

DIN ISO 22309

ICS 71.040.99

**Mikrobereichsanalyse –
Quantitative Analyse mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) für
Elemente mit der Ordnungszahl 11 (Na) oder höher (ISO 22309:2011)**

Microbeam analysis –

Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above (ISO 22309:2011)

Analyse par microfaisceaux –

Analyse élémentaire quantitative par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) des éléments ayant un numéro atomique de 11 (Na) ou plus (ISO 22309:2011)

Gesamtumfang 29 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich.....	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	7
4 Probenpräparation	11
5 Vorsichtsmaßnahmen.....	12
6 Analysenverfahren.....	13
7 Datenreduktion.....	15
7.1 Allgemeines	15
7.2 Peak-Identifizierung.....	15
7.3 Abschätzung der Peakintensität	16
7.4 Berechnung von k-Verhältnissen	16
7.5 Matrixeffekte.....	16
7.6 Verwendung von Referenzmaterialien	17
7.7 Standardfreie Analyse	17
7.8 Unsicherheit von Ergebnissen	18
7.9 Angabe der Ergebnisse	19
Anhang A (informativ) Zuordnung der Spektralpeaks zu deren Elementen.....	20
Anhang B (informativ) Peakidentifizierung/Peaküberlappungen.....	22
Anhang C (informativ) Faktoren, die die Unsicherheit eines Ergebnisses beeinflussen	23
Anhang D (informativ) Analyse von Elementen mit Ordnungszahl < 11.....	25
Anhang E (informativ) Beispieldaten aus einer Studie zur Vergleichpräzision innerhalb eines Laboratoriums und zwischen Laboratorien	27
Literaturhinweise.....	29

Nationales Vorwort

Diese Internationale Norm (ISO 22309:2011) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 202 „Microbeam analysis“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SAC (China) gehalten wird. Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-08-18 AA „Elektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder] DKE sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Der Text dieser Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten auch die Einheit „ppm“, die in Deutschland nicht zugelassen ist. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheit im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr auf Grund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen nicht zulässig ist.

Für die im nachfolgenden Text zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden nationalen Normen hingewiesen.

ISO 15632 siehe DIN ISO 15632

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 15632, Mikrobereichsanalyse — Ausgewählte instrumentelle Parameter für die Leistungsfähigkeit für die Spezifizierung und Überprüfung energiedispersiver Röntgenspektrometer für die Anwendung in der Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse

Mikrobereichsanalyse — Quantitative Analyse mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) für Elemente mit der Ordnungszahl 11 (Na) oder höher

Einleitung

Röntgenstrahlung, die durch Wechselwirkung eines hochenergetischen Elektronenstrahls mit einer Probe erzeugt wird, weist Energien (Wellenlängen) auf, die für die in der Probe enthaltenen chemischen Elemente (Atomsorte) charakteristisch sind. Die Intensität dieser Röntgenstrahlung jedes Elements steht im Zusammenhang mit der Konzentration dieses Elements in der Probe. Wenn diese Intensitäten gemessen, mit Intensitäten eines geeigneten Referenzmaterials oder mit einem Satz geeigneter Referenzmaterialien verglichen und auf geeignete Weise korrigiert werden, kann die Konzentration jedes Elements bestimmt werden. „Standardfreie“ Verfahren liefern auch quantitative Informationen, beinhalten jedoch einen Vergleich mit zuvor gemessenen Referenzintensitäten, die im Softwarepaket gespeichert oder theoretisch berechnet wurden; derartige Verfahren können, je nach den zugrunde gelegten Annahmen, grundsätzlich weniger genau sein als Verfahren mit Referenzmaterialien (siehe Literaturhinweise [1] bis [8]). Für die Bestimmung der erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung gibt es zwei gängige Verfahren; ein Verfahren beruht auf der wellenlängendispersiven Röntgenspektrometrie (en: wavelength dispersive spectrometry, WDS) und das andere Verfahren nutzt energiedispersive Röntgenspektrometrie (en: energy-dispersive spectrometry, EDS). Diese Internationale Norm bezieht sich auf das letztere Verfahren, die EDS.

Die Quantifizierung leichter Elemente (d. h. Ordnungszahl $Z < 11$, unter Natrium) mittels EDS ist deutlich schwieriger; einige der Probleme werden in dieser Internationalen Norm diskutiert.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm gibt eine Anleitung zur quantitativen Analyse an spezifischen Punkten oder Flächen einer Probe mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDS), das an ein Rasterelektronenmikroskop (REM) oder an einem Elektronenstrahlmikroanalysator (ESMA) angeschlossen ist; dabei gilt jede Mengenangabe, d. h. in Prozent (Massenanteil), als große/kleine oder überwiegende/geringfügige Mengen als quantitative Angabe. Die korrekte Identifizierung aller in der Probe enthaltenen Elemente stellt einen notwendigen Teil der quantitativen Analyse dar und wird daher in dieser Internationalen Norm betrachtet. Diese Internationale Norm gibt Hinweise zu den verschiedenen Vorgehensweisen und gilt für die normale quantitative Analyse von Massenanteilen bis zu 1 % unter Verwendung von Referenzmaterialien oder „standardfreien“ Verfahren. Sie kann bei Elementen mit einer Ordnungszahl $Z > 10$ uneingeschränkt verwendet werden.

Außerdem wird eine Anleitung zur Analyse leichter Elemente mit $Z < 11$ zur Verfügung gestellt.

ANMERKUNG Bei sorgfältiger Messung können Massenanteile bis auf 0,1 % gemessen werden, wenn es keine Peaküberlappung gibt und die charakteristische Linie stark angeregt ist. Diese Internationale Norm gilt prinzipiell für quantitative Analysen an einer ebenen polierten Probenoberfläche. Die grundlegenden Verfahren sind auch bei der Analyse von Proben ohne polierte Oberfläche anwendbar, es kommen allerdings zusätzliche Komponenten der Unsicherheit dazu.

Für eine genaue quantitative EDS-Analyse leichter Elemente gibt es kein anerkanntes Verfahren. Dennoch existieren mehrere EDS-Verfahren. Dazu gehören:

- a) Messen von Peakflächen und Vergleich von Intensitäten auf die gleiche Weise wie für schwerere Elemente. Aus den in Anhang D genannten Gründen werden die mit den Ergebnissen für leichte Elemente verbundene Unsicherheit und Ungenauigkeit größer als bei schwereren Elementen sein.
- b) Ist bekannt, dass das leichte Element mit schwereren Elementen ($Z > 10$) in der Probe stöchiometrisch kombiniert ist, kann dessen Konzentration durch Summieren der entsprechenden Anteile der Konzentrationen der anderen Elemente bestimmt werden. Das wird häufig bei der Analyse von Sauerstoff in Silicatmineralproben angewandt.
- c) Berechnung der Konzentration durch Differenz, wobei der prozentuale Anteil des leichten Elements 100 % minus dem prozentualen Anteil der Summe aller analysierten Elemente ist. Dieses Verfahren ist nur bei guter Strahlstromstabilität und einer separaten Messung von mindestens einer Referenzprobe möglich und erfordert eine sehr genaue Analyse der anderen Elemente in der Probe.

In Anhang D sind die Probleme bei der Analyse leichter Elemente zusammengefasst, zusätzlich zu den Problemen, die bei der quantitativen Analyse schwerer Elemente vorhanden sind. Stehen EDS und wellenlängendispersive Röntgenspektrometrie (WDS) zur Verfügung, kann die WDS verwendet werden, um die Probleme der Peaküberlappung zu überwinden, die bei EDS bei niedrigen Energien auftreten. Allerdings sind viele der anderen Probleme bei beiden Techniken üblich.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 14594, *Microbeam analysis — Electron probe microanalysis — Guidelines for the determination of experimental parameters for wavelength dispersive spectroscopy*

ISO 15632:2002, *Microbeam analysis — Instrumental specification for energy dispersive X-ray spectrometers with semiconductor detectors*

ISO 16700, *Microbeam analysis — Scanning electron microscopy — Guidelines for calibrating image magnification*

ISO/IEC 17025:2005, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Absorptionskorrektur

Matrixkorrektur, aufgrund des Intensitätsverlustes der Röntgenstrahlung von einem Element beim Durchgang der Strahlung durch den Probekörper in Richtung des Detektors infolge photoelektrischer Absorption durch alle im Probekörper enthaltenen Elemente

3.2

Genauigkeit

Nähe der Übereinstimmung zwischen dem „wahren“ Wert und dem gemessenen Wert

3.3

Beschleunigungsspannung

Potentialdifferenz, die zwischen dem Filament und der Anode anliegt, um die aus der Quelle emittierten Elektronen zu beschleunigen

ANMERKUNG Die Beschleunigungsspannung wird in Kilovolt angegeben.

3.4

Ordnungszahlkorrektur

Matrixkorrektur, die die Intensität für jedes Element in der Probe und in den Standards modifiziert, um Rückstreuielektronen und Bremsvermögen zu berücksichtigen, deren Größen durch alle Elemente im analysierten Volumen beeinflusst werden

3.5

Strahlstrom

Elektronenstrom, der im Strahl enthalten ist

ANMERKUNG Der Strahlstrom wird in Nanoampere angegeben.

3.6

Strahlstabilität

Ausmaß, in dem ein Strahlstrom während des Analysenverlaufs schwankt

ANMERKUNG Die Strahlstabilität wird in Prozent je Stunde angegeben.

3.7

Bremsstrahlung

Untergrundkontinuum der Röntgenstrahlung, die durch das Abbremsen von Elektronen in der Probe erzeugt wird

3.8

zertifiziertes Referenzmaterial

CRM

(en: certified reference material)

Referenzmaterial, von dem der oder die Werte einer oder mehrerer Eigenschaften durch ein technisch entsprechendes Verfahren zertifiziert ist bzw. sind, ergänzt durch oder rückführbar auf ein Zertifikat oder ein anderes Dokument, das durch die zertifizierende Stelle herausgegeben wurde

3.9

charakteristische Röntgenstrahlung

Photon elektromagnetischer Strahlung, das durch die Relaxation eines angeregten atomaren Zustands infolge von Ionisation einer inneren Schale nach unelastischer Streuung eines energiereichen Elektrons oder durch Absorption eines Röntgenphotons erzeugt wird

3.10

Totzeit

Zeit, in der das System nicht zur Verfügung steht, eine Photonenmessung aufzuzeichnen, weil im System die Verarbeitung eines früheren Ereignisses erfolgt

ANMERKUNG Diese wird häufig als prozentualer Anteil der Gesamtzeit (siehe auch Live time) angegeben.

3.11

energiedispersive Röntgenspektrometrie

EDS

(en: energy-dispersive spectrometry)

Form der Röntgenspektrometrie, bei der die Energie einzelner Photonen gemessen und verwendet wird, um ein digitales Histogramm zu erstellen, das die Verteilung der Röntgenstrahlung über der Energie darstellt

3.12

Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse

Technik mit räumlicher Auflösung zur Elementanalyse auf der Grundlage von durch Elektronen angeregter Röntgenspektrometrie mit einer fokussierten Elektronensonde und einem Wechselwirkungs-/Anregungsvolumen im Mikrometer- bis Submikrometerbereich

3.13

Escape-Peaks

Peaks, die durch Verlust einfallender Photonenenergie durch Fluoreszenz des Detektormaterials auftreten

ANMERKUNG 1 Sie treten bei einer Energie auf, die dem einfallenden charakteristischen Peak entspricht, minus der durch das/die Element(e) im Detektor (1,734 keV bei Silicium) emittierten Energie der Röntgenlinie(n).

ANMERKUNG 2 Sie können nicht unterhalb des kritischen Anregungspotentials des Detektormaterials auftreten, z. B. Si K-Escape tritt nicht bei Energien unter 1,838 keV auf.

3.14

Fluoreszenz

fotoelektrische Absorption von Röntgenstrahlung (charakteristische Röntgenstrahlung oder Bremsstrahlung) durch ein Atom, was zu einem angeregten atomaren Zustand führt, der mit Elektronenschalenübergängen und anschließender Emission eines Augerelektrons oder der charakteristischen Röntgenstrahlung des absorbierenden Atoms zurückgeht

3.15

Fluoreszenzkorrektur

Matrixkorrektur, die die Intensität jedes Elements in der Probe und in den Standards modifiziert, um zusätzliche Röntgenstrahlung zu berücksichtigen, die von Element „A“ infolge der Absorption charakteristischer Röntgenstrahlung von Element „B“, dessen Energie die kritische (Ionisierungs-) Energie von „A“ überschreitet, erzeugt wurde

3.16

Halbwertsbreite

FWHM

(en: full width at half maximum)

Maß der Breite eines Röntgenpeaks, bei dem zuerst der Untergrund entfernt wird, um das vollständige Peakprofil zu erhalten

ANMERKUNG Die Halbwertsbreite wird durch Messen der Breite bei der Hälfte des Maximums der Höhe bestimmt.

3.17**einfallende Strahlenergie**

Energie, die der Strahl als Folge des zwischen Filament und Anode angelegten Potentials erhält

3.18**k-Verhältnis**

Netto-Peakintensität (nach Untergrundsubtraktion) für ein in der Probe nachgewiesenes Element, dividiert durch die aufgezeichnete oder berechnete Intensität des zugehörigen Peaks im Spektrum eines Referenzmaterials

3.19**Live time**

aktive Zeit

Zeit, die der Schaltkreis der Impulsmessung für die Detektion von Röntgenphotonen verfügbar ist

Siehe auch **Totzeit** (3.10).

ANMERKUNG 1 Die Live time wird in Sekunden (s) angegeben.

ANMERKUNG 2 Live time = Echtzeit für die Analyse – Totzeit. Echtzeit ist die Zeit, die mit einer herkömmlichen Uhr gemessen werden würde. Bei der Erfassung von Röntgenstrahlen überschreitet die Realzeit in jedem Fall die Live time.

3.20**Überspannungsverhältnis**

Verhältnis der einfallenden Strahlenergie zur kritischen Anregungsenergie für eine bestimmte Schale und Subschale (K , L_I , L_{II} ^{N1)} usw.), von der die charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird

3.21**Peakintensität**

Gesamtzahl der Röntgenstrahlung (Impulse) unter dem Profil eines charakteristischen Röntgenpeaks nach der Untergrundsubtraktion

ANMERKUNG Sie wird manchmal als Peakintegral bezeichnet.

3.22**Peakprofil**

detaillierte Form eines charakteristischen Peaks, die von den relativen Intensitäten und Energien der einzelnen Röntgenemissionen abhängig ist, die nicht vom energiedispersiven Röntgenspektrometer aufgelöst wird

3.23**Präzision**

Nähe der Übereinstimmung der Ergebnisse, die beim wiederholten Anwenden des Versuchsverfahrens unter vorgeschriebenen Bedingungen erhalten werden

3.24**quantitative EDS**

Verfahren, bei dem Zahlenwerte oder Angaben zugeordnet werden, um die Konzentrationen der innerhalb des Analysenvolumens gemessenen Elemente darzustellen

N1) Nationale Fußnote: In der englischsprachigen ISO 22309:2011 sind L_I und L_{II} als LI und LII dargestellt.