

Ringversuch Quantitative Elementanalyse

Ringversuchsveranstalter nanoAnalytics, Heisenbergstraße 11, 48149 Münster
Laborvergleich EDX 2013 (LV13)

Ergebnisabgabe April 2013

Bewertung der Ergebnisse alle Ergebnisse im Bereich 1s/2s des Laborvergleichs

Statistische Betrachtung der relevanten Ergebnisse

(Masse-)%	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Co	Mn	Al	Cu
EDX (ausreißerbereinigt)									
∅	14,13	5,46	59,9	15,7	3,50	0,55	0,50	0,36	0,39
σ	0,46	0,20	1,5	1,3	0,68	0,11	0,10	0,21	0,19
Anzahl	75	75	75	75	74	63	61	56	19
CRB	13,5	5,8	60,7	14,6	3,7	0,48	0,55	0,36	0,23
andere (ausreißerbereinigt) [μRFA, WDX, ICP, Funken]									
∅	14,56	5,38	60,00	15,48	3,27	0,456	0,472	0,25	0,155
σ	0,37	0,10	0,75	0,29	0,11	0,071	0,049	0,10	0,014
Anzahl	4	4	4	4	4	4	4	3	3

Die vollständige Ergebnisdarstellung des Ringversuchsveranstalters findet sich auf den folgenden Seiten

Laborvergleich EDX 2013 (LV13)

Editor Martin Bühner (Laborleiter REM/EDX)	Geprüft/Freigegeben Dr. Andreas Schäfer (Geschäftsführer)
--	---

nanoAnalytics

Heisenbergstraße 11
48149 Münster

fon: 0251.53406.300
fax: 0251.53406.310

info@nanoanalytics.de
www.nanoanalytics.de



Wir sind ein durch die DAkkS nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Unser QM-System entspricht den Anforderungen der ISO 9001.

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

Bei der erfreulich großen Anzahl an Teilnehmern und Ergebnissen sind nur wenige Ausreißer zu beklagen. Die überwiegende Mehrzahl der EDX-Teilnehmer liefert zuverlässige Ergebnisse, die sich im Mittelwert kaum von den Referenzanalysen unterscheiden.

Probenmaterial und Präparation

Jedem Teilnehmer wurde ein quadratischer Blechabschnitt mit 12 mm Kantenlänge und ~1 mm Dicke zugeschickt. Alle Blechstücke wurden aus ein und demselben größeren Blech des Werkstoffs 2.4819¹ geschnitten, nachdem es mit Siliziumkarbid und Aluminiumoxid poliert wurde, um die ‚grob-technischen‘ Gebrauchs- und Lagerungsspuren möglichst zu beseitigen. Noch vor dem Versand wurden die Blechstücke sowohl in Propanol als auch Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Dennoch wurde den Teilnehmern freigestellt, ihre Probe selbst noch einmal zu reinigen, wovon etliche Gebrauch gemacht haben. Vereinzelt haben Teilnehmer auch Querschleife erzeugt, um das Volumen des Materials ohne Oberflächenkontaminationen untersuchen zu können.

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekannt Zusammensetzung des Blechs zu bestimmen, also sowohl die darin enthaltenen Elemente anzugeben als auch deren Massegehalt². Die Wahl der Analyseparameter wie z. B. Beschleunigungsspannung und Messzeit wurde vollständig 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 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 oder Auswertestrategien. Messungen mit mehreren Geräten in einer Firma waren möglich und werden unter einzelnen Teilnehmernummern aufgeführt.

¹ weitere Bezeichnungen: Alloy C276, NiMo16Cr15W, NiMo16Cr15Fe6W4, UNS N 10276 oder Nicrofer® 5716hMoW

² ‚Leichtelemente‘ wie Kohlenstoff und Sauerstoff sollten ignoriert werden, da deren Quantifizierungsergebnis wegen der großen Anfälligkeit gegenüber Oberflächenkontaminationen unrealistisch wäre.

Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Von den Blechproben liegen 79 EDX-Ergebnisse vor. Zusätzlich gibt es acht Ergebnisse von anderen Analyseverfahren wie WDX, (μ)RFA, ICP-OES und Funkenspektrometrie.

Bei den EDX-Ergebnissen wurden nicht alle Elemente gleich häufig identifiziert. Nur drei Elemente (Ni, Cr und Fe) wurden von allen 79 Teilnehmern gefunden. Die Häufigkeiten aller Elementnennungen zeigt das Diagramm 1.

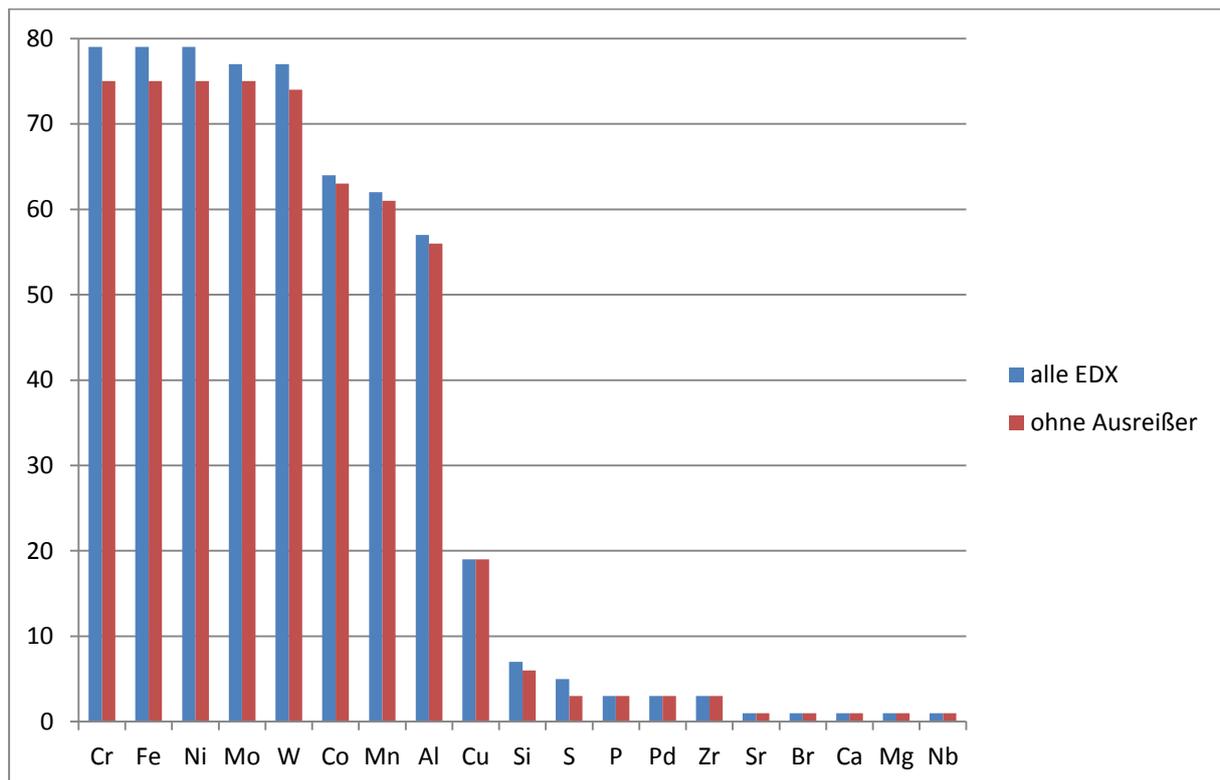


Diagramm 1 – Häufigkeiten der Elementnennungen innerhalb der EDX-Daten

Ausreißertest

Die Gesamtheit aller 79 EDX-Ergebnisse wurde zunächst einem Ausreißertest in Anlehnung an den Test nach Grubbs unterzogen (s. Anhang S 11).

Werden lediglich die drei Hauptelemente (>10% [Ni, Cr, Mo]) betrachtet, fallen folgende Teilnehmer durch das 3-Sigma(σ)-Kriterium (Grund):

- LV13-59 (Ni)
- LV13-70 (Ni)
- LV13-42 (Mo)
- LV13-05 (Mo)

Qualitative Elementidentifikation

Die Entscheidung, welche Elemente als sicher vorhanden angenommen werden können, ist selbst bei Kenntnis aller Daten nicht einfach zu treffen. Mögliche (und aus der Politik bekannte) Definitionen auf die komplette Datenmenge angewandt, bringen das in Tabelle 1 gezeigte Ergebnis:

Tabelle 1 – welche Elemente sind im Blech vorhanden?

	<i>EDX (ausreißerbereinigt)</i>	<i>andere Verfahren (ausreißerbereinigt)³</i>
<i>Einstimmig</i>	Ni, Mo, Cr, Fe	Ni, Mo, Cr, Fe, W, Co, Mn
<i>2/3-Mehrheit</i>	Ni, Mo, Cr, Fe, W, Co, Mn, Al	Ni, Mo, Cr, Fe, W, Co, Mn, Al, Cu
<i>Mehrheit</i>	Ni, Mo, Cr, Fe, W, Co, Mn, Al	Ni, Mo, Cr, Fe, W, Co, Mn, Al, Cu, Nb
<i>5%-Hürde</i>	Ni, Mo, Cr, Fe, W, Co, Mn, Al, Cu, Si	Ni, Mo, Cr, Fe, W, Co, Mn, Al, Cu, Nb, Zn, Si, Ti, Ta, Sn, P, V, C, Zr, S

Es wäre aber verfrüht, sich nun über alle diejenigen EDX-Teilnehmer zu freuen, die es geschafft haben, einzelne der Spurenelemente zu identifizieren. Denn erstens ist es noch eine Frage der Menge (s. nächstes Kapitel) und zweitens - ja noch wichtiger - eine Frage von systematischen Schwierigkeiten der EDX-Analyse.

Als die drei größten Schwierigkeiten für die Elementidentifikation in EDX-Spektren seien hier genannt:

- Elementüberlappungen
 - o Die unterschiedlichen Linien-Serien (K, L, M, ...) verschiedener Elemente liegen teilweise energetisch näher beieinander als die EDX-Detektoren auflösen können. Das ist vor allem bei schwachen Signalen gefährlich, wenn die charakteristischen Formen und die signalschwächeren Nebenlinien noch nicht deutlich zu sehen sind.
- Summensignale (pile up)
 - o Treffen zwei Röntgenquanten ‚gleichzeitig‘ auf den EDX-Detektor, werden deren Energien addiert. Dies betrifft hauptsächlich die Elemente mit den höchsten Signalen.
- Escape-Peaks
 - o Ein im (Si-haltigen) EDX-Detektor erzeugtes Silizium-Röntgenquant kann ‚unerkannt‘ fliehen. Dadurch entsteht ein ‚Schattenspektrum‘, das um 1,74 keV nach links verschoben ist; betrifft also auch hauptsächlich die höchsten Signale im Spektrum.

Im vorliegenden Fall können einige der vermeintlichen Spurenelemente durch die genannten Effekte erklärt werden. Einzelne Linien von Mo(L) können als S(K), P(K), Pd(L) oder Zr(L) fehlinterpretiert werden; ebenso W(M) als Si(K) oder Sr(L), bzw. Al(K) als Br(L). Das einmal identifizierte Ca-Signal könnte auch ein Cr-Escape-Peak sein.

³ Von den acht Datensätzen anderer Methoden (3x μ RFA, 2x RFA, 1x WDX, 1x ICP-OES und 1x Funkenspektrometrie) blieben nach einem 1,6 σ -Ausreißertest nur vier übrig (1x μ RFA [LV13-78], 1x WDX [-86], 1x ICP [-89] und 1x Funken [-87])

Quantitative Elementanalyse

Die quantitativen Angaben erfolgen hier für alle Elemente, die in der Tabelle 1 in der Zelle „2/3-Mehrheit, andere Verfahren“ genannt sind. Die Anzahl der Nachkommastellen liegt bei maximal zwei oder ist so gewählt, dass in der Standardabweichung zwei signifikante Stellen auftauchen.

Die gesamten Daten wurden den Teilnehmern als Excel-Tabelle zugeschickt, da sie sich schlecht hier darstellen ließen. Nötigenfalls wurden Angaben zu Leichtelementen entfernt und Ergebnisse auf 100% normiert.

Tabelle 2 – Statistische Betrachtung der relevanten Ergebnisse

(Masse-%)	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Co	Mn	Al	Cu
EDX (ausreißerbereinigt)									
∅	14,13	5,46	59,9	15,7	3,50	0,55	0,50	0,36	0,39
σ	0,46	0,20	1,5	1,3	0,68	0,11	0,10	0,21	0,19
Anzahl	75	75	75	75	74	63	61	56	19
andere (ausreißerbereinigt) [μRFA, WDX, ICP, Funken]									
∅	14,56	5,38	60,00	15,48	3,27	0,456	0,472	0,25	0,155
σ	0,37	0,10	0,75	0,29	0,11	0,071	0,049	0,10	0,014
Anzahl	4	4	4	4	4	4	4	3	3
2.4819	14,5-16,5	4-7	Rest	15-17	3-4,5	max. 2,5	max. 1		max. 0,5

Das vollständige Ergebnis der ICP-OES und der Funkenspektrometrie ist im Anhang auf Seite 10 in der Tabelle 5 dargestellt.

Filterung der Ergebnisse nach bestimmten Kriterien

Hersteller

Tabelle 3 – nach Herstellern gefilterte Werte

EDX (ges.)	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Co	Mn	Al	Cu
∅	14,13	5,46	59,9	15,7	3,50	0,55	0,50	0,36	0,39
σ	0,46	0,20	1,5	1,3	0,68	0,11	0,10	0,21	0,19
Anzahl	75	75	75	75	74	63	61	56	19
Ametek									
∅	13,74	5,39	59,69	15,96	3,72	0,58	0,46	0,41	0,50
σ	0,53	0,17	0,90	0,84	0,91	0,11	0,09	0,09	0,15
Anzahl	16	16	16	16	16	14	13	12	6
Bruker									
∅	14,26	5,64	60,8	15,20	3,00	0,58	0,44	0,21	0,42
σ	0,43	0,19	1,1	0,87	0,66	0,15	0,12	0,13	0,16
Anzahl	16	16	16	16	15	13	11	13	6
Oxford									
∅	14,25	5,37	59,4	16,1	3,57	0,50	0,52	0,42	0,23
σ	0,31	0,15	1,4	1,3	0,53	0,07	0,04	0,27	0,03
Anzahl	31	31	31	31	31	25	27	24	4
Thermo									
∅	14,53	5,64	60,22	14,74	3,77	0,57	0,53	0,45	
σ	0,41	0,20	0,48	0,44	0,26	0,03	0,04	0,19	
Anzahl	4	4	4	4	4	3	2	3	0
andere									
∅	13,98	5,44	60,5	15,1	3,58	0,58	0,57	0,28	0,33
σ	0,47	0,19	2,3	2,3	0,47	0,16	0,15	0,07	0,32
Anzahl	8	8	8	8	8	8	8	4	3

Detektortechnologie

Tabelle 4 – nach Detektortechnologie gefilterte Werte

EDX (ges.)	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Co	Mn	Al	Cu
\emptyset	14,13	5,46	59,9	15,7	3,50	0,55	0,50	0,36	0,39
σ	0,46	0,20	1,5	1,3	0,68	0,11	0,10	0,21	0,19
Anzahl	75	75	75	75	74	63	61	56	19
SDD									
\emptyset	14,24	5,51	60,0	15,6	3,42	0,54	0,49	0,32	0,38
σ	0,44	0,21	1,4	1,3	0,71	0,11	0,11	0,23	0,17
Anzahl	43	43	43	43	42	35	35	33	13
Si(Li)									
\emptyset	13,97	5,40	59,6	16,0	3,65	0,56	0,52	0,43	0,42
σ	0,47	0,17	1,4	1,3	0,64	0,12	0,08	0,17	0,23
Anzahl	30	30	30	30	30	26	24	21	6
Ge									
\emptyset	14,15	5,25	62,0	14,6	2,9	0,42	0,47	0,28	
σ	0,21	0,07	0,1	0,1	0,14	0,05	0,00	0,2	
Anzahl	2	2	2	2	2	2	2	2	0

Beschleunigungsspannung

Verwendet wurden:

14 kV: 1-mal

15 kV: 3-mal

20 kV: 53-mal

25 kV: 4-mal

30 kV: 13-mal

40 kV: 1-mal

mehrere verschiedene Beschleunigungsspannungen: 6-mal

Kommentare / Diskussion

Zwei Anmerkungen einiger Teilnehmer erfordern besondere Beachtung:

- Aluminium sei eine oberflächliche Kontamination durch Reste der Politur
- Die Zusammensetzung der Oberfläche sei signifikant anders als die des Volumens

Reste des Korunds (Aluminiumoxids) in oder auf der Oberfläche sind tatsächlich weder auszu-schließen noch durch eine Reinigung vollständig zu entfernen. Andererseits zeigen die beiden *Volumen*-Analysen (Funkenspektrometrie und ICP-OES) ganz klar, dass *in* der Probe ~0,2% Aluminium vorhanden sind. Besonders weit liegt die EDX-Analyse mit $(0,36 \pm 0,21)\%$ nicht davon entfernt. Aber die Tendenz spricht tatsächlich für einen gewissen Anteil Kontamination.

Gerade die beiden Volumenanalysen müssten sich auch signifikant von den EDX-Daten unterscheiden, wenn der zweite Kritikpunkt richtig wäre. Dies ist aber nicht der Fall, zum anderen unterscheiden sich die Mittelwerte derjenigen vier EDX-Teilnehmer, die die Probe im selbst erstellten Schliff untersucht haben, nicht signifikant von denen, die direkt die Oberfläche untersuchten wie Diagramm 2 zeigt.

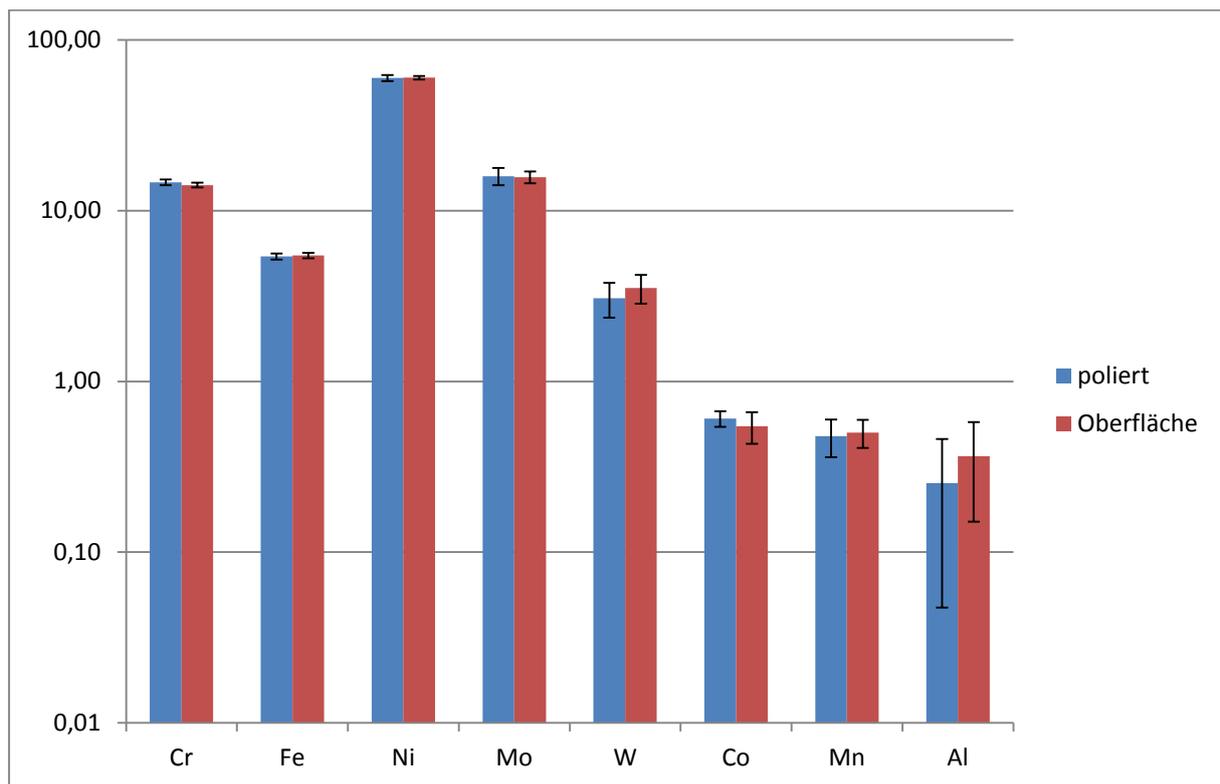


Diagramm 2 – EDX-Mittelwerte poliert (4 Teilnehmer) gegenüber dem Rest

Anhang

Teilnehmerliste (in alphabetischer Reihenfolge)

Analytik Aurachtal
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin
BASF Coatings, Münster
BASF Polyurethanes, Lemfoerde
Bruker Nano, Berlin
CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik und Photovoltaik, Erfurt
CRB Analyse Service, Hardegsen
Currenta, Leverkusen
Delphi, Wuppertal
FGW Forschungsgemeinschaft Werkzeuge u. Werkstoffe, Remscheid
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg
GfE Fremat, Freiberg
H.C. Starck, Goslar
HARTING, Espelkamp
Heraeus Materials Technology, Hanau
IfG - Institute for Scientific Instruments, Berlin
IFU Gewerbliches Institut für Fragen des Umweltschutzes, Heitersheim
Ingenieur-Gemeinschaft Meyer & Horn-Samodelkin, Rostock
Institut für Photonische Technologien, Jena
Kantonspolizei Bern
Kiwa Polymer Institut, Flörsheim
Labor Dr. Schäffner, Solingen
Landeskriminalamt Niedersachsen, Hannover
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
Microscan Service, Chavannes-près-Renens
nanoAnalytics, Münster
Osram, Berlin
Oxford Instruments, Wiesbaden
Plastic Logic, Dresden
Quality Analysis, Dettingen unter Teck
RHI, Leoben
Robert Bosch, Standorte Ansbach, Bamberg, Schwieberdingen,
Rockwell Automation, Aarau
Saarstahl, Völklingen
SAS hagmann, Horb am Neckar
SGS INSTITUT FRESENIUS, Standorte Dortmund und Dresden
Synthes, Oberdorf
TAZ, Eurasburg
Technische Universität Berlin
ThyssenKrupp Steel Europe, Duisburg
Universitäten und (Fach)hochschulen

- Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- Fachhochschule Kaiserslautern, Zweibrücken
- Hochschule für angewandte Wissenschaften Deggendorf
- Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Lemgo
- Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- Leibniz Universität Hannover, Garbsen
- Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut an der Universität Tübingen (NMI), Reutlingen
- Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt
- Universität Bayreuth
- Universität Heidelberg
- Universität Mainz

voestalpine Stahl, Linz

W.S. Werkstoff Service, Essen

Werkstoffprüfung Frank Berg, Schwerte

Wuppermann Engineering, Judenburg

Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf, Lauf an der Pegnitz

Volumenanalysen

Tabelle 5 – vollständige Ergebnisse der beiden Volumenanalysen

(Masse-)%	Funken	ICP-OES
Cr	14,7	15,01
Fe	5,32	5,28
Ni	59,62	59,28
Mo	15,41	15,76
W	3,4	3,31
Co	0,491	0,48
Mn	0,515	0,51
Al	0,2	0,18
Cu	0,145	0,17
Zn	0,05	
Si	0,037	
Nb	0,034	0,012
Ti	0,018	
Ta	0,018	
Sn	0,015	
P	0,01	
V	0,0083	
C	0,0082	
Zr	0,0017	
S	0,0014	

Ausreißertest in Anlehnung an den Test nach Grubbs

Es wurde zunächst der Mittelwert und die Standardabweichung der Stichprobe über alle 79 EDX-Daten berechnet. Derjenige Teilnehmer, der in einem der Hauptelemente (>10% [Ni, Cr, Mo] um mehr als die 3-fache Standardabweichung vom Mittelwert entfernt lag, wurde entfernt. Dieses Verfahren wurde iterativ mit den verbleibenden Teilnehmern wiederholt, bis es keinen mehr traf. Bei einer angenommenen Normalverteilung liegen rund 99,7% aller Werte in diesem 3- σ -Intervall – also dürfte nicht mal $\frac{1}{4}$ Teilnehmer außerhalb liegen.

Bei einem ‚richtigen‘ Grubbs-Test müsste zunächst ein Test auf Normalverteilung der Daten gemacht werden. Der eine potentielle Ausreißer in den Daten müsste aus der Mittelwertbildung und Berechnung der Standardabweichung ausgeschlossen werden. Als Grenzwert für das Verhältnis dessen Abweichung zur Standardabweichung würde ein zu einem gewünschten Signifikanzniveau bestimmter kritischer Wert aus der Student-Verteilung herangezogen.

Der Ausreißertest der Nicht-EDX-Verfahren wurde analog zu den EDX-Daten durchgeführt, allerdings mit einer Grenze von 1,6 σ . Bei dieser Grenze lägen bei einer Normalverteilung gerade alle Werte innerhalb des Intervalls.

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.