tatsache, daß die Produktion bei der herkömmlichen gravimetrischen Methode der Feuchtebestimmung keine erkennbaren Störungen aufweist, ist bei der Empfindlichkeit des Prozesses die Annahme berechtigt, daß diese Methode genügend genau ist. Nach der vielfach bewährten Multi-Moment-Aufnahmetaktik ließ man die Gemengemacher ihre gewohnten gravimetrischen Feuchtebestimmungen durchführen,

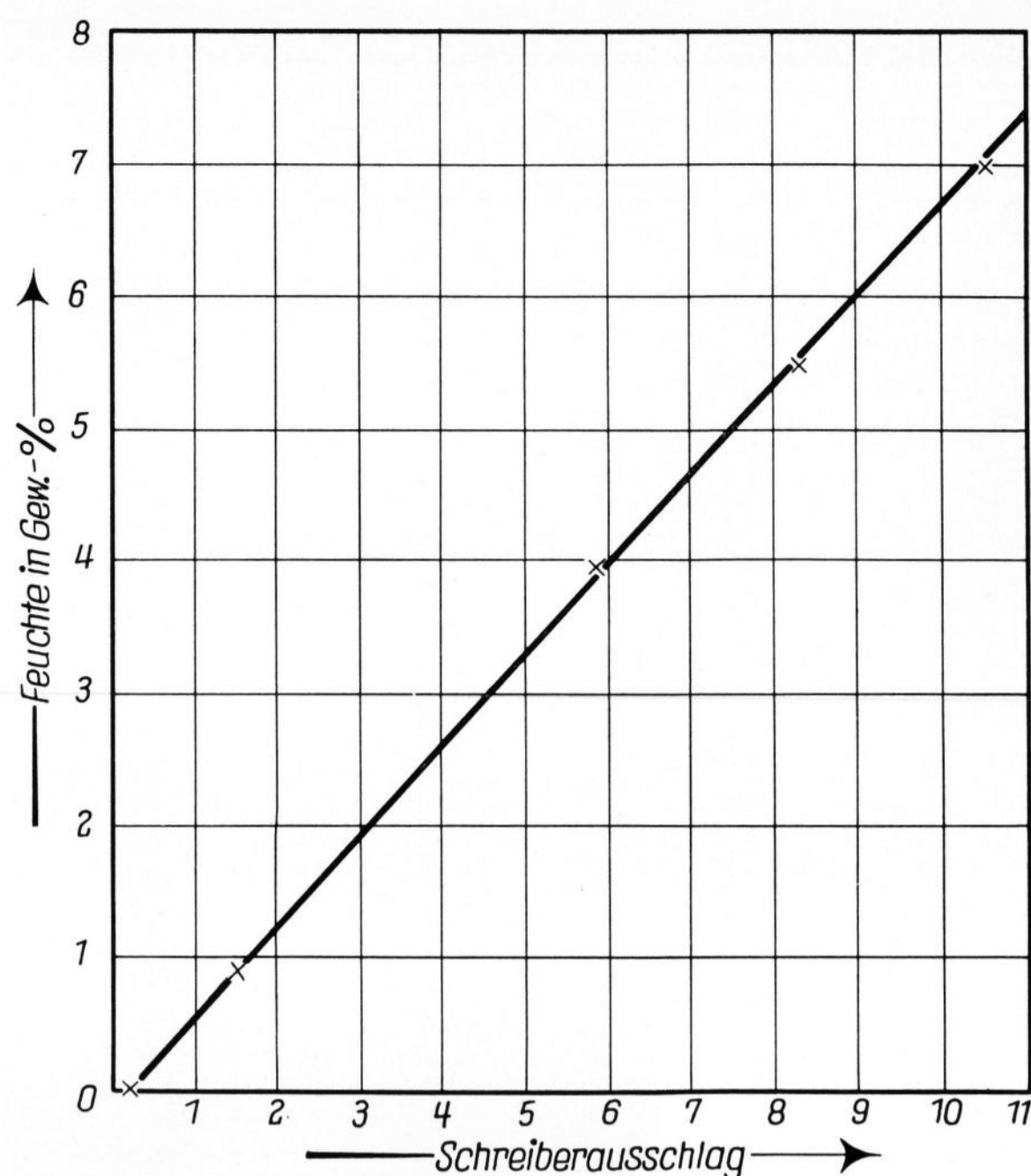


Bild 3. Eichkurve für die Feuchtemessung eines Glassandes ohne Dichtekorrektur.

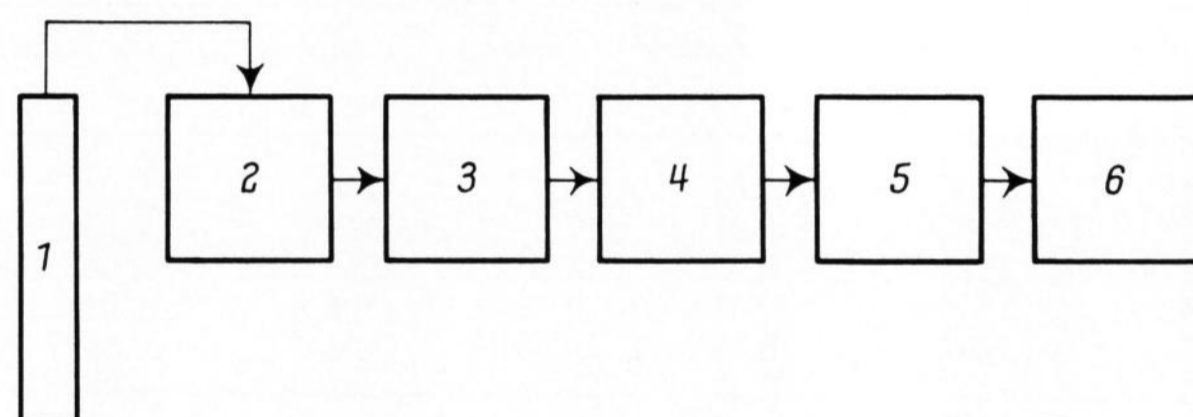


Bild 4. Blockschaltbild der digitalen Feuchtemeßanlage.  
 1 = Sonde mit Vorverstärker, 4 = Impuls-Zeitzähler,  
 2 = Hauptverstärker, 5 = Prozentrechner,  
 3 = Zusatzverstärker, 6 = Prozentanzeige.

verpflichtete sie aber, in das Protokollbuch neben den ermittelten Feuchtwerten einer Sandcharge auch die dazugehörige Impulszahl einzuschreiben. Nach einigen Monaten wurden diese Aufzeichnungen dann ausgewertet.

In der Zwischenzeit mußte natürlich darauf geachtet werden, daß sich an der Anlage selbst nichts veränderte. Man kann diese Kontrolle sehr einfach durchführen, indem man die Sonde von Zeit zu Zeit aus dem Wägebühler entfernt, sie in ihren Paraffin-Schutzbehälter steckt und bei unverändert eingestellter Meßvorrichtung z. B. 10 min lang die Impulse zählt. Im Falle einer mit 100 mCi  $^{241}\text{Am-Be}$  ausgestatteten Anlage war die zu erwartende Impulszahl für eine statistische Sicherheit von 99,7% gegeben zu  $300816 \pm 1644$  I/10 min. Um ganz sicher zu sein, daß sich auch an der Waage nichts geändert hat, kann eine analoge Prüfung mit der Sonde im leeren Wägebühler durchgeführt werden. Der entsprechende Wert ergab sich hier zu  $1200 \pm 104$  I/min. Die angegebenen Toleranzgrenzen wurden tatsächlich in keinem Falle über- bzw. unterschritten.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Auswertung der Gemengehaus-Protokolle für einen Zeitraum von 5 Monaten. Ihre zweite Spalte enthält die im untersuch-

Tabelle 1. Eichung der 100-mCi-Neutronensonde

Feuchtgruppe Nr.	Feuchte in % gravimetrisch	Anzahl der Bestimmungen	Impulse/min (Mittelwerte)
1	2,8	1	3947
2	2,9	1	4121
3	3,0	2	4297
4	3,1	9	4439
5	3,2	20	4480
6	3,3	41	4615
7	3,4	59	4725
8	3,5	90	4821
9	3,6	134	4926
10	3,7	185	5046
11	3,8	217	5141
12	3,9	234	5239
13	4,0	263	5337
14	4,1	174	5492
15	4,2	142	5579
16	4,3	98	5682
17	4,4	72	5792
18	4,5	58	5927
19	4,6	26	6049
20	4,7	16	6112
21	4,8	9	6221
22	4,9	5	6499
23	5,0	8	6403
24	5,1	3	6549
25	5,2	4	6546
26	5,3	0	—
27	5,4	2	6831

Tabelle 2. Überprüfung des Leerwertes

Messung Nr.	I/min	%-Anzeige	Messung Nr.	I/min	%-Anzeige
1	1180	-0,01	16	1124	-0,07
2	1194	-0,01	17	1169	-0,03
3	1227	0,02	18	1268	0,06
4	1215	0,01	19	1196	-0,01
5	1207	0,01	20	1168	-0,03
6	1169	-0,03	21	1261	0,06
7	1112	-0,09	22	1198	0,00
8	1195	-0,01	23	1216	0,01
9	1201	0,00	24	1227	0,03
10	1162	-0,04	25	1214	0,01
11	1235	0,03	26	1205	0,00
12	1209	0,01	27	1180	-0,02
13	1157	-0,04	28	1186	-0,02
14	1201	0,00	29	1131	-0,07
15	1279	0,07	30	1231	0,03
Mittelwert: 1197,23				-0,004	

ten Zeitabschnitt gravimetrisch bestimmten Feuchtwerte. Die dritte Spalte zeigt an, wie oft der betreffende Wert vorgekommen ist, während die vierte Spalte die gemessene mittlere Anzahl der Impulse/min für den jeweiligen Feuchtwert enthält. Zum Beispiel ist zu sehen, daß der Wert 4,0 insgesamt 263mal vorgekommen ist und daß dafür im Mittel 5337 Impulse gezählt worden sind.

Aus den Werten der Spalten 2 und 4 in Tabelle 1 läßt sich nunmehr leicht die gewünschte Eichkurve (Bild 5) zeichnen. Man sieht deutlich, daß die Präzision der Eichgeraden an ihren beiden Enden am schlechtesten ist. Dies ist selbstverständlich, da hier die Zahl der Eichpunkte sehr gering ist. Um einen Überblick über die Genauigkeit zu bekommen, wird ober- und unterhalb der Eichkurve der Verlauf der  $\pm 3\sigma$ -Grenze für die Impulszählung angegeben.

Die Eichgerade liefert die gesuchten Einstellwerte für den Prozentrechner, nämlich die Steigung S und den Untergrund U aus den Koordinaten eines beliebigen

Tabelle 3. Überprüfung der Meßelektronik

Messung Nr.	Impulszahl	%-Anzeige
1	1000	-0,19
2	1202	0,00
3	2000	0,77
4	4000	2,69
5	5987	4,60

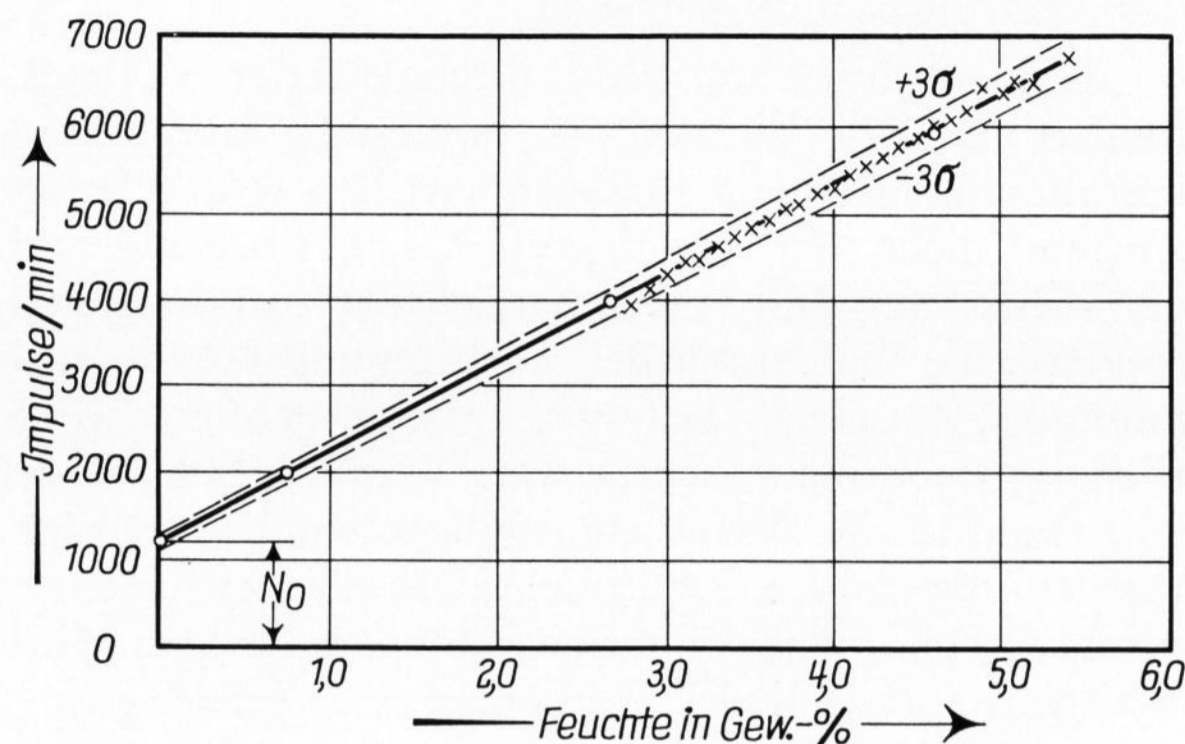


Bild 5. Sandfeuchte als Funktion der gezählten Impulse pro Minute bei einer 100-mCi-Neutronensonde.

Punktes der Geraden und aus dem Wert  $N_0$  für 0% Feuchte (Leerwert). Sind beispielsweise  $F = 5,0\%$ , die diesem Wert entsprechende Impulszahl  $N_5 = 6400$  I/min und der Leerwert  $N_0 = 1200$  I/min, dann werden

$$S = \frac{N_5 - N_0}{5,0} = \frac{6400 - 1200}{5,0} = 1040 \text{ und}$$

$$U = \frac{N_0}{S} = \frac{1200}{1040} = 1,153 .$$

Mit der Eingabe dieser Werte in die zugehörigen Stellglieder des Prozentrechners ist die Feuchtemeßanlage geeicht.

An Hand einer mindestens 30mal wiederholten Bestimmung des  $N_0$ -Wertes bei dieser Einstellung läßt sich das statistische Verhalten der gesamten Anlage überprüfen. Der Leerwert wurde durch die Eichgerade (Bild 5) zu  $N_0 = 1200$  I/min bestimmt. Die Theorie verlangt, daß bei einer statistischen Sicherheit von 99,7% nur drei von 1000 Messungen außerhalb der Grenzen von  $1200 \pm 104$  I/min liegen dürfen. Tabelle 2 zeigt das Ergebnis von 30 Messungen.

Auch das Funktionieren der Elektronik der Anlage läßt sich leicht und genau überprüfen. Dazu braucht man den Impuls-Zeitähler nur von der Zeitvorwahl auf die Impulsvorwahl umzuschalten und eine vorgeählte Impulszahl auflaufen zu lassen. Der nach Beendigung der Zählung angezeigte Prozentwert muß genau auf der Eichgeraden liegen. Tabelle 3 gibt die Resultate der Messung wieder. In Bild 5 wurden diese Werte als Kreise eingezeichnet. Man erkennt das fehlerlose Funktionieren der Anlage mit einem Blick.

### 5. Genauigkeit der Methode

Die Frage nach der Genauigkeit der nuklearen Sandfeuchtebestimmung kann nunmehr ebenfalls beantwortet werden. Bei einem quantenhaften Emissionsvorgang konstanter Intensität und gleicher Zählzeit

liefern zwei Messungen wegen der unregelmäßigen Verteilung der Quanten über die Zeit in der Regel nicht die gleichen Quantenzahlen. Die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Anzahl von Teilchen während einer vorgegebenen konstanten Meßzeit zu registrieren, wird durch eine Poisson-Verteilung gegeben. Diese Verteilung geht aber für große Teilchenzahlen über in eine Gauß-Verteilung, aus welcher sich ergibt, daß die Meßergebnisse in diesem speziellen Fall mit der Standardabweichung  $\sigma = \sqrt{N}$  behaftet sind, wobei N die Zahl der gemessenen Impulse ist. Will man mit einer statistischen Sicherheit von 99,7% arbeiten, so liegen die Grenzen des Vertrauensbereiches bei  $\pm 3\sigma$ . Diese Grenzen sind — wie schon früher erwähnt — in Bild 5 mit eingetragen. Für den am häufigsten vorkommenden Feuchtwert von 4,0% ist die mittlere Zahl der pro Minute gemessenen Impulse 5337 und somit  $3\sigma = \pm 220$  I/min. Dieser Zahl aber entspricht eine Feuchtigkeitsschwankung von  $\pm 0,2\%$ . Die eingangs geforderte Meßgenauigkeit wird damit gerade erfüllt.

Die Nachweisgrenze  $E_0$  in Gew.-% ergibt sich aus dem Leerwert  $N_0$  (in Impulsen/min) und dem Anstieg  $\Delta N$  der Eichgeraden für eine Feuchteänderung von 1% zu

$$E_0 = \frac{3\sqrt{N_0}}{\Delta N} \quad (4)$$

Für den hier angegebenen Fall ist  $N_0 = 1197$  (siehe Tabelle 2) und  $\Delta N = 1040$  (aus Bild 5 zu entnehmen). Daraus ergibt sich für die 100-mCi-Sonde eine Nachweisgrenze von  $\pm 0,1$  Gew.-%  $H_2O$ .

### 6. Einige Ergebnisse aus der Praxis

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, ob das Fahren einer Tafelglaswanne mit Sand, dessen Feuchtegehalt nach der beschriebenen Methode bestimmt wurde, störungsfrei verläuft. An einer großen Fensterglaswanne wurde dieses Verfahren über zwei Jahre hindurch getestet, und es konnten während dieser Zeit keine durch  $SiO_2$  hervorgerufenen Homogenitätsstörungen festgestellt werden. In Tabelle 4 sind aus dem Protokollbuch des Gemengehauses wahllos die Kontrollmessungen einiger Tage wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen den gravimetrischen und den nuklearen Ergebnissen ist sehr zufriedenstellend.

### 7. Versuche mit einer 300-mCi-<sup>241</sup>Am-Be-Sonde

Es ist leicht einzusehen, daß man die Nachweispmpfindlichkeit verbessern kann, wenn man bei unveränderter Meßzeit die Steigung  $\Delta N$  der Eichgeraden erhöht. Dies läßt sich durch die Verwendung von größeren nuklearen Aktivitäten erreichen. An Hand von Meßergebnissen, die mit einer 300-mCi-<sup>241</sup>Am-Be-Neutronensonde gewonnen wurden, sei diese Behauptung erhärtet. Die Eichung der Apparatur wurde, wie im Falle der 100-mCi-Sonde (siehe Tabelle 1), vom Betrieb durchgeführt. Tabelle 5 enthält die über einen Zeitraum von drei Monaten gemessenen Eichwerte. Vergleicht man die Tabellen 1 und 5 miteinander, so fällt sofort auf, daß die Spalte 4 der Tabelle 5 etwa dreimal so große Werte enthält wie die der Tabelle 1. Für den Leerwert  $N_0$  ergab sich aus 69 Messungen ein Mittelwert von 2495 I/min. Aus den Werten der zweiten und vierten

Tabelle 4. Vergleichsmessungen zwischen der gravimetrischen und der nuklearen Sandfeuchtebestimmung

Datum		28. 7. 1970		11. 8. 1970	
Meßzeit		2.00 bis 10.00 h		7.30 bis 15.00 h	
grav.	nukl.	grav.	nukl.	grav.	nukl.
4,6	4,63	3,7	3,81	4,6	4,53
4,8	4,90	3,9	3,96	4,4	4,38
4,6	4,74	4,1	4,22	4,4	4,35
4,6	4,67	4,0	4,12	4,3	4,34
4,8	4,80	4,0	4,02	4,6	4,59
4,7	4,74	3,9	3,95	4,9	4,93
4,9	4,90	4,0	4,02	5,1	5,14
4,9	4,94	3,9	4,00	5,2	5,20
4,8	4,82	4,0	4,05	5,0	5,03
4,7	4,73	4,0	4,08	5,0	4,99
4,7	4,78	4,0	4,09	4,9	4,96

Datum		15. 8. 1970		19. 8. 1970	
Meßzeit		18.00 bis 2.00 h		7.30 bis 15.30 h	
grav.	nukl.	grav.	nukl.	grav.	nukl.
3,7	3,59	3,6	3,62	3,1	3,10
3,6	3,60	3,7	3,71	3,2	3,15
3,8	3,87	3,9	3,93	3,4	3,51
3,4	3,45	3,6	3,61	3,6	3,64
3,7	3,66	3,8	3,78	3,8	3,74
3,8	3,79	3,7	3,72	3,7	3,70
3,8	3,75	3,9	3,89	3,6	3,62
3,7	3,74	3,8	3,80	3,5	3,47
3,7	3,72	3,9	3,88	3,4	3,33
3,8	3,81	3,8	3,80	3,2	3,12
3,8	3,79	3,7	3,74	3,2	3,20

Tabelle 5. Eichung der 300-mCi-Neutronensonde

Feuchtegruppe Nr.	Feuchte in % gravimetrisch	Anzahl der Bestimmungen	Impulse/min (Mittelwerte)
1	3,2	3	14934
2	3,3	7	15351
3	3,4	12	15783
4	3,5	16	16058
5	3,6	51	16449
6	3,7	86	16904
7	3,8	117	17234
8	3,9	124	17623
9	4,0	147	18056
10	4,1	109	18441
11	4,2	101	18823
12	4,3	86	19200
13	4,4	53	19614
14	4,5	48	19960
15	4,6	26	20406
16	4,7	12	20638
17	4,8	20	21288
18	4,9	28	21681
19	5,0	18	21947
20	5,1	8	22274
21	5,2	2	22872
22	5,3	2	23288

Spalte der Tabelle 5 und dem Leerwert läßt sich die Eichgerade grafisch oder auch rechnerisch (Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate) ermitteln. Das Ergebnis ist in Bild 6 dargestellt. Auch hier begrenzen die gestrichelt gezeichneten Geraden den  $3\sigma$ -Vertrauensbereich.

Der am häufigsten vorkommende Feuchtwert ist wiederum 4% mit einer mittleren Zahl von 18056 Impul-

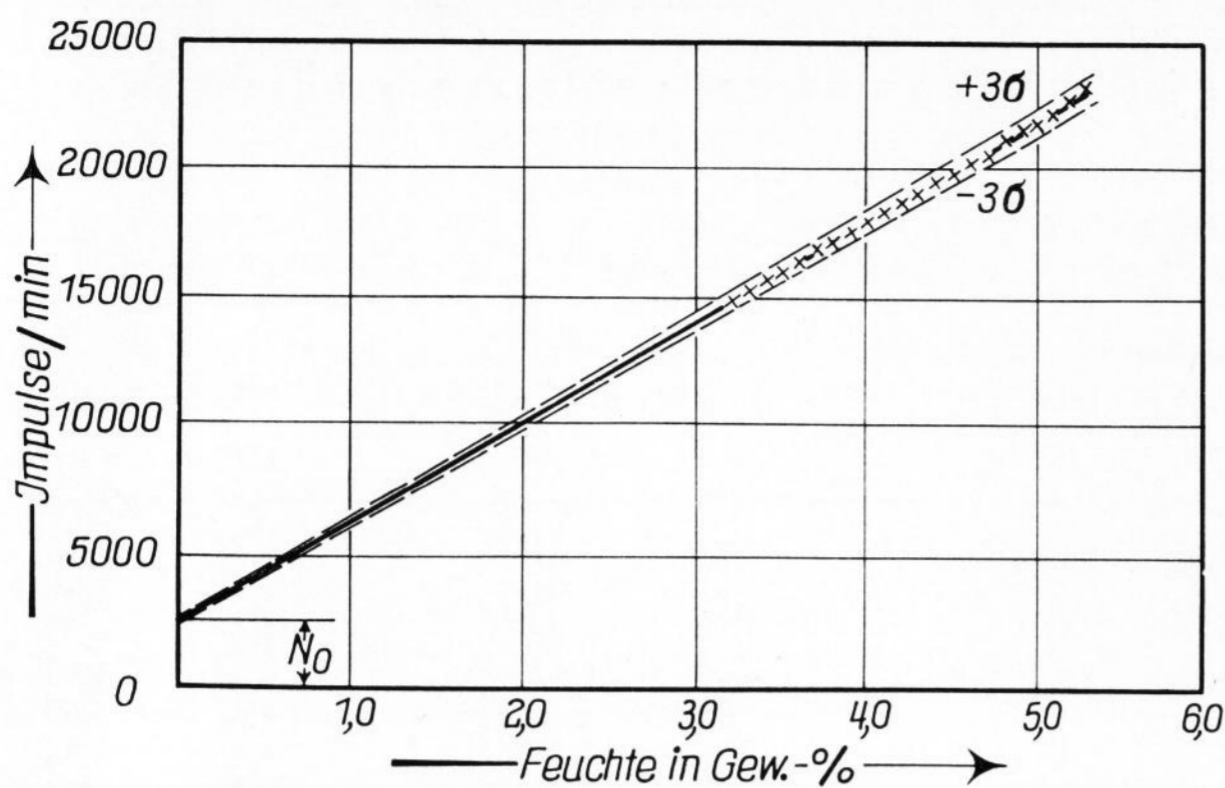


Bild 6. Sandfeuchte als Funktion der gezählten Impulse pro Minute bei einer 300-mCi-Neutronensonde.

sen/min. Die Standardabweichung  $\sigma$  wird also  $\pm 134$  I/min betragen und der  $3\sigma$ -Vertrauensbereich für eine Einzelmessung demnach  $\pm 402$  I/min. Aus der Eichgeraden kann abgeleitet werden, daß diesem Vertrauensbereich eine Feuchtigkeitsschwankung von nur  $\pm 0,1\%$  entspricht. Demnach wird auch die Nachweisgrenze kleiner, d. h. die Nachweisempfindlichkeit größer sein als bei einer 100-mCi-Sonde unter sonst gleichen Bedingungen.

Aus Gleichung (4) erhält man nämlich mit  $N_0 = 2495$  I/min und  $\Delta N = 3850$  I/min für die Nachweisgrenze  $E_0 = 0,04$  Gew.-% Wasser.

### 8. Zusammenfassung

Zur genauen Sandfeuchtebestimmung wurden Betriebsversuche mit Neutronensonden unternommen. Erste Messungen mit einem handelsüblichen Gerät, das mit einem 100-mCi- $^{241}\text{Am}$ -Be-Präparat bestückt war und die Meßergebnisse in analoger Form lieferte, brachten über einen längeren Zeitraum keine befriedigenden Ergebnisse. Erst nach dem Übergang auf eine Impuls-Zeit-zählung und auf eine spezielle Eichung konnten über Jahre hinweg gute Ergebnisse erzielt werden. Für den am häufigsten vorkommenden Feuchtwert von 4% ergab sich der  $3\sigma$ -Vertrauensbereich zu  $\pm 0,2$  Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  bei einer Nachweisempfindlichkeit von  $\pm 0,1$  Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es konnte gezeigt werden, daß man mit einer 300-mCi-Sonde die Meßgenauigkeit bei sonst gleichbleibenden Bedingungen erheblich steigern kann. Der  $3\sigma$ -Vertrauensbereich für eine Einzelmessung beträgt in diesem Fall  $\pm 0,1$  Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei die Nachweisgrenze bei  $\pm 0,04$  Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  liegt.

### 9. Literatur

- [1] PLÖTZE, E., RUBIN, A. und ZWETSCH, A.: Experimentelle Grundlagen für Feuchtigkeitsmessungen an keramischen Preßmassen. Ber. Dt. keram. Ges. **32** (1955) S. 18 – 21.
- [2] ZAND, Z.: Schnellbestimmung des mechanisch gebundenen Wassers in Schüttgütern. Silikattechn. **5** (1954) S. 438.
- [3] KÜHN, W.: Feuchtebestimmung durch elastische Streuung von Neutronen. Atompraxis **5** (1959) S. 133 – 137.
- [4] AMRHEIN, E., DIETZEL, A. und METZNER, K.: Untersuchungen zur vollautomatischen Feuchtigkeitsmessung an Sand und keramischen Massen. T. 1: Bestimmung des Wassergehalts von Sand aus der Bremsung schneller Neutronen. Ber. Dt. keram. Ges. **37** (1960) S. 311 – 315. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 423.]
- [5] NEUHAUS, H., HOMBECK, F. und KÜHN, W.: Kontinuierliche Überwachung und Regelung des Feuchtigkeitsgehaltes von Schüttgut nach dem Neutronenstreuverfahren. Stahl u. Eisen **82** (1962) S. 1017 – 1026.
- [6] CERMAK, H.: Kontinuierliche Feuchtebestimmung in Betonfeinsand mit Neutronen. Kernenergie **7** (1964) S. 557 – 560.
- [7] TROST, A.: Feuchtemessung mit Neutronen. Informationsheft des Büro EURISOTOP **12** (1966) 46 S. (Monographien. 3.)
- [8] HOLZHEY, J. und SCHWARZLOSE, J.: Verfahren zur Versatzfeuchtebestimmung in automatisierten Aufbereitungsanlagen der Feuerfestindustrie. Silikattechn. **17** (1966) S. 171 – 175.