

Laborvergleich EDX 2015 (LV15)

Editor

Martin Bühner
(Laborleiter REM/EDX)

nanoAnalytics

Heisenbergstraße 11
48149 Münster

fon: 0251.53406.300
fax: 0251.53406.310

info@nanoanalytics.de
www.nanoanalytics.de



Wir sind ein durch die DAkkS nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Unser QM-System entspricht den Anforderungen der ISO 9001.

Zielsetzung

Dieser Laborvergleich soll den Teilnehmern ermöglichen, die Ergebnisse ihrer EDX-Systeme miteinander zu vergleichen. Dadurch wird hauptsächlich eine Selbsteinschätzung hinsichtlich Gerät und/oder Operateur möglich. Zudem können die Teilnehmer gegenüber Dritten, z. B. im Rahmen einer Zertifizierung oder Akkreditierung nach ISO 9001 oder 17025 belegen, dass sie sich um die Validierung, Prüfmittelüberwachung usw. kümmern. Die Probe bleibt im Besitz des Teilnehmers, so dass er eine langlebige, sehr genau untersuchte Probe im Labor behält.

Zusammenfassung

Der diesjährige Laborvergleich setzt die aus den Vorjahren bekannten Traditionen fort. Die Geräte sind allesamt tauglich; durch den ersten Schritt der Spektrenauswertung – die Identifizierung – wird der Grundstein für eine gelungene Analyse gesetzt; und der Rest – die Quantifizierung – läuft mit geringen Abhängigkeiten vom Hersteller automatisch und richtig ab.

Probenmaterial und Präparation

Jedem Teilnehmer wurde ein 5 mm x 5 mm großes Stück eines Blechs zugeschickt. Alle Blechstücke wurden aus ein und demselben größeren Blech geschnitten. Dabei handelte es sich um den Rest desselben Blechs, das im Laborvergleich EDX 2012 verwendet wurde. Noch vor dem Versand wurden die Blechstücke sowohl in Propanol als auch Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Dennoch wurde den Teilnehmern freigestellt, ihre Probe selbst noch einmal zu reinigen, wovon einige Gebrauch gemacht haben.

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekannte Zusammensetzung des Blechs zu bestimmen, also sowohl die darin enthaltenen Elemente anzugeben als auch deren Massegehalt. Die Wahl der Analyseparameter wie z. B. Beschleunigungsspannung und Messzeit wurde den Teilnehmern überlassen.

Neben den Elementen und deren Konzentration wurden noch bestimmte Angaben zum verwendeten EDX-System und den Messbedingungen erfragt. Jeder Teilnehmer sollte genau ein Ergebnis über ein Formular auf unserer Website übermitteln, egal, ob es sich tatsächlich um eine einzige Messung handelte oder um einen Mittelwert aus mehreren Messungen. Allerdings konnten Teilnehmer mehrere Teilnehmernummern erhalten und dadurch Messdaten von verschiedenen Geräten im selben Betrieb getrennt einreichen.

Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Es liegen 89 EDX-Ergebnisse und drei von ‚nicht-EDX-Systemen‘ (WDX und Mikro-XRF) vor.

Qualitative Elementidentifikation

Bei der ersten Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass nur drei Elemente (Fe, Cr, Ni) von allen Teilnehmern identifiziert wurden. Ein kurzer Blick auf die quantitativen Elementkonzentrationen zeigt, dass diese drei Elemente rund 97,5% der Probe erklären. Für die restlichen 2,5% nannten die Teilnehmer insgesamt zwölf weitere Elemente. Die Häufigkeitsverteilung ist im Diagramm 1 dargestellt.

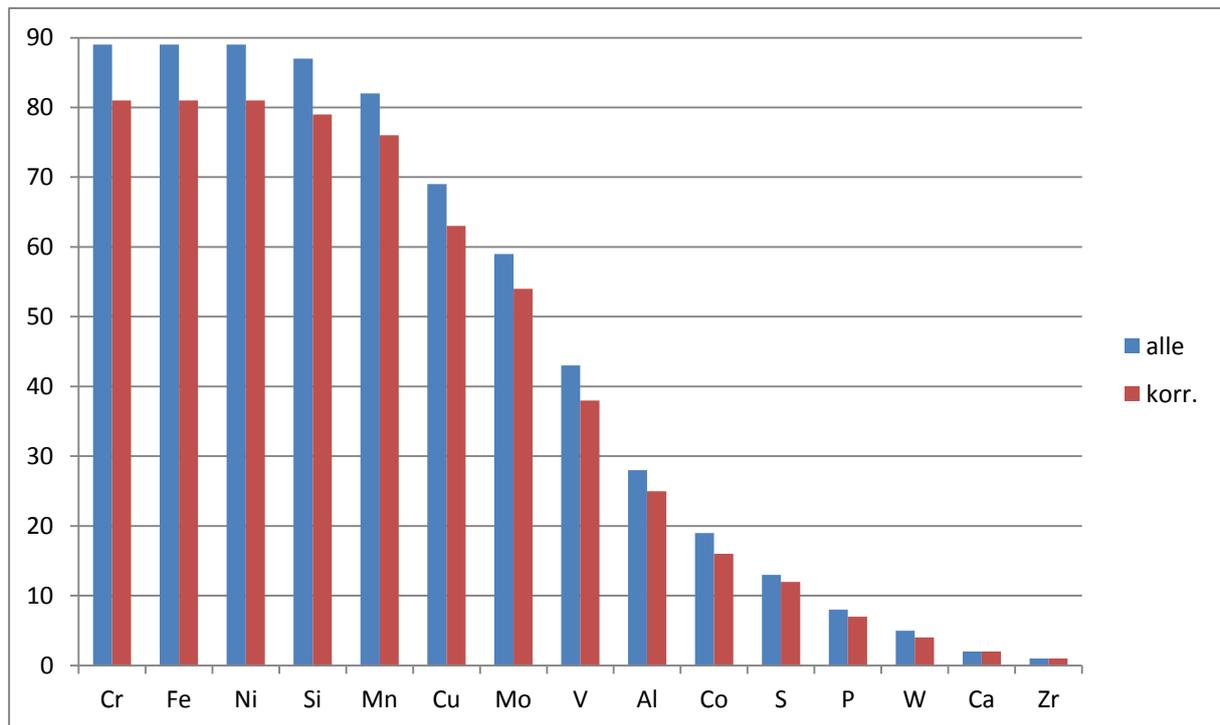


Diagramm 1 – Häufigkeit der Nennung von Elementen bei den EDX-Teilnehmern

Die roten Balken zeigen die Häufigkeitsverteilung nach Korrektur durch einen Ausreißertest, der anhand der quantitativen Angaben durchgeführt wurde.

Zur Frage, welche Elemente wirklich in der Probe vorhanden sind und welche auf Artefakten beruhen, sei auf den Laborvergleich EDX 2012 verwiesen, dessen Bericht zusammen mit dem vorliegenden erneut verschickt wurde.

Quantitative Elementkonzentrationen¹

Aus den eben unter der Überschrift „Qualitative Elementidentifikation“ genannten Gründen wurde der Ausreißertest² nur auf die drei ‚Hauptelemente‘ Eisen, Chrom und Nickel angewandt.

Die statistische Auswertung der drei ‚Hauptelemente‘ ist in Tabelle 1 gezeigt. Da die Proben des LV15 aus demselben Blech stammen wie die des LV12, sind die Werte von vor drei Jahren ebenfalls in der Tabelle 1 aufgeführt, sowohl einzeln als auch zusammen mit denen vom LV15.

Tabelle 1 – Statistische Angaben zu den EDX-Ergebnissen für die drei ‚Hauptelemente‘

			Chrom	Eisen	Nickel
2015	alle	∅	18,1	71,5	7,9
		σ	0,9	0,9	0,4
		n	89		
	ausreißer bereinigt	∅	18,2	71,4	7,9
		σ	0,6	0,7	0,2
		n	81		
2012	alle	∅	18,3	71,1	7,9
		σ	0,7	0,7	0,5
		n	64		
	ausreißer bereinigt	∅	18,3	71,1	7,9
		σ	0,6	0,6	0,2
		n	59		
2012+2015	alle	∅	18,2	71,3	7,9
		σ	0,8	0,9	0,4
		n	153		
	ausreißer bereinigt	∅	18,3	71,2	7,9
		σ	0,6	0,7	0,2
		n	138		

¹ Alle Elementkonzentrationen in diesem Bericht sind als Massenanteil in Prozent dargestellt.

² Die genaue Durchführung des Ausreißertests ist ab Seite 11 beschrieben.

Die Proben wurden zusätzlich von drei ‚nicht-EDX-Systemen‘ untersucht, deren Ergebnisse in der Tabelle 2 dargestellt sind.

Tabelle 2 – Ergebnisse der ‚nicht-EDX-Systeme‘

	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	Cu	V	Co	P
Mikro-XRF	18,9	71,0	1,46	0,13	7,35	0,33	0,74	0,09		
WDX	18,4	72,0	1,15	0,21	7,86	0,37				
WDX	18,4	69,4	1,22	0,24	7,77	0,35	0,50	0,09	0,21	0,03

Filterung der Ergebnisse nach bestimmten Kriterien

Hersteller und Detektortechnologie

Der besseren Vergleichbarkeit wegen sind alle Massenanteile in der Tabelle 3 auf der folgenden Seite mit zwei Nachkommastellen angegeben, ungeachtet der Sinnhaftigkeit. Die Auswahl der Elemente ist dem LV12 entnommen.

Tabelle 3 – EDX-Werte (alle Elemente) von 2015 nach Hersteller und Detektortechnologie geordnet

		Cr	Fe	Ni	Si	Mn	Cu	Mo	V	Co		
alle (LV15)	Hersteller	A	∅	17,68	71,82	7,98	0,45	1,18	0,57	0,32	0,09	1,00
			σ	1,25	0,97	0,68	0,14	0,29	0,12	0,09	0,03	
			n	17	17	17	17	16	14	13	9	1
		B	∅	17,57	71,87	7,94	0,35	1,42	0,59	0,27	0,12	0,68
			σ	0,65	1,02	0,37	0,13	0,50	0,10	0,12	0,07	0,32
			n	29	29	29	29	24	25	18	18	8
		C	∅	18,74	71,01	7,87	0,42	1,28	0,53	0,30	0,09	0,44
			σ	0,21	0,51	0,14	0,05	0,12	0,10	0,10	0,01	0,11
			n	30	30	30	28	30	22	18	10	8
		D	∅	18,50	71,15	7,60	0,45	1,54	0,52	0,24	0,14	0,15
			σ	0,25	0,49	0,18	0,05	0,22	0,07	0,02	0,06	0,06
			n	7	7	7	7	7	5	5	4	2
		E	∅	18,56	71,28	7,96	0,45	1,29	0,49	0,38	0,09	
			σ	0,17	0,77	0,29	0,10	0,09	0,12	0,11	0,06	
			n	6	6	6	6	5	3	5	2	0
	Technologie	SDD	∅	18,00	71,51	7,87	0,38	1,36	0,56	0,30	0,10	0,59
			σ	0,79	0,91	0,30	0,11	0,38	0,11	0,11	0,05	0,31
			n	60	60	60	59	55	51	43	37	15
Si(Li)		∅	18,40	71,40	7,95	0,47	1,26	0,56	0,30	0,10	0,36	
		σ	0,94	0,88	0,53	0,10	0,19	0,11	0,10	0,03	0,19	
		n	29	29	29	28	27	18	16	6	4	
ausreißerbereinigt (LV15)	Hersteller	A	∅	18,19	71,48	7,81	0,45	1,12	0,55	0,34	0,09	
			σ	0,34	0,47	0,19	0,09	0,21	0,08	0,08	0,02	
			n	14	14	14	14	14	12	11	8	0
		B	∅	17,59	71,98	7,90	0,36	1,41	0,59	0,28	0,10	0,56
			σ	0,56	0,74	0,22	0,13	0,46	0,10	0,12	0,03	0,18
			n	26	26	26	26	22	23	17	16	6
		C	∅	18,74	71,01	7,87	0,42	1,28	0,53	0,30	0,09	0,44
			σ	0,21	0,51	0,14	0,05	0,12	0,10	0,10	0,01	0,11
			n	30	30	30	28	30	22	18	10	8
		D	∅	18,45	71,17	7,66	0,46	1,54	0,52	0,24	0,15	0,15
			σ	0,23	0,54	0,10	0,06	0,25	0,08	0,03	0,07	0,06
			n	6	6	6	6	6	4	4	3	2
		E	∅	18,51	71,50	7,86	0,48	1,30	0,43	0,41	0,05	
			σ	0,13	0,60	0,18	0,08	0,10	0,08	0,11		
			n	5	5	5	5	4	2	4	1	0
	Technologie	SDD	∅	18,09	71,50	7,86	0,39	1,33	0,55	0,31	0,10	0,47
			σ	0,66	0,77	0,20	0,10	0,34	0,10	0,11	0,03	0,18
			n	54	54	54	53	50	46	39	33	12
Si(Li)		∅	18,55	71,32	7,83	0,46	1,26	0,56	0,30	0,09	0,36	
		σ	0,37	0,56	0,16	0,07	0,19	0,11	0,10	0,03	0,19	
		n	27	27	27	26	26	17	15	5	4	

Beschleunigungsspannung

Tabelle 4 – EDX-Werte (Hauptelemente) von 2015 nach Beschleunigungsspannung geordnet

		alle (LV15)			ausreißerber. (LV15)		
kV		Cr	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni
12	∅	17,2	71,8	7,9	17,2	71,8	7,9
	σ						
	n	1			1		
15	∅	18,0	71,9	7,9	18,1	71,9	7,9
	σ	1,0	1,0	0,3	0,8	0,8	0,3
	n	11			9		
17	∅	17,9	73,4	7,9	17,9	73,4	7,9
	σ						
	n	1			1		
20	∅	18,2	71,4	7,9	18,3	71,4	7,8
	σ	0,8	0,8	0,4	0,6	0,6	0,2
	n	64			60		
24	∅	18,1	71,1	7,9	18,1	71,1	7,9
	σ						
	n	1			1		
25	∅	17,6	71,6	7,9	17,8	71,7	8,0
	σ	1,1	1,0	0,3	0,9	0,5	0,3
	n	4			3		
30	∅	18,3	71,3	7,8	18,3	71,3	7,8
	σ						
	n	1			1		
35	∅	16,1	70,0	7,1			
	σ						
	n	1					
mehrere	∅	18,5	70,8	7,9	18,5	70,8	7,9
	σ	0,6	0,3	0,3	0,6	0,3	0,3
	n	4			4		

Kommentare / Diskussion

Nach wie vor geht es in erster Linie um die Frage, welche Elemente in der Probe vorhanden sind. Obwohl die Nachweisgrenze der Methode EDX für die hier vorhandenen ‚schweren‘ Elemente durchaus unter 0,1% liegt (s. LV12), kommt es bereits bei Elementen, die im Konzentrationsbereich um 1% liegen, sowohl zu falsch-negativ- als auch zu falsch-positiv-Aussagen.

Falsch negativ ist es zum Beispiel, Silizium oder Mangan zu ‚übersehen‘, obwohl sie mit Konzentrationen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze vorhanden sind.

Falsch positiv ist zum Beispiel Zirkon, dem zwar Massenanteile oberhalb der Nachweisgrenze zugewiesen werden, das aber gar nicht in der Probe vorhanden ist.

Zu den Gründen für die falschen Angaben wiederhole ich hier den (allgemeingültigen) Abschnitt aus dem LV14:

- Signalüberlappungen
 - o Die unterschiedlichen Linien-Serien (K, L, M, ...) verschiedener Elemente liegen teilweise energetisch näher beieinander als die EDX-Detektoren auflösen können. Das ist vor allem bei schwachen Signalen gefährlich, wenn die charakteristischen Formen und die Nebenlinien noch nicht deutlich zu sehen sind.
- Summensignale (pile up)
 - o Treffen zwei Röntgenquanten ‚gleichzeitig‘ auf den EDX-Detektor, werden deren Energien addiert. Dies betrifft hauptsächlich die Elemente mit den höchsten Signalen.
- Escape-Peaks
 - o Ein im (Si-haltigen) EDX-Detektor erzeugtes Silizium-Röntgenquant kann ‚unerkannt‘ fliehen. Dadurch entsteht ein ‚Schattenspektrum‘, das um 1,74 keV nach links verschoben ist; betrifft also auch hauptsächlich die höchsten Signale im Spektrum.
- Röntgenfluoreszenz
 - o Atome können sowohl durch Elektronenbeschuss als auch durch Röntgenstrahlung ionisiert werden und somit Signale im EDX-Spektrum liefern. Während für die erste Variante ein ‚Überspannungsverhältnis‘ von zwei bis fünf optimal ist, klappt die zweite Variante am besten, wenn die Röntgenstrahlungsenergie des *einen* Atoms nur minimal über der Ionisationsenergie des *anderen* liegt.

~~~~~

Die SDD-Detektoren haben inzwischen zahlenmäßig eindeutig die Führung übernommen und sind an den Ergebnissen nicht signifikant von den Si(Li)-Detektoren zu unterscheiden.

~~~~~

Der bereits aus vorangegangenen Laborvergleichen bekannte Unterschied zwischen „B“ und „C“ hinsichtlich Chrom ist weiterhin vorhanden. „B“ liefert die niedrigsten und „C“ die höchsten Chrom-Konzentrationen. Der ebenfalls erkennbare Unterschied bei der Standardabweichung dürfte mit der Vielfalt an Auswertestrategien und Einstellmöglichkeiten positiv korreliert sein.

~~~~~

Erfreulicherweise sind die Ergebnisse als unabhängig von der verwendeten Beschleunigungsspannung anzusehen. Das niedrigste Überspannungsverhältnis lag bei 1,44 (Nickel-K bei 12 kV). Somit bin ich darin bestärkt, die Wahl der Messparameter völlig offen zu lassen, und kann die vorhandenen Daten den Kritikern vorhalten, die eine Teilnahme ablehnen, weil ich die Messbedingungen eben nicht exakt vorgebe.

~~~~~

Erstaunlich finde ich, dass beim Ausreißertest die meisten Teilnehmer wegen des Elements Nickel durchfallen. Immerhin ist Nickel im Gegensatz zu Mangan deutlich höher konzentriert und steht im Spektrum völlig frei.

~~~~~

Erwartungsgemäß aber doch erfreulicherweise unterscheiden sich die Ergebnisse von 2012 nicht signifikant von denen aus dem aktuellen Jahr 2015. Damit liegen von diesem Blech insgesamt 153 EDX-Ergebnisse und zehn von anderen Verfahren vor. So gut untersucht ist so schnell kein weiteres Stück Blech. Auch wird hierdurch bestätigt, dass die Proben, die im Besitz der Teilnehmer bleiben, langfristig zur Prüfmittelüberwachung geeignet sind.

## Durchführung des Ausreißertests

Für die Werte der drei Hauptelemente (Eisen, Chrom, Nickel) wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung<sup>3</sup> berechnet. Die Abweichung jedes einzelnen Wertes wurde auf die Standardabweichung normiert, was dem z-Score entspricht, der auch von der DAkkS (Deutsche Akkreditierungsstelle) verwendet wird. Daraus folgt z. B. ein Wert von 1, wenn der Einzelwert genau beim Mittelwert plus einer Standardabweichung liegt, und -0,5, wenn der Wert eine halbe Standardabweichung unter dem Mittelwert liegt.

Gab es nur einen Wert, dessen Betrag größer gleich 3 war, wurden alle Werte des betreffenden Teilnehmers entfernt, wodurch sich in der Regel Mittelwerte, Standardabweichungen und z-Scores änderten. Traten bei mehr als einem Teilnehmer Werte vom Betrag größer gleich 3 auf, wurden alle Werte desjenigen Teilnehmers entfernt, dessen Summe der Beträge der z-Scores die höchste war.

Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis alle Beträge der z-Scores unter 3 lagen.

Das beschriebene Verfahren wirkte sich der Reihe nach auf folgende Teilnehmer aus (in Klammern sind die Elemente genannt, die außerhalb des  $3\sigma$ -Intervalls lagen).

| (nur 2015)           | (nur 2012)   | (2012 + 2015)        |
|----------------------|--------------|----------------------|
| LV15-43 (Fe, Cr, Ni) | LV12-65 (Ni) | LV15-43 (Fe, Cr, Ni) |
| LV15-10 (Ni)         | LV12-21 (Ni) | LV12-65 (Ni)         |
| LV15-17 (Ni)         | LV12-06 (Fe) | LV15-10 (Ni)         |
| LV15-58 (Ni)         | LV12-56 (Ni) | LV15-17 (Ni)         |
| LV15-27 (Cr)         | LV12-30 (Ni) | LV15-58 (Ni)         |
| LV15-88 (Cr)         |              | LV12-21 (Ni)         |
| LV15-42 (Ni)         |              | LV15-27 (Cr)         |
| LV15-84 (Ni)         |              | LV12-30 (Ni)         |
|                      |              | LV15-88 (Cr)         |
|                      |              | LV12-56 (Ni)         |
|                      |              | LV12-06 (Fe)         |
|                      |              | LV15-45 (Fe)         |
|                      |              | LV15-42 (Ni)         |
|                      |              | LV15-18 (Fe)         |
|                      |              | LV12-49 (Ni)         |

<sup>3</sup> Die bedingte Formatierung in Excel arbeitet leider mit der Standardabweichung der Gesamtheit und nicht mit jener der Stichprobe. Aber durch dieses Hilfsmittel lassen sich die Ausreißer sehr einfach kennzeichnen.

## Teilnehmerliste (in alphabetischer Reihenfolge)

<entfernt>

### Schlussbemerkung – Ende der Ergebnisdarstellung

Die in diesem Bericht zusammengefassten Analyseergebnisse beruhen ausschließlich auf den durch die Teilnehmer zur Verfügung gestellten Daten. Diese wurden wahrscheinlich aus dem durch uns versendeten Probenmaterial gewonnen und spiegeln den jeweils untersuchten Probenbereich zum Zeitpunkt der Analyse wider. Weitergehende Schlussfolgerungen auf Basis dieser Befunde liegen im alleinigen Verantwortungsbereich der Teilnehmer bzw. desjenigen, dem dieser Ergebnisbericht vorliegt. Die Ergebnisdarstellung darf ohne die schriftliche Genehmigung des Prüflabors nur vollständig, nicht aber auszugsweise vervielfältigt oder verwendet werden.

Möchten Sie an einer Neuauflage des Laborvergleichs EDX teilnehmen? Dann informieren Sie sich bitte auf der Website:

<https://www.nanoanalytics.com/de/auftragsanalytik/laborvergleich.html>

Diese Ergebnisdarstellung lag ursprünglich auf unserem Server unter der Adresse:

<https://www.nanoanalytics.com/de/auftragsanalytik/laborvergleich/fruehere-ergebnisse.html>