

Laborvergleich EDX 2019 (LV19)

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 ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der funkenspektrometrischen Volumenanalyse und dem Mittelwert der großen Anzahl an EDX-Ergebnissen zeigt einerseits, dass die Probe offenbar die Anforderung einer homogenen Probe erfüllte, und andererseits, dass die Methode EDX sehr wohl in der Lage ist, die Zusammensetzung einer unbekannt Probe recht genau zu bestimmen.

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 Werkstoff 1.4429 (alternative Bezeichnung X2CrNiMoN17-13-3).

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekannt Zusammensetzung¹ 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* 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.

¹ Es sollten ausdrücklich nur Elemente ab Natrium, Ordnungszahl 11, berücksichtigt werden, also keine ‚Leichtelemente‘.

Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Von den Blechen liegen insgesamt 101 EDX- sowie 3 (μ)RFA-, 1 WDX- und 1 Funken-spektrometrie-Ergebnis vor.

Qualitative Elementidentifikation

Die Häufigkeitsverteilung der Nennung einzelner Elemente ist im Diagramm 1 dargestellt.²

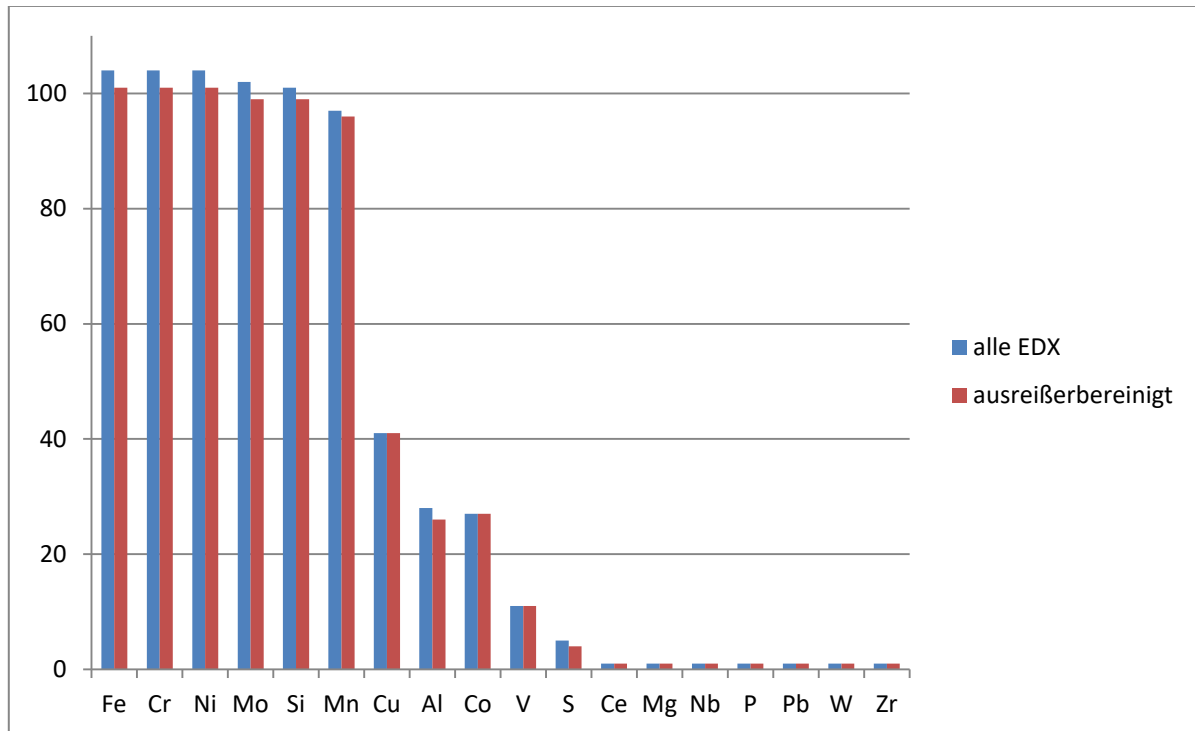


Diagramm 1 – Häufigkeit der Nennung einzelner Elemente

Drei Elemente wurden von allen Teilnehmern identifiziert: Eisen, Chrom und Nickel.

Auf einige der weiteren identifizierten Elemente gehe ich in der Diskussion ab Seite 5 ein.

Die Durchführung des Ausreißertests wird auf Seite 6 beschrieben.

Quantitative Elementkonzentrationen^{3,4,5}

Statt eine Tabelle mit Mittelwerten und Standardabweichungen aller EDX-Daten zu zeigen, möchte ich quasi den umgekehrten Weg gehen und führe zunächst das Ergebnis einer Funken-spektrometrie an, die als Referenz und zum Vergleich dienen kann.

² (μ)RFA-Geräte werden wegen der gleichen Detektoren ebenfalls zu „EDX“ gezählt.

³ Alle Elementkonzentrationen in diesem Bericht sind als Massenanteil in Prozent dargestellt.

⁴ Alle Daten der EDX-Teilnehmer wurden, falls nötig, auf glatt 100% normiert.

⁵ Die auf 100% normierten Daten wurden in Form einer Excel-Tabelle mit diesem Bericht zusammen verschickt, so dass jeder Teilnehmer die Möglichkeit hat, eigene Berechnungen durchzuführen.

Tabelle 1 – Ergebnis einer Funkenspektrometrie

Fe	Rest
C [%]	0,024
Si [%]	0,419
Mn [%]	1,21
P [%]	0,027
S [%]	0,0019
Cr [%]	17,41
Mo [%]	2,64
Ni [%]	12,46
Al [%]	0,0063
Co [%]	0,178
Cu [%]	0,232
Nb [%]	0,0041
Ti [%]	0,0032
V [%]	0,035
W [%]	0,036
Pb [%]	0,00084
Sn [%]	0,011
As [%]	0,014
Ce [%]	0,019
Sb [%]	0,00043
Se [%]	0,0019
Ta [%]	0,0023
B [%]	0,00029
N [%]	0,176

Grundlegende Gedanken zur EDX-Quantifizierung

Jede Angabe von Zahlenwerten ist logischerweise nur in Kombination mit der Nennung von Elementen sinnvoll. Das heißt, *ein* - wenn nicht *der* - entscheidende Schritt wurde bereits unter der vorgenannten Überschrift gemacht (Qualitative Elementidentifikation). Jeder Teilnehmer hat sich für eine Reihe von Elementen entschieden, zu denen er Zahlenwerte angegeben hat. Hierbei reicht das Vorgehen wahrscheinlich von der ‚automatischen‘ Identifizierung bis zur manuellen/visuellen Auswertung jeder kleinsten ‚Beule‘ im Bremsstrahlungsuntergrund. Die Frage nach den ‚richtigen‘ Elementen habe ich dabei wie in Tabelle 2 zu sehen ist, beantwortet.

Tabelle 2 – Vergleich Funkenspektrometrie und ausreißerbereinigte EDX-Daten relevanter Elemente⁶⁷

	Funken	EDX	±
Fe	65,44	65,70	0,77
Cr	17,50	17,56	0,62
Ni	12,53	12,18	0,41
Mo	2,65	2,61	0,33
Mn	1,22	1,26	0,37
Si	0,42	0,41	0,10
Cu	0,23	0,27	0,09

Meine Argumente für die Auswahl der Elemente folgen in der Diskussion, ebenso wie weitere Auffälligkeit, die ich in den Daten entdeckt habe.

Kommentare / Diskussion

Die Identifikation (und damit die auch die Quantifizierung) der Elemente in EDX-Spektren wird generell durch drei Phänomene erschwert.

1) Nachweisgrenze

- Eine mathematische Definition der Signalstärke, die ein Element mindestens haben muss, um sicher nachgewiesen zu sein, ist, dass die Netto-Intensität eines Elements größer als die dreifache statistische Schwankung des Untergrunds sein muss. Hier macht sich eine längere Messzeit positiv bemerkbar.
- Erfahrungs- und erwartungsgemäß streicht dieser Umstand folgende Elemente aus dem funkenspektrometrischen Ergebnis: C, P, S, Al, Nb, Ti, (V, W,) Pb, Sn, As, Ce, Sb, Se, Ta, B und N.

2) Signalüberlappung

- Die Emissionsenergien der charakteristischen Röntgenlinien aller chemischen Elemente sind zwar eindeutig verschieden, allerdings überlappen sich die Signale teils heftig, da die systembedingte Nachweis-Halbwertsbreite viel größer als der Energieabstand mancher Linien ist. Hier macht sich ein Detektor mit guter Energieauflösung positiv bemerkbar. Außerdem arbeitet die Element-Entfaltung in der Software besser, wenn durch längere Messzeit das Signal-Rausch-Verhältnis besser wird.
- Hier betrifft dies die Elementkombinationen
 - Si – W
 - Mo – S – Pb
 - Fe – Mn
 - Mo – Zr – P

3) Artefakte

- Summensignale (pile up)
- Escape-Linien

⁶ Die Werte beider Methoden wurden für die angegebenen Elemente auf 100% normiert. Daraus resultieren auch die Abweichungen zwischen Tabelle 1 und Tabelle 2.

⁷ Alle Werte sind der Übersichtlichkeit halber auf zwei Nachkommastellen gerundet, ungeachtet der Sinnhaftigkeit.

- ICC (incomplete charge collection, shelf, tail)
 - Durch diesen Effekt sind die linken (niederenergetischen) Seiten der Signale etwas 'ausgebeult'. In diesem Bereich der kräftigen Eisen- K_{β} -Linie liegt das Signal von Kobalt und wird deswegen deutlich überbewertet. Dieser Effekt tritt bei den SDD-Detektoren noch deutlicher auf als bei den Si(Li)-Detektoren.
- Systematische Fehlerquellen
 - Probenteller aus Aluminium sorgen über Rückstreuелеktronen und Röntgenfluoreszenz-anregung in diesem Fall für das ganze per EDX nachgewiesene Aluminium. Der vermeintliche Aluminium-Anteil steigt mit zunehmender Beschleunigungsspannung.
 - Da das Detektormaterial selbst aus Silizium besteht, wird der Anteil des Siliziums durch Fluoreszenz-anregung etwas über den wahren Wert erhöht. (Dieser Effekt tritt bei den Si(Li)-Detektoren stärker auf als bei den SDD-Detektoren, vermutlich wegen des größeren Volumens der Detektoren.)

Weshalb das Vanadium-Signal in etlichen EDX-Spektren so hoch bewertet wird, dass es deutlich über dem funkenspektrometrischen Wert liegt, ist mir nicht klar.

Durchführung des Ausreißertests

Aus den auf 100% normierten Konzentrationsangaben wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der Stichprobe des jeweiligen Elementes berechnet. Die Abweichung jedes einzelnen Wertes wurde auf diese Standardabweichung normiert. Diese Angabe nennt sich Z-Score und taucht auf Ihrem Teilnahmezertifikat auf.

Solange es einen Teilnehmer gab, bei dem der Betrag des Z-Scores eines der drei Hauptelemente (Eisen, Chrom, Nickel) über 3 lagen, wurden dessen gesamte Daten gelöscht. Dadurch ergaben sich jeweils ein neuer Mittelwert und eine neue Standardabweichung der Stichprobe. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis kein Teilnehmer mehr diesem Kriterium entsprach.

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

Teilnehmernummer	Element, bei dem die Abweichung über dem Betrag von 3 lag
LV19-101	Fe
LV19-48	Ni
LV19-2	Cr

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.

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>