

Laborvergleich EDS 2022 (LV22)

Editor

Martin Bühner
(Laborleiter REM/EDS)

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 EDS-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

Erneut zeigt sich die Fähigkeit der EDS-Analyse, eine unbekannte Probe gut zu beschreiben. Hierbei wurden auch „Spurenelemente“ im Bereich unter 1% in großer Übereinstimmung mit funkspektrometrischen Analysen detektiert. Dabei sollte man nicht vergessen, dass ‚leichte‘ Elemente absichtlich ausgespart wurden.

Probenmaterial und Präparation

Jedem Teilnehmer wurde ein wenige Quadratmillimeter großes Stück eines Blechs zugeschickt. Alle Blechstücke wurden aus ein und demselben größeren Blech geschnitten. Es handelte sich um den Rest der Probe des Laborvergleichs 2009 und besteht aus dem Werkstoff 1.4310 (alternative Bezeichnung X10CrNi18-8).

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekannte 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 EDS-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 106 Analyseergebnisse vor, davon 98 ‚klassische‘ EDS- und 6 (μ)RFA-Ergebnisse, die wegen der gleichen Detektortechnologie zusammengefasst werden, sowie 2 Ergebnisse von Funkenspektrometern.

Qualitative Elementidentifikation

Im Diagramm 1 ist die Anzahl der EDS-Nennungen aller erwähnten Elemente in den ausreißerbereinigten Daten dargestellt.

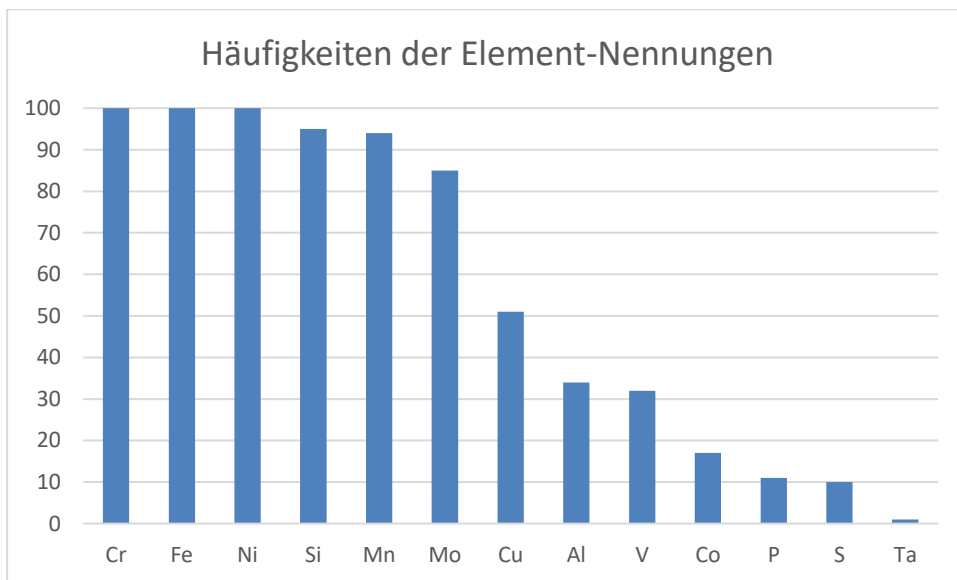


Diagramm 1 – Anzahl der Nennungen einzelner Elemente im ausreißerbereinigten Datensatz

Eisen, Chrom und Nickel wurden von allen Teilnehmern angegeben. Es handelt sich dabei um die Elemente mit den höchsten Konzentrationen. Deswegen beziehen sich die Z-Scores auf den Zertifikaten auf diese drei Elemente. Sowohl beim Ausreißertest als auch bei der Berechnung der Mittelwerte aller EDS-Daten wurde ebenfalls der Fokus auf diese drei Elemente gelegt (siehe auch das Beispiel auf Seite 12).

Quantitative Elementkonzentrationen²

Für den Ausreißertest nach GRUBBS wurden nur die Angaben zu den drei von allen Teilnehmern genannten Hauptelementen (Eisen, Chrom und Nickel) bewertet. Hierzu wurden diese auf 100% normiert und ein zweiseitiger Ausreißertest bei 5% Signifikanzniveau durchgeführt. Der Test bewertete iterativ den am weitesten vom Mittelwert entfernten Wert, also einen von sechs möglichen Werten (jeweils größter oder kleinster Wert von Eisen, Chrom oder Nickel). Solange der Test einen Ausreißer fand, wurde der Datensatz des betroffenen Teilnehmers entfernt. Es traf der Reihe nach die folgenden Teilnehmer:

- LV22-69 wegen der Nickel-Konzentration
- LV22-68 wegen der Chrom-Konzentration
- LV22-57 wegen der Chrom-Konzentration
- LV22-04 wegen der Nickel-Konzentration

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

Tabelle 1 zeigt alle Erkenntnisse zur Zusammensetzung der Probe³ als Vergleich der gemittelten funkenspektrometrischen Daten zum Mittelwert der 100 ausreißerbereinigten EDS-Ergebnisse.

Zur Berechnung wurden die Werte aller Teilnehmer derart normiert, dass die Summe von Eisen, Chrom und Nickel 100% ergab. Anschließend wurde der Mittelwert berechnet und wieder für alle Elemente auf eine Summe von 100% normiert. Die Standardabweichung der Stichprobe wurde mit demselben Normierungsfaktor angeglichen. Im Anhang ist auf Seite 12 eine kleine Beispielrechnung zu diesem Vorgehen gezeigt.

Tabelle 1 – Gesamtüberblick⁴ aller Elemente in der Probe

| Z | | Funken | EDS ¹ | |
|----|----|--------|------------------|------|
| | | ∅ | ∅ | σ |
| 5 | B | 0,001 | | |
| 6 | C | 0,094 | | |
| 13 | Al | 0,008 | 0,24 | 0,22 |
| 14 | Si | 0,699 | 0,68 | 0,15 |
| 15 | P | 0,027 | 0,05 | 0,02 |
| 16 | S | 0,009 | 0,12 | 0,15 |
| 22 | Ti | 0,008 | | |
| 23 | V | 0,065 | 0,06 | 0,02 |
| 24 | Cr | 17,332 | 17,33 | 0,50 |
| 25 | Mn | 1,046 | 1,05 | 0,20 |
| 26 | Fe | 72,667 | 72,34 | 0,52 |
| 27 | Co | 0,087 | 0,47 | 0,21 |
| 28 | Ni | 7,350 | 7,08 | 0,24 |
| 29 | Cu | 0,222 | 0,22 | 0,06 |
| 30 | Zn | 0,001 | | |
| 41 | Nb | 0,003 | | |
| 42 | Mo | 0,324 | 0,36 | 0,12 |
| 50 | Sn | 0,005 | | |
| 74 | W | 0,046 | | |
| 82 | Pb | 0,002 | | |

³ Ein Teilnehmer hat die Konzentration von Tantal angegeben. Da weder ein weiterer EDS-Teilnehmer noch die beiden Funkenspektrometer das Element fanden, habe ich es nicht berücksichtigt.

⁴ Ungeachtet der Sinnhaftigkeit wurde zur besseren Übersichtlichkeit auf eine einheitliche Anzahl an Nachkommastellen gerundet.

Tabelle 2 stellt einen Auszug aus Tabelle 1 dar, für den folgende Veränderungen durchgeführt wurden:

- Lediglich „EDS-Elemente“ wurden berücksichtigt
- Der Mittelwert der beiden Funkenspektrometrie-Ergebnisse wurde für exakt diese Elementauswahl auf 100% normiert
- Alle Werte wurden ungeachtet der Sinnhaftigkeit mit 2 Nachkommastellen angegeben
- ‚Gute‘ Übereinstimmungen zwischen EDS und Funken wurden grünlich markiert, während ‚schlechte‘ rötlich markiert wurden⁵

Tabelle 2 – EDS-relevanter Auszug aus Tabelle 1

| | Funken | EDS |
|----|--------|-------|
| Al | 0,01 | 0,24 |
| Si | 0,70 | 0,68 |
| P | 0,03 | 0,05 |
| S | 0,01 | 0,12 |
| V | 0,07 | 0,06 |
| Cr | 17,36 | 17,33 |
| Mn | 1,05 | 1,05 |
| Fe | 72,78 | 72,34 |
| Co | 0,09 | 0,47 |
| Ni | 7,36 | 7,08 |
| Cu | 0,22 | 0,22 |
| Mo | 0,33 | 0,36 |

Filterung der Daten nach bestimmten Kriterien

Hersteller

Die Teilnehmer wurden bei der Ergebniseingabe auch nach dem Hersteller ihres EDS-Systems gefragt. Die in Tabelle 3 gezeigten Anzahlen wurden den angebotenen Kategorien zugeordnet.

Tabelle 3 – Anzahl der EDS Systeme verschiedener Hersteller

| | anderer | [a] | [b] | [c] | [d] | [e] |
|---|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| n | 6 | 29 | 17 | 5 | 36 | 7 |

⁵ Auf mögliche Gründe für die ‚schlechte‘ Übereinstimmung wird in der Diskussion eingegangen.

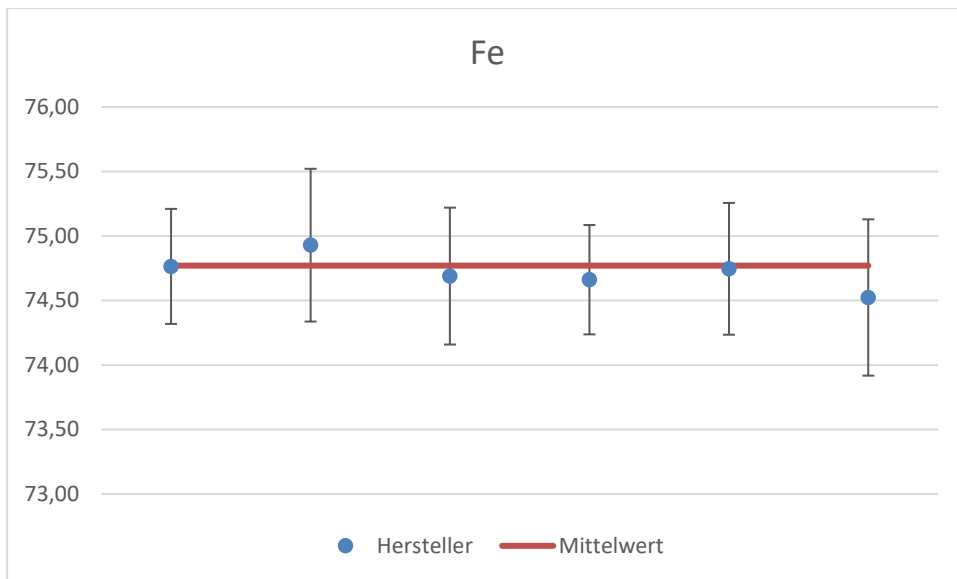


Diagramm 2 – Eisen-Konzentration mit Standardabweichung je nach Hersteller

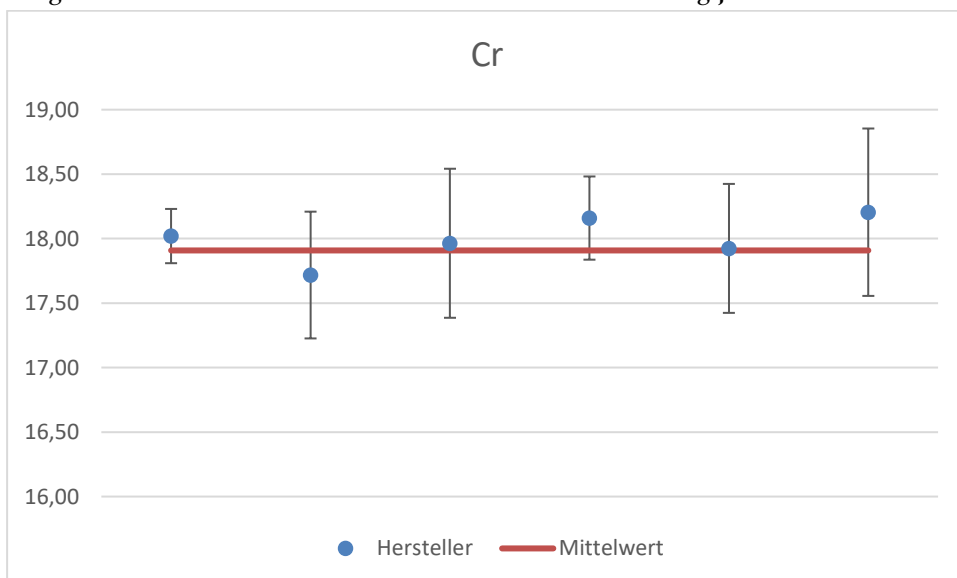


Diagramm 3 – Chrom-Konzentration mit Standardabweichung je nach Hersteller

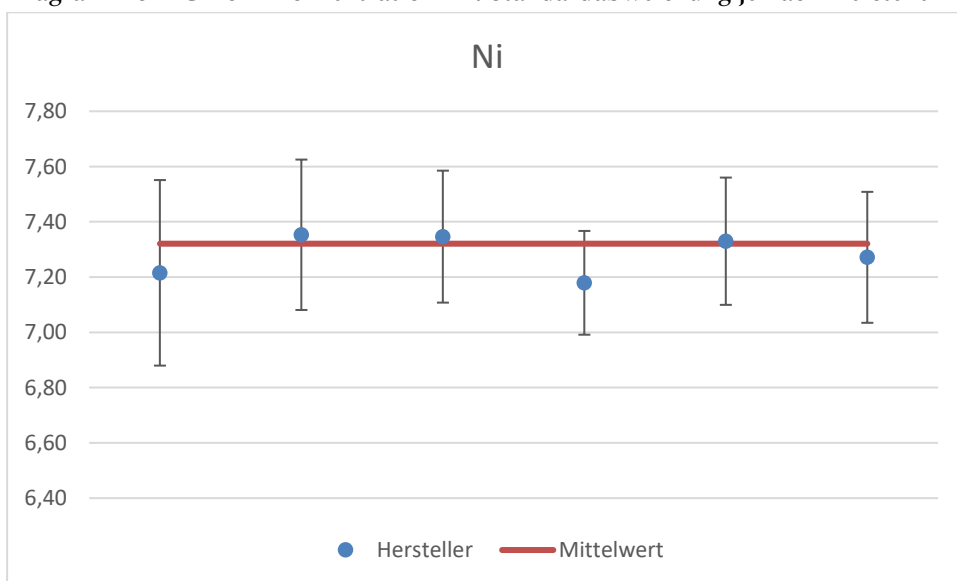


Diagramm 4 – Nickel-Konzentration mit Standardabweichung je nach Hersteller

Die Teilnehmer hatten die freie Wahl der Beschleunigungsspannung. Es wurden Einstellungen von 12 kV bis 30 kV gewählt⁶. Bei 12 kV Beschleunigungsspannung hat die Nickel-K-Schale mit 8,333 keV die höchste der sinnvoll verwendbaren Ionisierungsenergien und liefert ein Überspanungsverhältnis von 1,44.

Tabelle 4 zeigt die Anzahlen der verwendeten Beschleunigungsspannungen, wobei ‚mehrere‘ meist die Werte 15, 20 und 30 kV umfasst.

Tabelle 4 – Anzahlen verwendeter Beschleunigungsspannungen

| | 12 kV | 15 kV | 18 kV | 20 kV | 25 kV | 30 kV | mehrere |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| n | 1 | 10 | 1 | 66 | 9 | 2 | 4 |

Die Diagramme zur Verdeutlichung folgen auf der nächsten Seite.

[Die früher übliche Filterung nach der Detektortechnologie bietet sich nicht mehr an, da die zahlenmäßige Überlegenheit der SDD gegenüber den Si(Li) bei 94:7 liegt.]

⁶ Hier beziehen sich die Daten lediglich auf die ‚echten‘ EDS-System, also ohne (μ)RFA.

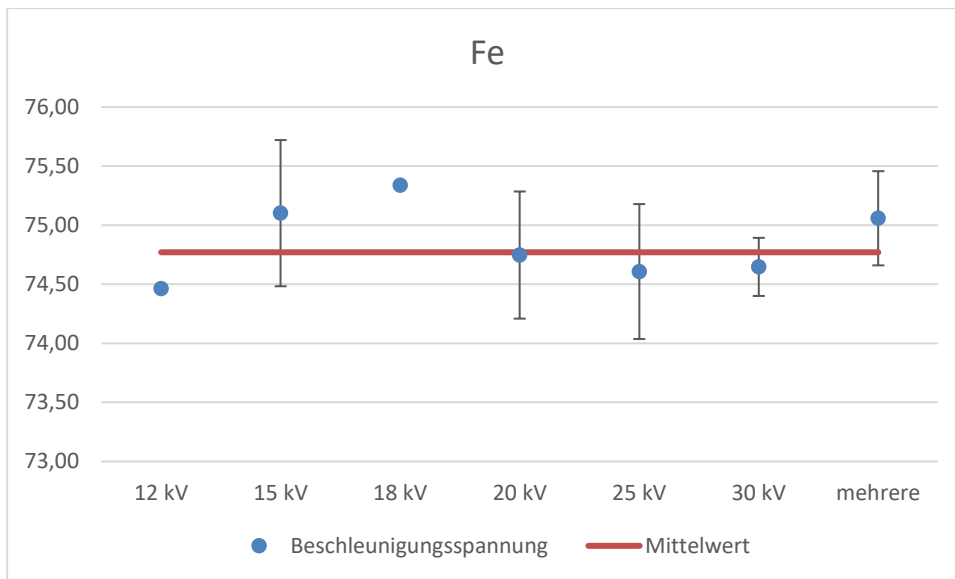


Diagramm 5 – Eisen-Konzentration mit Standardabweichung je nach Beschleunigungsspannung

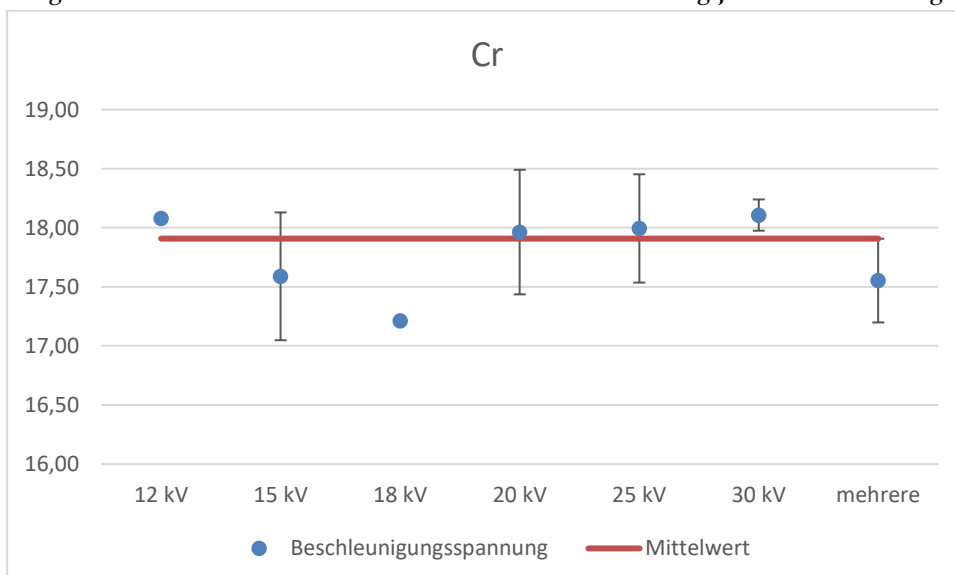


Diagramm 6 – Chrom-Konzentration mit Standardabweichung je nach Beschleunigungsspannung

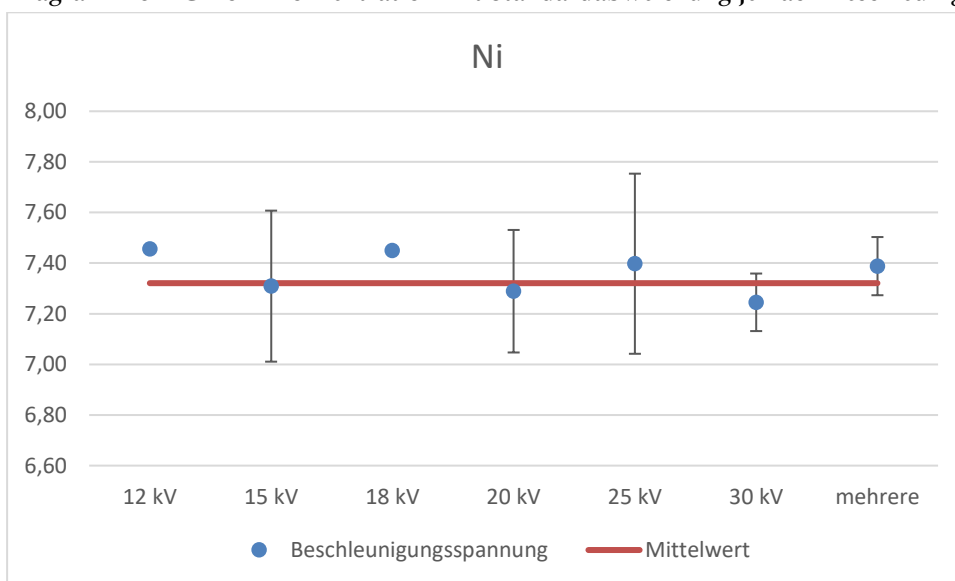


Diagramm 7 – Nickel-Konzentration mit Standardabweichung je nach Beschleunigungsspannung

Kommentare / Diskussion

Bei Ansicht der EDS-Daten sind mir (auch im Vergleich zu den Funkenspektrometrie-Ergebnissen) folgende Punkte aufgefallen:

- Es gibt zwischen den EDS-Herstellern keine großartigen Unterschiede, was auf gute Auswertelgorithmen hindeutet.
- Die Wahl der Beschleunigungsspannung hat ebenfalls keinen systematischen Einfluss.
 - o Dies deutet ebenfalls auf zuverlässig funktionierende Elektronenmikroskope und Auswertelgorithmen der EDS-Systeme hin
 - o und auf eine homogene Zusammensetzung der Probe. Dies wird vor allem durch den Vergleich mit den Funkenspektrometern bestätigt, da diese eine Volumenanalyse durchführen.

Zu den drei rötlich markierten Elementen in der Tabelle 2 lautet meine Deutung folgendermaßen:

- Aluminium: Probenhalter aus Aluminium werden von Rückstreuelektronen (besonders stark bei Verwendung von Magnetlinsen) und von Röntgenstrahlung getroffen und emittieren ihrerseits charakteristische Aluminium-Röntgenstrahlung, die zu einer massiven Überbewertung von Aluminium in den EDS-Spektren führt.
 - o *Um diesen Effekt besser beurteilen zu können, lege ich fragliche Proben zur Messung auf einen größeren Silizium-Wafer, der dann das Artefakt verlagert.*
- Schwefel überlappt in EDS-Spektren u. a. mit Molybdän. Da im vorliegenden Fall selbst die Konzentration des dominierenden Elements Molybdän recht gering ist, ist die EDS-Software offenbar nicht präzise in der Lage, eine mögliche Schwefel-Menge klar anzugeben bzw. auszuschließen.
- Kobalt liegt zwischen starken Signalen von Eisen, die vom Phänomen der ICC (incomplete charge collection; unvollständige Ladungssammlung) betroffen sind. Die EDS-Software quantifiziert dadurch einen vermeintlich hohen Anteil an Kobalt, auch weil in diesem Bereich kaum eine Untergrundstützstelle gesetzt werden kann.
 - o *Vielleicht ist es der explizite Energieabstand zwischen Co-K_α und Fe-K_β, der die Schwierigkeiten bereitet, da die Entfaltung zwischen Mn-K_α und Cr-K_β deutlich besser funktioniert.*
 - o *Eventuell ist die eine Angabe einer Tantal-Konzentration auf ein vergleichbares Phänomen zurückzuführen. Die ausgewertete Linie liegt zwischen Cu-K_α und Ni-K_β, und die Ta-L-Serie hilft dank der heftigen Überlappung mit Si auch nicht weiter.*

Anhang

Einfluss des Ausreißertests auf den restlichen Datensatz

Durch den Ausreißertest verändert sich der Mittelwert und vor allem die Standardabweichung der verbleibenden Datensätze. Dies verdeutlichen die folgenden Diagramme.

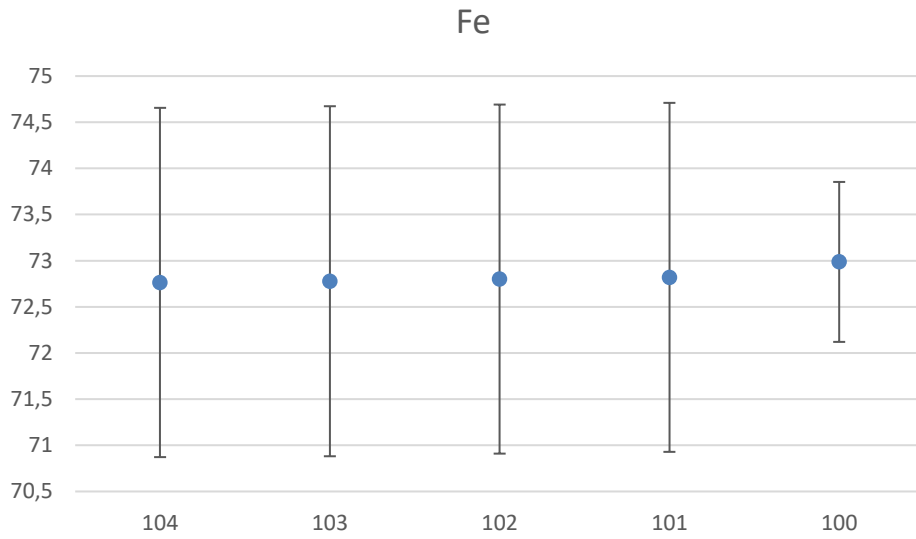


Diagramm 8 – Änderung der mittleren Eisen-Konzentration mit Standardabw. beim Ausreißertest

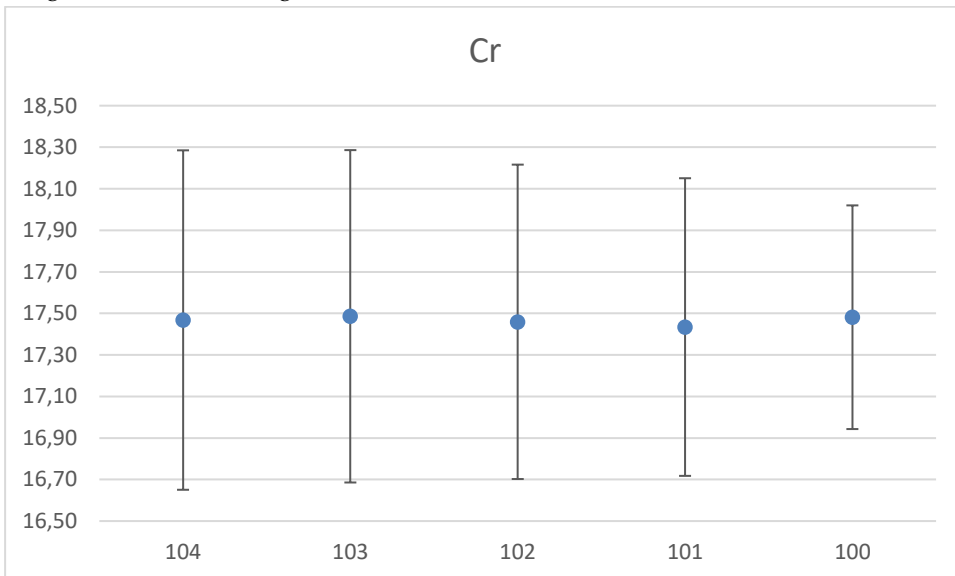


Diagramm 9 – Änderung der mittleren Chrom-Konzentration mit Standardabw. beim Ausreißertest

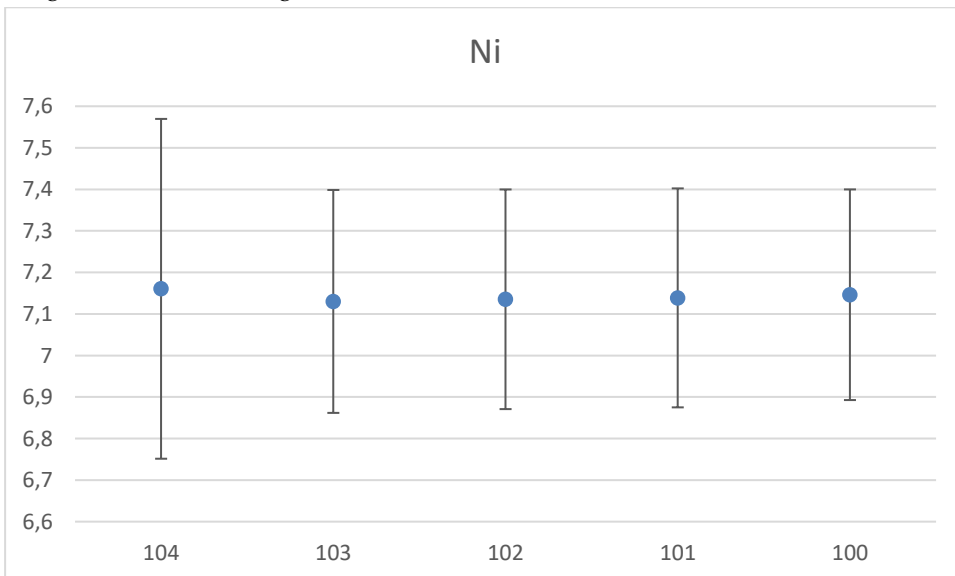


Diagramm 10 – Änderung der mittleren Nickel-Konzentration mit Standardabw. beim Ausreißertest

Kleine Beispielrechnung zur Mittelwertbildung über uneinheitliche Datensätze

Fiktive Rohdaten von drei Teilnehmern für die Hauptelemente A und B sowie das Spurenelement C (Summe teils nicht 100%)

Summe der Hauptelemente, die von allen Teilnehmern genannt wurden

| | A | B | C | |
|----|--------|--------|-------|-------------|
| #1 | 80 | 20 | | Summe A+B |
| #2 | 78 | 19 | 3 | 100 |
| #3 | 79 | 19 | 1 | 97 |
| | | | | 98 |
| #1 | 80,000 | 20,000 | | |
| #2 | 80,412 | 19,588 | 3,093 | |
| #3 | 80,612 | 19,388 | 1,020 | |
| | | | | Summe A+B+C |
| ∅ | 80,342 | 19,658 | 2,057 | 102,057 |
| σ | 0,312 | 0,312 | 1,465 | |
| ∅ | 78,723 | 19,262 | 2,015 | |
| σ | 0,306 | 0,306 | 1,436 | |

Auf 100% Summe normiert, Standardabweichung mit gleichem Faktor reduziert

Mittelwert und Standardabweichung der Stichprobe

Normierung derart, dass die Hauptelemente je 100% ergeben

[...]

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.