

***Stanovení nízkých obsahů síry v
naftě, parafínech a olejích pomocí
XRF***

Tomáš Černohorský

ED XRF nebo WD XRF

- **Jednoznačně WD XRF – proč?**
 - rozlišení
 - úroveň rozptýleného záření
 - citlivost
 - krátkodobá i dlouhodobá stabilita
 - robustnost metody
 - rychlost analýzy

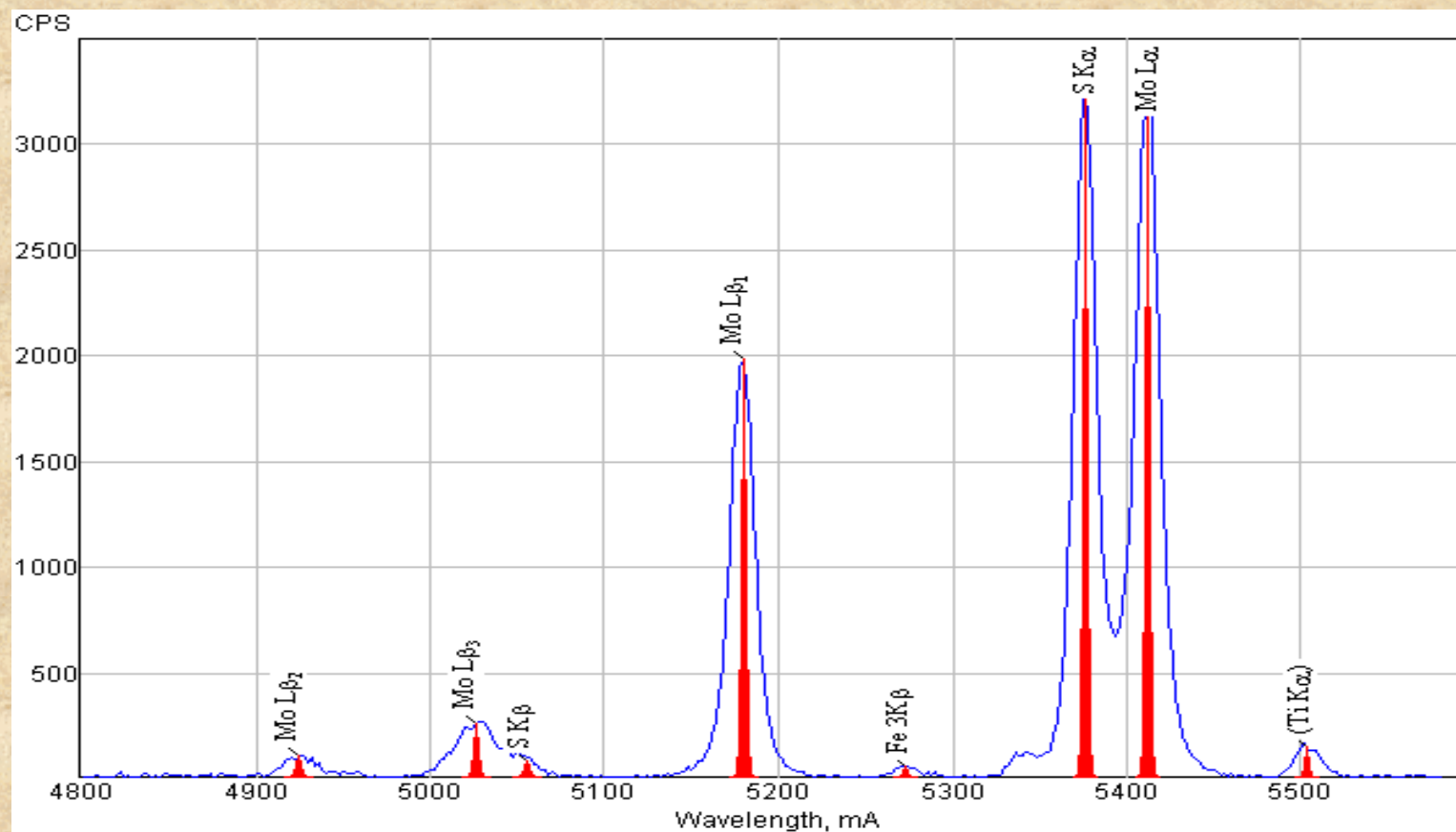
Rozlišení

Má zásadní význam při analýze lehkých prvků

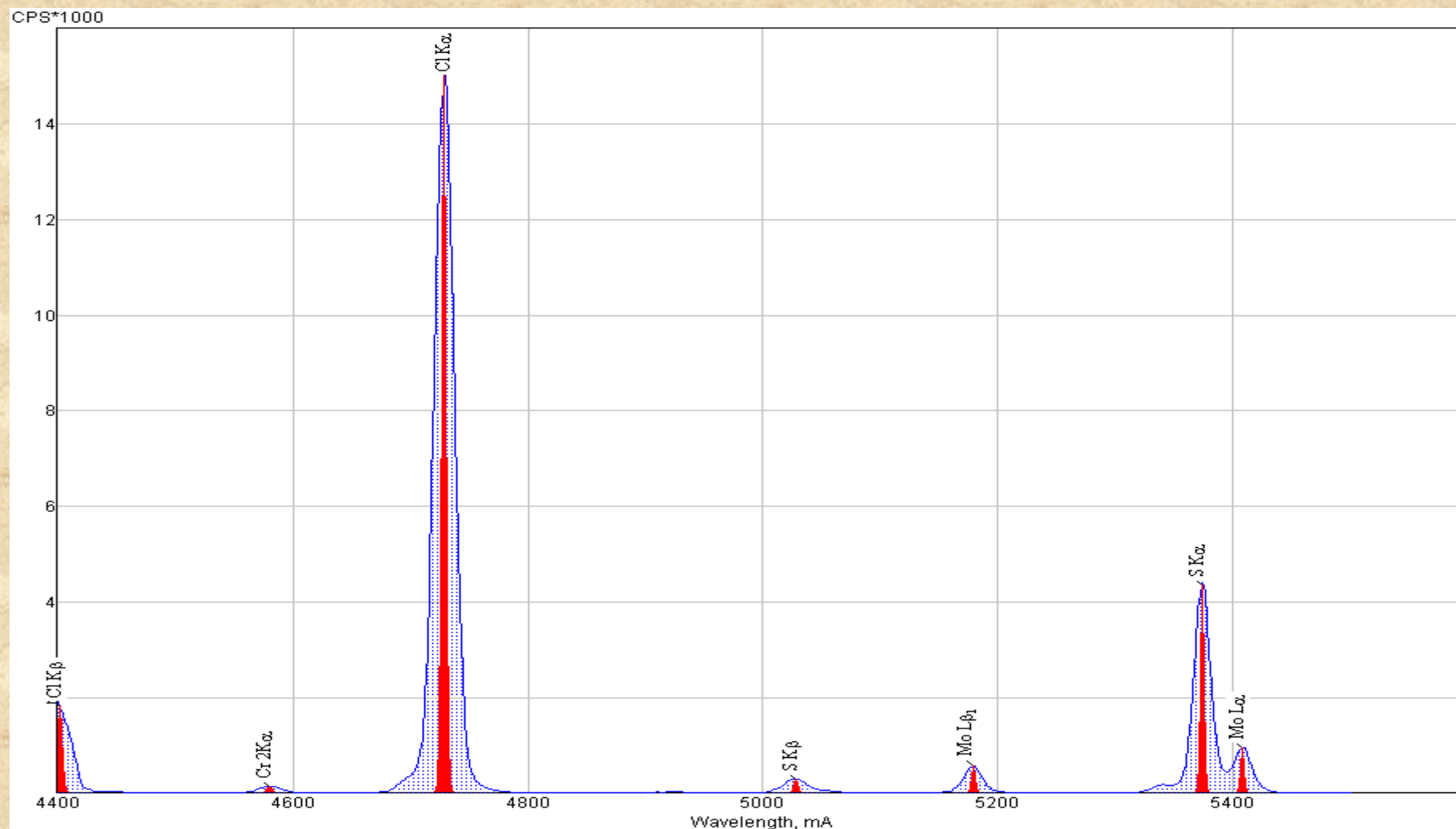
- ED XRF – 150 až 200 eV
- WD XRF – 6 – 10 eV !!!

*V případě analýzy S na koncentračních
úrovních 0.05 až 0.001 % kritický parametr*

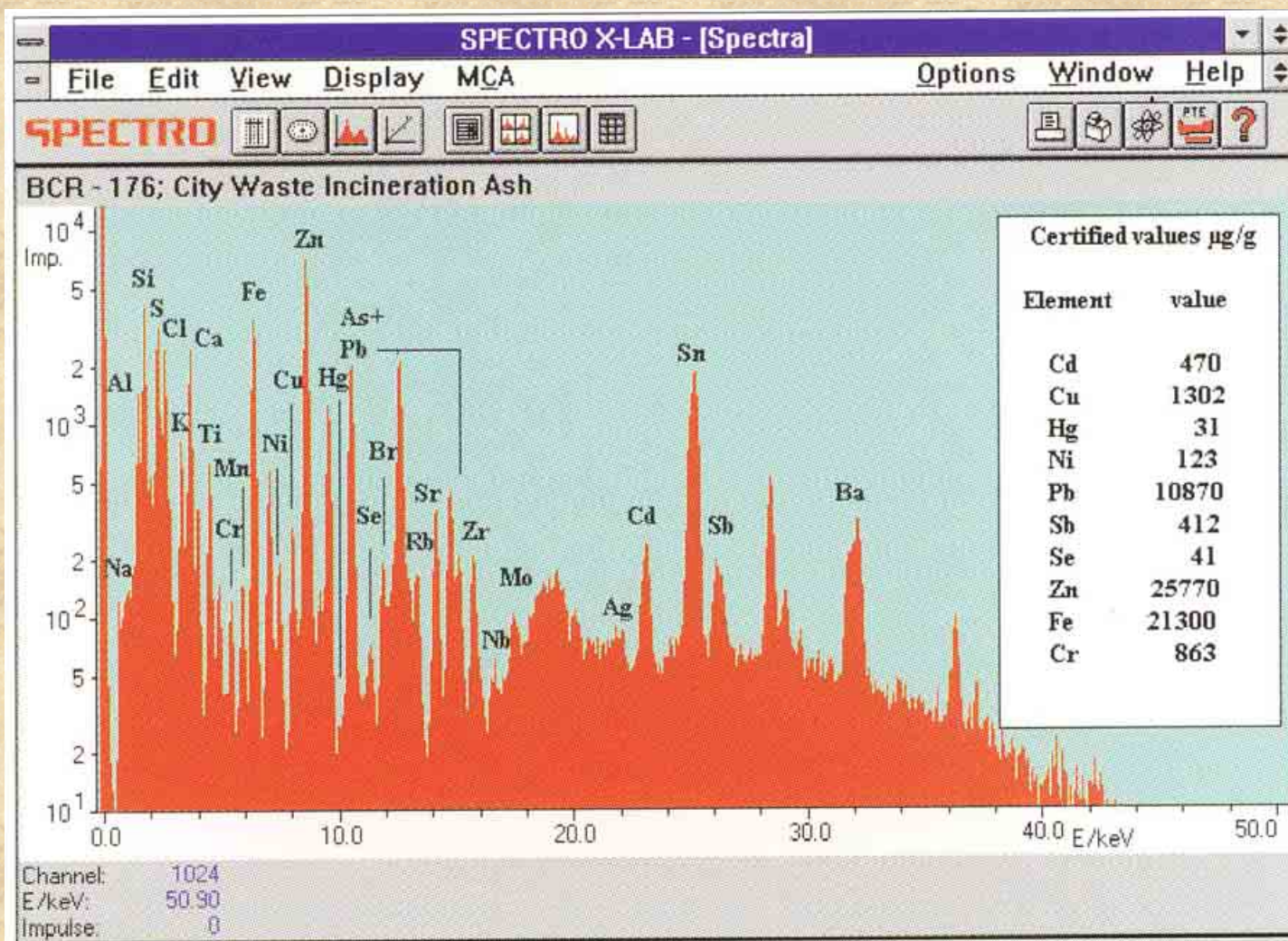
Reálné spektrum oleje



Spektrum reálného vzorku oleje nasnímané na WDXRF Spektrometru Spectroscan MAK-S-GV



Spektrum získané na spektrometru Spectro X-Lab 2000, rozlišení 150 eV

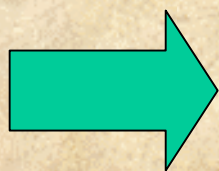


Stanovení S v mazacích olejích

Mezinárodní normy

- ISO 8754 (1992) ED XRF
- BS EN ISO 8754 (1995)

- ISO 14596 (1998) WD XRF
- BS EN ISO 14596 (1998)

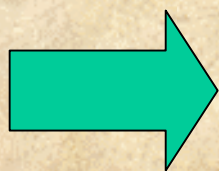


**Od roku 2003 platí zatím pouze WDXRF,
na Slovensku např. již v jejich normách.**

Stanovení S v mazacích olejích

Mezinárodní normy

- Připravovaná nová norma pro ED XRF – provozní analýzy, testuje např. TEXACO, ale zároveň používají WD XRF
- WD XRF normy
- ISO 14596 (1998)
- BS EN ISO 14596 (1998)

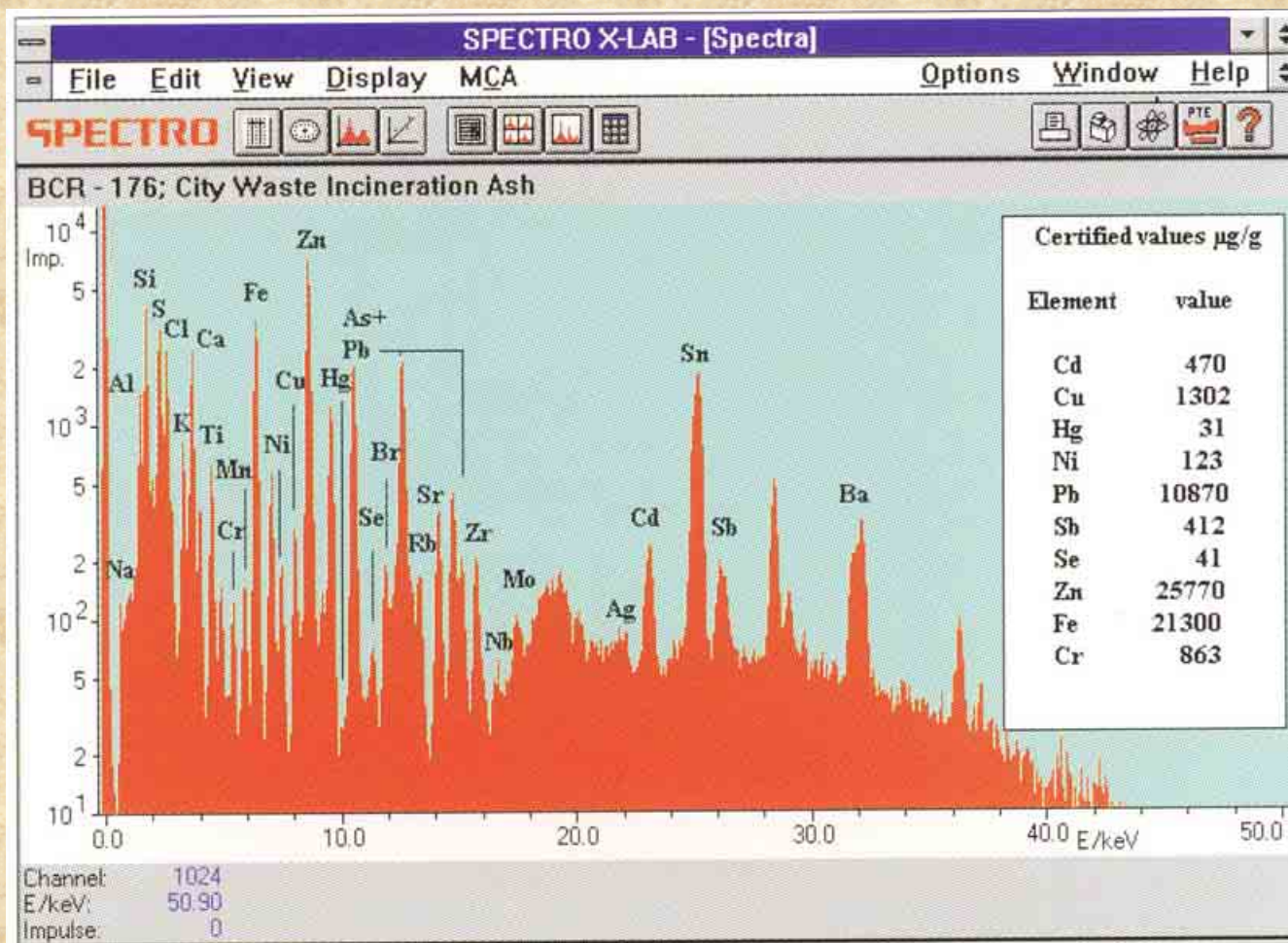


WD XRF je rozhodčí analýzou !!!

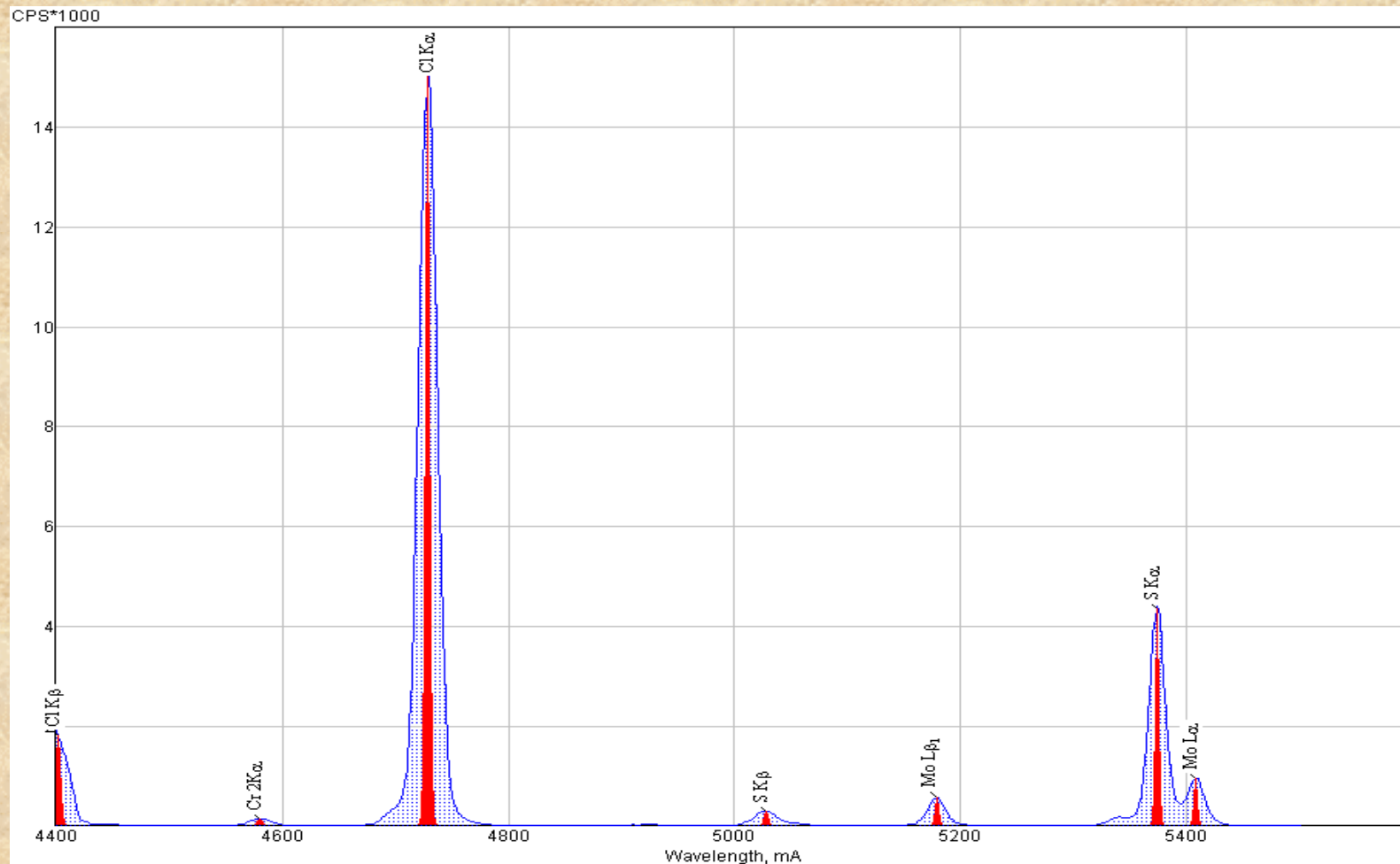
Úroveň rozptýleného záření

- EDX a WDX se řádově liší – má to zásadní vliv na odstup signálu od pozadí a tím jsou limitovány jednak DL a následně stabilita výsledků.
- Druhý a významnější efekt – čím větší je hodnota rozptýleného záření, tím více je kritické správné umístění vzorku a naplnění vzorkovnice
- Vliv rozptýleného záření vzrůstá kvadraticky s klesající koncentrací S!

ED XRF spektrum. V oblasti S je velmi vysoké rozptýlené
Záření, které se obtížně koriguje v případě malých signálů S.



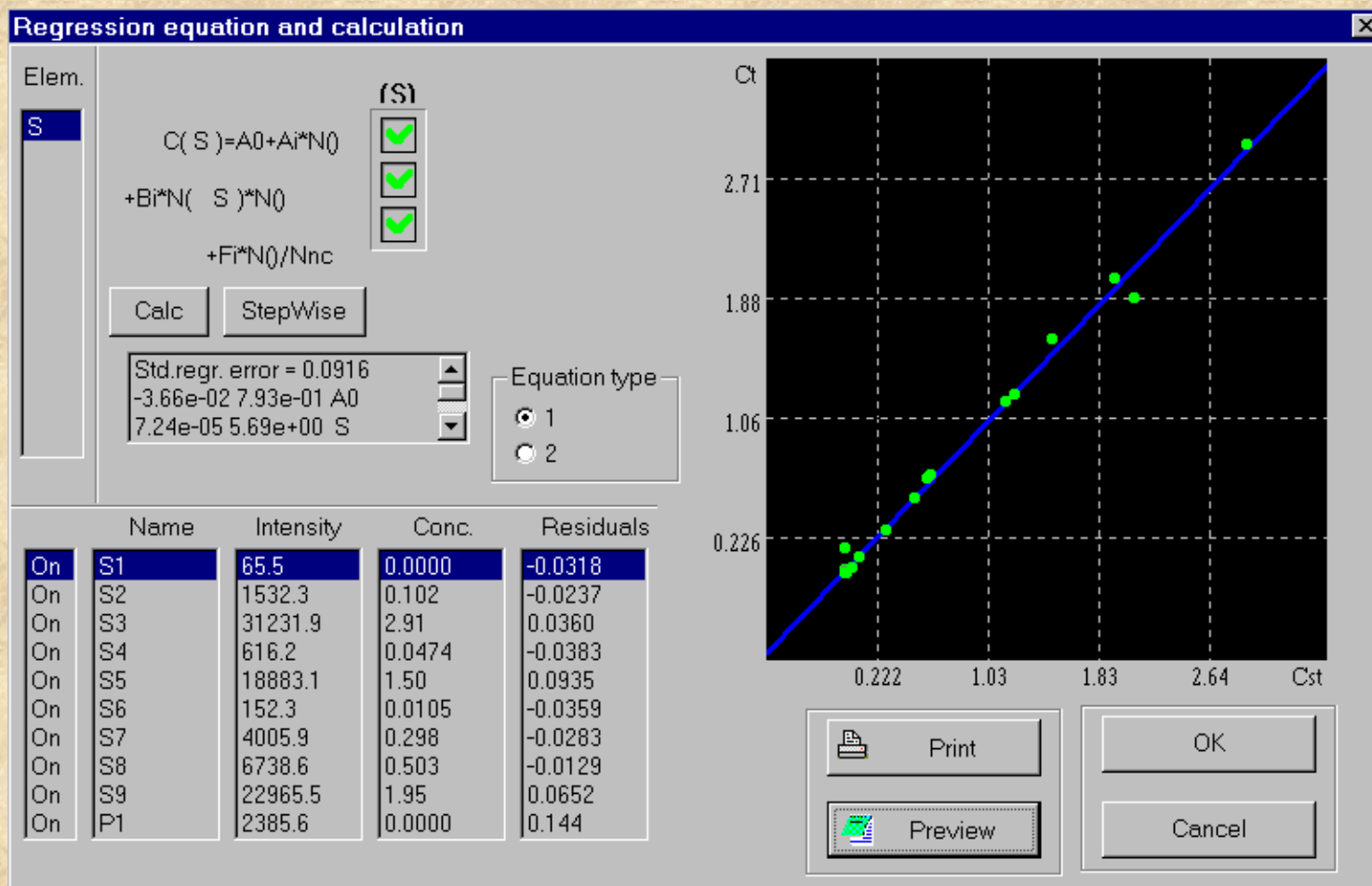
WDXRF spektrum. V oblasti S je velmi malé rozptýlené záření, jeho korekce je bezproblémová i pro malé signály S.



Možnost korekce vlivu rozdílné hustoty vzorku

- **Provádí se na základě korekce na rozptýlené záření**
- **ED XRF funguje jenom pro vyšší koncentrace**
- **WD XRF funguje i pro velmi nízké obsahy a funguje v podstatně širším rozsahu od nafty až po granulovanou pryž**

Kalibrační model pro S v naftě, olejích a granulované pryži



Citlivost - DL

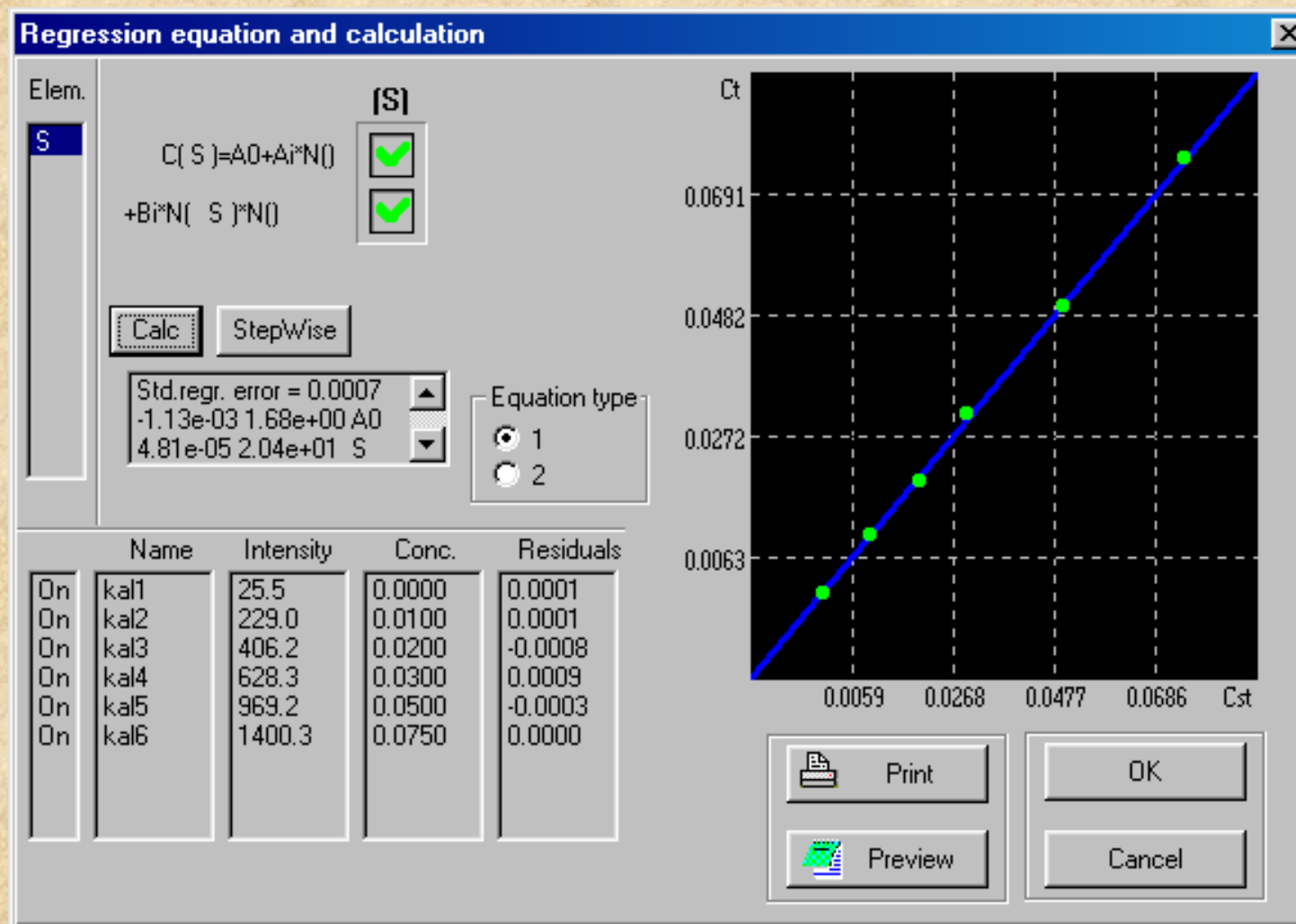
- Kritický je způsob určení DL – modelové vzorky nebo reálné vzorky?
- ED XRF – teoreticky jsou DL (2s) 5 ppm, v přítomnosti Cl ale již také jen 100 ppm! Není schopná analýzy v přítomnosti Pb, Mo a Hg (má význam na úrovni DL), potřebuje He
- WD XRF není závislá na matrici – DL (2s) 1 ppm!, vzorek je ale na vzduchu!

Úkázka DL z instalace v MND

	229,80
	239,90
	234,30
	240,50
	233,30
	242,50
	241,80
	244,10
	233,70
	238,20
s	4,50
prum 0.01%	237,81
DL (2s)	0.00037%

- Doba integrace pouze 30 s
- DL byl určen z deseti opakovaných měření (opakované vkládání vzorku do spektrometru!) nízké koncentrace jako koncentrace ekvivalentní 2s.

Reprodukovatelnost výsledků



Reprodukovatelnost výsledků

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.16

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	286.5	291.3	229.8	0.010, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.19

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	296.7	301.6	239.9	0.011, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.22

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	292.4	297.2	234.3	0.010, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.24

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	295.1	300.0	240.5	0.011, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.26

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	293.3	298.1	233.3	0.010, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.27

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	295.5	300.4	242.5	0.011, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.30

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	297.8	302.8	241.8	0.011, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.32

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	300.9	305.9	244.1	0.011, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.34

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	291.5	296.3	233.7	0.010, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Product: SnizkaSCP

Date: 16.10.02 Time: 12.37

Object: test1

Pos.	Line	Icurr	Icorr	Icorr-Ibckgr	Conc.
------	------	-------	-------	--------------	-------

5373.0	S(1) C002	298.0	302.9	238.2	0.011, [%]
--------	-----------	-------	-------	-------	--------------

Robustnost analýzy

WD XRF – velmi robustní

- *Spektrálně nezávislá na matrici (při dobrém rozlišení nevadí ani Mo !), není ovlivnění DL*
- *Málo závislá na hustotě vzorku, možno korigovat v širokém rozsahu hustoty i pro nízké obsahy S*
- *Málo závislá na kvalitě umístění a plnění vzorku*

ED XRF – není robustní

- *Spektrální interference, Pb, Cl, P – vyžaduje validaci obsluhy, Hg, Mo není možné detegovat*
- *Velké ovlivnění DL matricí*
- *Pro nízké obsahy S je kritické umístění a plnění vzorku*

ZÁVĚR - WD XRF

- rozhodčí metoda v normách
- v některých státech již jenom WD XRF
- záruka dobrých DL i v přítomnosti Cl, P, Pb, Hg, Mo
- jedna kalibrace pro všechny produkty s nízkým obsahem S – šetří se čas, standardy
- analýza je rychlejší a levnější (Spectroscan MAKS GV nepotřebuje He)
- ANALÝZA JE PODSTATNĚ ROBUSTNĚJŠÍ
- ANALÝZA NEVYŽADUJE VALIDACI OBSLUHOV