

## S4 PIONEER

# MAGNESIUM-ANALYSE NACH DIN 51431-2

### Einleitung

DIN 5431-2<sup>[1]</sup> beschreibt die Bestimmung des Magnesiumgehaltes (Massenanteil in g/100g, im folgenden %(m/m)) von Schmierstoffen mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA). Der Anwendungsbereich umfaßt 0,01%(m/m) bis 0,50%(m/m).

Da unterschiedlichste Schmierstoffe analysiert werden, ist eine Matrixkorrektur unumgänglich. In dieser Norm wird die Verwendung eines internen Standards, hier Br, 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 Br L $\alpha$ .



### Probenpräparation

Zur Herstellung der Kalibrier- bzw. Probenlösungen werden jeweils 10 Massenteile der zu analysierenden Probe oder Standardprobe mit einem Massenanteil einer 1%igen Br-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

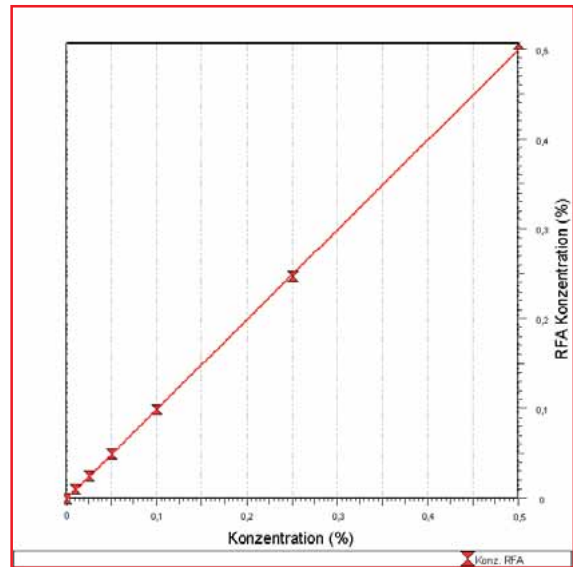
Die Daten wurden mit folgenden Meßparametern erhalten:

|                      |                                      |
|----------------------|--------------------------------------|
| Anode                | Rhodium                              |
| Spannung             | 30 kV                                |
| Strom                | 135 mA                               |
| Kollimator           | 0,46°                                |
| Kristall             | OVO-55 (Multilayer)                  |
| Mg-Linienposition    | 20,638°                              |
| Meßzeit              | 20 s                                 |
| Untergrundposition   | 18,802°                              |
| Meßzeit              | 20 s                                 |
| Br-Linienposition    | 17,293°                              |
| Meßzeit              | 20 s                                 |
| Detektor             | Durchflußzähler mit Pulshöhenanalyse |
| Diskriminatorfenster | 45 - 155%                            |
| Strahlengang         | Helium (mit Vakuumschieber)          |
| Meßzellenfenster     | 4 µm Prolene®                        |

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

## 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* |
|----------------|-----------|-----------|----------------|------|
| 0,000          | 0,000     | 0,000     | 0,0001         | 27   |
| 0,010          | 0,011     | 0,001     | 0,0001         | 27   |
| 0,025          | 0,025     | 0,000     | 0,0002         | 27   |
| 0,050          | 0,050     | 0,000     | 0,0002         | 28   |
| 0,100          | 0,099     | -0,001    | 0,0003         | 28   |
| 0,250          | 0,247     | -0,003    | 0,0004         | 30   |
| 0,500          | 0,506     | 0,006     | 0,0005         | 32   |

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

|                                 |                      |
|---------------------------------|----------------------|
| Konzentrationsbereich           | 0,000 - 0,50         |
| Anzahl Standards                | 7                    |
| Intensitätsmodell               | Nettointensitäten    |
| Kalibriermodell                 | interner Standard Br |
| Regression minimiert            | relativer Fehler     |
| Mittlere Regressionsstreuung    | 0,003                |
| Zählstatistische Abweichung     | ≤0,0005              |
| Nachweisgrenze NWG* (3 σ, 20 s) | 0,003                |

\* 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      | 0,0260        | 0,0254 - 0,0310  | ✓ |
| MO402      | 0,0293        | 0,0288 - 0,0352  | ✓ |
| 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 MO402 überprüft. Normgerecht darf die Differenz zweier aufeinanderfolgender Ergebnisse 7% relativ nicht übersteigen, bei einer Konzentration von ca. 0,030%(m/m) also 0,0021%(m/m). 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 |
|-----------------------------|---------------|-----------|
| 23.07.2004 08:47            | 0,0300        |           |
| 23.07.2004 08:50            | 0,0306        | 0,0006    |
| 23.07.2004 08:52            | 0,0307        | 0,0001    |
| 23.07.2004 08:54            | 0,0304        | -0,0003   |
| 23.07.2004 08:57            | 0,0301        | -0,0003   |
| 23.07.2004 08:59            | 0,0296        | -0,0005   |
| 23.07.2004 09:01            | 0,0297        | 0,0001    |
| 23.07.2004 09:04            | 0,0302        | 0,0005    |
| 23.07.2004 09:06            | 0,0301        | -0,0001   |
| 23.07.2004 09:09            | 0,0306        | 0,0005    |
| 23.07.2004 09:11            | 0,0299        | -0,0007   |
| 23.07.2004 09:13            | 0,0300        | 0,0001    |
| 23.07.2004 09:16            | 0,0295        | -0,0005   |
| 23.07.2004 09:18            | 0,0295        | 0,0000    |
| 23.07.2004 09:20            | 0,0293        | -0,0002   |
| 23.07.2004 09:23            | 0,0301        | 0,0008    |
| 23.07.2004 09:25            | 0,0302        | 0,0001    |
| 23.07.2004 09:27            | 0,0296        | -0,0006   |
| 23.07.2004 09:30            | 0,0301        | 0,0005    |
| 23.07.2004 09:32            | 0,0299        | -0,0002   |
| Mittelwert                  | 0,0300        |           |
| Mittlere abs. Std.abw.      | 0,0004        |           |
| Minimum                     | 0,0293        | 0,0000    |
| Maximum                     | 0,0307        | 0,0008    |
| Spanne                      | 0,0014        |           |
| Maximale Differenz der Norm |               | 0,0021    |

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 PIONEER. Um eine Langzeitstabilität zu ermitteln, wurde die Probe MO402 über die Dauer von 53 Tagen analysiert. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle angegeben (n = 14; Konzentrationen in %(m/m)):

| Datum                       | Konzentration | Differenz |
|-----------------------------|---------------|-----------|
| 23.07.2004 08:47            | 0,0300        |           |
| 26.07.2004 10:43            | 0,0291        | -0,0009   |
| 27.07.2004 08:19            | 0,0296        | 0,0005    |
| 28.07.2004 09:22            | 0,0288        | -0,0008   |
| 29.07.2004 08:21            | 0,0288        | 0,0000    |
| 30.07.2004 08:31            | 0,0295        | 0,0007    |
| 02.08.2004 08:26            | 0,0288        | -0,0007   |
| 03.08.2004 08:16            | 0,0300        | 0,0012    |
| 04.08.2004 08:38            | 0,0295        | -0,0005   |
| 05.08.2004 09:24            | 0,0299        | 0,0004    |
| 06.08.2004 08:20            | 0,0296        | -0,0003   |
| 09.08.2004 10:39            | 0,0306        | 0,0010    |
| 27.08.2004 10:05            | 0,0300        | -0,0006   |
| 15.09.2004 15:17            | 0,0297        | -0,0003   |
| <hr/>                       |               |           |
| Mittelwert                  | 0,0296        |           |
| <hr/>                       |               |           |
| Mittlere abs. Std.abw.      | 0,0005        |           |
| <hr/>                       |               |           |
| Minimum                     | 0,0288        | 0,0000    |
| <hr/>                       |               |           |
| Maximum                     | 0,0306        | 0,0012    |
| <hr/>                       |               |           |
| Spanne                      | 0,0018        |           |
| <hr/>                       |               |           |
| Maximale Differenz der Norm |               | 0,0021    |

Selbst über eine Dauer von 53 Tagen werden fast identische Parameter erreicht wie bei den Messungen zur Kurzzeitwiederholbarkeit. Spanne (0,0014%(m/m) bzw. 0,0018%(m/m)) und mittlere absolute Abweichung (0,0004%(m/m) bzw. 0,0005%(m/m)) sind nahezu identisch und liegen unterhalb des in der Norm spezifizierten Grenzwertes. 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.

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

Diese hervorragende Stabilität des S4 PIONEER gerade bei leichten Elementen wie Magnesium wird erreicht durch die Anwendung eines Vakuumabschlusses zwischen Proben- und Spektrometerkammer. Er bedingt, daß der Moduswechsel zwischen Luft (beim Probentausch) und Helium (bei der Messung) in dem kleinen Volumen der abgeschotteten Probenkammer schnell und vollständig erfolgt und garantiert somit eine hohe Stabilität vom Beginn der Messung an.

### Zusammenfassung

Das S4 PIONEER ermöglicht in ausgezeichnetem Maße Magnesiumanalysen nach DIN 51431-2 im Konzentrationsbereich 0,010 - 0,50%(m/m).

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

Die bei Kurzzeitstabilitätsmessungen (~ 45 min) ermittelten Differenzen zweier aufeinanderfolgender Ergebnisse aus derselben Probe lagen alle weit unterhalb der nach Norm maximal zulässigen Abweichung.

Auch bei Langzeitstabilitätsmessungen (53 Tage) wurden dieselben hervorragenden Parameter erhalten.

### Literatur

- [1] DIN 51431-2 (1999-07) Prüfung von Schmierstoffen – Bestimmung des Gehaltes an Magnesium – Teil 2: Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse; Beuth Verlag GmbH, Berlin

Das Bild auf Seite 1 wurde freundlicherweise von der OMV AG zur Verfügung gestellt.

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

Autor:  
Arnd Bühler, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe

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