

Laborvergleich EDS 2023 (LV23)

Editor

Martin Bühner
(Laborleiter REM/EDS)

nanoAnalytics

Heisenbergstraße 11
48149 Münster
HRB 6051,
Amtsgericht Münster

fon: 0251.394910.03
fax: 0251.394910.99
info@nanoanalytics.de
www.nanoanalytics.de

Geschäftsführung:
Dr. Boris Anczykowski
Dr. Andreas Schäfer

¹ Für die Revision 1 wurde ein zusätzlicher Datensatz berücksichtigt und ein Fehler in Tabelle 1 korrigiert. Für die Revision 2 wurden weitere Fehler in den Daten korrigiert und die Statistik angepasst.

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

Die Bestimmung der Zusammensetzung von Glas hat ihre Tücken. Das Leichtelement Sauerstoff lässt sich direkt, also aus der Netto-Intensität des Signals im Spektrum nur unzureichend quantifizieren. Deutlich besser wird es mit einer indirekten Bestimmung über die stöchiometrische Annahme des Oxids für alle anderen Elemente. Das extreme Leichtelement Bor lässt sich mit seinen hier vorliegenden gut 3% nicht zuverlässig nachweisen und schon gar nicht ordentlich quantifizieren. Dennoch ist die Fähigkeit der EDS-Analyse an einer unbekannt Probe viel Information zu bestimmen, beachtlich.

Probenmaterial und Präparation

Jedem Teilnehmer wurde ein kleiner Splitter einer speziell² hergestellten Glasprobe zugeschickt. Die Oberfläche war naturgemäß unregelmäßig geformt und die Größe meist so klein, dass ein Querschliff schwierig war. Generell war den Teilnehmern diese Präparationsmöglichkeit freigestellt.

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekannt Zusammensetzung³ des Glassplitters zu bestimmen, also sowohl die darin enthaltenen Elemente anzugeben als auch deren Massegehalt. Die Wahl der Analyseparameter wie z. B. Beschleunigungsspannung und Messzeit sowie der Umgang mit der elektrisch isolierenden Eigenschaft 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.

² *Mir war bei der Auswahl des Glases wichtig, dass es nominell keine Alkalimetalle enthält, da diese durch äußere Felder mobil sind und sich folglich deren Konzentration nur unzureichend bestimmen lässt, wie die Laborvergleiche von 2016 und 2011 zeigten. (Meinungen außerhalb des Abschnitts ‚Kommentare/Diskussion‘ sollten kursiv gesetzt sein.)*

³ Es sollte, wenn möglich, auch ein Ergebnis unter Berücksichtigung des Elements Bor (Z = 5) angegeben werden.

Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Es liegen insgesamt 103 Analyseergebnisse vor, davon 98 ‚klassische‘ EDS- und 4 (μ)RFA-Ergebnisse, die wegen der gleichen Detektortechnologie zusammengefasst werden, sowie die Vergleichsmessung mit einer Mikrosonde.

Qualitative Elementidentifikation

Die Zusammensetzung der Glasprobe war den Teilnehmern nicht bekannt. Lediglich durch den Hinweis, man möge versuchen, eine Konzentrationsangabe für Bor zu liefern, wurde ein konkreter Hinweis gegeben.

Im Diagramm 1 ist die Häufigkeit der Nennung identifizierter Elemente in den ausreißerbereinigten⁴ Daten ersichtlich.

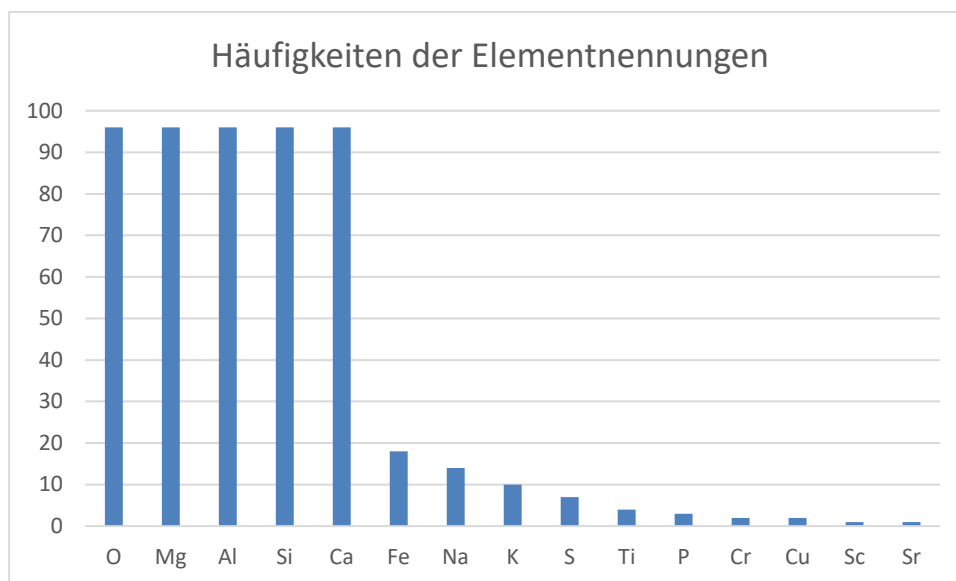


Diagramm 1 – Häufigkeiten der Nennung einzelner Elemente in den ausreißerbereinigten Daten

Für das explizit erfragte Element Bor ($Z = 5$) lieferten 48 Teilnehmer, also rund die Hälfte der Teilnehmer, einen Zahlenwert.

⁴ Die Durchführung des Ausreißertests nach GRUBBS ist auf Seite 11 erklärt.

Quantitative Elementkonzentrationen⁵

Die Angaben zum Element Bor ($Z = 5$) schwankten in den Originalangaben der EDS-Teilnehmer zwischen 1,5% und 23%⁶. Aus den Messungen mit einer Mikrosonde am Schliff wurde ein Wert von 3,3% ermittelt.

Die Frage nach der Bor-Konzentration war außerhalb der Konkurrenz, so dass die weiteren Betrachtungen ohne Bor stattfinden.

Das Diagramm 2 verdeutlicht als Boxplot die große Schwankungsbreite der Sauerstoff-Konzentrationen in den ausreißerbereinigten EDS-Daten. Weiterhin ist die *extrem* gute Übereinstimmung des Mittelwerts dieser Angaben mit dem per Mikrosonde ermittelten Wert erkennbar.

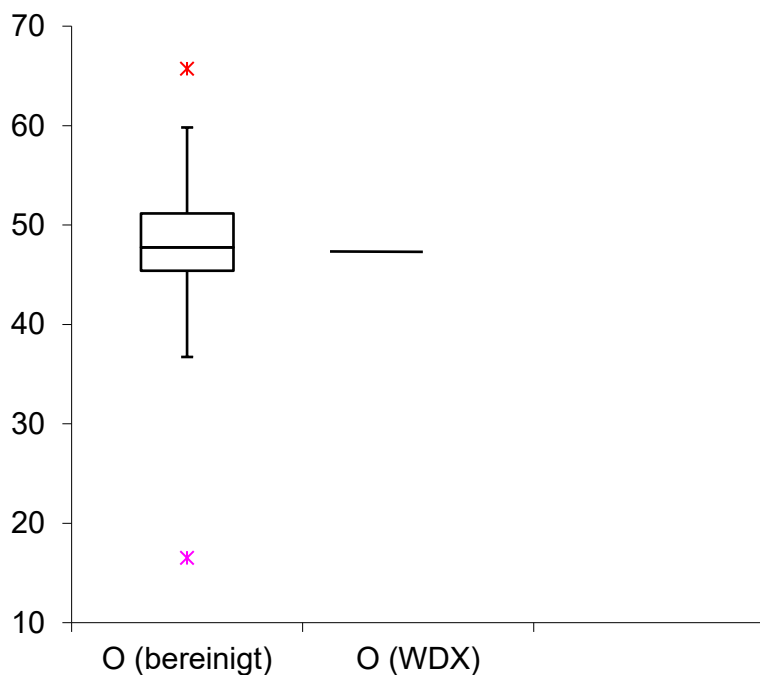


Diagramm 2 – Boxplot der Angaben in den ausreißerbereinigten Daten zur Sauerstoff-Konzentration

⁵ Alle Elementkonzentrationen in diesem Bericht sind als Massenanteil in Prozent dargestellt.

⁶ Eine Angabe lautete *sogar* -6,6%.

Aus den ausreißerbereinigten EDS-Daten ergeben sich die in Tabelle 1 dargestellten Werte.

Tabelle 1 – Statistik für die Hauptelemente in den 96 ausreißerbereinigten EDS-Datensätzen

| EDS | Mg | Al | Si | Ca | O |
|----------|-----|----|----|----|----|
| (Masse)% | 6,0 | 8 | 22 | 15 | 49 |
| ± | 0,7 | 1 | 3 | 3 | 7 |

Vergleichsmessungen mit einer Mikrosonde am Querschliff

Im Institut für Mineralogie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (WWU) wurde die untersuchte Glasprobe zu Forschungszwecken hergestellt. Dort wurden am Querschliff einiger Glaspartikel zwanzig Messungen mit einer Mikrosonde (WDX) durchgeführt. Tabelle 2 gibt den Mittelwert dieser Messungen in der original zur Verfügung gestellten Einheit wieder⁷.

Tabelle 2 – Ergebnisse der Mikrosonde (WDX) an der WWU

| WDX | B2O3 | MgO | Al2O3 | SiO2 | CaO |
|---------|------|------|-------|------|-------|
| (Oxid)% | 10,6 | 9,55 | 13,83 | 45,2 | 20,75 |
| σ | 0,3 | 0,04 | 0,06 | 0,2 | 0,07 |

Der besseren Vergleichbarkeit wegen werden diese Oxid-Konzentrationen in Elementkonzentrationen umgerechnet.

Tabelle 3 – Elementkonzentrationen aus den Daten der Mikrosonde an der WWU

| WDX | B | Mg | Al | Si | Ca | O |
|----------|------|------|------|-------|-------|-------|
| (Masse)% | 3,30 | 5,06 | 8,34 | 21,15 | 14,83 | 47,33 |

Um eine noch bessere Vergleichbarkeit (Tabelle 1 mit Tabelle 4) zwischen der Mikrosonde und den EDS-Daten zu erreichen, wird das Element Bor entfernt und erneut auf 100% normiert.

Tabelle 4 – ohne Bor normierte Konzentrationen von der Mikrosonde

| WDX | Mg | Al | Si | Ca | O |
|----------|------|------|-------|-------|-------|
| (Masse)% | 5,23 | 8,62 | 21,87 | 15,34 | 48,94 |

⁷ Bei den original gelieferten Angaben für die Oxid-Konzentrationen mit einer sinnvollen Anzahl an Nachkommastellen. Bei den umgerechneten Elementkonzentrationen jedoch *ungeachtet der Sinnhaftigkeit* mit zwei Nachkommastellen.

Filterung der Daten nach bestimmten Kriterien

Werden die 96 ausreißerbereinigten EDS-Daten nach Herstellern⁸ gefiltert, ergeben sich die Werte⁹ in Tabelle 5.

Tabelle 5 – Vergleich der verschiedenen Hersteller in den ausreißerbereinigten EDS-Daten

| | Mg | Al | Si | Ca |
|---|------|------|------|------|
| A | | | | |
| Ø | 12,5 | 15,4 | 42,7 | 29,3 |
| σ | 2,0 | 1,6 | 3,1 | 5,6 |
| n | 14 | 14 | 14 | 14 |

| | Mg | Al | Si | Ca |
|---|------|------|------|------|
| B | | | | |
| Ø | 12,4 | 15,7 | 44,4 | 27,5 |
| σ | 2,2 | 2,2 | 1,1 | 4,8 |
| n | 4 | 4 | 4 | 4 |

| | Mg | Al | Si | Ca |
|---|------|------|------|------|
| C | | | | |
| Ø | 11,2 | 14,4 | 41,3 | 33,1 |
| σ | 0,9 | 1,0 | 3,8 | 2,9 |
| n | 27 | 27 | 27 | 27 |

| | Mg | Al | Si | Ca |
|---|------|------|------|------|
| D | | | | |
| Ø | 11,7 | 15,0 | 41,2 | 32,1 |
| σ | 0,9 | 0,6 | 2,5 | 3,8 |
| n | 5 | 5 | 5 | 5 |

| | Mg | Al | Si | Ca |
|---|------|------|------|------|
| E | | | | |
| Ø | 12,4 | 15,4 | 43,2 | 29,0 |
| σ | 1,6 | 1,2 | 1,9 | 3,9 |
| n | 42 | 42 | 42 | 42 |

| | Mg | Al | Si | Ca |
|---|------|------|------|------|
| F | | | | |
| Ø | 12,2 | 15,6 | 43,1 | 29,0 |
| σ | 1,7 | 2,1 | 0,7 | 3,2 |
| n | 4 | 4 | 4 | 4 |

Diese in Tabelle 5 gezeigten Werte sind von Diagramm 5 bis Diagramm 3 graphisch dargestellt. Es handelt sich um dieselben Werte, nur visualisiert. Da die Zahlenwerte nicht den wahren Konzentrationen entsprechen, werden sie in den Diagrammen nicht gezeigt.

⁸ In der Original-Version des Berichts für die Teilnehmer sind die Hersteller im Klartext benannt.

⁹ Achtung! Hier sind die auf 100% normierten Konzentrationen der vier ‚metallischen‘ Hauptelemente dargestellt, nicht die ‚realistischen‘ Elementkonzentrationen. Zudem wurde *ungeachtet der Sinnhaftigkeit der besseren Lesbarkeit wegen* auf eine Nachkommastelle gerundet.

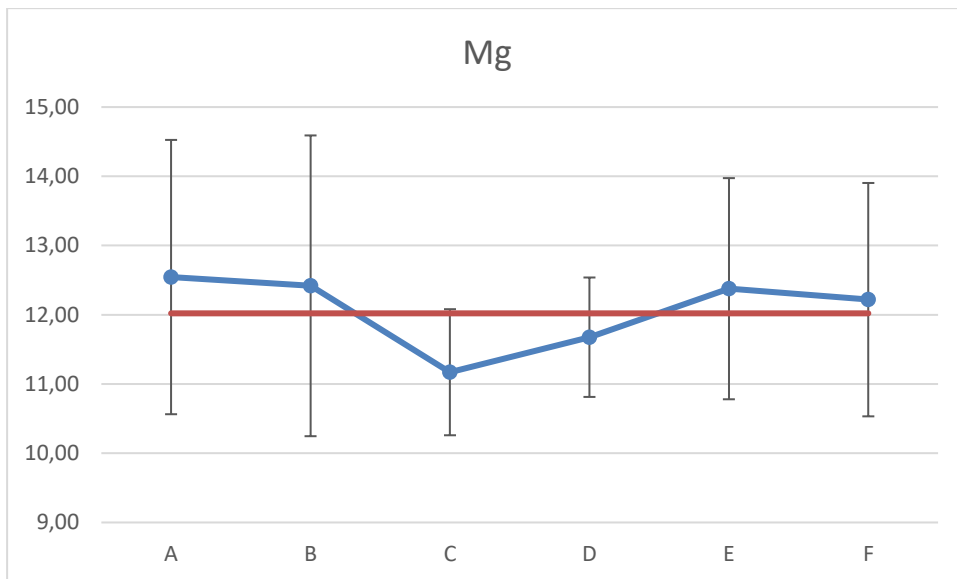


Diagramm 3 – Magnesium in Abhängigkeit vom Hersteller

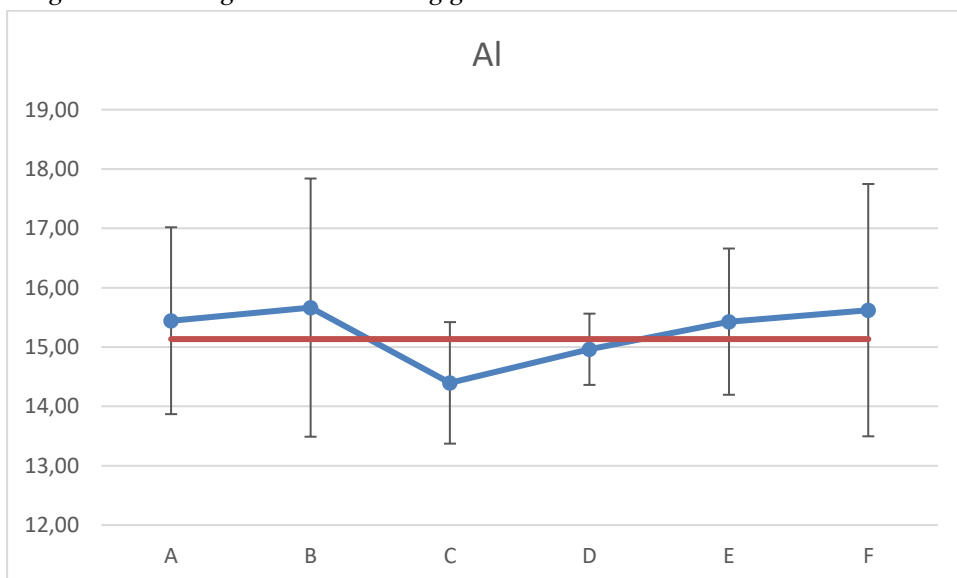


Diagramm 4 – Aluminium in Abhängigkeit vom Hersteller

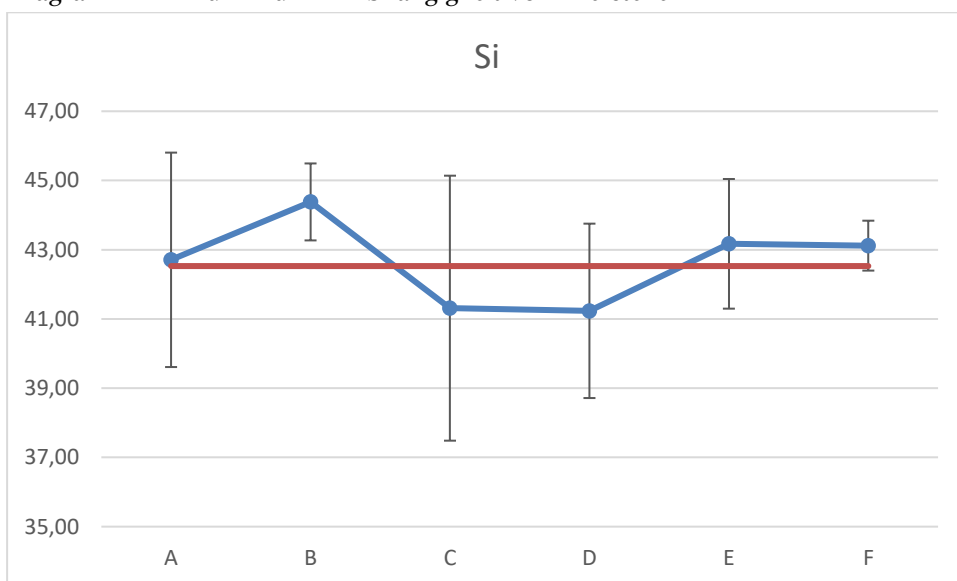


Diagramm 5 – Silizium in Abhängigkeit vom Hersteller

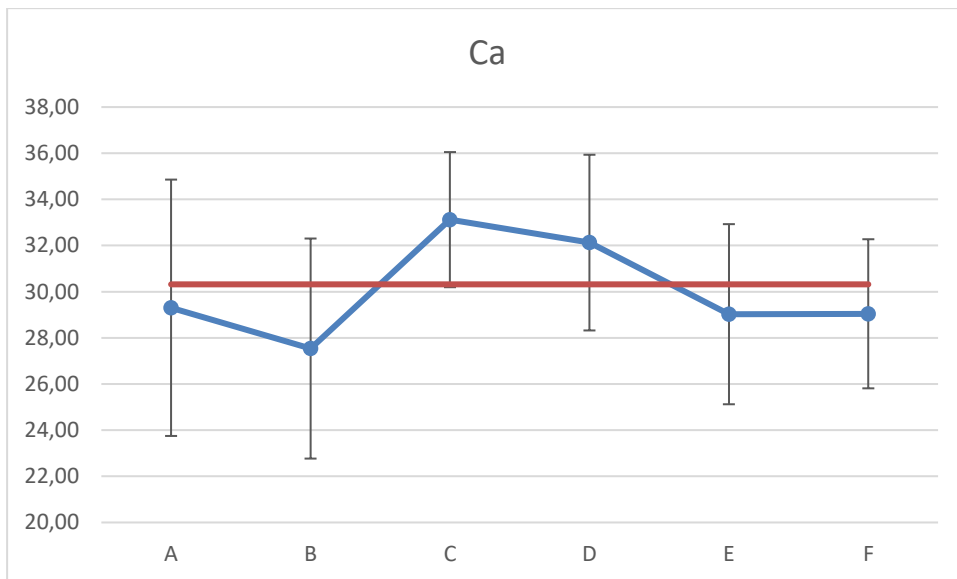


Diagramm 6 – Calcium in Abhängigkeit vom Hersteller

Nach der verwendeten Beschleunigungsspannung¹⁰ lassen sich die ausreißerbereinigten Daten⁹ ebenfalls filtern.

Tabelle 6 – Vergleich der Werte⁹, die mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen erzielt wurden

| | Mg | Al | Si | Ca |
|---|---------|------|------|------|
| | 10 kV | | | |
| Ø | 11,7 | 14,8 | 44,4 | 29,1 |
| σ | 1,0 | 1,1 | 2,0 | 1,4 |
| n | 16 | 16 | 16 | 16 |
| | 15 kV | | | |
| Ø | 12,0 | 15,3 | 42,1 | 30,6 |
| σ | 1,9 | 1,6 | 2,6 | 5,0 |
| n | 26 | 26 | 26 | 26 |
| | 20 kV | | | |
| Ø | 12,1 | 15,2 | 41,9 | 30,8 |
| σ | 1,5 | 1,3 | 3,0 | 4,5 |
| n | 38 | 38 | 38 | 38 |
| | mehrere | | | |
| Ø | 11,6 | 15,0 | 42,9 | 30,5 |
| σ | 1,2 | 0,8 | 1,2 | 2,3 |
| n | 5 | 5 | 5 | 5 |

¹⁰ Merkmale, die nur ein- oder zweimal vorkommen, werden *wegen der geringen statistischen Aussagekraft* nicht aufgeführt. Konkret sind es die Beschleunigungsspannungen 5 kV, 6 kV, 12 kV, 22 kV, 25 kV und 30 kV sowie die µRFA-Geräte mit 50 kV.

Kommentare / Diskussion

- Die Angaben für Bor sind erwartungsgemäß sehr unzuverlässig. Das Signal bei 183 eV wäre wahrscheinlich ohne den konkreten Hinweis auf Bor meist nicht erkannt worden. EDS ist als Methode zum Nachweis von Bor spätestens dann nicht besonders gut geeignet, wenn das Bor in einer Matrix aus schwereren Elementen vorliegt. Aus eigener Erfahrung kann ich sagen, dass Bornitrid (lediglich zwei Leichtelemente) gut nachweisbar und sogar recht passend quantifizierbar ist.
- Dank der großen Streuung der Einzelwerte ist im Mittel eine gute Übereinstimmung der 94 ausreißerbereinigten EDS-Werte mit den 20 Messungen der Mikrosonde gegeben. Von der diesjährigen Probe liegen leider keine anderen, methodenübergreifenden Vergleichsdaten vor.
- Sauerstoff, der fast die Hälfte der Masse des Glases und mit rund 60 At% die absolute Mehrheit aller Atome in der Probe ausmacht, lässt sich dennoch am schwierigsten und ungenauesten quantifizieren. Die Ursache hierfür liegt in den großen Matrix-Korrekturfaktoren, die für sich genommen schon nicht einfach zu berechnen sind und erst recht nicht mit der unbekanntenen Geometrie der Probenoberfläche, die bei den unregelmäßig geformten Glassplittern vorlag, zurecht kommen.

Die Option der indirekten Quantifizierung des Sauerstoffs über die Stöchiometrie, also als Oxid mit gegebener Summenformel, liefert - meinem Eindruck nach - wohl deutlich genauere Ergebnisse, auch wenn nicht explizit bekannt ist, welche Methode die einzelnen Teilnehmer konkret verwendet haben.

- Die Wahl einer geeigneten Beschleunigungsspannung war in dem vorliegenden Fall nicht ganz einfach, da einerseits knapp 6 kV schon ausreichen, um die Calcium-K-Schale gut zu ionisieren, andererseits Eisen erst ab der rund doppelten Beschleunigungsspannung sicher nachgewiesen werden kann. Bei hoher Beschleunigungsspannung ist das Überspannungsverhältnis für die leichteren Elemente ungünstiger und die Absorptionskoeffizienten werden sehr wichtig. Umso erfreulicher ist, dass es zwischen den verwendeten Beschleunigungsspannungen keine signifikanten Unterschiede gibt.

Genau dieser Punkt beruhigt mich immer am meisten, weil es in meinen Augen bedeutet, dass die Probe ausreichend homogen ist. Diese fundamentale Voraussetzung ist bei realen Proben im Laboralltag meist nicht gegeben und führt meiner Meinung nach oft zu ‚schlechten‘, um nicht zu sagen unsinnigen Quantifizierungsergebnissen.

Die dennoch beachtlichen Schwankungen der Ergebnisse der Hauptelemente liegt meiner Meinung nach an der schwierigen und undefinierten Oberflächengeometrie, also den ‚unberechenbaren‘ Absorptionsverhältnissen innerhalb der Probe.

- Bezüglich der selten identifizierten Elemente lässt sich dieses Mal recht wenig sagen. Eisen dürfte tatsächlich vorhanden sein. Bei den anderen Elementen gibt es höchstens vage Vermutungen auf die üblichen Verdächtigen wie Summensignale (PileUp),

Überlappungen oder Escape-Peaks. Insgesamt sehr erfreulich, dass es hier offenbar keine größeren Verwechslungen gab!

- Ob fensterlose Detektoren etwas bringen (vor allem bzgl. Bor) wäre interessant.

Durchführung des Ausreißertests

Da die Option ‚Oxid/Stöchiometrie‘ für die Sauerstoff-Konzentrationen nicht vorausgesetzt war/werden konnte, *und folglich diese Werte unzuverlässig starken Schwankungen unterworfen sind*, wurden sowohl für den Ausreißertest nach Grubbs als auch zur Berechnung der Z-Scores¹¹ nur die Werte der vier ‚metallischen‘ Hauptelemente (Mg, Al, Si, Ca) auf 100% normiert und verwendet. Derjenige Teilnehmer, der den höchsten Betrag eines beliebigen einzelnen Z-Scores hatte, wurde einem Ausreißertest nach GRUBBS unterzogen und sein Datensatz ggf. entfernt. Dieses Verfahren wurde iterativ wiederholt, wobei der Reihe nach die folgenden Datensätze aus der statistischen Betrachtung ausgeschlossen wurden.

- LV23-62 wegen der Aluminium-Konzentration
- LV23-15 wegen der Aluminium-Konzentration
- LV23-10 wegen der Aluminium-Konzentration
- LV23-2 wegen der Calcium-Konzentration
- LV23-36 wegen der Calcium-Konzentration
- LV23-43 wegen der Aluminium-Konzentration

Teilnehmerliste (in alphabetischer Reihenfolge)

- Fehlt in der Online-Variante

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.

¹¹ Z-Scores sind ‚auf die Standardabweichung der Stichprobe normierte Abweichungen vom Mittelwert‘.