

Laborvergleich EDX 2021 (LV21)

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 des Geräts und/oder des Operateurs 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

Mehrere Punkte sind als erfreulich festzustellen: Die hohe Teilnehmerzahl trotz der „Corona“-Pandemie, die geringe Anzahl an Ausreißern und die hervorragende Übereinstimmung zwischen den (an einer völlig unbekanntem Probe(!) erzielten) EDX-Messwerten und funktenspektrometrischen Vergleichsmessungen.

Probenmaterial und Präparation

Jedem Teilnehmer wurde ein einige Quadratmillimeter 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). Es war aber ausdrücklich ein anderes Blech als im Laborvergleich 2019, auch wenn es dieselbe Werkstoffbezeichnung trägt.

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekanntem Zusammensetzung¹ des Blechstücks 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

Es liegen insgesamt 96 Analyseergebnisse vor, davon 90 ‚klassische‘ EDX- und 4 (μ)RFA-Ergebnisse, die wegen der gleichen Detektortechnologie zusammengefasst werden, sowie 2 Ergebnisse von Funkenspektrometern.

Qualitative Elementidentifikation

Im Diagramm 1 ist die Anzahl der EDX-Nennungen aller erwähnten Elemente dargestellt.

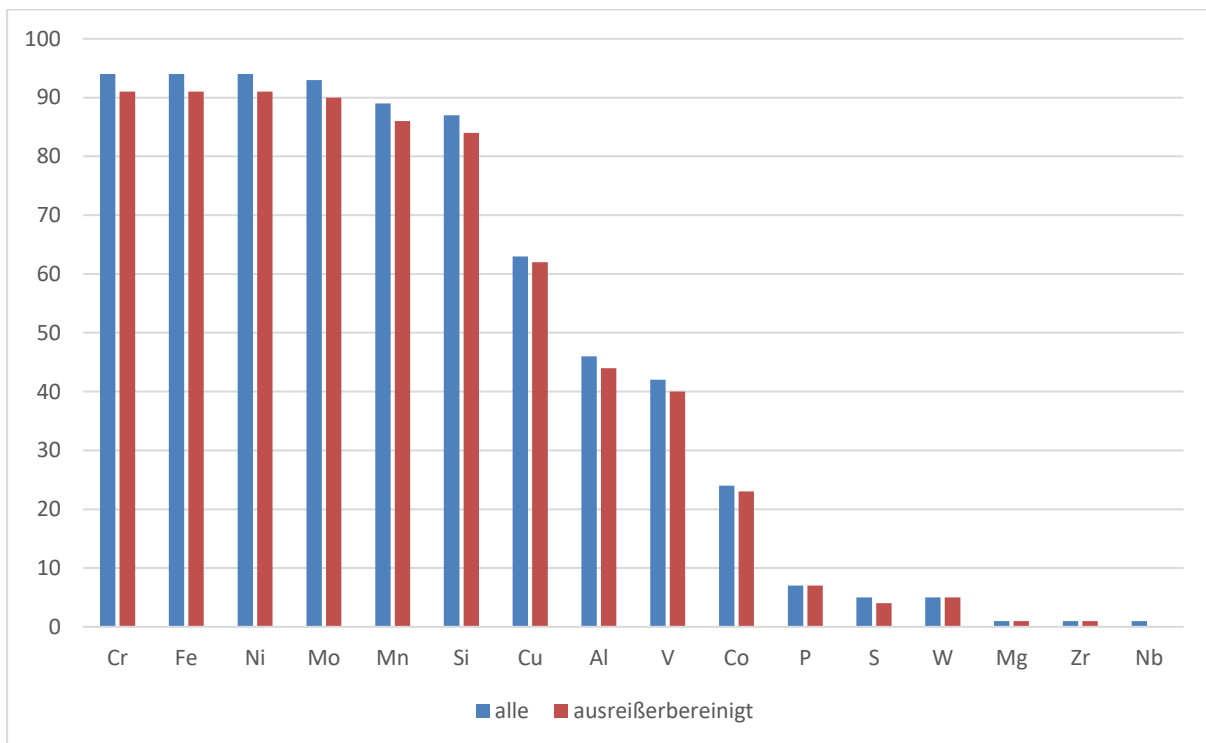


Diagramm 1 – Anzahl der Nennungen einzelner Elemente

Eisen, Chrom und Nickel wurden von allen Teilnehmern angegeben.

Quantitative Elementkonzentrationen²

Zunächst wurde überprüft, ob die von jedem Teilnehmer genannten Ergebnisse³ in Summe 100% ergeben und – falls nicht – auf glatt 100% normiert.

Für den Ausreißertest wurden nur die Angaben zu den drei von allen Teilnehmern genannten Hauptelementen (Eisen, Chrom und Nickel) bewertet. Hierzu wurden sie zunächst ihrerseits auf 100% normiert, der Mittelwert und die Standardabweichung der Stichprobe jedes einzelnen Elements berechnet und die Abweichung aller Einzelwerte in Relation zur Standardabweichung gesetzt (dies entspricht auch dem Z-Score, den die Teilnehmer auf ihrem Zertifikat finden). Der Maximalwert aller Abweichungen wurde ermittelt und iterativ alle Werte des betreffenden Teilnehmers entfernt, solange dem Betrag nach die Abweichung über drei Sigma lag.

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

³ Die mit diesem Bericht verschickte Tabelle enthält die Original-Rohdaten, wie sie übermittelt wurden.

Dieses Verfahren ist eine Adaption des Ausreißertests nach GRUBBS, wobei auf die variable Grenze verzichtet wird, was angesichts der Teilnehmerzahl einem schwächeren Kriterium entspricht. Es trifft der Reihe nach die folgenden Teilnehmer:

- LV21-27 wegen der Chrom-Konzentration
- LV21-80 wegen der Chrom-Konzentration
- LV21-62 wegen der Chrom-Konzentration

Grundsätzliche 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 1 zu sehen ist, beantwortet.

Tabelle 1 – Vergleich normierter Funkenspektrometrie- und ausreißerbereinigter EDX-Daten relevanter Elemente

	Funken \emptyset	EDX \emptyset	\pm
Fe	65,0	65,2	0,8
Cr	17,6	17,6	0,5
Ni	12,6	12,2	0,4
Mo	2,6	2,6	0,4
Mn	1,5	1,5	0,5
Si	0,34	0,39	0,09
Cu	0,30	0,32	0,06
V	0,07	0,08	0,02

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 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 als für EDX-Systeme nicht erreichbar: B, C, N, P, S, Al, Ti, (Co), As, Se, Nb, Sn, Sb, Ta, (W) und Pb.

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 – S⁴
 - Fe – Mn
 - Mo – Zr – P⁵

3) Artefakte

- Summensignale (pile up)
- Escape-Linien
- 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.
- Systematische Fehlerquellen
 - Probenhalter und Kammerbestandteile aus Aluminium sorgen über Rückstreuелеktronen und Röntgenfluoreszenzsanregung in diesem Fall für praktisch das ganze per EDX nachgewiesene Aluminium. Der vermeintliche Aluminium-Anteil steigt mit zunehmender Beschleunigungsspannung und liegt ungefähr 7x höher als die Funkenspektrometer ausgeben.
 - Dass das Detektormaterial selbst aus Silizium besteht, könnte über Fluoreszenzsanregung bewirken, dass der Anteil des Siliziums geringfügig über den funkenspektrometrischen Wert erhöht wird.

[...]

Darüber hinaus lassen sich keine erwähnenswerten Unterschiede hinsichtlich verwendeter Detektortechnologie (SDD oder Si(Li)), des Herstellers oder der verwendeten Beschleunigungsspannung feststellen.

[...]

⁴ Angesichts der rund 0,004% Schwefel, die funkenspektrometrisch gefunden wurden, deuten die gut 0,3% im Mittel der fünf EDX-Angaben recht eindeutig auf eine Fehlinterpretation des Molybdänsignals als Schwefel bzw. eine unzureichende Entfaltung durch die Auswertesoftware hin.

⁵ Molybdän-L₁ und Phosphor K_α liegen nur 2 eV auseinander.

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.