

Driftmonitore – Driftkorrektur für die RFA



Driftkorrektur für die RFA

Die RFA zeichnet sich durch eine sehr hohe Langzeitstabilität aus. Dennoch zeigen die Bauteile im Laufe der Zeit gewisse Abnutzungseffekte, so dass sich das Messsignal verändert. Ist die Veränderung bekannt, kann sie mit einer sogenannten Driftkorrektur korrigiert werden.

Die Driftkorrektur beruht auf dem Prinzip, dass zum Zeitpunkt der Kalibrierung (Tag 0) und zu einem bestimmten Zeitpunkt danach (Tag 1) die gleiche, stabile Driftkorrekturprobe gemessen wird. Die Korrektur wird dann aus der Änderung des gemessenen Signals berechnet.

Anforderungen an eine Driftkorrekturprobe:

- Hohe Signalstabilität
- Hohe Intensität
- Gleiche Elemente wie in der Anwendung
- Leichte Reinigung
- Auswechselbarkeit

Driftmonitore – Driftkorrektur für die RFA

Häufig verwendete Terminologie für diese Proben:

- Driftkorrekturproben
- Driftmonitor
- Monitorproben
- Einrichtungsproben (SUS)
- Überwachungsstandards
- Rekalibrierungsproben

Um die Driftkorrektur zu nutzen, muss die Gerätesoftware eine Verbindung zwischen der Messung einer Linie auf der Driftkorrekturprobe und der Messung einer Linie in einer Messmethode herstellen.

Dabei wird davon ausgegangen, dass die Messbedingungen identisch oder ähnlich sind. Es wird auch davon ausgegangen, dass die Messung der Driftkorrekturprobe den gleichen Veränderungen unterliegt wie die Messung in einer Messmethode.

Um den Messfehler so klein wie möglich zu halten, sollten für die Hauptkomponenten mindestens eine Million Zählungen (Messfehler < 0,1%) erfasst werden.

Anforderungen an die Messbedingungen:

- Der Messfehler muss so gering wie möglich sein.
- Die Messparameter müssen mit der Prüfmethode übereinstimmen
- Unterschiedliche Messparameter erfordern eine eigene Driftkorrektur

Grundsätzlich gibt es zwei Verfahren zur Driftkorrektur:

- Basierend auf einer hohen Probe (hohe Elementkonzentration)
- Basierend auf einer hohen und einer niedrigen Probe (niedrige Elementkonzentration)

Abbildung 1 zeigt die Driftkorrektur auf der Grundlage einer hohen Probe. Eine zusätzliche Untergrundmessung muss durchgeführt werden, um Änderungen des Hintergrunds während der Spurenanalyse zu berücksichtigen.

Driftmonitore – Driftkorrektur für die RFA

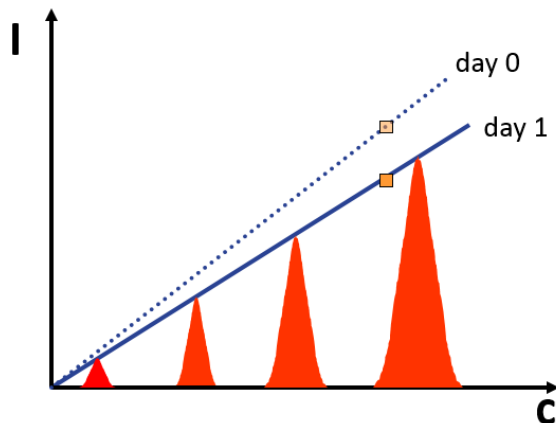


Abb. 1 Driftkorrektur auf der Grundlage einer hohen Probe. Für die Spurenanalyse ist die zusätzliche Messung des Untergrunds obligatorisch.

Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 2 die Driftkorrektur auf der Grundlage einer hohen und einer niedrigen Probe. Hier ist es nicht notwendig, eine Hintergrundmessung durchzuführen, weshalb dies bei Simultanspektrometern verwendet wird. Es muss sichergestellt werden, dass die Intensität der niedrigen Probe so nah wie möglich an der niedrigsten Kalibrierungsprobe liegt. Außerdem müssen sich die Intensitäten der hohen und der niedrigen Probe für ein Element um mindestens eine Größenordnung unterscheiden. Dies verhindert eine Überkorrektur durch übermäßige Extrapolation.

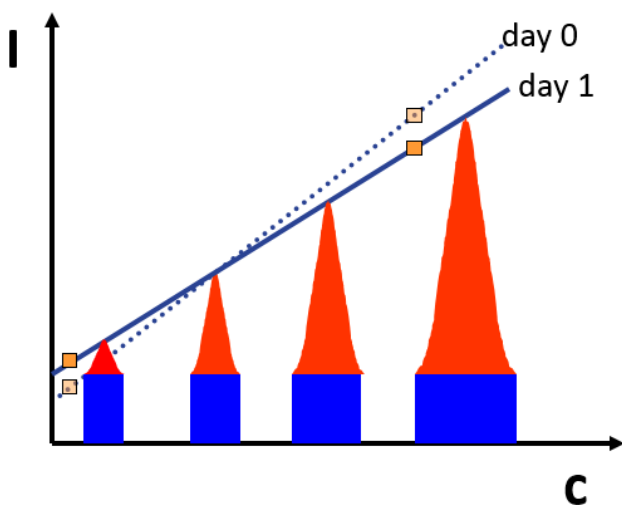


Abb. 2 Driftkorrektur auf der Grundlage einer hohen und einer niedrigen Probe. Keine zusätzliche Untergrundmessung erforderlich.

Driftmonitore – Driftkorrektur für die RFA

Eine Erweiterung des Sets wurde für niedrige SiO₂ Konzentrationen erstellt. Da die meisten Gläser auf SiO₂ aufbauen, ist es mitunter schwierig Gläser mit niedrigen SiO₂ Konzentrationen zu finden. Deshalb hat FLUXANA ein Set aus Phosphatgläsern hergestellt, die grundsätzlich ohne SiO₂ als Glasbildner auskommen. Neben einem Blank Glas wurden noch 2 Gläser mit der 1% und 5% SiO₂ Dotierung hergestellt.

Langzeitstabilität von Driftkorrekturproben

Die folgenden Diagramme zeigen eine typische Überwachung einer Fluoreszenzlinie mit Ordnungszahl $Z \geq 19$ auf einem wellenlängendispersiven Spektrometer unter Verwendung eines FLUXANA Driftmonitors. Die Daten sind unkorrigiert, d.h. sie zeigen die Rohintensität des Instruments über einen Zeitraum von 20 Monaten. Die für diesen Zeitraum berechnete relative Standardabweichung beträgt 0,5 %. Darin enthalten sind der gesamte Messfehler, alle beobachteten Instabilitäten des Instruments und jede Instabilität der Driftmonitorprobe.

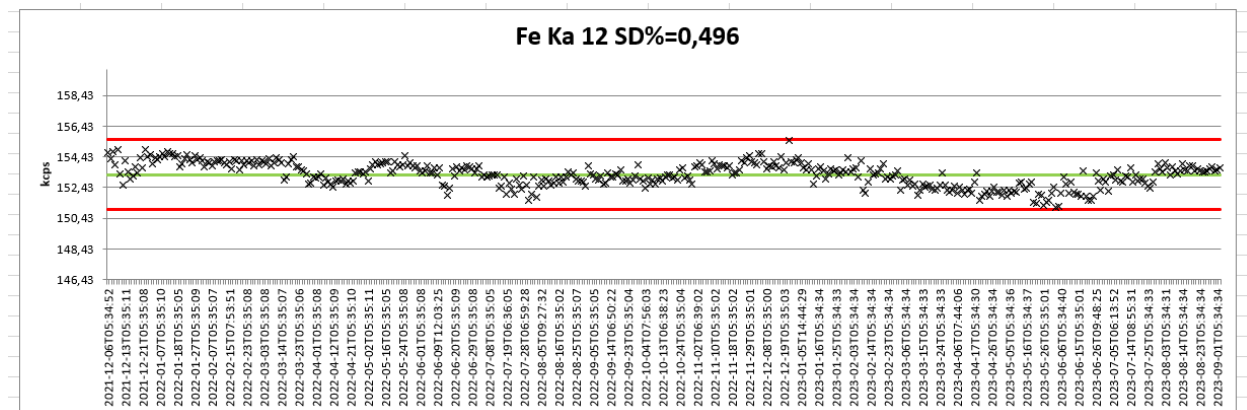


Abb. 5 Drift der Fe-Ka-Linie innerhalb von 2 Jahren

Wenn wir ein leichtes Element mit der Ordnungszahl $Z < 19$ untersuchen, sehen wir bereits eine größere Abnahme des Signals über den gleichen Zeitraum. Der Grund dafür ist, dass das Signal durch kritische Teile des Instruments wie Vakuum, Feuchtigkeit, Absorptionsschichten, Staub usw. stärker beeinflusst wird. Die für diese spezielle Linie P Ka berechnete relative

Driftmonitore – Driftkorrektur für die RFA

Standardabweichung beträgt etwa 1%.

P Ka 12 SD%=1,043

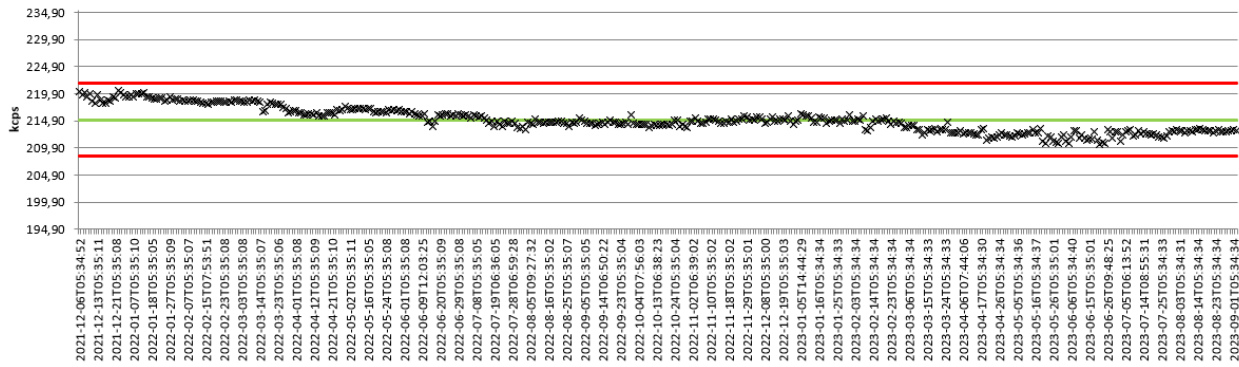


Abb. 6 Drift der P Ka-Linie innerhalb von 2 Jahren

Driftmonitore – Driftkorrektur für die RFA

Beispiel: Drift eines 4kW WDXRF-Instruments in 5 Jahren

Die folgende Abbildung zeigt die Rohintensität, die mit demselben FLUXANA Driftmonitor innerhalb von 5 Jahren gemessen wurde. Es konnten 2 Gruppen identifiziert werden, eine mit einem Intensitätsverlust von etwa 5% und eine mit einem Intensitätsverlust von > 10%. Die zweite Gruppe mit > 10% Intensitätsverlust repräsentiert Fluoreszenzlinien mit sehr geringer Fluoreszenzausbeute und niedriger Energie, die empfindlicher auf Vakuum, Absorptionsschichten auf der Röhre oder dem Detektorfenster oder Verunreinigungen im Allgemeinen reagieren.

Innerhalb der ersten Gruppe mit einem Intensitätsverlust von etwa 5 % konnten wir auch sehen, dass der Verlust über viele verschiedene Elementlinien hinweg sehr gleichmäßig ist. Dies könnte als Beweis für die Langzeitstabilität der FLUXANA Driftmonitorgläser angesehen werden, was bedeutet, dass es keine Bewegung von Elementen innerhalb der Probe oder zur Probenoberfläche gibt. Andernfalls würden wir eine viel größere Streuung der Intensitätsänderungen über einen langen Zeitraum sehen.

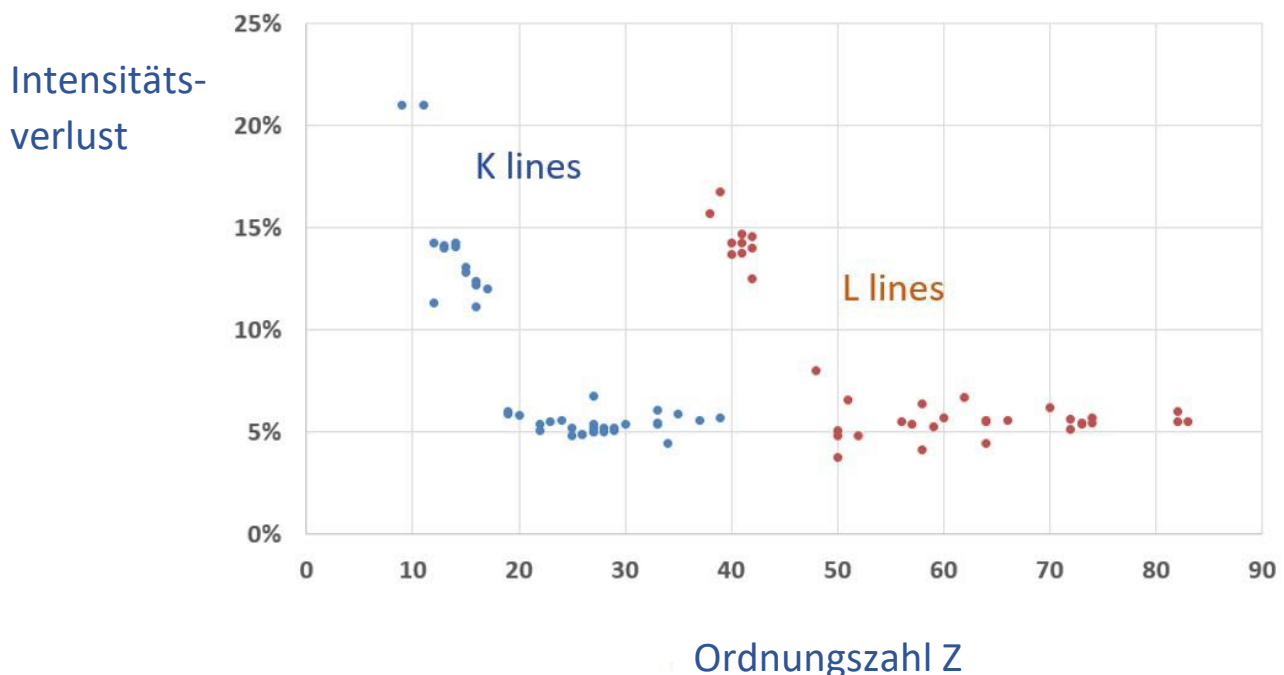


Abb. 7 Beobachteter Drift/Intensitätsverlust der K- und L-Linien an einem WDRFA-Instrument innerhalb von 5 Jahren

Driftmonitore – Driftkorrektur für die RFA

Kommerziell erhältliche Sets von Driftmonitoren

FLX-DC	Universalset FLX-DC01, FLX-DC02, FLX-DC03, FLX-DC04, FLX-DC05, FLX-DC06
FLX-DC-UT	Universalset mit U und Th, FLX-DC02, FLX-DC03, FLX-DC04, FLX-DC05, FLX-DC06, FLX-DC07
FLX-SiO2	Erweiterung Driftmonitor Set mit niedriger SiO2 Konzentration, FLX-SiO2-00 0% SiO2, FLX-SiO2-01 1% SiO2 und FLX-SiO2-05 5% SiO2

Literatur

- [1] Rainer Schramm, Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis - 2. Korrigierte Edition, FLUXANA (2017)
- [2] www.fluxana.de