

# S4 EXPLORER

## PHOSPHOR-ANALYSE NACH DIN 51363-2

### Einleitung

DIN 51363-2<sup>[1]</sup> beschreibt die Bestimmung des Phosphorgehaltes (Massenanteil in g/100g, im folgenden %(m/m)) von Schmierölen und Schmierölwerkstoffen mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA). Der Anwendungsbereich umfaßt 0,001%(m/m) bis 1,0%(m/m).

Da unterschiedlichste Schmieröle und Schmierölwerkstoffe analysiert werden, ist eine Matrixkorrektur unumgänglich. In dieser Norm wird die Verwendung eines internen Standards, hier Zr, beschrieben. Dabei wird das Intensitätsverhältnis von Analyt zu internem Standard gegen die Konzentration des Analyten kalibriert. Da (Matrix-)Unterschiede zwischen den Standardproben und realen Proben sowie eine Gerätedrift beide Messungen (Analyt und interner Standard) gleichermaßen beeinflussen, ist der Quotient aus beiden um derartige Effekte bereinigt und somit nur von der Quantität des Analyten abhängig. Der interne Standard darf in der Probe selbst nicht enthalten sein, muß für einen gleichen Response auf Störungen eine Fluoreszenzlinie in der Nähe des Analyten aufweisen und sollte vom Analyten nicht merklich angeregt werden (und dessen Signal somit abhängig vom Konzentrationsverhältnis schwächen). Dies wird optimal erfüllt bei Verwendung von Zr L $\alpha$ .



### Probenpräparation

Zur Herstellung der Kalibrier- bzw. Probenlösungen werden jeweils 10 Massenteile der zu analysierenden Probe oder Standardprobe mit einem Massenanteil einer ca. 12 - 18%igen Zr-Lösung eingewogen und durch Rühren homogenisiert.

Jeweils  $5,0 \pm 0,1$  g dieser Lösung wurden in Flüssigkeitsbecher ( $\varnothing_{\text{innen}} 3,5$  cm) eingewogen, die mit Prolene<sup>®</sup>-Folie der Dicke  $4 \mu\text{m}$  bespannt waren. Die Probe wurde zu einem Dichtigkeitstest 30 s auf ein Drucker- oder Wägebapier gestellt und anschließend direkt vermessen.

## Meßparameter

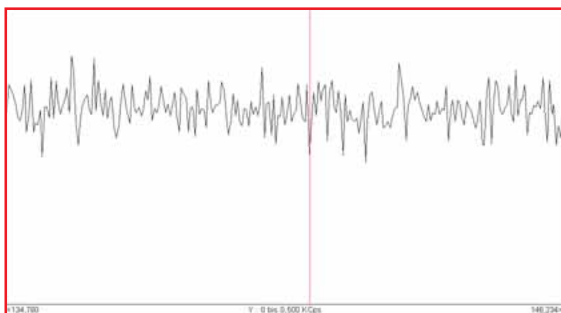
Die Daten wurden mit folgenden Meßparametern erhalten:

Anode	Rhodium
Spannung	30 kV
Strom	33 mA
Kollimator	0,46°
Kristall	Germanium
P-Linienposition	140,963°
Meßzeit	60 s
Zr-Linienposition	136,748°
Meßzeit	20 s
Detektor	Proportionalzähler mit Pulshöhenanalyse
Diskriminatorfenster	40 - 165%
Strahlengang	Helium (mit Vakuumschieber)
Meßzellenfenster	4 µm Prolene®

Der geringen Flüchtigkeit von Ölen entsprechend wird der Helium-Modus mit reduziertem Druck angewendet.

## Überprüfung der Probenbecher-Folie

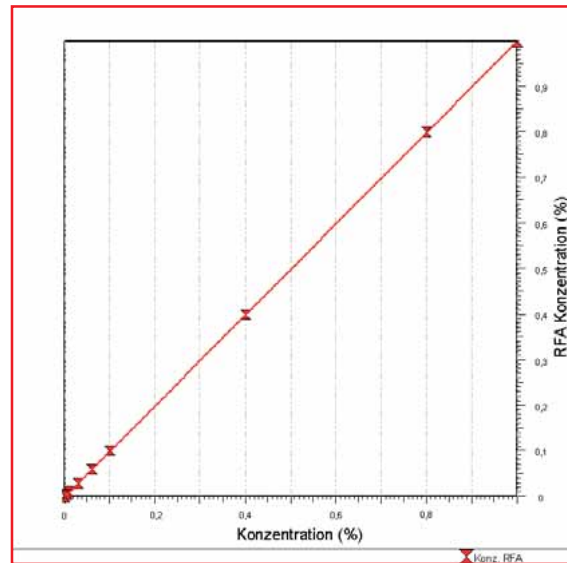
In die aktuelle Version dieser Norm wurde eine Überprüfung der Probenbecherfolie aufgenommen. Dazu wird für jede Foliencharge mit der Nulllösung im Bereich der Phosphorlinie ein Scan aufgenommen. Der gegebenenfalls sichtbare Phosphorpeak darf maximal um den Faktor zwei größer sein als das Rauschen. Das Ergebnis für die Verwendung von Paraffin und 4 µm Prolene®-Folie ist in folgender Abbildung dargestellt:



Aus dem Scan ist klar ersichtlich, daß kein Blindsignal existiert, also weder Folie noch Nulllösung kontaminiert sind.

## Kalibrierung

Die normgerechte Kalibrierung verwendet einen internen Standard. Daher wird in der folgenden Grafik nicht eine Intensität, sondern die nach RFA-Kalibrierung erhaltene Konzentration "RFA Konzentration" gegen die nach Präparation berechnete Konzentration "Konzentration" aufgetragen (Konzentrationen in %(m/m)):



Konz. Sollwert	Konz. RFA	abs. Abw.	zählstat. Abw.	NWG*
0,0000	-0,0002	-0,0002	0,0000	3
0,0010	0,0009	-0,0001	0,0000	3
0,0050	0,0048	-0,0002	0,0000	3
0,0100	0,0100	0,0000	0,0001	3
0,0300	0,0303	0,0003	0,0001	3
0,0600	0,0606	0,0006	0,0001	3
0,1000	0,1003	0,0003	0,0001	3
0,4000	0,4001	0,0001	0,0003	3
0,8000	0,7995	-0,0005	0,0004	3
1,0000	0,9970	-0,0030	0,0004	3

Die Kalibrierung läßt sich wie folgt zusammenfassen (Konzentrationen in %(m/m)):

Konzentrationsbereich	0,0000 - 0,1000
Anzahl Standards	10
Intensitätsmodell	Bruttointensitäten
Kalibriermodell	interner Standard Zr
Regression minimiert	relativer Fehler
Mittlere Regressionsstreuung	0,0010
Zählstatistische Abweichung	≤0,0004
Nachweisgrenze NWG* (3 σ, 60 s)	0,0003

\* Nachweisgrenze 
$$NWG = \frac{3}{m} \cdot \sqrt{\frac{I_{Ugr}}{t_{Ugr}}}$$

- $m$  Empfindlichkeit S-Kalibrierung [cps/%(m/m)]  
 $I_{Bgr}$  Zählrate an der Untergrundposition [cps]  
 $t_{Bgr}$  Zählzeit an der Untergrundposition [s]

### Richtigkeit

Zur Kontrolle der Richtigkeit der Kalibrierung wurden zunächst DIN Ringversuchsproben analysiert. Die Ergebnisse inklusive zugehörigem DIN R/√2-Bereich sind in der folgenden Tabelle aufgeführt (Konzentrationen in %(m/m)):

Probe	Konzentration	DIN R/√2-Bereich
MO401	0,1274	0,1192 - 0,1334 ✓
MO402	0,1169	0,1111 - 0,1253 ✓
MO Motoröl		

Alle Ergebnisse liegen innerhalb des aus dem jeweiligen Ringversuch ermittelten DIN R/√2-Bereichs.

### Wiederholbarkeit

Nach der Richtigkeit der Analyse wurde auch ihre Wiederholbarkeit an der Ringversuchsprobe MO401 überprüft. Normgerecht darf bei einer Konzentration von ca. 0,12%(m/m) die Differenz zweier aufeinanderfolgender Ergebnisse nur in einem von 20 Fällen einen Wert von 0,005%(m/m) übersteigen. Um nun die reine Gerätestabilität unabhängig von Präparationseffekten zu zeigen, wurde eine einmal präparierte Probe ausreichenden Volumens zu den Stabilitätsmessungen herangezogen. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Messungen und Differenzen vorgestellt (n = 20; Konzentrationen in %(m/m)):

Datum	Konzentration	Differenz
20.07.2004 16:25	0,1260	
20.07.2004 16:28	0,1262	0,0002
20.07.2004 16:30	0,1260	-0,0002
20.07.2004 16:33	0,1257	-0,0003
20.07.2004 16:36	0,1264	0,0007
20.07.2004 16:38	0,1263	-0,0001
20.07.2004 16:41	0,1260	-0,0003
20.07.2004 16:43	0,1260	0,0000
20.07.2004 16:46	0,1266	0,0006
20.07.2004 16:48	0,1265	-0,0001
20.07.2004 16:51	0,1260	-0,0005
20.07.2004 16:53	0,1264	0,0004
20.07.2004 16:56	0,1260	-0,0004
20.07.2004 16:58	0,1264	0,0004
20.07.2004 17:01	0,1263	-0,0001
20.07.2004 17:03	0,1264	0,0001
20.07.2004 17:06	0,1263	-0,0001
20.07.2004 17:09	0,1259	-0,0004
20.07.2004 17:11	0,1262	0,0003
20.07.2004 17:14	0,1264	0,0002
<hr/>		
Mittelwert	0,1262	
<hr/>		
Mittlere abs. Std.abw.	0,0002	
<hr/>		
Minimum	0,1257	0,0000
<hr/>		
Maximum	0,1266	0,0007
<hr/>		
Spanne	0,0009	
<hr/>		
Maximale Differenz der Norm		0,0050

Sowohl die aus Messungen ermittelte mittlere wie auch die maximale Abweichung zweier aufeinanderfolgender Messungen liegen weit unterhalb des in der Norm spezifizierten Grenzwertes.

Diese Werte demonstrieren die hervorragende Kurzzeitstabilität des S4 EXPLORER. Um eine Langzeit-

stabilität zu ermitteln, wurde die Probe MO401 über die Dauer von 57 Tagen analysiert. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle angegeben (n = 14; Konzentrationen in %(m/m)):

Datum	Konzentration	Differenz
20.07.2004 16:25	0,1260	
21.07.2004 11:05	0,1266	0,0006
22.07.2004 11:29	0,1263	-0,0003
23.07.2004 08:59	0,1261	-0,0002
26.07.2004 08:48	0,1264	0,0003
27.07.2004 10:17	0,1263	-0,0001
28.07.2004 07:59	0,1258	-0,0005
29.07.2004 08:59	0,1260	0,0002
30.07.2004 07:55	0,1256	-0,0004
02.08.2004 08:08	0,1257	0,0001
03.08.2004 08:03	0,1257	0,0000
04.08.2004 07:56	0,1260	0,0003
05.08.2004 09:04	0,1259	-0,0001
06.08.2004 08:01	0,1257	-0,0002
27.08.2004 08:24	0,1265	0,0008
15.09.2004 11:32	0,1260	-0,0005
<hr/>		
Mittelwert	0,1260	
<hr/>		
Mittlere abs. Std.abw.	0,0003	
<hr/>		
Minimum	0,1256	0,0000
<hr/>		
Maximum	0,1266	0,0008
<hr/>		
Spanne	0,0010	
<hr/>		
Maximale Differenz der Norm		0,0050

Selbst über eine Dauer von 57 Tagen werden fast identische Parameter erreicht wie bei den Messungen zur Kurzzeitwiederholbarkeit. Spanne (0,0009%(m/m) bzw. 0,0010%(m/m)) und mittlere absolute Abweichung (0,0002%(m/m) bzw. 0,0003%(m/m)) sind nahezu identisch und liegen weit unter dem in der Norm angegebenen Grenzwert. Somit kann man auch für jeweils einzeln präparierte Proben von einer Einhaltung der Normwiederholbarkeit ausgehen, was auch den Erfahrungen der Ringversuche in den letzten Jahren entspricht.

Diese hervorragende Stabilität des S4 EXPLORER wird erreicht durch die Anwendung eines Vakuumabschlusses zwischen Proben- und Spektrometer-

kammer. Er bedingt, daß der Moduswechsel zwischen Luft (beim Probentausch) und Helium (bei der Messung) in dem kleinen Volumen der abgeschoteten Probenkammer schnell und vollständig erfolgt und garantiert somit eine hohe Stabilität vom Beginn der Messung an.

### Zusammenfassung

Das S4 EXPLORER ermöglicht bei einer Maximalleistung von 1 kW Phosphoranalysen nach DIN 51363-2 in einer Qualität, die der von 4 kW-Geräten über den gesamten Konzentrationsbereich (0,001 - 1,00%(m/m)) in keiner Weise nachsteht. Durch die Optimierung der Leistung auf 1 kW und die Entwicklung des abgeschmolzenen Proportionalzählers Pro4 kann diese Qualität auch in Laborumgebungen erreicht werden, in denen kein Kühlwasser und kein Detektorgas zur Verfügung steht.

Die Richtigkeit der Ergebnisse wurde durch Analysen von DIN Ringversuchsproben bestätigt. Alle zur Verfügung stehenden Proben wurden analysiert und der DIN R/√2-Bereich wurde stets getroffen.

Die bei Kurzzeitstabilitätsmessungen (~ 50 min) ermittelten Differenzen zweier aufeinanderfolgender Ergebnisse aus derselben Probe lagen alle weit unterhalb der nach Norm maximal zulässigen Abweichung. Auch bei Langzeitstabilitätsmessungen (57 Tage) wurden dieselben hervorragenden Parameter erhalten.

### Literatur

- [1] DIN 51363-2 (2003-02) Bestimmung des Phosphorgehaltes von Schmierölen und Schmieröl-Wirkstoffen – Teil 2: Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse; Beuth Verlag GmbH, Berlin

Das Bild eines Kühlschmiermittels im Einsatz auf Seite 1 wurde freundlicherweise von der Aral AG zur Verfügung gestellt.

Prolene® ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Chemplex Industries Inc.

Autor:  
Arnd Bühler, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe

BRUKER AXS GMBH  
OESTLICHE RHEINBRUECKENSTR. 49  
D-76187 KARLSRUHE  
GERMANY  
TEL. (+49) (721) 595-2888  
FAX (+49) (721) 595-4587  
EMAIL info@bruker-axs.de  
www.bruker-axs.de

BRUKER AXS, INC.  
5465 EAST CHERYL PARKWAY  
MADISON, WI 53711-5373  
USA  
TEL. (+1) (800) 234-XRAY  
TEL. (+1) (608) 276-3000  
FAX (+1) (608) 276-3006  
EMAIL info@bruker-axs.com  
www.bruker-axs.com