

Laborvergleich EDX 2016 (LV16)

Editor

Martin Bühner
(Laborleiter REM/EDX)

nano*A*lytics

Heisenbergstraße 11
48149 Münster
HRB 6051,
Amtsgericht Münster

fon: 0251.53406.300
fax: 0251.53406.310
info@nanoanalytics.de
www.nanoanalytics.de

Geschäftsführung:
Dr. Boris Anczykowski
Dr. Andreas Schäfer

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

Die EDX-Analyse von Glas gestaltet sich schwierig, weil Glas ein elektrischer Isolator ist, die Quantifizierung des Leichtelements Sauerstoff fehlerbehaftet ist und die Natriumionen mobil sind. Dennoch erscheint das Gesamtergebnis erstaunlich vertrauenswürdig, vor allem von denjenigen Teilnehmern, die die Option der stöchiometrischen Berechnung der Sauerstoffkonzentration gewählt haben.

Probenmaterial und Präparation

Jedem Teilnehmer wurde ein Bruchstück einer Glasplatte zugeschickt. Alle Bruchstücke wurden aus ein und demselben Deckglas eines Bilderrahmens gewonnen. Noch vor dem Versand wurden die Bruchstücke 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. Auch um die elektrisch isolierende Eigenschaft des Glases mussten sich die Teilnehmer kümmern.

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekannte Zusammensetzung des Glases 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 auf 100% normiertes 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 oder Operateuren im selben Betrieb getrennt einreichen.

Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Es liegen 85 EDX-Ergebnisse vor, wobei diesmal auch die vier μ RFA- und RFA-Daten wegen der gleichen Detektion zu den EDX-Daten zählen. Zudem gibt es ein Ergebnis von einer Mikrosonde (WDX).

Qualitative Elementidentifikation

Die Häufigkeitsverteilung der Nennung einzelner Elemente ist im Diagramm 1 dargestellt und lässt sich näherungsweise in drei Kategorien einteilen:

- sieben Elemente, die von beinahe jedem Teilnehmer identifiziert wurden (O, Si, Na, Mg, Ca, Al, K)
- zwei Spurenelemente, die von rund der Hälfte der Teilnehmer gefunden wurden (Fe, S)
- neun weitere Elemente, die nur selten genannt wurden.

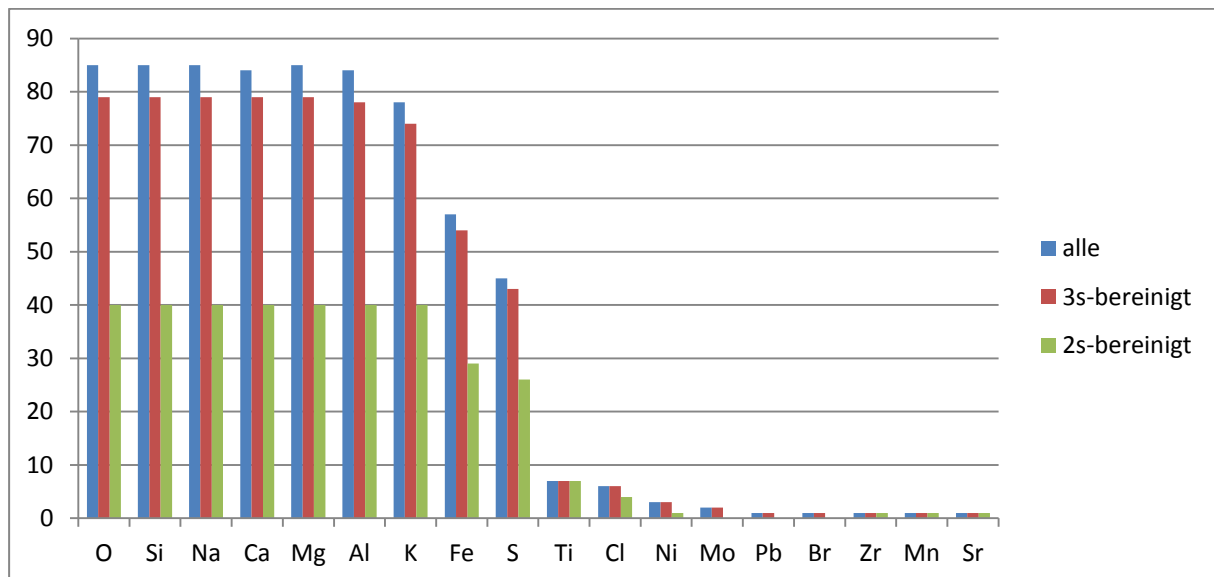


Diagramm 1 – Häufigkeit der Nennung von Elementen bei den EDX-Teilnehmern

Die blauen Balken zeigen die Gesamtheit aller EDX-Daten, die roten nach Korrektur durch einen 3σ -Ausreißertest¹ und die grünen nach Fortführung bis zur 2σ -Grenze. Dieses strenge Kriterium ist für einige Aspekte in der Diskussion der Ergebnisse vorteilhaft.

Im folgenden Kapitel über die quantitativen Angaben werden jene fünf Elemente berücksichtigt, die von allen 3σ -ausreißerbereinigten Teilnehmern identifiziert wurden.

¹ Die genaue Durchführung des Ausreißertests wird auf Seite 10 beschrieben.

Quantitative Elementkonzentrationen²

Sauerstoff ist das dominierende Element in Glas, da praktisch alle anderen Elemente in vollständig oxidiert Form vorliegen. Deswegen wurde der Ausreißertest nur auf die Konzentrationsangaben von Sauerstoff bezogen. In der Tabelle 1 sind des Weiteren nur diejenigen Elemente aufgeführt, die von allen 3 σ -ausreißerbereinigten Teilnehmern genannt wurden.

Tabelle 1 – Statistische Angaben zu den EDX-Ergebnissen³ für die ‚Hauptelemente‘

	Element	O	Si	Na	Ca	Mg
alle	Konzentration	46,7	33,9	10,1	5,4	2,4
	Standardabweichung	8,5	5,9	1,8	2,1	0,4
	Anzahl der Einzelwerte	85	85	85	84	85
3 σ -ausreißerbereinigt	Konzentration	47,4	33,4	10,1	5,1	2,4
	Standardabweichung	5,6	4,4	1,6	1,3	0,3
	Anzahl der Einzelwerte	79	79	79	79	79
2 σ -ausreißerbereinigt	Konzentration	46,8	33,8	9,9	5,4	2,4
	Standardabweichung	0,7	1,4	1,5	0,5	0,3
	Anzahl der Einzelwerte	40	40	40	40	40

Die Sauerstoffkonzentrationen aus Tabelle 1 werden in Diagramm 2 als Boxplots dargestellt.

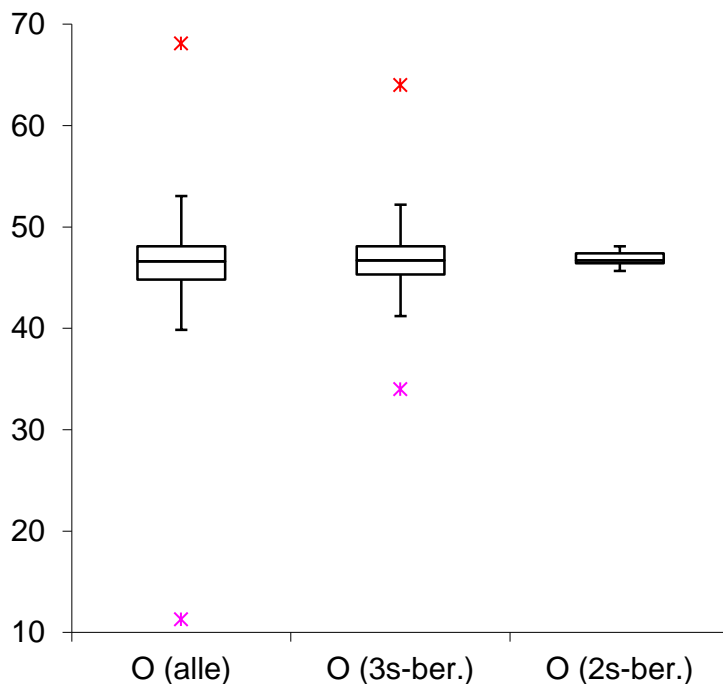


Diagramm 2 – Boxplots der Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit des durchgeführten Ausreißertests

² Alle Elementkonzentrationen in diesem Bericht sind als Massenanteil in Prozent dargestellt.

³ Die Rohdaten aller Teilnehmer wurden mit diesem Bericht als Excel-Tabelle verschickt.

Das Ergebnis der Analyse mit einer WDX-Mikrosonde lautet:

Element	O	Si	Na	Ca	Mg	Al	K	Fe	S
Konzentration	49,5	31,94	10,25	4,4	2,53	0,7	0,47	0,14	0,08

Tabelle 2 – Ergebnis des ‚nicht-EDX-Systems‘

Filterung der Ergebnisse nach bestimmten Kriterien

Hersteller und Detektortechnologie

Der besseren Vergleichbarkeit wegen sind alle Massenanteile in der Tabelle 3 mit einer Nachkommastellen angegeben, ungeachtet der Sinnhaftigkeit. Die Auswahl der Elemente orientiert sich wieder an der 3σ -ausreißerbereinigten Einstimmigkeit.

Tabelle 3 – EDX-Werte (3σ -ausreißerbereinigt) nach Hersteller und Detektortechnologie geordnet

			O	Si	Na	Ca	Mg
Hersteller	A	Ø	43,7	36,3	10,3	5,3	2,5
		σ	6,5	4,9	2,1	1,3	0,3
		n	18	18	18	18	18
	B	Ø	46,3	33,2	10,5	5,6	2,4
		σ	1,8	1,9	1,3	0,8	0,4
		n	23	23	23	23	23
	C	Ø	50,4	32,0	9,8	4,4	2,3
		σ	6,1	5,3	1,4	1,5	0,2
		n	27	27	27	27	27
	D	Ø	49,8	31,6	10,0	5,0	2,2
		σ	5,6	3,0	1,2	0,9	0,2
		n	5	5	5	5	5
	E	Ø	47,7	33,6	9,2	5,4	2,3
		σ	1,7	1,4	1,0	0,6	0,2
		n	6	6	6	6	6
Technologie	SDD	Ø	48,0	32,7	10,3	5,0	2,4
		σ	5,7	4,4	1,6	1,5	0,3
		n	53	53	53	53	53
	Si(Li)	Ø	46,3	34,8	9,7	5,2	2,3
		σ	5,3	3,9	1,4	0,8	0,3
		n	26	26	26	26	26

Beschleunigungsspannung

Tabelle 4 – EDX-Werte (3σ -ausreißerbereinigt) nach Beschleunigungsspannung geordnet

			O	Si	Na	Ca	Mg
Beschleunigungsspannung	7 kV	∅	46,6	34,7	9,6	5,3	2,5
		σ					
		n	1	1	1	1	1
	10 kV	∅	46,8	34,9	9,4	5,2	2,2
		σ	1,5	1,5	1,9	0,1	0,4
		n	4	4	4	4	4
	12 kV	∅	48,5	34,6	7,9	5,7	1,8
		σ					
		n	1	1	1	1	1
	13 kV	∅	41,5	37,5	11,1	5,4	2,7
		σ					
		n	1	1	1	1	1
	15 kV	∅	47,9	33,1	10,2	4,8	2,4
		σ	6,5	5,2	1,4	1,4	0,3
		n	24	24	24	24	24
	20 kV	∅	48,2	33,0	10,0	5,0	2,4
		σ	5,9	4,5	1,5	1,4	0,2
		n	34	34	34	34	34
	25 kV	∅	39,8	38,6	10,2	6,8	2,5
		σ	5,1	5,3	0,5	0,9	0,3
		n	3	3	3	3	3
	30 kV	∅	47,3	32,1	11,3	5,0	2,5
		σ	2,3	2,2	2,3	0,6	0,3
		n	4	4	4	4	4
mehrere	∅	46,4	32,8	10,8	5,8	2,5	
	σ	0,9	0,8	0,6	0,4	0,3	
	n	3	3	3	3	3	

Kommentare / Diskussion

Neben der immerwährenden Frage der richtigen Elementidentifizierung, die durch Signalüberlappungen und Detektionsartefakte erschwert wird, erscheinen zwei Themenbereiche aufgrund der vorliegenden Daten wichtig:

- 1) Die Quantifizierung von Sauerstoff
- 2) Das Verhalten von Natrium in Glas

ad 1)

Der Nachweis und erst recht die Quantifizierung von Sauerstoff sind mit mehreren Problemen behaftet, die hier nur stichpunktartig aufgeführt werden.

- Ein ungünstiges Überspannungsverhältnis an der Probenoberfläche, das erst in einiger Tiefe der Wechselwirkungsbirne günstiger wird
- Die im Vergleich zu den Auger-Elektronen geringe Röntgenausbeute der ionisierten Sauerstoffatome (Quantenausbeute)
- Die niedrige Energie der emittierten Röntgenstrahlung und die damit verbundene starke Absorption

Daraus ergeben sich extreme und somit stark fehlerbehaftete Korrekturfaktoren für die Quantifizierung (z. B. ZAF, $\Phi(\rho z)$, PAP, ...).

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, sehen wohl praktisch alle kommerziellen EDX-Systeme die Möglichkeiten vor, die Sauerstoffkonzentration als Differenz zu 100% oder, noch besser, stöchiometrisch aus den Konzentrationen der anderen Elemente zu berechnen. Ab Natrium sind die oben genannten Probleme der ‚Leichtelementanalyse‘ kaum noch vorhanden und deswegen deutlich besser beherrschbar. Zudem ist Glas als ideale Probe für eine stöchiometrische Berechnung des Sauerstoffs anzusehen, da es über die Schmelze verschiedener Metalloxide hergestellt wird.

Die dramatische Abnahme der Standardabweichung der Sauerstoffkonzentration durch Fortführung des Ausreißertest von 3 auf 2 σ ist vermutlich dadurch erklärbar, dass nur diejenigen Ergebnisse übrig bleiben, bei denen der Sauerstoffgehalt stöchiometrisch berechnet wurde.

ad 2)

Bei meinen eigenen Messungen hatte ich mit dem Phänomen zu kämpfen, dass die Natriumkonzentration nahezu jeden beliebigen Wert zwischen 2 und 15% annehmen konnte. Ich habe mich aufgrund der Messdaten, die mit möglichst geringer Elektronendosis erfolgten, für einen Wert von 10,5% entschieden, an dem ich alle anderen Werte ausgerichtet habe.

Dass auch andere Teilnehmer mit dem Natrium zu kämpfen hatten, lässt sich recht gut an der kaum abnehmenden Standardabweichung der Natriumkonzentration beim Ausreißertest erkennen. Auch ist die relative Streuung genauso groß wie beim Magnesium, das aber nur rund ein Viertel der Konzentration aufweist.

Die Ursache liegt in der leichten Mobilität der Natriumionen (eigentlich aller Alkalimetallionen), die durch äußere Felder und vor allem bei erhöhter Temperatur, wie sie durch den Elektronenbeschuss zu Stande kommt, auftritt.

Weiterhin erwähnenswert:

Daraus, dass sich der ‚Endwert‘ aus der Fortführung des Ausreißertests bis zur 1σ -Grenze so gut wie gar nicht vom Mittelwert aller Ergebnisse unterscheidet, schließe ich zweierlei. Erstens bestätigt es wieder einmal die 1907 von Francis Galton in Nature veröffentlichte Intelligenz der Masse (vox populi); zweitens muss die Verteilung aller Werte ziemlich symmetrisch und unimodal sein.

Durchführung des Ausreißertests

Aus den Sauerstoffkonzentrationsangaben wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der Stichprobe berechnet. Die Abweichung jedes einzelnen Wertes wurde auf diese Standardabweichung normiert. 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.

Alle Angaben desjenigen Teilnehmers, dessen Betrag der Abweichung am größten war, wurden gelöscht, wodurch sich ein neuer Mittelwert und eine neue Standardabweichung der Stichprobe ergaben. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis der Betrag der größten Abweichung unter 3 lag.

Das beschriebene Verfahren wirkt sich der Reihe nach auf folgende Teilnehmer aus.

Teilnehmernummer	Sauerstoffwerte vor löschen des Teilnehmers (Prüfkriterium)	Wert des Teilnehmers (Prüfgröße)	Datensätze
LV16-10	46,7 ± 8,5	11,3	85
LV16-60	47,1 ± 7,6	23,3	84
LV16-11	47,4 ± 7,1	24,9	83
LV16-35	47,6 ± 6,7	25,7	82
LV16-05	47,9 ± 6,3	68,1	81
LV16-17	47,7 ± 5,9	65,8	80

Bei Fortsetzung bis alle Abweichungsbeträge unter 2 liegen (2σ -Kriterium), ergibt sich für die restlichen 40 Datensätze eine Sauerstoffkonzentration von $46,8 \pm 0,7$. Bei der Fortführung bis 1σ ergeben die drei letzten Ergebnisse einen Wert von $46,57 \pm 0,01$.

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>