

Použitie RTG (röntgen fluorescenčná spektrometria) spektrometra na analýzu síry v procese kontroly a výroby palív a mazacích látok

Spaľovaním palív vyrobených z ropných produktov sa dostáva do ovzdušia SO_2 , ktorý spôsobuje nežiadúce efekty v prírode. Z tohoto dôvodu výrobcovia palív musia znižovať obsah S na požadovanú dostatočne nízku úroveň, aby splnili predpisy, ktoré túto oblasť kontrolujú.

Na analýzu síry v petrochemickom priemysle sa veľmi často a úspešne používa röntgenová RTG (XRF) spektrometria. V prostredí analytických chemikov pretrváva dnes, už nie celkom správny názor, že len

Ak prijmeme rozdelenie palív do nasledujúcich troch skupín:

Palivo bez S: 0 – 10 mg/kg

Palivo so zníženým obsahom S: 50 – 100 mg/kg

Palivo s bežným obsahom S: 300 – 500 mg/kg

Tak prvá skupina analýz bola vyhradená pre WDXRF prístroje. EDXRF sa uplatňovali v druhej a tretej skupine. Spomenutý prístroj SPECTRO iQ II je možné použiť aj pre prvú skupinu.



obrázok č. 1

vlново disperzné RTG (WDXRF) spektrometre dokážu analyzovať veľmi nízke koncentrácie síry. Pravda však je, že aj energiovo disperzné RTG (EDXRF) spektrometre s budením vzorky pomocou polarizovaného RTG žiarenia (PEDXRF) sú schopné dosiahnuť požadované analytické parametre.

V nasledujúcom texte bude popísaná kalibrácia síry na prístroj SPECTRO iQ II (obr. 1), ide o zariadenie PEDXRF. Okrem analýzy síry je ním možné analyzovať aj ďalšie prvky od Na(11) po U(92).

Podmienky merania

Vzorky boli merané 180 s, na budenie fluorescenčného žiarenia bola použitá vzduchom chladená RTG lampa s paládiovou anódou a koncovým oknom, napätie 25 kV, prúd 1,6 mA. Primárny RTG lúč bol polarizovaný a monochromatizovaný pomocou HOPG (vysoko orientovaného pyrolitického grafitu), čo znižuje úroveň pozadia signálu a zvyšuje samotný signál analyzovaného prvku.

Detektor spektra bol polovodičový SDD čip s rozlišovacou schopnosťou 145 eV pri 10 000 pulzoch za sekundu na Mn K_{α} , ktorý bol chladený pomocou peltierového efektu na $-15^{\circ}C$. Počas merania bol priestor medzi vzorkou a detektorom preplachovaný héliom.

Príprava vzoriek

Na kalibráciu a bežné meranie sa používajú kvety, ktoré majú na dne napnutý $5\mu m$ polykarbonátový film. Ďalší ochranný film je umiestnený v držiaku kvety. Tvorí ho $4\mu m$ polypropylénový film. V prípade pretrhnutia dna kvety slúži k tomu, aby sa zabránilo kontaminácii prístroja vzorkou. Na kalibráciu boli použité štandardy CONOSTAN, ich

hmotnosť 4 g, sa navažovala do kyvety, koncentrácie síry sú uvedené v tabuľke č. 1 CONOSTAN - biely olej bol použitý ako roztok s nulovou koncentráciou síry a na riedenie. V tabuľke sú ďalej uvedené vypočítané koncentrácie z kalibrácie, absolútne odchýlky od zadanej koncentrácie a normalizované intenzity, ktoré sa vypočítajú delením nameranej intenzity časom merania a prúdom RTG lampy.

Zadaná koncentrácia [mg/kg]	0.0	5.0	10.0	54.6	100.0	218.4
Nameraná koncentrácia [mg/kg]	0.0	5.5	9.9	52.9	102.6	216.9
Odchýlka [mg/kg]	0.0	0.5	-0.1	-1.7	2.6	-1.5
Normalizované intenzity	30.43	32.61	44.13	157.40	276.51	550.15

tabuľka č. 1

Výsledky a diskusia

Na kalibráciu bol použitý empirický model Lucas Tooth/Price.

Korelačný koeficient kalibrácie bol 0.999833. Chyba kalibrácie vypočítaná metódou najmenších štvorcov bola 0.9 mg/kg.

Z kalibrácie bol vypočítaný aj limit detekcie 0.4 mg/kg pomocou nasledujúceho vzťahu:

$$LOD = \frac{3 * C_{smallest} * \sqrt{U}}{N_{netto}}, \text{ kde}$$

LOD - limit detekcie

$C_{smallest}$ - koncentrácia vzorky použitá v kalibrácii s najnižšou koncentráciou

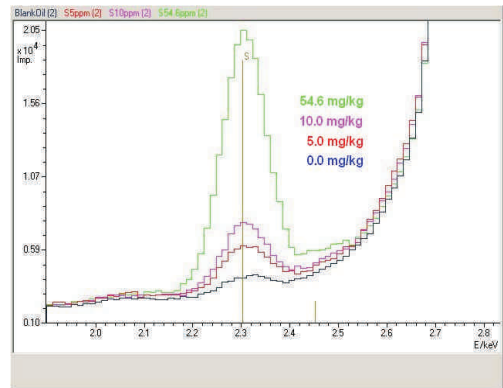
U - počet pulzov pozadia píku vzorky s najnižšou koncentráciou

N_{netto} - počet pulzov píku vzorky s najnižšou koncentráciou bez pozadia

Limit detekcie v tejto kalibrácii je závislý hlavne od obsahu síry v použitých fóliách a jej koncentrácie v bielom oleji, ktorý mal certifikovanú koncentráciu síry menej ako 1 mg/kg.

Z obrázku č. 2 je skutočne vidieť, že modré spekt-

rum bieleho oleja vykazuje malý pík, čo svedčí o prítomnosti síry v tomto oleji a prirodzene to zhoršuje limit detekcie.



obrázok č. 2

Záver

Z opísanej kalibrácie je vidieť, že prístroje PEDXRF sú vhodné na analýzu veľmi nízkych koncentrácií síry, ktoré stanovujú normy zavádzané v EÚ aj na Slovensku. Norma IP 532 priamo opisuje použitie PEDXRF na stanovenie obsahu síry v rozsahu 2 – 50 mg/kg. Zároveň to vyvracia pretrvávajúci názor, že na analýzu veľmi nízkych obsahov síry je vhodná iba technika WDXRF prístrojov.

Text: Michal Lomen

english abstract

In the article is described how to use PEDXRF for analysing low concentration of sulphur in process of the production and using automotive fuels.

The measurement parameters and the calibration are described in the details.