

S4 EXPLORER

MAGNESIUM-ANALYSE NACH DIN 51431-2

Einleitung

DIN 51431-2^[1] 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[®]-Folie der Dicke $4 \mu\text{m}$ bespannt waren. Die Probe wurde zu einem Dichtigkeitstest 30 s auf ein Drucker- oder Wägepapier gestellt und anschließend direkt vermessen.

Meßparameter

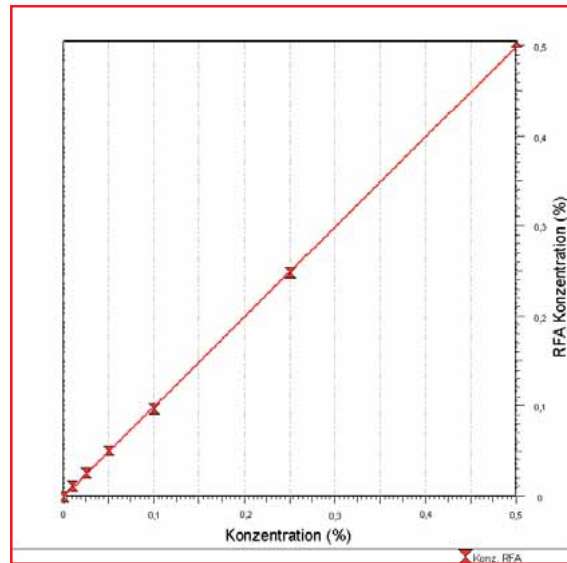
Die Daten wurden mit folgenden Meßparametern erhalten:

Anode	Rhodium
Spannung	30 kV
Strom	33 mA
Kollimator	0,46°
Kristall	OVO-55 (Multilayer)
Mg-Linienposition	20,736°
Meßzeit	60 s
Untergrundposition	18,860°
Meßzeit	60 s
Br-Linienposition	17,362°
Meßzeit	60 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.

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	-0,0007	-0,0007	0,0002	12
0,0100	0,0109	0,0009	0,0002	12
0,0250	0,0257	0,0007	0,0002	12
0,0500	0,0504	0,0004	0,0002	12
0,1000	0,0972	-0,0028	0,0003	12
0,2500	0,2487	-0,0013	0,0004	13
0,5000	0,5046	0,0046	0,0006	13

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	0,002
Zählstatistische Abweichung	≤0,0006
Nachweisgrenze NWG* (3 σ, 60 s)	0,001

* 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/ $\sqrt{2}$ -Bereich sind in der folgenden Tabelle aufgeführt (Konzentrationen in %(m/m)):

Probe	Konzentration	DIN R/ $\sqrt{2}$ -Bereich	
MO401	0,0275	0,0254 - 0,0310	✓
MO402	0,0312	0,0288 - 0,0352	✓
MO Motoröl			

Alle Ergebnisse liegen innerhalb des aus dem jeweiligen Ringversuch ermittelten DIN R/ $\sqrt{2}$ -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. 0,032%(m/m) also 0,0022%(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 12:52	0,0322	
23.07.2004 12:56	0,0318	-0,0004
23.07.2004 13:00	0,0318	0,0000
23.07.2004 13:04	0,0321	0,0003
23.07.2004 13:09	0,0315	-0,0006
23.07.2004 13:13	0,0325	0,0010
23.07.2004 13:17	0,0314	-0,0011
23.07.2004 13:21	0,0322	0,0008
23.07.2004 13:26	0,0323	0,0001
23.07.2004 13:30	0,0323	0,0000
23.07.2004 13:35	0,0319	-0,0004
23.07.2004 13:39	0,0321	0,0002
23.07.2004 13:43	0,0315	-0,0006
23.07.2004 13:47	0,0323	0,0008
23.07.2004 13:51	0,0325	0,0002
23.07.2004 13:56	0,0313	-0,0012
23.07.2004 14:00	0,0323	0,0010
23.07.2004 14:04	0,0319	-0,0004
23.07.2004 14:08	0,0323	0,0004
23.07.2004 14:13	0,0320	-0,0003
Mittelwert	0,0320	
Mittlere abs. Std.abw.	0,0004	
Minimum	0,0313	0,0000
Maximum	0,0325	0,0012
Spanne	0,0012	
Maximale Differenz der Norm		0,0022

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 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 12:52	0,0322	
26.07.2004 10:45	0,0317	-0,0005
27.07.2004 08:22	0,0312	-0,0005
28.07.2004 09:24	0,0313	0,0001
29.07.2004 08:24	0,0314	0,0001
30.07.2004 08:33	0,0309	-0,0005
02.08.2004 08:28	0,0320	0,0011
03.08.2004 08:20	0,0320	0,0000
04.08.2004 08:43	0,0320	0,0000
05.08.2004 09:27	0,0313	-0,0007
06.08.2004 08:23	0,0317	0,0004
09.08.2004 10:45	0,0317	0,0000
27.08.2004 08:50	0,0320	0,0003
15.09.2004 11:41	0,0323	0,0003
<hr/>		
Mittelwert	0,0317	
<hr/>		
Mittlere abs. Std.abw.	0,0004	
<hr/>		
Minimum	0,0309	0,0000
<hr/>		
Maximum	0,0323	0,0011
<hr/>		
Spanne	0,0014	
<hr/>		
Maximale Differenz der Norm		0,0022

Selbst über eine Dauer von 53 Tagen werden fast identische Parameter erreicht wie bei den Messungen zur Kurzzeitwiederholbarkeit. Spanne (0,0012%(m/m) bzw. 0,0014%(m/m)) und mittlere absolute Abweichung (in beiden Fällen 0,0004%(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.

Diese hervorragende Stabilität des S4 EXPLORER, gerade bei leichten Elementen wie Magnesium, wird erreicht durch die Anwendung eines Vakuum-

abschlusses 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 EXPLORER ermöglicht bei einer Maximalleistung von 1 kW Magnesiumanalysen nach DIN 51431-2 in einer Qualität, die selbst für ein leichtes Element wie Magnesium der von 4 kW-Geräten über den gesamten Konzentrationsbereich (0,010 - 0,50 %(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 (~ 80 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 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