

DIN EN ISO 19749



ICS 07.120

Einsprüche bis 2023-01-11

Entwurf

**Nanotechnologies –
Messung der Partikelgrößenverteilung und Partikelformverteilung mit
Rasterelektronenmikroskopie (ISO 19749:2021);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 19749:2022**

Nanotechnologies –
Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy
(ISO 19749:2021);
German and English version prEN ISO 19749:2022

Nanotechnologies –
Détermination de la distribution de taille et de forme des particules par microscopie
électronique à balayage (ISO 19749:2021);
Version allemande et anglaise prEN ISO 19749:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-11-11 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 171 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Der Text von ISO 19749:2021 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 229 „Nanotechnologies“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und vom Technischen Komitee CEN/TC 352 „Nanotechnologies“ als prEN ISO 19749:2022 übernommen, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 062-08-17-02 UA „Prüfverfahren“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 4259-1:2017	siehe	DIN EN ISO 4259-1:2018-04
ISO 5725-1 (alle Teile)	siehe	DIN ISO 5725 (alle Teile)
ISO 9276-1	siehe	DIN ISO 9276-1
ISO 9276-2	siehe	DIN ISO 9276-2
ISO 9276-6	siehe	DIN ISO 9276-6
ISO 11074:2015	siehe	DIN EN ISO 11074:2015-11
ISO 19123:2005	siehe	DIN EN ISO 19123:2007-06
ISO/IEC 17025	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025
ISO/TS 80004-1	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-1 (DIN SPEC 80004-1)
ISO/TS 80004-2	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-2 (DIN SPEC 80004-2)
ISO/TS 80004-3	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-3 (DIN SPEC 80004-3)
ISO/TS 80004-4	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-4 (DIN SPEC 80004-4)
ISO/TS 80004-6	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-6 (DIN SPEC 80004-6)

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN CEN ISO/TS 80004-1 (DIN SPEC 80004-1), *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 1: Kernbegriffe*

DIN CEN ISO/TS 80004-2 (DIN SPEC 80004-2), *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 2: Nanoobjekte*

DIN CEN ISO/TS 80004-3 (DIN SPEC 80004-3), *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 3: Kohlenstoff-Nanoobjekte*

DIN CEN ISO/TS 80004-4 (DIN SPEC 80004-4), *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 4: Nanostrukturierte Materialien*

DIN CEN ISO/TS 80004-6 (DIN SPEC 80004-6), *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 6: Charakterisierung von Nanoobjekten*

DIN EN ISO 11074:2015:11, *Bodenbeschaffenheit — Wörterbuch (ISO_11074:2015); Dreisprachige Fassung EN ISO 11074:2015*

DIN EN ISO 19123:2007-06, *Geoinformation — Coverage Geometrie- und Funktionsschema (ISO 19123:2005); Englische Fassung EN ISO 19123:2007*

DIN EN ISO 4259-1:2018-04, *Mineralölerzeugnisse — Präzision von Messverfahren und Ergebnissen — Teil 1: Bestimmung der Präzisionsdaten von Prüfverfahren (ISO 4259-1:2017); Deutsche Fassung EN ISO 4259-1:2017*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN ISO 5725 (alle Teile), *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*

DIN ISO 9276-1, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen — Teil 1: Grafische Darstellung*

DIN ISO 9276-2, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen — Teil 2: Berechnung von mittleren Partikelgrößen/-durchmessern und Momenten aus Partikelgrößenverteilungen*

DIN ISO 9276-6, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen — Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln*

— Leerseite —

<i>Titel de:</i>	Nanotechnologies – Messung der Partikelgrößenverteilung und Partikelformverteilung mit Rasterelektronenmikroskopie (ISO 19749:2021)
<i>Titel en:</i>	Nanotechnologies – Measurements of particle size and shape distributions by scanning electron microscopy (ISO 19749:2021)
<i>Titel fr:</i>	Nanotechnologies – Détermination de la distribution de taille et de forme des particules par microscopie électronique à balayage (ISO 19749:2021)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
Vorwort	6
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	9
3.1 Allgemeine Begriffe	9
3.2 Grundbegriffe: Bildanalyse	11
3.3 Grundbegriffe: Statistische Symbole und Definitionen	12
3.4 Grundbegriffe: Messgrößen und Deskriptoren	13
3.5 Grundbegriffe: Messtechnik	15
3.6 Kernbegriffe: Rasterelektronenmikroskopie	18
4 Allgemeine Grundlagen	19
4.1 SEM-Bildgebung	19
4.2 Bildgestützte Partikelgrößenmessungen im SEM	20
4.3 Bildgestützte Partikelformmessungen im SEM	21
5 Probenvorbereitung	22
5.1 Grundlegende Informationen zur Probenvorbereitung	22
5.2 Allgemeine Empfehlungen	22
5.3 Sicherstellung einer guten Probenahme von Rohmaterialien aus pulverförmigen oder flüssigen Dispersionen	23
5.3.1 Pulver	23
5.3.2 Dispersionen von Nanopartikeln in Flüssigkeiten	23
5.4 Sicherstellung einer repräsentativen Dispersion	23
5.5 Abscheiden von Nanopartikeln auf einen Substrat	24
5.5.1 Allgemeines	24
5.5.2 Abscheiden von Nanopartikeln auf Wafern und Chips aus Silizium oder anderen Werkstoffen	24
5.5.3 Abscheiden von Nanopartikeln auf TEM-Gittern	26
5.6 Anzahl der vorzubereitenden Proben	27
5.7 Anzahl der zu messenden Partikel für die Partikelgrößenbestimmung	27
5.8 Anzahl der zu messenden Partikel für die Partikelformbestimmung	28
6 Qualifizierung des SEM für Messungen von Nanopartikeln	28
7 Bilderfassung	29
7.1 Allgemeines	29
7.2 Einstellen einer geeigneten Bildvergrößerung und Pixelauflösung	33
8 Partikelanalyse	34
8.1 Wesentliche Informationen zur Partikelanalyse	34
8.2 Individuelle Partikelanalyse	35
8.3 Automatisierte Partikelanalyse	35
8.4 Beispiel für ein automatisiertes Partikelanalyseverfahren	36
9 Datenanalyse	37
9.1 Allgemeines	37

9.2	Rohdatenprüfung: Erkennen von sich berührenden Partikeln, Artefakten und Verunreinigungen	37
9.3	Anpassen von Modellen an Daten	38
9.4	Bewertung der Messunsicherheit	38
9.4.1	Allgemeines	38
9.4.2	Beispiel: Messunsicherheit bei Partikelgrößenmessungen	38
9.4.3	Bivariate Analyse.....	39
10	Berichterstattung der Ergebnisse	40
Anhang A (normativ) Qualifizierung des SEM für Messungen von Nanopartikeln		42
A.1	Hintergrund.....	42
A.2	Allgemeines	42
A.3	Messung der räumlichen Auflösung.....	43
A.4	Messung der Drifts.....	43
A.5	Messung der elektronenstrahlinduzierten Kontamination	44
A.6	Messung von Skala und Linearität	45
A.7	Messung des Rauschens	46
A.8	Messungen des Primärelektronenstrahlstroms	46
Anhang B (informativ) Vorbereitung von Querschnittsproben aus Titandioxid		48
B.1	Hintergrund und Ziele	48
B.2	Herstellung von Querschnittsproben	48
Anhang C (informativ) Fallstudie über gut dispergierte 60 nm große Siliziumdioxid-Nanopartikel		50
C.1	Hintergrund und Ziele	50
C.2	Ringversuch.....	50
C.3	Teilnehmer des Ringversuchs	50
C.4	Zusammenfassung des Protokolls für den Ringversuch in Phase 1	50
C.5	Einzelheiten zur Probenvorbereitung und zu den Beobachtungsbedingungen in Phase 1 des Ringversuchs.....	51
C.6	Ergebnisse der Größenverteilungsmessung in Phase 1 des Ringversuchs.....	52
C.7	Zusammenfassung des Protokolls für den Ringversuch in Phase 2	55
C.8	Einzelheiten zur Probenvorbereitung und zu den Bilderfassungsbedingungen in Phase 2 des Ringversuchs.....	56
C.9	Ergebnisse der Größenverteilungsmessung in Phase 2 des Ringversuchs.....	57
C.10	Hinweise	60
Anhang D (informativ) Fallstudie zu 40 nm großen Titandioxid-Nanopartikeln		61
D.1	Hintergrund und Ziele	61
D.2	Ringversuch.....	61
D.3	Teilnehmer des Ringversuchs	61
D.4	Protokolle für den Ringversuch in Phase 1	61
D.5	Einzelheiten zur Probenvorbereitung und zu den Bilderfassungsbedingungen in Phase 1 des Ringversuchs.....	62
D.6	Ergebnisse der Größenverteilungsmessung in Phase 1 des Ringversuchs.....	63
D.7	Protokolle für den Ringversuch in Phase 2	66
D.8	Einzelheiten zur Probenvorbereitung und zu den Bilderfassungsbedingungen in Phase 2 des Ringversuchs.....	66
D.9	Ergebnisse der Größenverteilungsmessung in Phase 2 des Ringversuchs.....	68
D.10	Hinweise	71
Anhang E (informativ) Beispiel für die Extraktion von Partikelgrößenergebnissen aus SEM-basierten Nanopartikelmessungen mit ImageJ.....		72
Anhang F (informativ) Auswirkungen einiger Bilderfassungsparameter und Schwellenwertverfahren auf die Partikelgrößenmessung im SEM		74
F.1	Allgemeines	74

F.2	Auswirkung einer leichten elektronenstrahlinduzierten Kontamination.....	74
F.3	SEM-Parameter, die die Messung der Partikelgröße beeinflussen können.....	75
F.4	Auswirkung der Anzahl von Pixeln, die Partikel darstellen.....	76
Anhang G (informativ) Beispiel für die Berichterstattung über die Ergebnisse von SEM-		
	basierten Nanopartikelmessungen.....	79
Literaturhinweise.....		90

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 19749:2022) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 229 „Nanotechnologies“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 352 „Nanotechnologien“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 19749:2021 wurde von CEN als prEN ISO 19749:2022 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 229, *Nanotechnologies* erarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Dieses Dokument enthält eine Anleitung zur Messung und Berichterstattung der Größen- und Formverteilung von Partikeln im Nanometerbereich anhand von Bildern, die mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) aufgenommen wurden. Dieses Dokument gilt auch für die SEM-basierte Messung von größeren Partikeln. Nanopartikel sind dreidimensionale (3D) Objekte, das SEM-Bild ist allerdings nur eine zweidimensionale (2D) Darstellung der 3D-Form aus einem bestimmten Blickwinkel. Das SEM-Bild enthält wertvolle Informationen über die Größe und Form von Partikeln. Das SEM-Bild enthält zwar eine gewisse Menge an 3D-Informationen, aus Gründen der Vereinfachung behandelt dieses Dokument jedoch nicht die Rekonstruktion von 3D-Informationen. Eine umfassende dreidimensionale Charakterisierung von Nanopartikeln würde Größe, Form, Oberflächenstruktur (z. B. Textur), Oberflächen- und innere Werkstoffzusammensetzung sowie ihre Position im untersuchten 3D-Volumen umfassen. Dieses Dokument behandelt zwei Attribute der Morphologie, Größe und Form für diskrete und aggregierte Nanoobjekte (Werkstoffe mit mindestens einer Dimension im Nanometerbereich, d. h. zwischen 1 nm und 100 nm). Eine geeignete Probenvorbereitung ist wesentlich, um hochwertige elektronenmikroskopische Bilder zu erhalten, und die bevorzugten Verfahren variieren häufig mit dem Probenmaterial. Ebenso wichtig ist es sicherzustellen, dass das SEM selbst geeignet ist, die Messungen mit der erforderlichen Unsicherheit durchzuführen. Typische Anleitungen legen nahe, dass eine große Anzahl, mehrere Hundert oder Tausende, von Partikeln für statistisch zuverlässige Ergebnisse der Größen- und Formverteilung gemessen werden müssen. Die tatsächliche Anzahl der zu messenden Nanoobjekte hängt von der Probe, der erforderlichen Unsicherheit und der Leistung des SEM ab. Die statistische Auswertung der Daten und die Bewertung der Unsicherheit der Messgrößen sind Teil der Mess- und Berichtsverfahren.

Dieses Dokument enthält Messverfahren, Partikel- und Datenanalyse und Abschnitte zur Berichterstattung. In den Anhängen sind spezifische Beispiele für Messungen und Anleitungen für die Qualifizierung des SEM für zuverlässige quantitative Messungen enthalten. Die Automatisierung der Bilderfassung und der Datenanalyse kann die Kosten reduzieren und die Qualität der Ergebnisse verbessern. Messungen von Proben diskreter Nanopartikel sind im Allgemeinen einfacher mit automatischen Bilderfassungs- und Partikelanalysesystemen durchführbar. Messungen komplexer diskreter Nanopartikel sowie von Aggregaten oder Agglomeraten von Nanopartikeln können eine bedienerunterstützte Bilderfassung und -analyse erfordern. Die Auswertung der Partikelform wird durch zahlreiche geeignete Analysesoftwarelösungen erleichtert, die auch die automatische Auswahl verschiedener Formattribute ermöglichen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Verfahren zur Bestimmung von Größen- und Formverteilungen von Nanopartikeln durch Erfassung und Auswertung von Bildern des Rasterelektronenmikroskops sowie durch die Ermittlung und Berichterstattung genauer Ergebnisse fest.

ANMERKUNG 1 Dieses Dokument gilt für Partikel mit einer unteren Größengrenze, die von der erforderlichen Unsicherheit und von der geeigneten Leistung des SEM abhängt, die zunächst entsprechend den in diesem Dokument beschriebenen Anforderungen nachgewiesen werden muss.

ANMERKUNG 2 Dieses Dokument gilt auch für SEM-basierte Größen- und Formmessungen von Partikeln, die größer als im Nanomaßstab sind.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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/IEC Guide 99, *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)*

ISO 9276-1, *Representation of results of particle size analysis — Part 1: Graphical representation*

ISO 9276-2, *Representation of results of particle size analysis — Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions*

ISO 9276-3, *Representation of results of particle size analysis — Part 3: Adjustment of an experimental curve to a reference model*

ISO 9276-5, *Representation of results of particle size analysis — Part 5: Methods of calculation relating to particle size analyses using logarithmic normal probability distribution*

ISO 9276-6, *Representation of results of particle size analysis — Part 6: Descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology*

ISO 13322-1, *Particle size analysis — Image analysis methods — Part 1: Static image analysis methods*

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

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

ISO/TS 24597:2011, *Microbeam analysis — Scanning electron microscopy — Methods of evaluating image sharpness*

ISO 26824, *Particle characterization of particulate systems — Vocabulary*

ISO/TS 80004-1, *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms*

ISO/TS 80004-2, *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects*

ISO/TS 80004-3, *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 3: Carbon nano-objects*

ISO/TS 80004-4, *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 4: Nanostructured materials*

ISO/TS 80004-6, *Nanotechnologies — Vocabulary — Part 6: Nano-object characterization*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO/IEC Guide 99, ISO 9276-6, ISO 26824, ISO/TS 80004-1, ISO/TS 80004-2, ISO/TS 80004-3, ISO/TS 80004-4, ISO/TS 80004-6 und die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1 Allgemeine Begriffe

3.1.1

Nanomaßstab

Nanoskala

Längenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm

Anmerkung 1 zum Begriff: Eigenschaften, die nicht von einer größeren Größe extrapoliert sind, zeigen sich vorwiegend in diesem Längenbereich.

[QUELLE: ISO/TS 80004-1:2015, 2.1]

3.1.2

Nanoobjekt

einzelnes Stück Material mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im *Nanomaßstab* (3.1.1)

[QUELLE: ISO/TS 80004-1:2015, 2.5, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.1.3

Partikel

winziges Teil Materie mit definierten physikalischen Grenzen

[QUELLE: ISO/TR 16197:2014, 3.10, modifiziert — Anmerkung 1, 2 und 3 zum Begriff sowie die Quelle wurden gestrichen.]

3.1.4

Primärpartikel

ursprüngliches Ausgangspartikel (3.1.3) von *Agglomeraten* (3.1.5) oder *Aggregaten* (3.1.6) oder Gemischen von beiden

[QUELLE: ISO 26824:2013, 1.4, modifiziert — Anmerkung 1, 2 und 3 zum Begriff wurden gestrichen.]

3.1.5

Agglomerat

Ansammlung von schwach oder mittelstark gebundenen *Partikeln* (3.1.3), in der die resultierende Oberfläche ähnlich der Summe der Oberflächen der einzelnen Bestandteile ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Begriff „Agglomerat“ stammt vom lateinischen Wort „agglomerare“ ab und bedeutet „zu einer Kugel formen“.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die ein Agglomerat zusammenhaltenden Kräfte sind schwache Kräfte, z. B. Van-der-Waals-Kräfte, oder einfache physikalische Verhakungen.

Anmerkung 3 zum Begriff: Agglomerate werden auch als Sekundärpartikel bezeichnet und die Ausgangspartikel werden als *Primärpartikel* (3.1.4) bezeichnet.

[QUELLE: ISO 26824:2013, 1.2, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.1.6

Aggregat

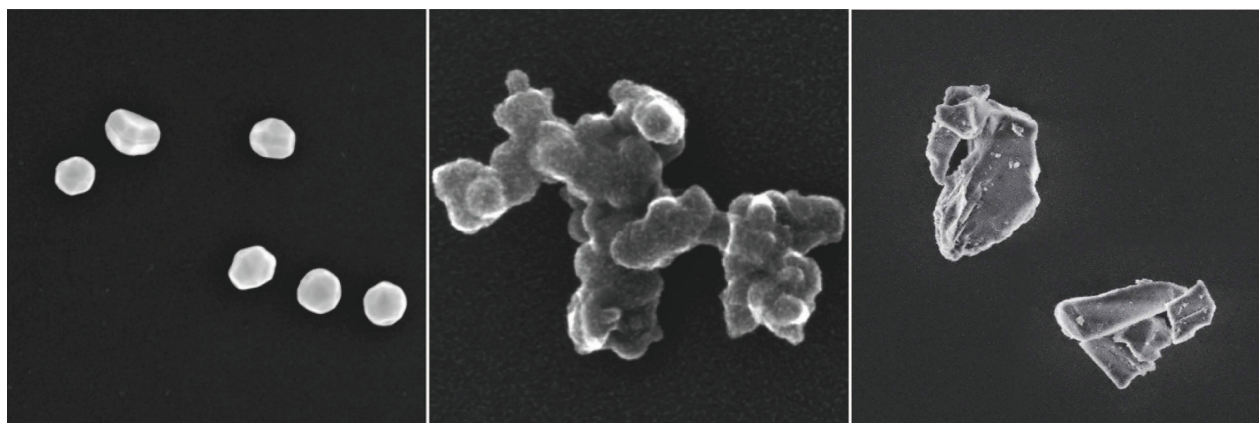
Partikel (3.1.3) aus fest gebundenen oder verschmolzenen Partikeln, bei dem die resultierende Oberfläche wesentlich kleiner ist als die Summe der Oberflächen der einzelnen Bestandteile

Anmerkung 1 zum Begriff: Die ein Aggregat zusammenhaltenden Kräfte sind starke Kräfte, z. B. kovalente Bindungen oder solche, die auf Sintern oder komplexen physikalischen Verschränkungen beruhen oder anderweitig kombinierte ehemalige *Primärpartikel* (3.1.4).

Anmerkung 2 zum Begriff: Aggregat stammt vom lateinischen „aggregat“ und bedeutet „zusammenhäufen“.

Anmerkung 3 zum Begriff: Bild 1 zeigt Beispiele von Einzel-, Aggregat- und *Agglomerat*partikel (3.1.5).

[QUELLE: ISO 26824:2013, 1.3, modifiziert — Anmerkung 2 und 3 zum Begriff wurden hinzugefügt.]



ANMERKUNG Die Bilder sind projizierte Ansichten aus bestimmten Winkeln der 3D-Objekte. Je nach Betrachtungswinkel kann die sichtbare Größe der Partikel erheblich variieren.

Bild 1 — REM-Aufnahmen von einzelnen Gold- (links) und Rußaggregaten (Mitte) sowie Korundagglomeraten (rechts)

3.1.7

Nanopartikel

Nanoobjekt (3.1.2) mit allen Außenmaßen im *Nanomaßstab* (3.1.1), wobei sich die Längen der längsten und kürzesten Achsen des Nanoobjekts nicht wesentlich unterscheiden

[QUELLE: ISO/TS 80004-2:2015, 4.4, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.1.8

Partikelgröße

x

Maß eines *Partikels* (3.1.3), das mit einem festgelegten Messverfahren und unter festgelegten Messbedingungen ermittelt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Verschiedene Analyseverfahren basieren auf der Messung unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften. Unabhängig von der tatsächlich gemessenen Partikeleigenschaft kann die Partikelgröße als Längenmaß, als Flächeninhalt oder als ein Volumen dargestellt werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Mit dem Symbol x wird das Längenmaß der *Partikelgröße* (3.1.3) bezeichnet. Es wird jedoch anerkannt, dass das Symbol d ebenfalls weit verbreitet ist. Demzufolge darf das Symbol x durch d ersetzt werden.

3.1.9

Partikelgrößenverteilung

Verteilung der Menge von *Partikeln* (3.1.3) in Abhängigkeit von der *Partikelgröße* (3.1.12)

[QUELLE: ISO/TS 80004-6:2021, 4.1.2, modifiziert — Anmerkung 1 und 2 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.1.10

Partikelform

äußere geometrische Form eines *Partikels* (3.1.3)

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Beschreibung der Form erfordert zwei skalare Deskriptoren, d. h. Länge und Breite.

[QUELLE: ISO/TS 80004-6:2021, 4.1.3, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.1.11

Analysenprobe

Materialmenge, die sich durch ein geeignetes Verfahren der Probenvorbehandlung aus der ursprünglichen Probe oder der Mischprobe ergibt und den für die gewünschte Prüfung oder Analyse erforderlichen Umfang (Volumen/Masse) aufweist

Anmerkung 1 zum Begriff: In der analytischen Chemie ist die Probe ein Teil des Werkstoffs, der aus einer größeren Menge von Material ausgewählt wird. Der Begriff muss qualifiziert werden, z. B. Sammelprobe, repräsentative Probe, Primärprobe, Schüttgutprobe, Prüfprobe. Der Begriff „Probe“ impliziert das Vorhandensein eines Stichprobenfehlers, d. h. die an den entnommenen Mengen erhaltenen Ergebnisse sind nur Schätzungen der Konzentration eines Bestandteils oder der Quantität einer Eigenschaft, die im Grundwerkstoff vorhanden ist. Liegt kein oder nur ein vernachlässigbarer Stichprobenfehler vor, handelt es sich bei der entnommenen Menge um eine Prüfmenge, ein Aliquot oder ein Prüfmuster. Der Begriff „Prüfmuster“ wird verwendet, um eine Menge zu bezeichnen, die unter solchen Bedingungen entnommen wurde, dass die Stichprobenvariabilität nicht bewertet werden kann (in der Regel, da sich die Grundgesamtheit verändert), und wird der Einfachheit halber als Null angenommen. Die Vorgehensweise bei der Auswahl der Probe sollte in einem Probenahmeplan festgelegt werden.

[QUELLE: ISO 11074:2015, 4.1.3, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.2 Grundbegriffe: Bildanalyse

3.2.1

Binärbild

digitalisiertes Bild, das aus einem Array von *Pixeln* (3.2.2) besteht, von denen jedes einen Wert von 0 oder 1 hat und deren Werte normalerweise durch dunkle und helle Bereiche auf dem Bildschirm oder durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Farben dargestellt werden

[QUELLE: ISO 13322-1:2014, 3.1.2]

3.2.2

Pixel

kleinstes Element eines Bildes, das einzeln verarbeitet werden kann und durch seine Raumkoordinaten definiert und mit Farbwerten kodiert ist

[QUELLE: ISO 12640-2:2004, 3,6, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.2.3

Pixelauflösung

Anzahl von Bild

pixeln

 (3.2.2) je Abstandseinheit des Detektors

Anmerkung 1 zum Begriff: Die typische Einheit wird gelegentlich als „dots per inch“ (dpi) angegeben.

[QUELLE: ISO 29301:2017, 3.24, modifiziert — der Bindestrich in diesem Begriff wurde gestrichen.]

3.3 Grundbegriffe: Statistische Symbole und Definitionen

3.3.1

arithmetischer Mittelwert

Summe der Beobachtungswerte dividiert durch die Anzahl der Beobachtungswerte

Anmerkung 1 zum Begriff: Siehe ISO 9276-1:1998 für andere Mengenmaße und Mengenarten der Verteilungen.

3.3.2

Standardabweichung

Maß für die Streuung einer Reihe von Ergebnissen um ihren Mittelwert, entspricht der positiven Quadratwurzel der Varianz und wird aus der positiven Quadratwurzel des mittleren Quadrates der Abweichungen abgeschätzt

[QUELLE: ISO 4259-1:2017, 3.21]

3.3.3

Variationskoeffizient

Verhältnis von *Standardabweichung* (3.3.2) zu *arithmetischem Mittelwert* (3.3.1)

[QUELLE: ISO 27448:2009, 3.11]

3.3.4

relative Standardmessabweichung

Standardfehler (SE_x) geteilt durch den Mittelwert ($\bar{x}$) und ausgedrückt in Prozent

3.3.5

Varianzanalyse

ANOVA, en: analysis of variance

Verfahren, bei der die Gesamtvariation einer Antwortvariablen in Komponenten unterteilt wird, die mit definierten Variationsquellen verbunden sind

3.3.6

p-Wert

Wahrscheinlichkeit, den berechneten Wert der Prüfgröße oder jeden anderen Wert, der mindestens so ungünstig für die Nullhypothese ist, zu beobachten

Anmerkung 1 zum Begriff: Wenn die Nullhypothese in Wirklichkeit zutrifft und das Experiment viele Male wiederholt wird, ist ein *p*-Wert die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wert, der mindestens so extrem ist wie die berechnete Prüfgröße, beobachtet werden würde.

Anmerkung 2 zum Begriff: Bei Hypothesentests wird die Aussage, dass der Nullparameter der wahre Parameter ist, als Nullhypothese bezeichnet. Der Zweck eines Hypothesentests besteht darin festzustellen, ob die Daten die Nullhypothese widerlegen. Wenn eine Statistik erhalten wird, die sich stark vom Nullparameter unterscheidet, kann die Nullhypothese zurückgewiesen werden. Eine Alternativhypothese oder Forschungshypothese ist eine Hypothese, die angibt, dass der wahre Parameter nicht dem Nullparameter entspricht (oder kleiner oder größer als dieser ist); es ist die Hypothese, die der Forschungsfrage entspricht. Das Ziel eines Hypothesentests ist es, die Nullhypothese zugunsten der Forschungshypothese zurückzuweisen.

[QUELLE: ISO/TR 14468-2010:2010, 3.13, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde geändert und Anmerkung 2 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.3.7

Restabweichung

Differenz zwischen dem beobachteten Wert der Antwortvariablen und dem geschätzten Wert der Antwortvariablen

3.3.8

Reststandardabweichung

Streuung der Informationswerte um die berechnete Regressionsgerade

Anmerkung 1 zum Begriff: Sie ist eine Kennzahl, die die *Präzision* (3.5.3) der Kalibrierung beschreibt.

Anmerkung 2 zum Begriff: In diesem Dokument bedeutet die *Standardabweichung* (3.3.2) des Verfahrens den Standard der Abweichung des Kalibrierverfahrens.

[QUELLE: ISO 8466-1:1990, 2.5, modifiziert — das Symbol wurde gestrichen und der gesamte Eintrag wurde inhaltlich überarbeitet.]

3.3.9

Quantil-Diagramm

graphisches Verfahren zum Vergleich von zwei Verteilungen, wobei die Quantile der empirischen (Daten-) Verteilung auf der *y*-Achse und die Quantile der theoretischen (Referenz-)Verteilung mit demselben Mittelwert und derselben Varianz wie die empirische Verteilung auf der *x*-Achse abgetragen werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Das Quantil-Quantil-Diagramm (q-q) ist ein Wahrscheinlichkeits-Diagramm, eine grafische Technik zur Bestimmung, ob zwei Datensätze aus Grundgesamtheiten mit einer gemeinsamen Verteilung stammen. Ein q-q-Diagramm ist eine Darstellung der Quantile des ersten Datensatzes gegen die Quantile des zweiten Datensatzes. Siehe ISO/TS 80004-6.

3.4 Grundbegriffe: Messgrößen und Deskriptoren

3.4.1

Messgröße

Größe, die gemessen werden soll

[QUELLE: ISO/IEC Guide 98-4:2012, 3.2.4]

3.4.2

Feret-Durchmesser

Abstand zweier parallelen Linien, die den *Umfang* (3.4.5) eines *Partikels* (3.1.3) tangieren

[QUELLE: ISO 10788:2014, 2.1.4, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.4.3

maximaler Feret-Durchmesser

größte Länge eines Objekts, unabhängig von dessen Ausrichtung

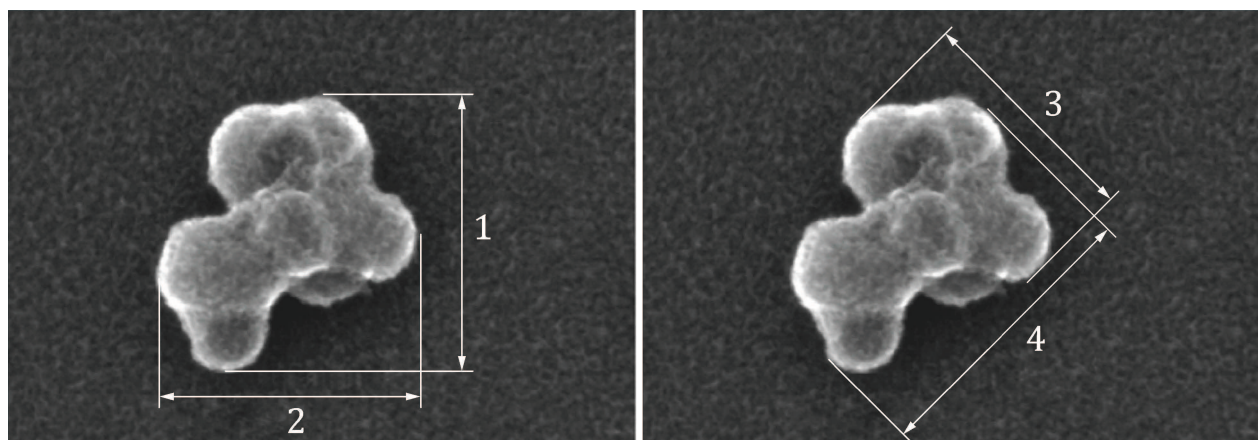
[QUELLE: ISO/TR 945-2:2011, 2.1, modifiziert — das Wort „Féret“ im Begriff wurde zu „Feret“ geändert und Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.4.4

minimaler Feret-Durchmesser

kleinste Länge eines Objekts, unabhängig von dessen Ausrichtung

Anmerkung 1 zum Begriff: Der *Feret-Durchmesser* (3.4.2) oder *Feretsche Durchmesser* ist ein Maß für die Größe eines Objekts entlang einer bestimmten Richtung; er wird auf Projektionen eines dreidimensionalen Objekts auf eine zweidimensionale Ebene angewendet, siehe Bild 2. Er wird auch als *Schieblehrendurchmesser* bezeichnet.



Legende

- | | | | |
|---|--------------------------------|---|--------|
| 1 | vertikaler Feret-Durchmesser | 3 | Breite |
| 2 | horizontaler Feret-Durchmesser | 4 | Länge |

Bild 2 — Horizontaler Feret-Durchmesser (88 nm) und vertikaler Feret-Durchmesser (93 nm), sowie Länge (99 nm) und Breite (79 nm) eines Rußpartikels

Anmerkung 2 zum Begriff: Der maximale Feret-Durchmesser x_{Fmax} ist die „Länge“ des Partikels (3.1.3). Der *minimale Feret-Durchmesser* (3.4.4) ist die „Breite“ des Partikels.

Anmerkung 3 zum Begriff: Der Feret-Durchmesser hängt von der Ausrichtung des Partikels in Bezug auf die Tangenten ab, so dass eine einzelne Messung nicht immer repräsentativ ist. Wenn alle möglichen Ausrichtungen berücksichtigt werden, ergibt sich für einen konvexen Partikel mit dem Partikelumfang (3.4.5) P : $P = \pi x_{Fmean}$ (Cauchy-Theorem). Eine solche Beziehung zwischen P und x_{Fmean} besteht nicht für ein konkaves Objekt.

3.4.5

Umfang

Gesamtlänge der Objektkontur

[QUELLE: ISO/TR 945-2:2011, 2.3, modifiziert — das Symbol „P“ wurde gestrichen.]

3.4.6

konvexe Hülle

kleinste konvexe Menge, die ein gegebenes Geometrieobjekt enthält

[QUELLE: ISO 19123:2005, 4.1.2]

3.4.7

Seitenverhältnis

Verhältnis von *minimalem Feret-Durchmesser* (3.4.4) zu *maximalem Feret-Durchmesser* (3.4.3)

3.4.8

Ellipsenverhältnis

Verhältnis der Längen der Achsen der Legendre-Trägheitsellipse

[QUELLE: ISO 26824:2013, 4.4, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.4.9

Ausdehnung

Verhältnis von Flächeninhalt des *Partikels* (3.1.3) zum Produkt aus *maximalem Feret-Durchmesser* (3.4.3) und *minimalem Feret-Durchmesser* (3.4.4)

3.4.10

Kompaktheit

Grad der Ähnlichkeit der Projektionsfläche A des *Partikels* (3.1.4) zu einem Kreis, unter Beachtung der Gesamtform des Partikels mit dem *maximalen Feret-Durchmesser* (3.4.3)

[QUELLE: ISO 26824:2013, 4.9, modifiziert — die Gleichung und Anmerkung 1 zum Begriff wurden gestrichen.]

3.4.11

Konvexität

Verhältnis des *Umfangs* (3.4.5) der *konvexen Hülle* (3.4.7), die das *Partikel* (3.1.3) umgibt, zu dessen Umfang

3.4.12

Zirkularität

Formfaktor

Grad der Ähnlichkeit der Projektionsfläche des *Partikels* (3.1.3) zu einem Kreis, basierend auf dessen *Umfang* (3.4.6)

3.4.13

Rundheit

Quadrat der *Zirkularität* (3.4.12)

3.4.14

Solidität

Verhältnis der Projektionsfläche A zum Flächeninhalt der *konvexen Hülle* A_C (3.4.7)

3.5 Grundbegriffe: Messtechnik

3.5.1

Wiederholbedingung von Messungen

Messbedingung aus einer Menge von Bedingungen, die dasselbe Messverfahren, dieselben Bediener, dasselbe Messsystem, dieselben Betriebsbedingungen und denselben Ort und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder an ähnlichen Objekten während eines kurzen Zeitintervalls umfassen

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.20, modifiziert — Anmerkung 1 und 2 zum Begriff wurden gestrichen.]

3.5.2

Messgenauigkeit

Ausmaß der Annäherung eines gemessenen Mengenwerts an einen wahren Mengenwert einer *Messgröße* (3.4.1)

Anmerkung 1 zum Begriff: Das Konzept der Messgenauigkeit ist keine Größe und wird nicht als numerischer Wert ausgedrückt. Man sagt, dass eine Messung genauer ist, wenn sie eine kleinere *Messunsicherheit* (3.5.4) hat.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Benennung „Messgenauigkeit“ sollte nicht anstelle von Messrichtigkeit und die Benennung *Messpräzision* (3.5.3) nicht anstelle von „Messgenauigkeit“ verwendet werden, die allerdings zu beiden Begriffen in Beziehung steht.

Anmerkung 3 zum Begriff: Messgenauigkeit wird manchmal als Ausmaß der Übereinstimmung zwischen Messwerten verstanden, die der Messgröße zugewiesen werden.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.13, modifiziert — der zweite und dritte Begriff wurden gestrichen.]

3.5.3

Präzision

Ausmaß der Übereinstimmung von Angaben oder gemessenen Mengenwerten, die durch wiederholte Messungen an denselben oder ähnlichen Objekten unter vorgegebenen Bedingungen erhalten wurden

Anmerkung 1 zum Begriff: Messpräzision wird im Allgemeinen mit Hilfe von Kenngrößen, wie *Standardabweichung* (3.3.2), Varianz oder *Variationskoeffizient* (3.3.3) unter vorgegebenen Messbedingungen quantifiziert.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die vorgegebenen Messbedingungen können z. B. sein: Wiederholbedingungen von Messungen, Laborpräzisionsbedingungen von Messungen oder Vergleichbedingungen von Messungen (siehe ISO 5725-3:1994).

Anmerkung 3 zum Begriff: Messpräzision wird gebraucht, um die Wiederholpräzision, die Laborpräzisionsbedingungen oder die Vergleichpräzision einer Messung zu definieren.

Anmerkung 4 zum Begriff: Manchmal wird „Messpräzision“ auch fälschlicherweise für Messgenauigkeit benutzt.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.15, modifiziert — der erste Begriff wurde gestrichen.]

3.5.4

Messunsicherheit

nicht-negativer Parameter, der die Streuung der Werte charakterisiert, die vernünftigerweise der *Messgröße* (3.4.1) auf der Grundlage der benutzten Information zugeordnet werden können

Anmerkung 1 zum Begriff: Messunsicherheiten enthalten Beiträge von systematischen Effekten, wie Korrekturen und zugewiesene Größenwerte gemessener Normale, wie auch definitorische Unsicherheiten. Manchmal werden systematische Effekte nicht korrigiert, sondern stattdessen zugeordnete Messunsicherheiten berücksichtigt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Parameter kann zum Beispiel eine *Standardabweichung* (3.3.2), genannt Standardunsicherheit, (oder ein Vielfaches davon) sein, oder die Halbwertsbreite eines Intervalls mit einer angegebenen statistischen Überdeckungswahrscheinlichkeit.

Anmerkung 3 zum Begriff: Die Messunsicherheit enthält üblicherweise mehrere Komponenten. Einige dieser Komponenten können mit *Ermittlungsverfahren A der Messunsicherheit* (3.5.7) aus statistischen Verteilungen als Ergebnisse von wiederholten Messungen ermittelt und als Standardunsicherheiten charakterisiert werden. Die übrigen Komponenten, die auch mit *Ermittlungsverfahren B der Messunsicherheit* (3.5.8) bewertet werden können, können auch durch Standardabweichungen charakterisiert werden, die anhand von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen auf der Grundlage von Erfahrungen oder anderen Informationen bewertet werden.

Anmerkung 4 zum Begriff: Allgemein gilt für einen Satz von Informationen, dass die Messunsicherheit einem gemessenen Größenwert der *Messgröße* (3.4.1) zugeordnet ist. Eine Veränderung dieses Größenwerts bewirkt auch eine Veränderung der zugeordneten Unsicherheit.

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.26]

3.5.5

kombinierte Standardmessunsicherheit

Standardmessunsicherheit (3.5.4), ein nicht-negativer Parameter, der die Streuung der Werte charakterisiert, die vernünftigerweise der *Messgröße* (3.4.1) auf der Grundlage der benutzten Information zugeordnet werden können, die aus den einzelnen Standardmessunsicherheiten erhalten wird, die den Eingangsgrößen des Modells der Messung beigeordnet werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Im Falle von Korrelationen von Eingangsgrößen des Modells der Messung müssen auch Kovarianzen berücksichtigt werden, wenn die kombinierte Standardmessunsicherheit berechnet wird; siehe auch ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.4.

Anmerkung 2 zum Begriff: Messunsicherheiten enthalten Beiträge von systematischen Effekten, wie Korrekturen und zugewiesene Größenwerte gemessener Normale, wie auch definitorische Unsicherheiten. Manchmal werden systematische Effekte nicht korrigiert, sondern stattdessen zugeordnete Messunsicherheiten berücksichtigt.

Anmerkung 3 zum Begriff: Der Parameter kann zum Beispiel eine *Standardabweichung* (3.3.2), genannt Standardunsicherheit, (oder ein Vielfaches davon) sein, oder die Halbwertsbreite eines Intervalls mit einer angegebenen statistischen Überdeckungswahrscheinlichkeit.

Anmerkung 4 zum Begriff: Die Messunsicherheit enthält üblicherweise mehrere Komponenten. Einige dieser Komponenten können mit *Ermittlungsverfahren A der Messunsicherheit* (3.5.7) aus der statistischen Verteilung der Größenwerte von wiederholten Messungen bewertet und als Standardabweichungen charakterisiert werden. Die übrigen Komponenten, die auch mit *Ermittlungsverfahren B der Messunsicherheit* (3.5.8) bewertet werden können, können auch durch Standardabweichungen charakterisiert werden, die anhand von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen auf der Grundlage von Erfahrungen oder anderen Informationen bewertet werden.

Anmerkung 5 zum Begriff: Allgemein gilt für einen Satz von Informationen, dass die Messunsicherheit einem bestimmten Größenwert der Messgröße zugeordnet ist. Eine Veränderung dieses Größenwerts bewirkt auch eine Veränderung der zugeordneten Unsicherheit.

[QUELLE: JCGM 200:2012, 2.31]

3.5.6

erweiterte Messunsicherheit

U

Produkt aus einer *kombinierten Standardmessunsicherheit* (3.5.5) und einem Faktor, der größer als eins ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Faktor hängt von der Art der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ausgangsgröße des Modells der Messung ab sowie von der gewählten Überdeckungswahrscheinlichkeit.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Benennung „Faktor“ in dieser Definition bezieht sich auf Erweiterungsfaktor.

Anmerkung 3 zum Begriff: Die erweiterte Messunsicherheit wird in Absatz 5 der Empfehlung INC-1 (1980) (siehe GUM) „Gesamtunsicherheit“ genannt und in den IEC-Dokumenten einfach nur „Unsicherheit“.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.35, modifiziert — die zweite Benennung „erweiterte Unsicherheit“ wurde in „*U*“ geändert.]

3.5.7

Ermittlungsverfahren A der Messunsicherheit

Ermittlung einer *Komponente der Messunsicherheit* (3.5.4) durch die statistische Analyse von Größenwerten, die durch Messung unter definierten Messbedingungen erhalten wurden

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.28, modifiziert — die zweite Benennung und die Anmerkungen 1, 2 und 3 zum Begriff wurden gestrichen.]

3.5.8

Ermittlungsverfahren B der Messunsicherheit

Ermittlung einer Komponente der *Messunsicherheit* (3.5.4) durch andere Verfahren als durch die *Ermittlungsverfahren A der Messunsicherheit* (3.5.7)

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.29, modifiziert — die zweite Benennung, das Beispiel und die Anmerkungen 1 zum Begriff wurden gestrichen.]

3.5.9

Referenzmaterial

RM

Material, das im Hinblick auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaft(en) ausreichend homogen und stabil ist und hergestellt wurde, um für dessen vorgesehene Verwendung in einem Messverfahren geeignet zu sein

3.5.10

zertifiziertes Referenzmaterial CRM

Referenzmaterial (3.5.9), das durch ein metrologisch gültiges Verfahren in Bezug auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaft(en) charakterisiert und durch ein Referenzmaterial-Zertifikat begleitet wird, in dem der Wert der festgelegten Eigenschaft, die zugehörige Unsicherheit und eine Erklärung der metrologischen Rückführbarkeit angegeben werden

[QUELLE: IEC Guide 30:2015, 2.1,2, modifiziert — Anmerkung 1, 2, 3 und 4 zum Begriff wurden gestrichen.]

3.6 Kernbegriffe: Rasterelektronenmikroskopie

3.6.1

Rasterelektronenmikroskop

SEM, en: scanning electron microscope

Instrument, das vergrößerte Bilder eines Prüfmusters durch Abtasten seiner Oberfläche mit einem gut fokussierten Elektronenstrahl erzeugt

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein herkömmliches SEM verwendet ein Elektronenquellenfilament aus W- oder LaB₆-Materialien, die erhitzt werden, um durch thermionische Emission eine Elektronenquelle zu erzeugen. Die Größe der Elektronenstrahlsonden liegt im Bereich von 3 nm bis 4 nm, was nicht ausreicht, um die kleinsten Details im Nanometerbereich aufzulösen. Der Bereich der nutzbaren Analyse liegt im Allgemeinen unter 100 000-facher Vergrößerung. Herkömmliche REM arbeiten in der Regel bei hohen *Beschleunigungsspannungen* (3.6.2) (5 kV bis 30 kV) und machen es häufig erforderlich, dass nichtleitende Proben mit einer dünnen Schicht aus leitfähigem Metall (Gold, Gold-Palladium, Chrom, Osmium) für die Bildgebung oder Kohlenstoff (nur) für Analysezwecke beschichtet werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Ein Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FESEM, en: field emission scanning electron microscope) verfügt über eine äußerst scharfe Kathodenspitze, die selbst bei niedrigen Beschleunigungsspannungen (0,5 kV bis 5 kV) einen geringeren Durchmesser der Sondengröße im Vergleich zu einem herkömmlichen SEM aufweist. Bei FESEMs kann die Größe der Elektronenstrahlsonde 0,5 nm oder weniger betragen, was den nützlichen Vergrößerungsbereich um eine Größenordnung erweitert. Nichtleitende Materialien können ohne leitende Beschichtung mit niedrigen oder sehr niedrigen Beschleunigungsspannungen abgebildet werden. Ein FESEM wird manchmal auch als hochauflösendes SEM (HRSEM, en: high-resolution SEM) bezeichnet.

Anmerkung 3 zum Begriff: SEM mit variablem Druck (VPSEM, en: Variable pressure SEM) oder kontrolliertem Druck, das mit einem Druck in der Probenkammer von 1 Pa bis zu 5,000 Pa arbeiten kann, so dass direkte Sekundäremission nicht mehr nachweisbar ist und Bilder mit dem Nachweis von Elektronen durch Gasverstärkung, Umwelt-SE-Detektor, Ionen, Photoemission oder mit anderen Signalen wie Rückstreuung (BSE) oder absorbiertem Strom erhalten werden. Dieser Typ von SEM kann auch mit einem normalen Vakuum in der Kammer verwendet werden.

3.6.2

Beschleunigungsspannung

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

[QUELLE: ISO 23833:2013, 5.1]

3.6.3

Sekundärelektron

SE, en: secondary electron

Elektronen, die von einer Probe durch Beschuss mit Primärelektronen emittiert werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Vereinbarungsgemäß wird ein Elektron mit einer Energie von weniger als 50 eV als Sekundärelektron betrachtet.

[QUELLE: ISO 22493:2014, 3.4]

3.6.4

Sekundärelektronenbild

SEI, en: secondary electron image

Rasterelektronenstrahlbild, bei dem das Signal von einem Detektor abgeleitet wird, der selektiv *Sekundärelektronen* (3.6.3) (Elektronen mit weniger als 50 eV) misst und nicht direkt für Rückstreuелеktronen empfindlich ist

[QUELLE: ISO 23833:2013, 4.4.11]

3.6.5

Rastertransmissionselektronenmikroskopie

STEM

Verfahren, das vergrößerte Bilder oder Beugungsmuster der Probe mithilfe eines fein fokussierten Elektronenstrahls erzeugt, der die Oberfläche abtastet und durch die Probe hindurchgeht und mit ihr zusammenwirkt

Anmerkung 1 zum Begriff: Im SEM ist die Energie des Primärelektronenstrahls deutlich geringer als im herkömmlichen Transmissionselektronenmikroskop (TEM, en: transmitted electron microscope), aber dennoch hilfreich für die STEM-Bildgebung und Messungen von *Nanopartikeln* (3.1.7).

[QUELLE: ISO/TS 80004-6:2021, 4.5.7, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde geändert und Anmerkung 2 zum Begriff wurde gestrichen.]

4 Allgemeine Grundlagen

4.1 SEM-Bildgebung

Partikel sind dreidimensional. Das SEM liefert eine Projektion, eine Ansicht aus einem bestimmten Winkel der dreidimensionalen Partikel. Das digitale SEM-Bild ist eine zweidimensionale Matrix von Stellen, die durch horizontale und vertikale Parameter und die Intensität eines Signals an diesen Orten bestimmt werden. Diese Matrix kann als Bild auf dem Computerbildschirm dargestellt werden.

Die SEM-Bildgebung und -Analyse ist besonders hilfreich für die Visualisierung von Nanopartikeln und die Messung von Messgrößen verschiedener Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen. Die Bildgebung der Nanopartikel ist der erste Schritt, um ihr Vorhandensein zu visualisieren, allerdings kann das SEM ohne eine entsprechend gute Wiederholpräzision der Bildgebung keine hilfreichen Informationen zur Messung der Partikelgröße liefern. Abhängig vom Auflösungsvermögen des SEM ist es möglich, Partikel mit einer Größe von unter 10 nm abzubilden. Bild 3 zeigt ein Beispiel für Nanopartikel verschiedener Größe mit den ungefähren Größen für zwei von ihnen. Die horizontale Feldbreite beträgt 300 nm.

In 1 nm^3 Si befinden sich 50 Atome; ein kugelförmiges Si-Partikel mit einem Durchmesser von 1 nm enthält etwa 26 Atome, ein kugelförmiges Si-Partikel mit einem Durchmesser von 2 nm enthält etwa 210 Atome, daher können kleine Nanopartikel keine starken Signale erzeugen. Um ausreichend rauschfreie Bilder zu erhalten, ist die richtige Einstellung des SEM und der Bildgebungsparameter unbedingt erforderlich.

Viele moderne SEMs verfügen über die Fähigkeit der Rastertransmissionsbildgebung. Die Bilder von Nanopartikeln, die im SEM in diesem Arbeitsmodus der Rastertransmissionselektronenmikroskopie erhalten werden, sind den Bildern des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) und des Rastertransmissionselektronenmikroskops (STEM) sehr ähnlich, die im Allgemeinen mit viel höheren Beschleunigungsspannungen arbeiten. STEM-Bilder, die im SEM aufgenommen werden, sind besonders hilfreich bei Messungen der Partikelgröße und -form. Für diesen Arbeitsmodus gelten offensichtlich die gleichen Anforderungen an die Probenvorbereitung wie für herkömmliche TEM- oder STEM-Untersuchungen. Ein ähnliches ISO-Dokument über die Messung von Größe und Form von Partikeln mit diesen Techniken enthält Informationen und Beispiele für die Probenvorbereitung und Bildgebung, die für SEM-basierte Messungen hilfreich sind.

4.2 Bildgestützte Partikelgrößenmessungen im SEM

Größenmessungen bestimmen einen eindimensionalen (1D) Parameter, eine Zahl, die sich auf die Größe eines dreidimensionalen (3D) Partikels bezieht, z. B. den kreisförmigen äquivalenten Durchmesser in einer projizierten Ansicht einer Aufnahme. SEM-Bilder können außerdem volumenbezogene, zusätzliche Informationen enthalten. Je nach den Geräteeinstellungen und dem Werkstoff der Probe können von einem kugelförmigen Partikel mehr Signalelektronen erzeugt werden als von einem flachen Partikel, selbst wenn beide die gleiche Größe und Form des projizierten Bildes aufweisen.

Für die Bestimmung der Partikelgröße sind die entsprechenden Abschnitte von ISO 13322-1, ISO 9276-1, ISO 9276-2, ISO 9276-3 und ISO 9276-5 zu verwenden.

Abhängig vom Auflösungsvermögen des SEM ist es möglich, die Größe und Größenverteilung von Partikeln unter 10 nm zu messen. Die kleinsten messbaren Nanopartikel beginnen bei einer Größe von 1 nm für höchstauflösende SEM, die eine Auflösung von 0,4 nm oder besser haben. Andere Messgeräte, insbesondere solche, die mit herkömmlichen Wolfram-Elektronenquellen ausgestattet sind, haben eine räumliche Auflösung von wenigen Nanometern und können die kleinsten Nanopartikel nicht in geeigneter Weise abbilden und messen. Der tatsächliche Mindestwert für die messbare Nanopartikelgröße hängt vom Messgerät, seiner Umgebung sowie von der Probe ab. Wenn eine zuverlässige Größenbestimmung der Nanopartikel nicht möglich ist — da die Auflösung nicht hoch genug ist — kann eine Partikelzählung dennoch möglich sein. Hierfür könnte es ausreichen, das Vorhandensein von Nanopartikeln nachzuweisen. Die Signalintensität kann auch zur Bestimmung größenbezogener Informationen mit geringerer Genauigkeit verwendet werden. Beispielsweise ergibt in Bild 3 das etwa 2 nm große Goldpartikel ein weniger intensives Signal als das 10 nm große. Die Nachweisgrenze für das Vorkommen von Nanopartikeln sehr geringer Größe muss durch Vergleiche der Ergebnisse von hochauflösenden und empfindlicheren SEM- oder TEM- oder anderen Messungen mit geeigneten Proben bestimmt werden.

Darüber hinaus hängt der Messfehler auch vom Auflösungsvermögen des SEM ab. Allgemein gilt, dass ein schärferer, stärker fokussierter Elektronenstrahl zu Bildern führt, die mehr Details von Partikeln zeigen, die kleiner erscheinen, während ein unzureichender Fokus oder fehlendes Auflösungsvermögen sie größer erscheinen lässt. Dies bedeutet nicht unbedingt, dass keine qualitativ hochwertigen Messungen der Größen- und Formverteilung durchgeführt werden können. Eine geeignete Kalibrierung mit entsprechenden Referenzproben mit bekannten Partikelgrößen könnte dazu beitragen, die Messunsicherheit signifikant zu verringern.

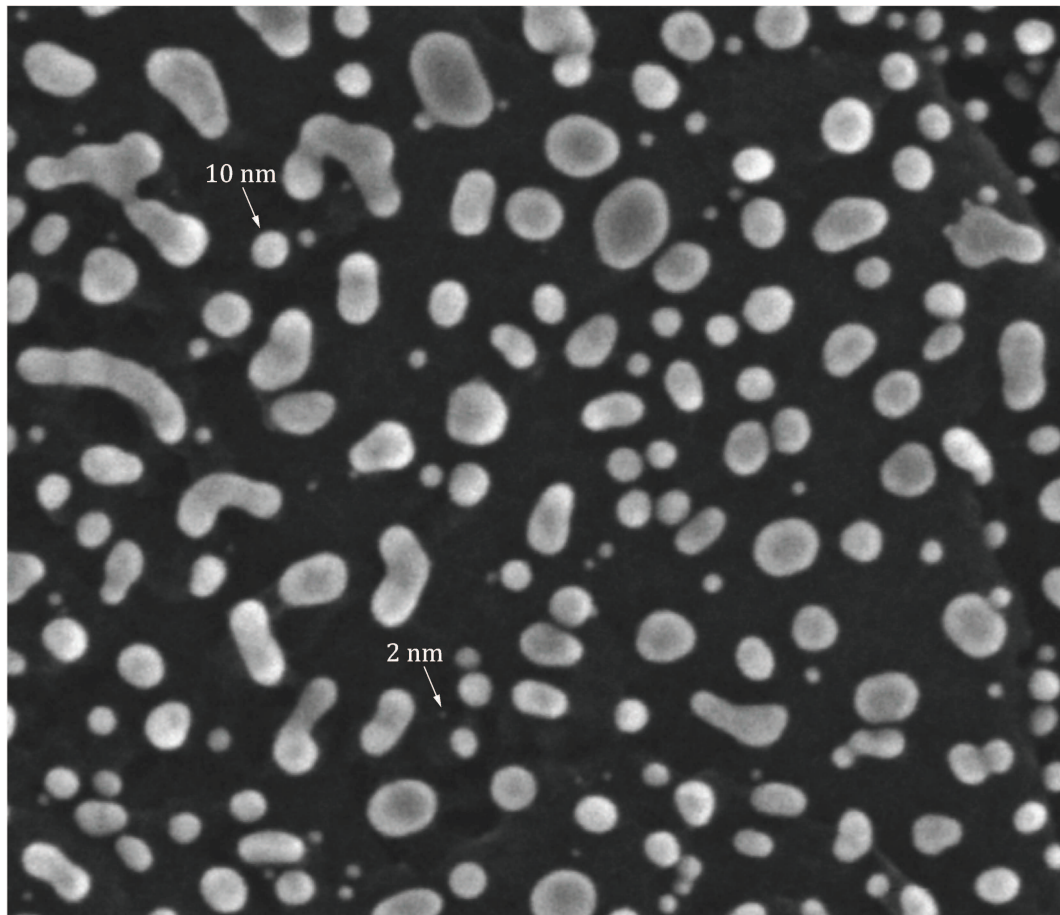


Bild 3 — SEM-Bild von Gold-Nanopartikeln auf einem Kohlenstoffsubstrat, das große Unterschiede in Größe und Form zeigt (300 nm HFW)

4.3 Bildgestützte Partikelformmessungen im SEM

Formmessungen bestimmen eine zweidimensionale Funktion, die sich auf die Projektion bezieht, eine Ansicht aus einem bestimmten Winkel des dreidimensionalen Partikels. Bei bildgestützten Partikelformmessungen im SEM muss ISO 9276-6 verwendet werden.

Die genaue Bestimmung der Form von Nanopartikeln erfordert Bilder mit höherem Auflösungsvermögen als einfache Größenmessungen. In ISO 9276-6:2008 heißt es: „Die optimale Bildauflösung darf und kann nicht wirklich festgelegt werden, sie muss stattdessen in Beziehung zu der Größe des zu ermittelnden Merkmals des Elements stehen (z. B. agglomerierte Anteile, Grad der Rauigkeit). Die Bildparameteranalyse erfolgt im Allgemeinen anhand von digitalisierten Bildern. Bei dem Prozess der Digitalisierung eines Bildes kann es zum Informationsverlust durch die Transformation eines stetigen dem Partikel immanenten Merkmals in diskrete Elemente finiter Größe – die finite Auflösung – kommen. Für Pixelfehler kleiner als 5 % reicht für einen Kreis die nötige Pixelanzahl von 100 bis 200 für robuste Parameter wie Projektionsfläche und Ellipsenverhältnis, und bis zu 5 000 für Parameter, welche den Umfang nutzen.“

5 Probenvorbereitung

5.1 Grundlegende Informationen zur Probenvorbereitung

Die Qualität der Ergebnisse von SEM-Nanopartikelgrößen- und -formmessungen hängt stark von der Probenvorbereitung ab. Die Relevanz des Ergebnisses der vorbereiteten Proben für die Gesamtmenge des Rohmaterials der Nanopartikel kann durch eine geeignete Probenahme und eine sorgfältige Vorbereitung sichergestellt werden. Es gibt kein einzelnes bestes Verfahren für die Vorbereitung aller Nanopartikel, sondern die Verfahren richten sich nach den Eigenschaften der Nanopartikel im Rohmaterial der Nanopartikel.

Die Messgröße, Menge oder Eigenschaft, die gemessen werden soll, ist auch bei der Probenvorbereitung von wesentlicher Bedeutung. Abhängig davon, welche Informationen mit welcher Sicherheit ermittelt werden müssen, kann das beste Probenvorbereitungsverfahren unterschiedlich sein. Es obliegt dem Nutzer, sich für das am besten geeignete zu entscheiden.

Die Informationen über die gesundheitliche Wirkung der verschiedenen Nanopartikel sind noch nicht vollständig. Es ist möglich, dass einige Nanopartikel gesundheitsgefährdend sind, während andere nicht gesundheitsgefährdend sind oder nach einer Exposition keine negativen Auswirkungen auf die Gesundheit haben. Aus diesem Grund wird empfohlen, beim Umgang mit Nanomaterialien stets eine geeignete persönliche Schutzausrüstung zu verwenden, einschließlich Einweghandschuhen, Schutzbrillen, Laborkitteln und Atemschutzfiltern sowie entsprechende Vorsichtsmaßnahmen zu treffen. Die Probenvorbereitung sollte unter einer belüfteten Abzugshaube durchgeführt werden, die mit geeigneten Luftfiltern ausgestattet ist.

Werkzeuge, die für die Vorbereitung und Handhabung von Nanopartikeln verwendet werden, müssen mit gefiltertem, entmineralisiertem Wasser gereinigt und trocken gelagert werden. Die Verwendung handelsüblicher Reinigungsmittel, die speziell für optische Komponenten zusammengestellt wurden, ist zulässig, um Rückstände zu entfernen, aber es ist darauf zu achten, dass alle Spuren des Reinigungsmittels entfernt werden, da dies die Eigenschaften der Nanomaterialien beeinträchtigen kann. Sofern verfügbar, sind Werkzeuge unter Schwebstofffilter-gefilterter Luft (HEPA) aufzubewahren (z. B. in einem sauberen Schrank/Werkbank).

5.2 Allgemeine Empfehlungen

Nanopartikelproben sind üblicherweise Pulver oder Suspensionen. Pulverproben werden häufig in Flüssigkeiten dispergiert, bevor sie für die Bewertung mithilfe der Elektronenmikroskopie auf ein Substrat abgeschieden werden. Suspensionen müssen oft verdünnt werden, um diskrete Partikel abzubilden. In der Regel werden aus einem großen Volumen an Rohmaterial der Probe analytische Proben entnommen, die eine geringere Anzahl von Nanopartikeln enthalten. Aus diesen Proben wird eine Anzahl von Partikeln separiert und auf eine Substratoberfläche abgeschieden. Die wichtigsten Ziele der Probenvorbereitung sind: Verwendung einer repräsentativen Probe des Rohpulvers oder der Rohflüssigkeit, Minimieren der Agglomeration in der Dispersion, die als Träger für die Probe verwendet wird, Minimieren von Partikel-zu-Partikel-Verbindungen auf dem Träger, gleichmäßige Verteilung der Probe auf dem Substrat und Auswahl eines Substrats, das den Kontrast zwischen Partikel und Hintergrund erhöht.

Die vorbereiteten Proben müssen geeignet sein, d. h. die Größen- und Formverteilung der Nanopartikel der kleinen Menge, die für die Vorbereitung der Proben für die Messungen benötigt wird, und das ursprüngliche Rohmaterial der Probe müssen so aufgeteilt werden, dass die entnommene Menge für das gesamte ursprüngliche Probenmaterial repräsentativ ist. Dies ist die so genannte Stichprobe. Das Verfahren zur Aufteilung der Probe muss nach dem Verfahren der Probenvorbereitung bestimmt werden und muss von dem Labor, das die Messungen durchführt, festgelegt werden.

Die Dispersion der Nanopartikel auf der Oberfläche erfolgt ohne Berührung der Partikel, d. h. die Partikel sind auf den Bildern deutlich sichtbar und ihre Grenzen sind gut erkennbar. Es sollten sich so wenig Partikel wie möglich berühren oder anhäufen. Werden sich berührende Partikel ohne entsprechende Trennung als ein Partikel gemessen, führt dies zu einem Messfehler. Es ist zudem erwünscht, dass sich die Partikel nicht weit voneinander entfernt befinden, so dass viele Nanopartikel auf den aufgenommenen Bildern zu erkennen sind.

5.3 Sicherstellung einer guten Probenahme von Rohmaterialien aus pulverförmigen oder flüssigen Dispersionen

5.3.1 Pulver

Es ist wichtig, die Probenahme bei Pulverproben sorgfältig durchzuführen, insbesondere wenn sie aggregiert sind, da sich der Werkstoff unter den Vibrationen und Kräften des Transports umverteilen kann. ISO 14887:2000, ISO 14703:2008 und ISO 14488:2007 enthalten Leitlinien für die Entnahme und Handhabung von Pulverproben. Die meisten Pulver und Nanopartikel sind in der Gasphase negativ geladen, so dass das Aufbringen trockener Proben auf Substratoberflächen, die in der Regel ebenfalls negativ geladen sind, oft zu großen Agglomeraten führt, die nur schwer abgebildet und gemessen werden können. Pulverproben werden für die SEM- und STEM-Bildgebung vorbereitet, indem sie in einer flüssigen Phase dispergiert werden, die dann auf das Messsubstrat oder -gitter abgeschieden wird.

5.3.2 Dispersionen von Nanopartikeln in Flüssigkeiten

Nanopartikel können in kolloidalen Flüssigkeiten oder flüssigen Solen dispergiert werden. Stabile kolloidale Dispersionen in der flüssigen Phase erfordern in der Regel entweder elektrostatische oder sterische Stabilisierungsverfahren, um eine Agglomeration zu verhindern. Konzentrierte Nanopartikeldispersionen müssen verdünnt werden, um die Berührung von Nanopartikeln auf dem Messsubstrat oder -gitter zu reduzieren. Die Stabilität von kolloidalen Dispersionen beeinflusst, ob sie als diskrete Partikel bleiben oder agglomerieren, aggregieren oder ausflocken. Die Kolloidstabilität hängt von der Oberflächenchemie der Partikel, den Beschichtungen oder Addukten auf den Partikeln, der Lösemittelchemie sowie den anorganischen und organischen Liganden in der Flüssigphase ab.

Bei allen Rohproben ist es wichtig, die Partikelagglomeration bei der Probendispersion und der Probenvorbereitung zu minimieren.

5.4 Sicherstellung einer repräsentativen Dispersion

Zu den Kräften, die die Stabilität des kolloidalen Systems beeinflussen, gehören die folgenden: Abstoßung des ausgeschlossenen Volumens; elektrostatische Wechselwirkung; Van-der-Waals-Kräfte; Entropiekräfte; sterische Wechselwirkungen. An der Grenzfläche zwischen Nanopartikel und Flüssigkeit können sich elektrische Doppelschichten bilden. Wegen ihrer geringen Größe können Nanopartikel eine sehr große Oberfläche im Vergleich zu ihrem Volumen (Masse) haben, so dass abstoßende Oberflächenkräfte die Auftriebskräfte überwinden und zum Absetzen von Partikeln führen könnten. Sterische Stabilisierung von Kolloiden tritt auf, wenn Beschichtungen, wie z. B. oberflächenaktive Substanzen, Polymere oder Oligomere, an den Oberflächen der Nanopartikel anhaften. Diese Beschichtungen verhindern die Agglomeration von Nanopartikeln, indem sie sie so weit auseinander halten, dass die Anziehungskräfte nicht wirksam werden.

Es gibt kommerzielle Produkte zur Vorbereitung von Nanopartikeln mit Oberflächenbeschichtungen oder Oberflächenfunktionalisierungen, die die Partikeldispersion in bestimmten Medien steuern sollen. Die Destabilisierung von Nanopartikel-Kolloiden in flüssigen Dispersionen kann über verschiedene Mechanismen erfolgen. Die gängigen Verfahren zur Steuerung der wechselseitigen Kräfte zwischen Partikeln sind die Auswahl der Dispergierflüssigkeit und die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen (siehe ISO 26824). Die Auswahl der Dispergierflüssigkeit wird in der Regel bevorzugt, da oberflächenaktive Substanzen die Oberfläche der Nanopartikel mit einer dünnen Schicht aus Material bedecken könnten. Je nach Größe der Nanopartikel kann diese Beschichtung oberflächenaktiver Substanzen die Ergebnisse der Charakterisierung und Messung der Nanopartikel beeinflussen. Außerdem können oberflächenaktive

Substanzen anfällig für eine Desorption von Nanopartikeln sein oder bei Änderungen der Temperatur und der Flüssigphasenzusammensetzung zu einer Agglomeration der Nanopartikel führen; sie müssen daher mit großer Sorgfalt ausgewählt werden.

Die Dispersion von Proben mit Ultraschallbehandlung ist häufig erforderlich, um Aggregation und Agglomeration zu minimieren.

Abhängig vom Blickwinkel können die Partikel in Größe und Form sehr unterschiedlich erscheinen. Bei der Bestimmung ihrer Größe und Form ist es unerlässlich, die Informationen darüber zu bewerten und zu verwenden, wie die 3D-Partikel auf der 2D-Probenoberfläche abgeschieden wurden. Ebenso wichtig ist es, die Informationen zu bewerten und zu verwenden, die sich auf den Winkel beziehen, aus dem die für die Analyse verwendeten Bilder aufgenommen wurden.

5.5 Abscheiden von Nanopartikeln auf einen Substrat

5.5.1 Allgemeines

Ein wichtiges Ziel der Probenvorbereitung ist es, eine gleichmäßige Verteilung der Partikel auf dem gesamten Messsubstrat zu erzeugen. Mehrere übliche Verfahren zum Abscheiden von Nanopartikeln auf Messsubstraten sind beispielsweise in ISO/TS 24597, ISO 26824 und Verweisung [17] beschrieben. Das Wissen über und die Anzahl der Verfahren zur Partikelabscheidung nehmen zu; es ist zu empfehlen, die Verfahren in der einschlägigen Literatur zu erkunden und anzuwenden.

Es gibt mehrere übliche Verfahren zur Abscheidung von Nanopartikeln auf Messsubstraten (siehe ISO/TS 80004-3).

Ein bevorzugter Träger weist die meisten der folgenden Merkmale auf: relativ kontrastarme ausgewählte Bildausschnittgröße, gleichmäßige und geringe Hintergrundintensität über die gesamte Bildausschnittgröße und guter Kontrast zwischen Partikeln und Hintergrund. Um qualitativ hochwertige Daten über die Partikelgrößenverteilung zu erhalten, müssen viele Nanopartikel abgebildet und analysiert werden. Die Zeit für die Partikelanalyse kann verkürzt und die Datenqualität verbessert werden, wenn eine Bildanalysesoftware verwendet wird. Bei der Entwicklung von Vorbereitungsverfahren für unbekannte Proben kann es hilfreich sein, den gesamten Prozess zu durchlaufen, um festzustellen, welche Faktoren für die betreffende Probe entscheidend sind.

Zur Analyse der aufgenommenen Bilder wird eine handelsübliche oder Open-Source-Bildanalysesoftware verwendet. Die Bilder müssen von ausreichender Qualität sein, so dass einzelne Partikel aufgelöst und ihre Maße gemessen werden können. Ein wichtiges Ziel der Probenvorbereitung ist es, eine gleichmäßige Verteilung der Partikel auf dem gesamten Messsubstrat zu erzeugen.

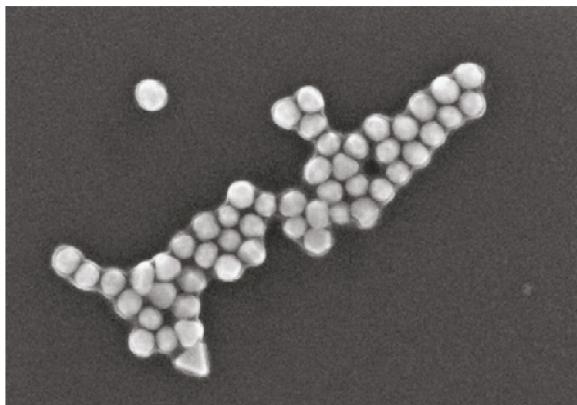
5.5.2 Abscheiden von Nanopartikeln auf Wafern und Chips aus Silizium oder anderen Werkstoffen

Dies ist eine der einfachsten und häufig auch die wirtschaftlichste Art der Probenvorbereitung für SEM-Messungen. Blanke Siliziumwafer und -chips haben eine gute elektrische Leitfähigkeit und sind ausreichend flach, um hochwertige sekundäre und rückgestreute elektronenbasierte Bilder und Messungen zu ermöglichen. Die Chips müssen gereinigt werden, um Staub und Siliziumfragmente von ihrer Oberfläche zu entfernen. Die Chips werden in ein kleines Becherglas platziert, das mit einer 9:1-Lösung aus Wasser (H_2O) und Ammoniumhydroxid (NH_4OH) gefüllt ist. Der Becher wird dann 5 min lang einer Ultraschallreinigung mit geringer Intensität in einem nicht beheizten, sauberen Wasserbad unterzogen. Die Chips werden anschließend mit sauberem Wasser und einem Ethanol (C_2H_6O)-Strahl gespült und mit einem Druckstrahl aus ölfreiem Stickstoffgas getrocknet. Alternativ könnte auch ein anionaktives oder nichtionisches Tensid und sauberes Wasser verwendet werden, was jedoch mehr Spülung erfordert. Die glänzende Oberfläche der Chips muss am Ende dieses Schrittes völlig frei von sichtbaren Partikeln oder Verfärbungen sein. Ein anderes Verfahren ist in Verweisung [17] beschrieben.

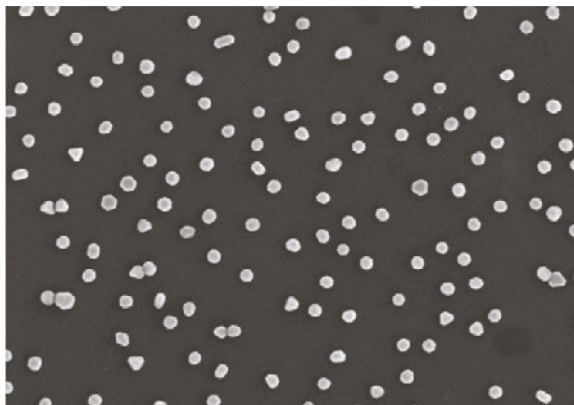
- Die Oberfläche wird mit einem starken Reinigungsmittel angeätzt und gereinigt, z. B. mit der so genannten sauren Piranha-Lösung (Peroxomonoschwefelsäure, Mischung aus 30 %iger Wasserstoffperoxid (HOOH)-Lösung im Verhältnis 3:1 und konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄ Vitriol)) [35r] oder einem Gemisch aus Ethanol (420 ml), Natriumhydroxid, NaOH (70 g) und Wasser (280 ml).
- Die Oberfläche kann durch die Verwendung von Poly(l-lysin) oder Silan-Haftvermittlern positiv geladen werden. Es kann eine Vielzahl von Silanen verwendet werden. Beispielsweise wird die Oberfläche in eine Lösung von Aminopropyltrimethoxysilan (APTES, 1 % Gew./Vol.) getaucht, die in einem Gemisch aus 95 % Ethanol und 5 % Wasser gelöst ist, gefolgt von vier Ethanolspülungen. Die negativ geladenen Nanopartikel haften an der positiv geladenen Oberfläche, so dass die meisten von ihnen gut getrennt sind. Die Substrate werden getrocknet und auf 100 °C erhitzt, um Oberflächenwasser zu entfernen.

Es ist nicht ungewöhnlich, dass eine positiv oder negativ geladene Einfangschicht aus Molekülen (z. B. Poly-L-Lysin) zum Aufnehmen und Anhaften der Nanopartikel an der Oberfläche des Chips verwendet werden kann. Innerhalb einiger Minuten nach der Exposition mit Raumluft bildet sich auf der Oberfläche der Si-Chips ein etwa 1,3 nm dünnes, so genanntes „natives Oxid“, das für die Herstellung der Einfangschicht ausreichen kann. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine dickere Oxidschicht vorzuziehen ist. Eine einminütige Behandlung der Si-Chips mit einem Nass-Sauerstoff-Plasma bildet eine dickere Schicht aus Siliziumdioxid. Die Chips werden mit ihrer glänzenden Oberfläche nach oben in einem Plasma-Ätzer mit 40 W Leistung bei 2×10^{-1} Millibar (20 Pa) Sauerstoff- oder Luftdruck behandelt.

Das Sauerstoffplasma oxidiert und entfernt organische Verunreinigungen von der Chipoberfläche und erhöht die Dicke der Siliziumdioxidschicht. Diese Schicht wird für die folgende chemische Derivatisierung benötigt. Das Siliziumdioxid, das als loses Material ein Isolator ist, sollte jedoch nicht so dick sein (dicker als 4 nm bis 5 nm), dass die Chipoberfläche ihre Fähigkeit verliert, die vom Primärelektronenstrahl des Mikroskops erzeugte Ladung abzuleiten. Bild 4, a) zeigt Beispiele für die Probenvorbereitung des gleichen Rohmaterials, auf der linken Seite durch einfache Verdünnung, Tröpfchenabscheidung und Lufttrocknung von Nanopartikeln, auf der rechten Seite mit dem oben beschriebenen Verfahren [17], das viel bessere Proben für Messungen liefert. Bei der Probe auf der linken Seite liegen die Partikel zu dicht beieinander und sind von einem Rest an kolloidalem Material umgeben, das sich auch auf der Oberfläche des Si-Substrats befindet und einen rauschenden, ungleichmäßigen Hintergrund erzeugt. Die Verwendung einer Einfangschicht ermöglicht ein gründliches Abspülen des klebrigen kolloidalen Materials, was zu saubereren Nanopartikeloberflächen und einem besseren, gleichmäßigeren Kontrast zwischen den Partikeln und dem Substrat führt.



a) Sekundärelektronenbilder von 30 nm kolloidalen Gold-Nanopartikeln, die auf Si-Chip-Oberflächen nach einfacher Verdünnung und nur Trocknung abgeschieden wurden



b) Sekundärelektronenbilder von 30 nm kolloidalen Gold-Nanopartikeln, die auf Si-Chip-Oberflächen abgeschieden wurden, die mit einer Schicht aus elektrostatischen Einfangmolekülen hergestellt wurden

ANMERKUNG Sekundärelektronenbilder von 30 nm kolloidalen Gold-Nanopartikeln, die auf Si-Chip-Oberflächen nach einfacher Verdünnung und nur Trocknung abgeschieden wurden (links), führten zu unerwünschten Proben. Das gleiche Rohmaterial der Nanopartikelprobe, das mit einer Schicht elektrostatischer Einfangmoleküle (rechts) hergestellt wurde, ergab eine wesentlich geeignetere Probe. Die horizontale Feldbreite beträgt 640 nm (links) und 1,2 µm (rechts).

Bild 4 — Sekundärelektronenbilder von 30 nm großen kolloidalen Goldnanopartikeln, die auf Si-Chip-Oberflächen abgeschieden wurden

Flüssige Suspensionen von Nanopartikeln müssen vollständig getrocknet sein, bevor die Probe für die SEM-Untersuchung evakuiert werden kann. Während der Trocknung kann es zu einer ungleichmäßigen Verteilung und Aggregation von Nanopartikeln kommen. Um Aggregation zu verhindern und eine repräsentative Verteilung der Nanopartikel auf der abgeschiedenen Fläche zu erreichen, muss die Flüssigkeit vorsichtig entfernt werden. Bei einfachen Verfahren wird ein Stück Filterpapier vorsichtig auf die Oberseite oder an den Rand der auf dem Substrat abgeschiedenen Nanopartikel-Suspensionsperle gelegt. Sobald der größte Teil der Flüssigkeit mit dem Filterpapier entfernt ist, wird die Probe auf dem Substrat unter Umgebungsbedingungen, d. h. an Luft mit Raumtemperatur oder in einem Inertgas (N_2), getrocknet. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die flüssige Suspension der Nanopartikel sehr dünn auf dem Substrat zu verteilen, so dass eine Aggregation während des Trocknens vermieden werden kann. Es ist unerlässlich, diese Schritte durchzuführen, damit eine repräsentative Verteilung der Nanopartikel auf der abgeschiedenen Fläche sichergestellt ist.

Das Einfangen von Nanopartikeln auf einem Substrat durch elektrische Ladung hängt von der Größe der Partikel ab, so ist beispielsweise die Einfangwirksamkeit von Partikeln mit einem Durchmesser von 10 nm und 100 nm unterschiedlich. Wenn Partikelgrößenverteilungen oder bi- oder multimodale, komplexe Partikelproben zu messen sind, sollte die Probenvorbereitung mit diesem Verfahren so durchgeführt werden, dass die Proben so repräsentativ wie möglich sind. Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Partikelgrößenmessverfahren wird empfohlen.

5.5.3 Abscheiden von Nanopartikeln auf TEM-Gittern

Gitter für das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) können auch gut für die Bildgebung von Nanopartikeln und für Messungen im SEM verwendet werden. Während die Probenvorbereitung bei der Verwendung von Si-Chips einfacher sein könnte, kann das Fehlen von losem Material unter den Nanopartikeln von Vorteil sein, unter anderem, da der partikelbedingte Anteil des erzeugten Kontrasts höher sein kann. Bei sehr kleinen Partikeln könnte das Gegenteil der Fall sein, da das von den Partikeln allein erzeugte Signal schwächer ist und längere Erfassungszeiten erforderlich sind. Zusätzlich ermöglichen TEM-Gitter die

Verwendung von sekundärer, rückgestreuter und transmittierter Elektronen-basierter Bildgebung und Messungen in vielen SEM gleichzeitig. TEMs arbeiten mit hohen Elektronenlandungsenergien, typischerweise 60 keV bis 300 keV. Der Betrieb des SEM mit einer Landeenergie von 5 keV bis 30 keV im STEM-Bilderfassungsmodus kann für die Bildgebung und Messung von Nanopartikeln sehr vorteilhaft sein, da diese niedrigen Energien noch ausreichen können, um nützliche übertragene Signale zu erzeugen. Die einfachsten TEM-Gitter sind Kupfergitter mit dünnen Trägerschichten. Kohlenstoff- und Siliziummonoxidbeschichtungen werden häufig eingesetzt und weisen im Vergleich zu Kunststofffolien eine höhere mechanische Festigkeit und Stabilität auf. Es gibt eine zunehmende Vielfalt an TEM-Trärgittern und -Filmen von verschiedenen Anbietern; in vielen Fällen erweisen sich spezielle, teurere Substrate als die beste Wahl.

- Kohlenstoffbeschichtetes Gitter: Die Nanopartikel werden in einem nichtwässrigen Medium oder in einem Medium mit niedriger Salzkonzentration dispergiert. Eine kleine Menge (~5 µl) der Suspension wird direkt auf das beschichtete Gitter pipettiert und getrocknet. Die Nanopartikel können während des Trocknungsprozesses agglomerieren. Wenn dies der Fall ist, können verschiedene Lösemittel ausgewählt werden, in der Regel unter Berücksichtigung der Hamaker-Konstante für das Paar aus Feststoff und Flüssigkeit.
- Die Oberfläche kann durch Silanbehandlung positiv aufgeladen werden. Die Inkubation der Nanopartikelsuspension auf dem beschichteten Gitter sollte es den negativ geladenen Nanopartikeln ermöglichen, an dem positiv geladenen beschichteten Gitter anzuhaften. Es gibt mehrere Verfahren (siehe ISO 9276-6 und ISO/TS 24597).

Das TEM-Gitter mit der Trägermembran wird auf ein Filterpapier gelegt und die flüssige Nanopartikelsuspension darauf verteilt. Die überschüssige Flüssigkeit kann vom Filterpapier absorbiert werden, und die Suspension auf dem Gitter wird auf natürliche Weise getrocknet. Es ist unerlässlich, diese Schritte durchzuführen, damit eine repräsentative Verteilung der Nanopartikel auf der abgeschiedenen Fläche sichergestellt ist. Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Partikelgrößenmessverfahren wird empfohlen.

5.6 Anzahl der vorzubereitenden Proben

Die Anzahl der Proben, die benötigt werden, um statistisch gültige Messergebnisse zur Größen- und Formverteilung von Nanopartikeln zu erhalten, hängt vom zu untersuchenden Probenmaterial, den Messgrößen, der Probenvorbereitung und der erforderlichen Messunsicherheit ab. Ein wesentlicher Faktor, der die Messunsicherheit von Partikelgrößenverteilungen beeinflusst, ist die Anzahl der Partikel, die abgebildet und gemessen werden müssen, um den erforderlichen Vertrauensgrad in die Koeffizienten zu erreichen, die die Probenverteilung modellieren, d. h. den Probenmittelwert und die Standardabweichung. In der Regel müssen einige hundert bis einige tausend Partikel abgebildet, analysiert und berichtet werden. Für die Messungen der Form von Nanopartikeln sind Bilder mit wesentlich höherer Auflösung erforderlich (siehe 5.3), daher kann die Anzahl der zu erfassenden Bilder sehr groß sein.

5.7 Anzahl der zu messenden Partikel für die Partikelgrößenbestimmung

Die Anzahl der gemessenen Partikel muss auf der Grundlage der Partikelgrößenverteilung und der gewünschten Vertrauensgrenzen bestimmt werden. Unter der Annahme, dass die Partikel logarithmisch normal verteilt sind, wird die erforderliche Anzahl (N) von Partikeln mit einem gegebenen Fehler (δ) und einer gegebenen Vertrauensgrenze nach Gleichung (1) geschätzt:

$$\log N = -2 \log \delta + K \quad (1)$$

wobei K numerisch durch die Vertrauensgrenze, die Partikelverteilung und andere Parameter bestimmt wird.

Der statistische Fehler, der durch die Anzahl der Probenpartikel verursacht wird, wurde mithilfe von Computersimulationen untersucht und mit der von Masuda und Inoya entwickelten theoretischen Gleichung verglichen (siehe ISO/IEC Guide 99 und Verweisung [6]). Die Theorie geht von einer logarithmisch normalen Größenverteilung aus und liefert allgemeine analytische Lösungen für die Verteilung des mittleren Probendurchmessers und die Anzahl der erforderlichen Partikel. Eine Computersimulationsstudie hat diese Theorie bestätigt. Daher kann der Fehler, der durch eine unzureichende Anzahl von Probenpartikeln oder die für eine Messung erforderliche Anzahl von Partikeln verursacht wird, analytisch abgeschätzt werden.

Eine beispielhafte Anwendung der theoretischen Gleichung hat ergeben, dass etwa 61 000 Partikel erforderlich sind, um den medianen Massendurchmesser mit einem Fehler von 5 % und einer Wahrscheinlichkeit von 95 % für eine Pulverpartikelprobe mit einer Standardabweichung von 1,6 zu erhalten. Erfolgt die Bewertung jedoch auf der Grundlage des mittleren Volumendurchmessers, sinkt die erforderliche Anzahl auf nur 6 100 Partikel. Die Anzahl der erforderlichen Partikel kann sowohl durch Änderung der Bewertungsgrundlage als auch durch Erhöhung des zugewiesenen zulässigen Fehlers etwas reduziert werden. Selbst wenn die geometrische Standardabweichung des Pulvers bei 1,6 belassen wird, sind für eine Bewertung auf der Grundlage des mittleren Volumendurchmessers und eines zulässigen Fehlers von 20 % nur 381 Partikel erforderlich. Allerdings werden die Ergebnisse der Größenmessung in der Regel in eine Massenbasis umgewandelt, daher sollte der mediane Massendurchmesser als Bewertungsgrundlage übernommen werden.

ANMERKUNG Siehe ISO 13322-1.

5.8 Anzahl der zu messenden Partikel für die Partikelformbestimmung

Das physikalische und chemische Verhalten von Nanopartikeln hängt stark von ihrer Form ab. In den meisten Fällen von Produktionsprozessen und Produktleistungen ist die Form von Nanopartikeln sogar wichtiger als ihre Größe. Die formbasierte Bildverarbeitung kann ein sehr leistungsfähiges Verfahren zur Bewertung verschiedener Eigenschaften von Nanopartikeln und technischem Nanomaterial sein. Die Messung der Partikelform ist im Wesentlichen die Bestimmung eines zweidimensionalen Deskriptors eines dreidimensionalen Objekts. Es stehen verschiedene Definitionen und standardisierte Formfaktoren zur Verfügung, die zusätzliche Deskriptoren für eine Grundgesamtheit von Partikeln von Interesse liefern können. Die Anzahl der für die Form gemessenen Partikel muss auf der Grundlage des Partikelformdeskriptors, der Partikelformverteilung und der gewünschten Vertrauensgrenzen bestimmt werden.

6 Qualifizierung des SEM für Messungen von Nanopartikeln

Um herauszufinden, ob ein bestimmtes SEM die Bilder erfassen kann, die für die Größenmessung von Nanopartikeln ausreichen, muss zunächst die Qualifizierung des SEM als ein Messsystem durchgeführt werden, um die Leistungsgrenzen des betreffenden SEM zu ermitteln und die Unsicherheitskomponenten der Messergebnisse zu bestimmen, die durch verschiedene Unvollkommenheiten des SEM und seiner Umgebung verursacht werden.

Viele SEMs werden für die Aufnahme von Bildern eingesetzt, andere auch für die Erfassung wiederholbarer und genauer quantitativer Informationen über eine Vielzahl von Probeneigenschaften, einschließlich der Größe von Nanopartikeln. Geeignete qualitativ hochwertige SEM-Bilder eignen sich hervorragend für die Analyse und die quantitative Bewertung der Größen- und Formverteilung von Nanopartikeln. Nahezu alle SEMs können die erforderliche Bildgebung durchführen, wobei ihnen allerdings auch Grenzen gesetzt sind:

- räumliche Auflösung (Fähigkeit zur Fokussierung des primären Elektronenstrahls, Bildschärfe);
- Drifts (des Probentischs und der elektronenoptischen Säule);
- Sauberkeit (Abwesenheit von störender strahlungsinduzierter Verunreinigung);
- Maßstab und Linearität (sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung);

- Rauschen;
- Primärelektronenstrahlstrom;
- einige weitere Parameter für die Messgeräteeinstellung.

Die erforderliche Messunsicherheit und die Probe selbst sind ebenfalls entscheidende Faktoren. In Abhängigkeit von diesen Faktoren kann die untere Grenze bei etwa 10 nm, wenigen nm oder sogar darunter liegen. Für den Nachweis einer geeigneten SEM-Leistung muss Anhang A eingehalten werden.

7 Bilderfassung

7.1 Allgemeines

Die Nanopartikel können so klein sein, dass einige SEM keine Bilder mit ausreichend hoher Vergrößerung und hoher Auflösung erzeugen können, um ihre Größe und Form genau zu erfassen. Dies gilt insbesondere für Partikel mit einer Größe von 10 nm oder weniger. Um gute Ergebnisse zu erzielen, ist es wichtig, Bilder in geeigneter Qualität zu sammeln und geeignete Verfahren zur Extraktion der angestrebten Informationen anzuwenden. Wie bei jedem anderen hochqualitativen bildgebenden System ist es beim SEM wesentlich, eine Reihe von Parametern richtig auszuwählen, um Daten und Bilder von angemessener Qualität zu erhalten.

Hochleistungs-SEMs können bei optimaler Einstellung des elektronenoptischen Systems und der Elektronenstrahlparameter eine räumliche Auflösung von 1 nm oder besser erreichen. Um die besten Ergebnisse zu erzielen, müssen die Beschleunigungsspannung, der Strahlstrom und die Pixelverweilzeit zusammen mit dem Arbeitsabstand der Probe optimal eingestellt werden. Diese Parameter hängen vom SEM ab und müssen während der gesamten Studie verwendet werden, um eine gute Übereinstimmung von Bild zu Bild zu sicherzustellen. Diese Parameter hängen vom SEM ab und müssen während der gesamten Studie verwendet werden, um eine gute Übereinstimmung von Bild zu Bild sicherzustellen.

Im Allgemeinen eignet sich der Betrieb im Sekundär- oder Transmissionselektronenmodus, um Bilder von bester Qualität und höchster Auflösung zu erhalten, die für Messungen der Größen- und Formverteilung von Nanopartikeln geeignet sind.

Bevor der gesamte Messprozess stattfindet, ist es von Vorteil, die Qualität aller Proben auf Aggregation zu prüfen und die Partikelgrößenverteilung ungefähr abzuschätzen. Der gesamte Prozess kann die Messung von mehreren Tausend Partikeln umfassen, was sehr zeitintensiv sein kann. Dies ist die Phase im Messprozess, in der die optimalen Beobachtungs- und Bilderfassungsbedingungen sowie die Einstellungen des SEM bestimmt werden sollten. Die Einstellungen des SEM müssen so gewählt werden, dass alle Partikel (einschließlich kleiner Partikel) einen ausreichenden Kontrast für die Messung der Partikelgröße aufweisen. Die Partikel in den Bildausschnitten sollten ausreichend isoliert sein, d. h. weit voneinander entfernt.

Es gibt noch einen weiteren wichtigen Punkt bei der Bilderfassung: unmittelbar vor Beginn der Erfassung der Bilder, die für die Messungen der Größe und Formverteilung der Nanopartikel verwendet werden, muss die SEM-Säule entsprechend den Anweisungen des Herstellers ausgerichtet werden, um den Stigmatismus zu minimieren und die Bildschärfe zu maximieren, d. h. die beste Auflösung zu erzielen. Während der Erfassung aller Bilder, die zur Größen- und Formbestimmung von Nanopartikeln verwendet werden, müssen die besten Fokuseinstellungen regelmäßig überprüft werden.

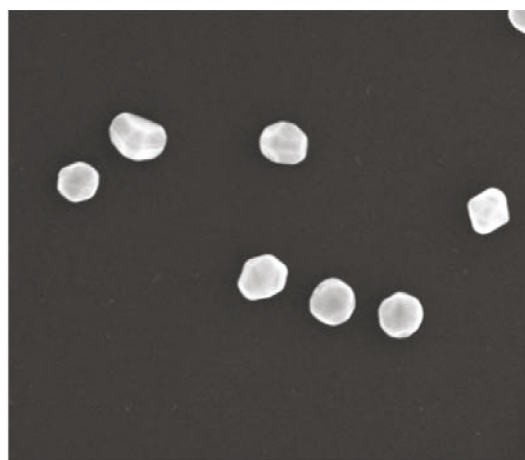
Die Beispiele in 7.1 und in Bild 5 und Bild 6 veranschaulichen die Bildqualität und das allgemeine Erscheinungsbild, die für zuverlässige Messergebnisse erforderlich sind. Es wurden die SEM-Bilder der kolloidalen Goldpartikel-Referenzwerkstoffe (RM) des NIST mit einer Nenngröße von 60 nm, 30 nm und 10 nm verwendet. Die meisten dieser Proben wurden bei 250 000-facher Vergrößerung abgebildet, was ein gutes Gleichgewicht zwischen hohen räumlichen Einzelheiten und der Anzahl der Partikel innerhalb eines Bildausschnitts bietet [Bild 5, a) und b)]. Bild 5 rechts zeigt die Facetten der nominell 60 nm großen Partikel, zeigt allerdings nur 7 Partikel. Es ist möglich, mehr Bilder bei höheren Vergrößerungen aufzunehmen,

allerdings können andere Überlegungen, wie z. B. Verschmutzungsgrad, Aufnahmezeiten, Drifts usw. zu etwas weniger optimierten Vergrößerungsbildern führen. Von den nominell 30 nm großen Partikeln passen viel mehr in dasselbe Bild mit 250 000-facher Vergrößerung, siehe Bild 6, b). Bilder mit zu geringer Vergrößerung haben möglicherweise keine ausreichende Pixelauflösung, so dass die Ergebnisse der Größenmessung weniger genau sind und die Formmessung möglicherweise keine ausreichende Anzahl von Pixeln aufweist.

Für die nominell 10 nm großen Goldnanopartikel war eine 500 000-fache Vergrößerung erforderlich, um eine ausreichende Pixelauflösung sicherzustellen [Bild 5, a)]. Um die Anforderungen an die Messgenauigkeit bei diesen kleinen Sichtfeldern zu erfüllen, wurde für alle Bilderfassungen eine digitale Aufnahmeauflösung von 2 048 mal 1 886 Quadratpixel verwendet. Bei 250 000-facher Vergrößerung ergibt eine solche Bildauflösung eine Fläche von etwa 100 mal 100 Pixeln für ein nominell 60 nm großes Partikel und eine Fläche von 50 mal 50 Pixeln für ein nominell 30 nm großes Partikel. In ähnlicher Weise ergibt sich bei 500 000-facher Vergrößerung bei gleicher Bildauflösung eine Fläche von etwa 35 mal 35 Pixeln für ein nominell 10 nm großes Partikel.



a) SEM-Aufnahme des NIST von kolloidalen Goldpartikeln RM 8013 bei 250 000-facher Vergrößerung



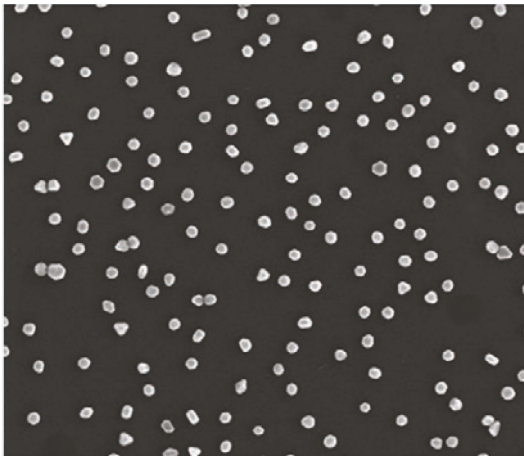
b) SEM-Aufnahme des NIST von kolloidalen Goldpartikeln RM 8013 bei 500 000-facher Vergrößerung

ANMERKUNG Die horizontale Feldbreite beträgt 600 nm (rechts). Die horizontale Feldbreite beträgt 1,2 µm (links). Die Facetten der Partikel sind zu beachten.

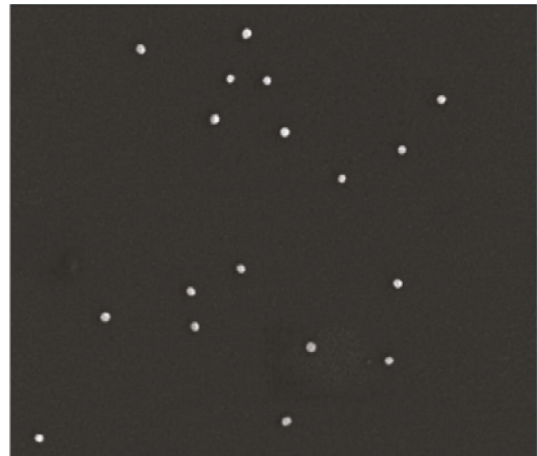
Bild 5 — SEM-Bilder des NIST von kolloidalen Goldpartikeln RM 8013 (nominell 60 nm)

Für Messungen der Partikelform müssen die Bilder eine höhere Pixelauflösung haben als für Messungen der Partikelgröße. Bild 5 a) und Bild 9 zeigen, dass moderne SEM mit Fokussierungsmöglichkeiten im Sub-Nanometerbereich Bilder erfassen können, die eine exzellente Qualitätsmessung der Form von Nanopartikeln ermöglichen.

Die optimalen Einstellungen für die Bilderfassung und die Anzahl der aufgezeichneten Pixel hängen von der jeweiligen Aufgabe ab, und es obliegt dem Anwender nachzuweisen, dass diese richtig gewählt wurden.



a) SEM-Aufnahme des NIST von kolloidalen Goldpartikeln RM 8012 bei 250 000-facher Vergrößerung



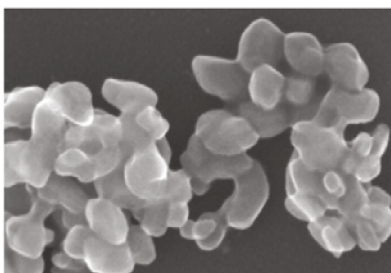
b) SEM-Aufnahme des NIST von kolloidalen Goldpartikeln RM 8011 bei 500 000-facher Vergrößerung

ANMERKUNG Die horizontale Feldbreite beträgt 1,2 μm (links). Die horizontale Feldbreite beträgt 600 nm (rechts).

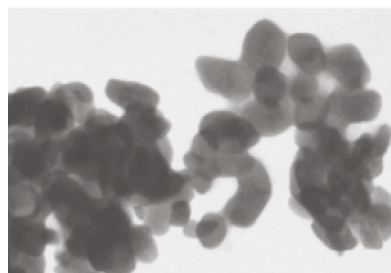
Bild 6 — Typisches SEM-Bild des NIST von kolloidalen Goldpartikeln RM 8013 (nominell 30 nm)

Es gibt nicht das eine beste Verfahren für die Erfassung von SEM-Bildern, da die optimalen Einstellungen vom Messgerät und von der Probe sowie von der erforderlichen Unsicherheit abhängen. Es obliegt dem Bediener des SEM, die Bilderfassungsparameter richtig einzustellen. Da aufeinander liegende Partikel und Partikel, die sich am Rande der Bildausschnitte befinden, in der Regel nicht für die automatische Analyse verwendet werden können, variiert auch die Anzahl der zu erfassenden einzelnen Bildausschnitte. Es gibt keine wissenschaftlich gültige, allgemeingültige Anzahl von Partikeln, die erfasst und analysiert werden muss. Die tatsächliche, von Fall zu Fall optimierte Anzahl hängt von einer Reihe von Parametern ab, und es ist wesentlich, weder zu wenige noch zu viele Partikel zu messen, da im ersten Fall falsche Ergebnisse erzielt werden und im zweiten Fall der Zeitaufwand für unnötige Messungen zu unnötigen Kosten führt.

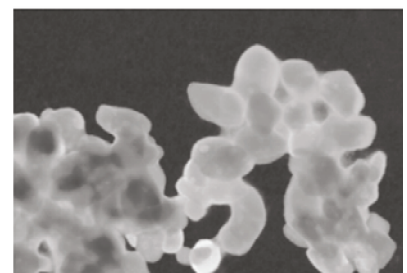
Auch das Signal, das für die Bildgebung im SEM verwendet wird, kann einen signifikanten Einfluss auf die Bilder und möglicherweise auch auf die Messergebnisse haben. Bild 7 zeigt Bilder von Titandioxid (TiO_2)-Partikeln, die mit einem SEM aufgenommen wurden, das mit einem Transmissionselektronendetektor ausgestattet ist. Die Bilder in der Mitte und auf der rechten Seite sind vergleichbar mit TEM-Bildern, die mit viel energiereicheren Elektronen aufgenommen wurden. Die Hellfeld- [Bild 7, b)] und Dunkelfeld- [Bild 7, c)] STEM-Bilder sind bei 15 kV Beschleunigungsspannung möglich, da die Partikel klein sind.



a) Sekundärelektronen Elektronenbild eines Titanoxid-Agglomerats



b) Hellfeld-Transmission Elektronenbild eines Titanoxid-Agglomerats



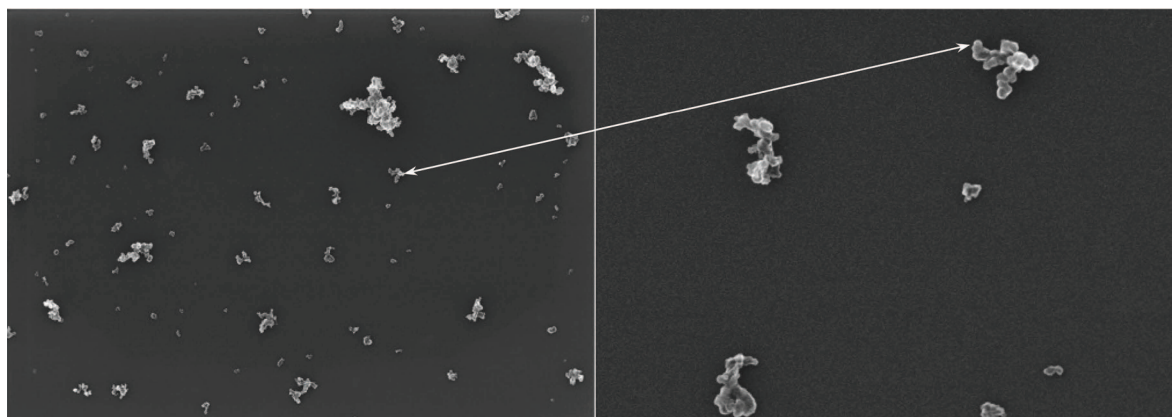
c) Dunkelfeld-Transmission Elektronenbild eines Titanoxid-Agglomerats

ANMERKUNG 424 nm HFW-Bilder.

Bild 7 — Elektronenbilder eines Titanoxid-Agglomerats

Diese Bilder zeigen einen anderen Kontrast als die oberflächenbezogenen SE-Bilder und enthalten zusätzliche Informationen, die für die Unterscheidung und Trennung von *Primärpartikeln* (3.1.4) im Agglomerat vorteilhaft sind.

Bild 8 zeigt ein Bild mit hoher Pixelauflösung und einen Ausschnitt davon als Pixel-zu-Pixel digitale Vergrößerung. Das Bild mit hoher Pixelauflösung der Rußagglomeratprobe weist viele Partikel auf und eignet sich für die Messung vieler Partikel je Bildausschnitt.

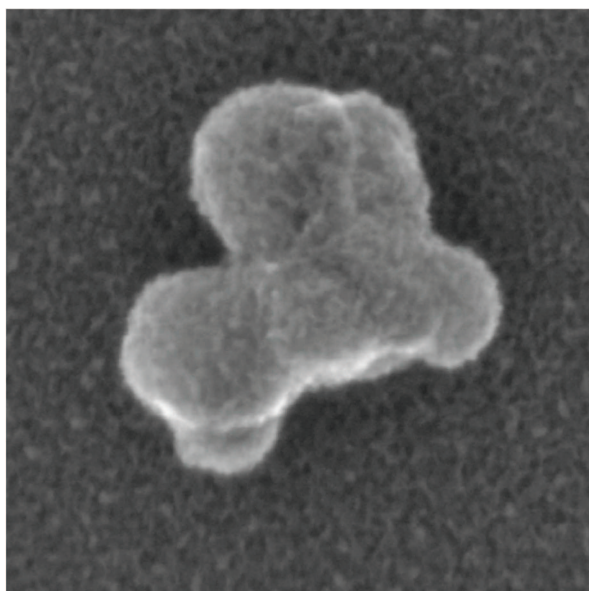


a) Bild einer Rußagglomeratprobe mit hoher (5 120 × 3 840) Pixelauflösung

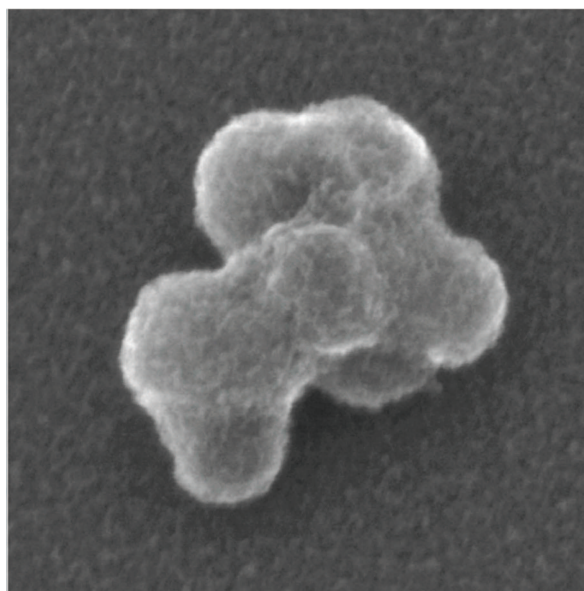
b) Ausschnitt als Pixel-zu-Pixel digital vergrößertes Bild einer Rußagglomeratprobe

Bild 8 — Rußagglomeratprobe

Die vorstehenden Bilder sind Beispiele, die tatsächlichen Bilder können in der Praxis anders aussehen.



a) Hochvergrößertes SEM-Bild desselben Rußpartikels, aufgenommen im Winkel von -14°



b) Hochvergrößertes SEM-Bild desselben Rußpartikels, aufgenommen im Winkel von 15°

ANMERKUNG Die horizontale Feldbreite beträgt 133 nm.

Bild 9 — Hochvergrößerte SEM-Bilder desselben Rußpartikels

Die beiden Bilder in Bild 9 veranschaulichen die Schwierigkeit vollständiger dreidimensionaler Messungen. Letztlich wären viele aus vielen Richtungen aufgenommene Bilder und eine anspruchsvolle Lösung erforderlich, um diese Ergebnisse zu einer 3D-gerenderten Darstellung des Partikels zusammenzuführen. Die Formen und Größen, die auf der Grundlage dieser beiden Bilder gemessen werden, unterscheiden sich signifikant, wenn die Nanopartikel jedoch in zufälligen Richtungen auf dem Substrat liegen, nähert sich der Durchschnitt einer ausreichend großen Anzahl von Partikeln einem gemeinsamen Durchschnittswert an, der leichter zu messen ist und wahrscheinlich relevanter für industrielle oder kommerzielle Anwendungen ist.

7.2 Einstellen einer geeigneten Bildvergrößerung und Pixelauflösung

Die SEM-Vergrößerung muss unter Berücksichtigung des zu analysierenden Partikelgrößenbereichs und der für die Analyse zu verwendenden Bilderfassungs-Software eingestellt werden. Der Betrachtungsbereich sollte groß genug sein, um die größten Partikel einzuschließen, und dabei eine ausreichende Auflösung besitzen, um den kleinsten Partikel vom Rauschen zu unterscheiden. Als Beispiel wird ein quadratischer Partikel mit einer Länge von 10 nm und einer Fläche von 100 nm² mit einer Auflösung von 0,5 nm/Pixel angenommen. Ein 1-Pixel-Fehler bei der Messung des Längenmaßes des Partikels würde einen Fehler von 5 % beim Durchmesser ergeben. Ein 4-Pixel-Fehler bei der Messung der Fläche würde einen Fehler von einem Prozent in der Partikelfläche ergeben. Die ASTM-Norm für Ruß bietet einen Ausgangspunkt für das Einstellen der Betriebsvergrößerung. Tabelle 1 zeigt den Fehler, in Prozent, bei einer Messung des Durchmessers für einen 1-Pixel Fehler bei der Angabe der Partikellänge. Es wird darauf hingewiesen, dass bei der Bilderfassung oder Partikelanalyse Längenmessabweichungen auftreten können. Anhand der in diesem Dokument angegebenen Schritte können Bediener die Betriebsvergrößerung bestimmen, mit der die erforderliche Messunsicherheit für einen Deskriptor erreicht wird.

Tabelle 1 — Empfohlene Ausgangspunkte für die Einstellung der Vergrößerung des Gerätes für verschieden große Nanopartikel unterschiedlicher Größe

Partikelgrößenbereich nm		Auflösung nm/pixel		Unsicherheit bei der Messung des Durchmessers bei einem 1-Pixel Unterschied im Bild %	
niedrig	hoch	niedrig	hoch	niedrig	hoch
14	21	1,5	2,0	11 %	10 %
22	26	2,0	2,5	9 %	10 %
27	37	2,5	3,0	9 %	8 %
38	49	3,0	4,0	8 %	8 %
50	62	4,0	5,0	8 %	8 %
63	100	5,0	6,0	8 %	6 %
101	199	6,0	12,0	6 %	6 %
200	400	12,0	20,0	6 %	5 %

Bei Pixelfehlern von weniger als 5 % für einen Kreis beträgt die erforderliche Pixelzahl je Partikel zwischen 100 und 200 (siehe ISO 9276-6). Bei einer bestimmten Vergrößerungsstufe kann die Anzahl der Pixel je Nanometer abgeschätzt werden, was eine Abschätzung der Anzahl der Pixel je Quadratnanometer ermöglicht. Daher ist es oftmals möglich, während der Bildaufnahme zu bestimmen, ob der Fehler bei kleineren Partikeln hinreichend ist und die Vergrößerung gegebenenfalls anzupassen. Wenn die Partikelgrößenverteilung breit ist, kann es erforderlich sein, die Auflösung anzupassen, um die Genauigkeit für kleine Partikel sicherzustellen. In einigen Fällen kann es erforderlich sein, Bilder mit zwei unterschiedlichen Vergrößerungen aufzunehmen, um Daten mit guter Größengenauigkeit für große und kleine Partikel zu erhalten.

Die Vergrößerung und die Pixelauflösung müssen unter Berücksichtigung der Aufnahmegeschwindigkeit, d. h. der Pixelverweilzeit, der Pixelabdeckung der kleinsten Partikel und der Anzahl der Partikel in den aufgenommenen Bildern festgelegt werden. Die Pixelverweildauer muss so festgelegt werden, dass ausreichend rauschfreie Bilder aufgenommen werden können. Die Anzahl der Pixel bestimmt die Einzelbild-Belichtungszeit, die minimiert werden muss, während gleichzeitig ausreichend rauschfreie Bilder aufgenommen werden. Das alles wird auch von der erforderlichen Messunsicherheit beeinflusst. Messungen mit einer größeren annehmbaren Unsicherheit können an schnell aufgenommenen, verrauschten Bildern durchgeführt werden als solche, die mit einer geringeren Unsicherheit durchgeführt werden müssen.

Häufig verwendete Verteilungen erfordern mindestens zwei Parameter, von denen einer die Größe und der andere die Form der Partikel beschreibt. Für jede Anwendung bestimmt die relative Standardunsicherheit, die für den Mittelwert und die Standardabweichung der Verteilung benötigt wird, die Anzahl der erforderlichen Bilder von Nanopartikeln. Die Verfahren zur Kurvenanpassung von Verteilungen an Partikelgrößenraten ergeben relative Standardunsicherheiten für jeden der beiden Deskriptoren (Größe und Form). Wenn die angepasste Verteilung eine gute Beschreibung der Daten ergibt, kann die Auswirkung der Anzahl der analysierten Partikel auf die relative Standardunsicherheit für die Proben bestimmt und die Anzahl der gezählten Partikel angepasst werden, um Datensätze mit der erforderlichen Genauigkeit zu erzeugen.

8 Partikelanalyse

8.1 Wesentliche Informationen zur Partikelanalyse

Das Gesamtziel für die Messung von Partikelgrößen- und -formverteilungen besteht darin, digitale Mikroaufnahmen von Graustufenbildern in ein Binärbild umzuwandeln, das aus diskreten Partikeln und einem Hintergrund besteht, und anhand verschiedener Kriterien die benötigten Informationen mit einer Unsicherheitsangabe zu erzeugen.

Die Analyse sollte für die Probe repräsentativ sein. Im Allgemeinen sollte die Probe so aufgeteilt werden, dass die Messungen an drei oder mehr Teilen durchgeführt werden können. Die statistische Analyse der Daten sollte nachweisen, ob die Proben wirklich repräsentativ für die gesamte Rohprobe sind (siehe ISO/TS 80004-2). Eine umfassendere Erörterung ist in ISO 13322-1:2014 enthalten.

Das SEM erzeugt projizierte Bilder von Partikeln, die auf einem elektronentransparenten Substrat abgeschieden wurden, wenn es sich um TEM-Proben handelt bzw. nicht, wie bei Si-Chips. Sowohl die innere Struktur als auch die Oberflächenmorphologie können zu dem aufgenommenen Bild beitragen. Siehe z. B. Bild 5 b), wo der Kontrast – aufgrund der Kristallstapelung – auch jenseits der Facetten des dreieckigen Partikels sichtbar ist.

Da für qualitativ hochwertige Messungen der Partikelgrößenverteilung viele Nanopartikel gemessen werden müssen, muss die Arbeit mit einer Bildanalysesoftware durchgeführt werden. Es ist sowohl kommerzielle als auch Open-Source-Software erhältlich. Die Auswirkungen der Probengröße auf die Messunsicherheit des mittleren Partikeldurchmessers sind gut untersucht, wobei eine größere Anzahl von Partikeln zu geringeren Messunsicherheiten führt. Die Messunsicherheit für die Verteilungsparameter, den Probenmittelwert und die Standardabweichung sollte bei einer größeren Anzahl von Partikeln ebenfalls geringer sein.

Kein Bildanalyseverfahren und keine Software sind perfekt. Im Allgemeinen ist es viel einfacher, vollständig isolierte Partikel als aggregierte Partikel zu analysieren, bei denen die Trennung der einzelnen Partikel in vielen Fällen schwierig ist. Bei aggregierten Partikeln können einige zusätzliche Messfehler auftreten:

- a) zwei oder mehr aggregierte Partikel werden als ein Partikel gezählt,
- b) ein Teil der aggregierten Partikel wird als ein Partikel wahrgenommen,
- c) eine von Partikeln umschlossene Fläche wird als ein Partikel angenommen, und
- d) Schrotrauschen wird mit einem Partikel verwechselt.

Der vorstehend genannte Punkt a) führt zu einer Zunahme der Partikelgröße (z. B. maximaler Feret-Durchmesser), die Punkte b), c) und d) erhöhen die Anzahl nicht vorhandener kleiner Partikel.

8.2 Individuelle Partikelanalyse

ISO 13322-1:2014, Unterabschnitte 5.2 bis 5.3 und Abschnitt 6 enthalten Leitlinien zu Zählverfahren, Partikelkanten, von der Kante des Messfelds abgeschnittene Partikel, berührende Partikel, Messungen, Kalibrierung und Rückverfolgbarkeit sowie Verzerrungen bei der individuellen (manuellen) Partikelanalyse. Die Messung der Größe und Form vieler einzelner Partikel ist anspruchsvoller als die Messung des Durchschnitts vieler Partikel. Anhang B, Anhang C und Anhang D enthalten Beispiele für die Ergebnisse von Nanopartikel-Messungen.

8.3 Automatisierte Partikelanalyse

Es gibt zahlreiche kommerzielle Software für die automatisierte und manuelle Partikelanalyse, die mehrere hundert oder tausende von US-Dollar kosten kann. ImageJ, Fiji¹ ist gemeinfrei und daher kostenlos.

Das Gesamtziel für die Messung von Partikelgrößenverteilungen besteht darin, die digitale Mikrofotografie eines Graustufenbilds in ein Binärbild umzuwandeln, das aus diskreten Partikeln und einem Hintergrund besteht. Jeder Pixelwert muss klassifiziert werden, indem das Bild mit einem Schwellenwert versehen und die Anzahl der Pixel für jedes Nanopartikel tabellarisch erfasst wird. Schwellenwerteinstellungen bei der Bildgebung unterliegen den Verzerrungen durch den Anwender, weshalb die Automatisierung bevorzugt wird. Wenn die Hintergrundwerte nicht gleichmäßig über das Bild verteilt sind (z. B. aufgrund von Staubpartikeln oder Rückständen von unsachgemäßer Reinigung), können automatisierte Verfahren versagen. Anwender müssten die Schwellenwerte für verschiedene Bereiche des Bildes manuell auswählen (siehe ISO/TR 80004-2). Die meisten der in den Fallstudien berichteten Daten wurden mit der gemeinfreien Software ImageJ analysiert.

Sobald die Schwellenwerte eingestellt sind, müssen die Partikel identifiziert werden. Ein Nanopartikel besteht aus einer großen Anzahl von zusammenhängenden Pixeln, die die Schwellenwertkriterien erfüllen. Möglicherweise werden einige Hintergrundpixel mit Binärwerten vorhanden sein, die die Schwellenwertkriterien überschreiten. Dabei handelt es sich in der Regel um vereinzelte bzw. wenige Pixel, die von der Analyse ausgeschlossen werden sollten. In ImageJ gibt es die Funktionen „Despeckle“ (de: Flecken entfernen), „Erode“ (de: Erodieren) und „Dilate“ (de: Erweitern). Die Anwendung dieser Kombination von Schritten entfernt in der Regel Artefakte, die durch die Software oder Rauschen entstehen. Ein visueller Vergleich zwischen dem Originalbild und dem verarbeiteten Bild sollte bestätigen, dass entsprechende Artefakte entfernt wurden. Ebenso können einige Pixel innerhalb des Nanopartikels Werte aufweisen, die unterhalb des Schwellenwerts liegen. Diese Lücken würden von der Software „ausgefüllt“ werden, um eine Analyse zu ermöglichen. Einige spezifische Beispiele für automatisierte Analysen werden von PCC-15 (siehe ISO/TS 80004-3), NIOSH/DUNE

1 ImageJ und Fiji sind Beispiele für geeignete Produkte, die im Handel erhältlich sind. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO.

und einem Leitfaden für gute Praxis (Nr. 119, siehe Verweisung [22], S. 36-40) bereitgestellt. Es gibt viele kostenlose Plug-in-Programme, die in ImageJ oder Fiji verwendet werden können, um Form und Anzahl der Partikel zu erkennen, zu zählen und zu messen. Ein Beispiel dafür ist Gravelyle Watershed, das die Zeit bis zum Vorliegen von Ergebnissen verkürzen kann.

8.4 Beispiel für ein automatisiertes Partikelanalyseverfahren

In diesem Protokoll wird davon ausgegangen, dass alle Bilder in digitaler Form aufgenommen wurden. Die Verfahrensschritte für die Software ImageJ sind die folgenden:

- Es werden Arbeitskopien aller Bilder/Bildausschnitte erstellt (unter Beibehaltung der originalen unveränderten Bilder).
- ImageJ und die Bilddatei werden geöffnet.
- Die Messwertskala wird mithilfe der Maßstabsleiste oder einem anderen Maß für die Pixelgröße eingestellt und es wird zum ursprünglichen Maßstab zurückgekehrt, bevor fortgefahren wird.
- Das Bild wird zugeschnitten, um Maßstabsleisten und andere Bildartefakte zu entfernen, die den Kontrast oder die Partikelanalyse beeinträchtigen könnten.
- Die Helligkeit und der Kontrast werden überprüft und korrigiert, um sicherzustellen, dass alle Bilder zentrierte und ausreichend breite Histogramme haben, die mindestens 80 % der möglichen Graustufen abdecken.
- Die Schwellwertbildung kann zu Bilddateien mit Einzelpixelartefakten oder schlechter Bildqualität führen, z. B. grobe Partikel oder ungleichmäßiger Hintergrund aufgrund ungleichmäßiger Elektronenstrahl-Beleuchtung. Im ersten Fall werden die Prozesse „Despeckle“ und „Erode/Dilate“ angewendet, um diese Artefakte zu entfernen, und die Änderungen werden gespeichert. Bei schlechter Bildqualität könnte der Anwender die Ränder der Partikel bereinigen oder einen ungleichmäßigen Hintergrund durch die Anwendung spezieller Filter korrigieren. Die Bildumwandlung wird bewertet und die Änderungen werden gespeichert.
- Sich berührende Partikel sollten nicht mit automatischen Trennalgorithmien behandelt werden (Watershed-Algorithmus bei ImageJ). Stattdessen sollten alle Partikelanalysen aufgezeichnet werden, und berührende Partikel sollten durch Sortieren aus der Tabelle der Ergebnisse entfernt werden.
- Die Liste der gewünschten Messgrößen wird erstellt (z. B. Flächeninhalt, Form-Deskriptoren, Feret-Durchmesser und Fit-Ellipse und Grenze zum Schwellenwert).

ANMERKUNG 1 Mehrere Größen- und Form-Deskriptoren können bei der Identifizierung von Bildgebungs- und Messproblemen hilfreich sein sowie zur Unterstützung bei der Charakterisierung der untersuchten Partikelprobe verwendet werden.

- Die Partikel werden analysiert (die ImageJ-spezifische Einstellungen sollten beinhalten: Umrisse anzeigen, Ergebnisse anzeigen, Lücken einschließen und an den Rändern ausschließen).
- Jede Bilddatei, die die Umrisse der Partikel und ihre Nummernfolge zeigt (Dateiname.tif) und die Tabellenkalkulation (Ergebnisse.xls, mit allen Messgrößenwerten für alle Partikel plus Partikelnummer und Bildnummer) werden gespeichert.

ANMERKUNG 2 Ein zusätzliches Beispiel mit Anleitung und kurzer Erklärung ist in Anhang E als Makro für ImageJ enthalten.

Schwellenwerteinstellungen bei der Bildgebung unterliegen den Verzerrungen durch den Anwender, daher wird die Automatisierung bevorzugt. Wenn die Hintergrundwerte nicht gleichmäßig über das Bild verteilt sind (z. B. aufgrund von Staubpartikeln oder Rückständen von unsachgemäßer Reinigung), können automatisierte Verfahren versagen. Anwender müssten die Schwellenwerte für verschiedene Bereiche des Bildes manuell auswählen (siehe ISO 9276-6).

9 Datenanalyse

9.1 Allgemeines

Es gibt mehrere Hauptanwendungen für die statistische Analyse von Partikelgrößendaten: Bewertung der Robustheit der Daten innerhalb einer Messung und zwischen mehreren Messungen, Anpassung von Referenzmodellen an die Größenverteilungen und Bewertung der Gesamtstatistik für mehrere Messungen. Tabelle 2 zeigt typische Beispiele, die in vielen Fällen verwendet werden. Messunsicherheiten werden anhand der Variationskoeffizienten berechnet, die aus den angepassten Parametern jedes Datensatzes im Datensatz der Messung ermittelt wurden.

Tabelle 2 — Typische statistische Analysenverfahren

Statistisches Verfahren	Angegebene statistische Kenngrößen
	<i>p</i> -Werte
ANOVA (en: analysis of variance)	Es gibt keinen Unterschied zwischen dem Mittelwert des Deskriptors für einen bestimmten Datensatz und dem Gesamtmittelwert des Deskriptors für alle Datensätze.
Paarweise ANOVA	Es gibt keinen Unterschied zwischen den Mittelwerten des Deskriptors für das Datensatz-Paar.
Bivariate Analyse	Paarweiser Vergleich der kumulativen Deskriptorverteilungen: es gibt keinen Unterschied zwischen den Deskriptorverteilungen des Datensatz-Paares. Größen-/Form-Verteilungen: es gibt keinen Unterschied zwischen den Deskriptorverteilungen des Datensatz-Paares.
	Angepasste Schätzungen der Maßstab- und Breitenparameter sowie deren Standardfehler
Nichtlineare Regression; maximale Wahrscheinlichkeit	C_v der angepassten Parameter (Skala und Breite); aus mehreren C_v s berechnete Messunsicherheiten

9.2 Rohdatenprüfung: Erkennen von sich berührenden Partikeln, Artefakten und Verunreinigungen

Es kann sinnvoll sein, eine Datenprüfung vor der vollständigen Analyse von Datensätzen durchzuführen. So sollten z. B. sich berührende Partikel aus dem Datensatz entfernt werden, Artefakte sollten identifiziert und entfernt werden und Verunreinigungen sollten identifiziert und separat analysiert werden. Die Arbeitsabläufe bei der Rohdatenprüfung können zu Beginn der Messungen der Partikelgrößen- und Partikelformverteilung entwickelt werden. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die geeignete Messgröße bei optimaler Nutzung von Ressourcen und Zeit tatsächlich gemessen wird.

9.3 Anpassen von Modellen an Daten

Drei Referenzmodelle, die häufig an kumulative Partikelgrößenverteilungsdaten angepasst werden, sind: Lognormal, Rosin-Rammler-Bennett und Weibull. Diese und die Normalverteilung können mit den kumulativen Häufigkeitsdaten verglichen werden. ISO 9276-3 enthält eine Anleitung zur Anpassung von Daten an Referenzmodelle (siehe ISO 9276-1).

9.4 Bewertung der Messunsicherheit

9.4.1 Allgemeines

ANMERKUNG Normungsorganisationen fordern Aussagen zur Messunsicherheit. Es bestehen Unterschiede zwischen den Ansätzen des Comité Européen de Normalisation (CEN), der International Standards Organization (ISO) und der American Society for Testing and Materials (ASTM), obwohl alle diese Organisationen gepoolte Unsicherheiten berichten. CEN verwendet die Normenreihe ISO 5725 [6] und den ISO-Leitfaden für die Angabe der Messunsicherheit (GUM-Verfahren, die im Allgemeinen die Prüfergebnisse qualifizieren). ASTM verwendet Präzisions- und Verzerrungsschätzungen (ASTM E456[42]), die im Allgemeinen das Prüfverfahren qualifizieren. Das Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS) folgt im Allgemeinen den CEN-Richtlinien. Der CEN/ISO-Ansatz lautet: Definition der Messgrößen, Identifizierung aller Unsicherheitsquellen in der Prüfung, Quantifizierung jeder Unsicherheitsquelle mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, Berechnung der kombinierten (gepoolten) Standardunsicherheit und Schätzung der erweiterten Unsicherheit mit einem Vertrauensintervall von 95 %. Einige Verweisungen enthalten ausführliche Einzelheiten zur Messunsicherheit bei der alleinigen Messung der Partikelgröße.

Die Typ-A-Unsicherheitskomponenten umfassen diejenigen, die mit statistischen Verfahren ausgewertet werden, wie z. B. die Präzision. Die Typ-B-Unsicherheitskomponenten werden auf andere Weise bewertet, z. B. durch Kalibrierfehler oder Einflüsse von Temperaturschwankungen. Die Typ-A-Unsicherheitskomponenten sind: der Grad der Annäherung des Messwerts an den Referenzwert und die Präzision (der Grad, zu dem verschiedene Messungen das gleiche Ergebnis zeigen). Die Präzision wird üblicherweise in zwei Komponenten aufgeteilt, Wiederholpräzision, die festgestellte Varianz bei demselben Bearbeiter und demselben Gerät, jedoch unter unterschiedlichen Bedingungen (z. B. Probenvorbereitung oder Tag der Prüfung), und Vergleichpräzision, die festgestellte Varianz für denselben Prozess, der von verschiedenen Bearbeitern mit verschiedenen Geräten durchgeführt wird (wie in dieser Fallstudie). Wenn ein Referenzmaterial auf seinen zertifizierten Deskriptor untersucht wird, kann die Messrichtigkeit für jedes Labor berechnet werden [die Differenz zwischen dem zertifizierten Wert und dem durchschnittlichen Deskriptorwert für jedes Labor (Bias)].

9.4.2 Beispiel: Messunsicherheit bei Partikelgrößenmessungen

Für einen Größen-Deskriptor basiert die gepoolte Messunsicherheit $u_c(x)$ auf der Vergleichpräzision $u(ir)$, der Richtigkeit $u(t)$ und dem Gerätekalibrierfehler $u(c)$. $u(ir)$ und $u(t)$ sind Typ-A-Unsicherheitskomponenten, während $u(c)$ eine Typ-B-Unsicherheitskomponente ist. Die gepoolte Messunsicherheit ist das Quadrat der Summe der Quadrate ihrer einzelnen Komponenten:

$$u_c(x) = \sqrt{u(ir)^2 + u(t)^2 + u(c)^2}$$

In den meisten Fällen der SEM-basierten Partikelmessung gibt es mehrere Komponenten der Messunsicherheit, wie in Tabelle 3 angegeben. Sie zeigt eine Tabellenkalkulation für eine 60 nm große Nanopartikelmessung mit typischen Unsicherheitskomponenten. Abhängig vom jeweiligen Fall kann es noch weitere Komponenten geben. In diesem Fall wurde angenommen, dass alle Komponenten unkorreliert sind, und die Quadrate ihrer Werte wurden in der Gleichung zur Berechnung der Unsicherheit addiert (Zelle 20).

Tabelle 3 — Unsicherheitskomponenten bei der SEM-basierten Partikelgrößenmessung

Unsicherheitsrechner für SEM-Partikelmessungen					
Komponente	Quelle/Begründung	nm	%	Gemessen (M) oder Geschätzt (E)	Typ A oder Typ B
Mittlere Partikelgröße		60		M	A
Unsicherheit durch					
X-, Y-Kalibrierung des SEM	Standardabweichung des Nanogitters	0,1		E	B
X-, Y-Kalibrierung des Nanogitters	Unsicherheit der C-AFM-Messung des Nanogitters	0,03		M	A
Drift von Stufe und Strahl	Driftkarten und Vergleich zwischen schneller und langsamer Abtastung	0,3		E	B
Fokus und Astigmatismus	Strahlgeometrie	0,5		E	B
Globale Schwellenwertbildung	Unebenheiten im Hintergrund	0,3		M	A
Wiederholpräzision	Standardabweichung bei wiederholten Messungen	0,5		M	A
Schwellenwertkorrektur	Abhängig von der Zusammensetzung des Partikelmaterials	1,3		E	B
Pixelauflösung	Das Partikel wird durch ein gepixeltes Bild dargestellt	0,8	1,3	E	B
Auflösung der Graustufen	Binarisierung eines Graustufenbildes durch Schwellenwertbildung	0,6	1	E	B
Unsicherheit		1,83	3,05		
Erweiterte Unsicherheit $k = 2$		3,66	6,10		
Eingabe der Werte					

Einige dieser Unsicherheitskomponenten könnten miteinander korreliert sein, wenn dies der Fall ist, muss eine komplexere Art der Berechnung der erweiterten Messunsicherheitsberechnung durchgeführt werden.

9.4.3 Bivariate Analyse

Die bivariate Analyse kann verwendet werden, um zweidimensionale Datensätze unabhängig von einem theoretischen Modell miteinander zu vergleichen. Die Berücksichtigung beider Arten von Deskriptoren ist wichtig für die Charakterisierung solcher Materialien. Dieses Verfahren ist eine nichtparametrische Prüfung für gleiche Verteilungen in hoher Dimension, die die zusammengesetzte Hypothese gleicher Verteilungen prüft, wenn die Verteilungen nicht näher bestimmt sind. Mehrere Arten von Zwei-Variablen-Vergleichen können mit diesem Verfahren analysiert werden: empirische Verteilungen (Deskriptor-kumulative Verteilung-Daten) und Deskriptor-Deskriptor-Daten (Größe-Größe, Größe-Form oder Form-Form). Das

bivariate Verfahren ist sehr nützlich für den statistischen Vergleich von Datensätzen, liefert aber keine Metriken, die zur Berechnung der Messunsicherheit von Deskriptoren verwendet werden können.

10 Berichterstattung der Ergebnisse

Der Bericht über die Messungen, die sich aus der Anwendung dieses Dokuments ergeben, muss den entsprechenden Anforderungen der ISO/IEC 17025 entsprechen. Der Bericht über die SEM-basierte Partikelmessung muss Informationen über Folgendes enthalten:

- Fall- oder Studienbezeichnung, Organisation, Labor, Adresse, Autor(en), Datum;
- Probenvorbereitung, Materialien, Substrat, Platzierung und Trocknungsverfahren, Probenidentifizierung, Personal;
- SEM-Gerät, Typ, Identifizierung, Kalibrierung, Einstellungen, Bediener;
- Bilderfassung, Analyse, Daten, Software/Verfahren, manuelle oder automatische Erfassung;
- Bilderfassungsbedingungen, Vergrößerung, nm/Pixel, Bildpixelgröße, Signal-Rausch-Verhältnis;
- Auflistung aller analysierten Messgrößen, Anzahl der berichteten Partikel, Anzahl der Bildausschnitte;
- Partikelanalyse, Schwellenwertbedingungen, minimale Partikelfläche (> 200 Pixel), Anzahl der Bildausschnitte, Partikel;
- Datenanalyse, Rohdatenprüfung, Software/Verfahren, Erkennen von sich berührenden Partikeln, Deskriptoren, Bereiche für die Erkennung und Differenzierung;
- Erkennen von Artefakten, Deskriptoren, Bereiche der Erkennung und Differenzierung;
- zurückgehaltene Partikel, Deskriptoren, Bereiche der Erkennung und Differenzierung;
- Durchschnittsertrag, Prozent der zurückgehaltenen Partikel;
- Wiederholpräzision und/oder Vergleichpräzision
- Software/Verfahren, Software/ANOVA; bivariate Analyse; sonstige;
- Wiederholpräzision (oder Vergleichpräzision), p -Wert für die Analyse des Gesamt-Mittelwerts; Prozent ähnlicher p -Werte für die paarweise Analyse;
- Deskriptorauswahl, Verfahren für die Deskriptorauswahl, sofern zutreffend
- Anpassung der Verteilungen an Daten
- Software/Verfahren, Software/nichtlineare Regressionsverfahren; Maximum-Likelihood-Verfahren; sonstige;
- bevorzugtes Referenzmodell, Angabe von Normalverteilung, Lognormalverteilung, Weibull-Verteilung oder sonstiger Verteilung;
- Parameterwerte, Schätzwerte und Standardmessabweichungen, C_v %
- Messunsicherheit;

- Rest-Standardmessabweichung für den Deskriptor, Rest-Standardmessabweichung für den Deskriptorparameter, sofern berechnet;
- laborübergreifende Messunsicherheit, sofern berechnet;
- Restabweichungen; Korrelationen, Software/Verfahren, Rest-Standardabweichung, sofern berechnet;
- Diagramme: Restwertabweichungen, Quantil, Restabweichungs-Diagramm, Quantil-Diagramm, Darstellung des Bereichs, über den das Modell zu den Daten passt;
- Korrelationen, die sich zwischen den Deskriptoren ergeben.

Abhängig vom Zweck der Studie können einige von ihnen weggelassen werden.

Siehe Beispiel in Anhang G für die Berichterstattung der Ergebnisse einer Fallstudie über gut dispergierte bimodale (18 nm und 82 nm) SiO₂-Nanopartikel.

Anhang A (normativ)

Qualifizierung des SEM für Messungen von Nanopartikeln

A.1 Hintergrund

SEMs sind sehr vielseitige, weit verbreitete Messgeräte. Obwohl sie einfach zu bedienen sind und schnell Ergebnisse liefern, kann es zu bekannten Problemen kommen, die verhindern, dass sie mit ihrer besten Leistung betrieben werden, die für Messungen im Nanometerbereich erforderlich ist, um eine ausgezeichnete Wiederholpräzision und Genauigkeit zu erreichen. Am problematischsten sind unbeabsichtigte Bewegungen des Probenstüchchens und des Primärelektronenstrahls, Geometrieverzerrungen, falscher Maßstab, Bildunschärfe, Rauschen und durch den Elektronenstrahl verursachte Verunreinigungen. Die Quantifizierung dieser wesentlichen Leistungsparameter ist notwendig, um sicherzustellen, dass alle SEM die Spezifikationen des Herstellers erfüllen oder übertreffen und zuverlässige Messungen von Nanopartikeln durchgeführt werden können. Quantifiziertes Wissen hilft bei der Berechnung der Messunsicherheit und bei notwendigen Reparaturen.

A.2 Allgemeines

Viele SEMs werden für die Aufnahme von Bildern eingesetzt, andere auch für die Erfassung wiederholbarer und genauer quantitativer Informationen über eine Vielzahl von Probeneigenschaften, einschließlich der Größe von Nanopartikeln. Geeignete qualitativ hochwertige SEM-Bilder eignen sich hervorragend für die Analyse und die quantitative Bewertung der Größen- und Formverteilung von Nanopartikeln. Nahezu alle SEMs können die erforderliche Bildgebung durchführen, wobei ihnen allerdings auch Grenzen gesetzt sind:

- räumliche Auflösung (Fähigkeit zur Fokussierung des primären Elektronenstrahls, Bildschärfe);
- Drifts (des Probenstüchchens und der elektronenoptischen Säule);
- Sauberkeit (Abwesenheit von störender strahlungsinduzierter Verunreinigung);
- Maßstab und Linearität (sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung);
- Rauschen;
- Primärelektronenstrahlstrom;
- einige weitere Parameter für die Messgeräteeinstellung.

Die erforderliche Messunsicherheit und die Probe selbst sind ebenfalls entscheidende Faktoren. In Abhängigkeit von diesen Faktoren kann die untere Grenze bei etwa 10 nm, wenigen nm oder sogar darunter liegen.

A.3 Messung der räumlichen Auflösung

Die räumliche Auflösung des SEM, die mit seiner Fähigkeit zur Fokussierung des primären Elektronenstrahls zusammenhängt, ist einer der am häufigsten berichteten Leistungsparameter. Er steht im Zusammenhang mit der Bildschärfe, die objektiv leichter zu messen ist. Ohne den Nachweis, dass das SEM seine spezifizierte Auflösungsleistung erfüllt oder übertrifft, ist es nicht möglich, Nanopartikelmessungen mit der geringsten Unsicherheit durchzuführen. Für die Anwendung dieses Dokuments müssen sowohl das Auflösungsmessverfahren des SEM-Herstellers als auch das einschlägige ISO-Verfahren befolgt werden, das in ISO/TS 24597:2011 beschrieben ist. Es sind mindestens sieben Messungen mit Bildern durchzuführen, die bei den vom SEM-Hersteller für die Leistung des SEM angegebenen Landeenergien aufgenommen wurden, sowie der Durchschnitt, die Standardabweichung und die Korrelation zwischen den Ergebnissen zu ermitteln. Für jede spezifizierte Landeenergie ist ein typisches SEM-Bild beizufügen.

Anhang F und die Excel-Tabelle in ISO 19749, Qualification of the SEM for Nanoparticle Measurements, enthalten nützliche Beispiele.

ANMERKUNG Die Excel-Tabelle in ISO 19749, Qualification of the SEM for Nanoparticle Measurements, ist in einer maschinenlesbaren Datei verfügbar unter: <https://standards.iso.org/iso/19749/ed-1/en>.

Die Ergebnisse der Messung der räumlichen Auflösung des SEM müssen in den Bericht über die Nanopartikelmessungen aufgenommen werden. Die Typ A- oder Typ B-Unsicherheit in Bezug auf die räumliche Auflösung des SEM ist zu bestimmen und bei der Berechnung der Genauigkeit der Messergebnisse zu verwenden.

A.4 Messung der Drifts

Die Drift des Probentischs und der elektronenoptischen Säule kann das SEM-Bild von Nanopartikeln erheblich verzerren, insbesondere im herkömmlichen Slow-Scan-Bilderfassungsmodus. In vielen Fällen verursachen Drifts das größte einzelne Problem bei hochwertigen SEM-basierten Nanopartikelmessungen. Schnelle Bildgebung und eine auf der zweidimensionalen Fourier-Transformation basierende Driftkompensation könnten dieses Problem lösen. Die Excel-Tabelle in ISO 19749, Qualification of the SEM for Nanoparticle Measurements, enthält Beispiele für die Ergebnisse von Drifts sowie Lösungen für deren Messung und Minimierung.

ANMERKUNG Die Excel-Tabelle in ISO 19749, Qualification of the SEM for Nanoparticle Measurements, ist in einer maschinenlesbaren Datei verfügbar unter: <https://standards.iso.org/iso/19749/ed-1/en>.

Um die Driftleistung zu messen, sind zunächst der optimale Fokus, die Vergrößerung, die Landeenergie (Beschleunigungsspannung) und der Strahlstrom auf die vom Gerätehersteller angegebenen Werte einzustellen, um die beste Auflösungsleistung zu erreichen. Anschließend werden, ohne dass der Probenort absichtlich verändert wird, mindestens die 1-min- und 10-min-Messungen durchgeführt. Wenn es für die vorliegende Aufgabe relevant ist, können weitere, längere Messungen durchgeführt werden, wie sie für automatisierte Messsysteme relevant sind, die Proben über einen längeren Zeitraum ohne Bedienerunterstützung messen.

Ein-Minuten-Messung: Es werden 6 aufeinanderfolgende Bilder im Abstand von 10 s aufgenommen und nacheinander abgespielt, um die Art und das Ausmaß der Drift zu visualisieren, die größte Verschiebung in x- und y-Richtung wird ermittelt und als 1-min-Drift-Leistungswert berichtet. Das Ziel ist es, die Bildsequenz innerhalb von 1 min zu erfassen. Erweisen sich diese schnellen Bilder als zu verrauscht, so ist ein etwas höherer Strahlstrom zu verwenden.

Zehn-Minuten-Messung: Es werden 10 Bilder aufgenommen, eines zu Beginn und dann jede Minute, sie werden nacheinander abgespielt, um die Art und das Ausmaß der Drift zu visualisieren, die größte Verschiebung in x- und y-Richtung wird ermittelt und als 10-min-Drift-Leistungswert berichtet.

Ein-Stunden-Messung: Es werden 20 Bilder aufgenommen, eines zu Beginn und dann alle 3 min, sie werden nacheinander abgespielt, um die Art und das Ausmaß der Drift zu visualisieren, die größte Verschiebung in x- und y-Richtung wird ermittelt und als 1-h-Drift-Leistungswert berichtet.

Langzeitmessung: es werden Bilder im Abstand von 3 min aufgenommen und nacheinander abgespielt, um die Art und das Ausmaß der Drift zu visualisieren, die größte Verschiebung in x- und y-Richtung wird ermittelt und als Langzeit-Drift-Leistungswert berichtet.

Es können auch automatische, softwarebasierte Messungen durchgeführt werden.

Die Ergebnisse der Messung der Drifts des SEM müssen in den Bericht über die Nanopartikelmessungen aufgenommen werden. Die Typ A- oder Typ B-Unsicherheit in Bezug auf die Drifts des SEM ist zu bestimmen und bei der Berechnung der Genauigkeit der Messergebnisse zu verwenden.

A.5 Messung der elektronenstrahlinduzierten Kontamination

Die durch den Elektronenstrahl induzierte Kontamination, die durch die Desorption hochmobiler Moleküle auf Oberflächen verursacht wird, an denen der Elektronenstrahl mit der Probe in Wechselwirkung tritt, ist möglicherweise ein signifikantes Problem. Im schlimmsten Fall können Messungen an Nanopartikeln dadurch völlig ausgeschlossen werden. Die kohlenstoffhaltige Schicht, die sich bei Elektronenbestrahlung bildet, könnte leicht die kleinsten Nanopartikel unkenntlich machen und die Größe größerer Nanopartikel signifikant verändern oder das erzeugte Signal verändern, selbst während der Zeit, in der ein einzelnes Bild aufgenommen wird. Siehe Anhang A und Anhang F für weitere Informationen zu dieser Thematik.

Für die Messung der Reinheit ist folgendes Verfahren anzuwenden:

- Auf amorphen Siliziumoxidmustern des NIST Contamination Research Grade Material (RGM 10100) oder einem vergleichbaren Si-Chip unter Verwendung der Bildgebungsparameter mit der besten Auflösung wird ein Bild mit der vom Hersteller festgelegten Vergrößerung aufgenommen, das zum Nachweis verwendet wird, dass das SEM seinen Spezifikationen entspricht. Das Bild wird gespeichert.
- Die Vergrößerung wird verdoppelt und das Bild fortlaufend für 10 min aufgenommen.
- Es wird zur ursprünglichen Vergrößerung zurückgekehrt und ein weiteres Bild aufgenommen.
- Wenn in der Mitte des zweiten Bildes eine sichtbare Verdunkelung oder eine kohlenstoffhaltige Struktur sichtbar sind, erfüllen das Messgerät oder die Probe oder beide die Reinheitsanforderungen nicht.
- Wurde die Spezifikation nicht erfüllt, wird die Probe zunächst mit einem Gemisch im Verhältnis 3:1 aus 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung und konzentrierter Schwefelsäure (saure Piranha-Lösung) gereinigt.

ACHTUNG — Bei der Herstellung der Piranha-Lösung ist zu beachten, dass es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Die Lösung wird heiß. Es ist wichtig, das Peroxid zur Säure zu geben, und nicht umgekehrt, und anschließend die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen.

Dieses starke Oxidationsmittel reinigt die Probe in weniger als 30 min von allen Kohlenwasserstoffrückständen.

Wenn das Messgerät – mit der sauberen Probe – die Prüfung erneut nicht besteht, muss es mit einem niederenergetischen Plasma oder einem anderen Reinigungsverfahren gereinigt werden, damit dieses Messverfahren zu einem kontaminationsfreien Bild führt.

Dieses Verfahren wird für alle Primärelektronenstrahl-Landeenergien (Beschleunigungsspannung), für die das SEM eine Auflösungsspezifikation aufweist, sowie für andere bei den Messungen verwendete Werte wiederholt.

Nach der erfolgreichen Durchführung dieser Messung müssen die Ergebnisse zusammen mit den endgültigen Bildpaaren (vor und nach der 10-min kontinuierlichen Bildgebung bei der festgelegten Vergrößerung), die einen kontaminationsfreien Betrieb nachweisen, in den Prüfbericht für die Nanopartikelmessungen aufgenommen werden, wobei auch der Strahlstrom aufzuzeichnen ist.

Dank zuverlässiger Verfahren lässt sich dieses Problem grundsätzlich vermeiden. Die Messungen müssen nachweisen, dass das SEM selbst frei von elektronenstrahlinduzierter Kontamination ist. Wenn bei einem sauberen SEM keine vernachlässigbare Kontamination festgestellt wird, muss die Probenvorbereitung überprüft und geändert werden, um saubere Nanopartikelproben zu erhalten.

Wenn es sich nicht vermeiden lässt, Bilder ohne erkennbare Verunreinigungen zu erfassen, ist die Typ A- oder Typ B-Unsicherheit in Bezug auf Verunreinigungen zu bestimmen und bei der Berechnung der Genauigkeit der Messergebnisse zu verwenden.

A.6 Messung von Skala und Linearität

Das SEM muss so kalibriert sein, dass Pixel korrekt in SI-Längeneinheiten (z. B. Nanometer) umgerechnet werden. Das Kalibrierverfahren muss die Überprüfung der Einheitlichkeit des Betrachtungsbereichs umfassen. Um die Genauigkeit und Rückverfolgbarkeit sicherzustellen, muss das SEM mit einem zertifizierten Standardreferenzmaterial (ZRM, en: certified standard reference material) kalibriert werden, d. h. mit einer Probe mit geeigneten Mustern in genau bekannten Abständen mit angemessener, rückverfolgbarer Unsicherheit.

Die Skala und die Linearität sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung sind wichtig, um sicherzustellen, dass die aus der SEM-Bildgebung abgeleiteten Informationen zur Größen- und Formverteilung korrekt sind. Die Skala oder Vergrößerung der SEM-Bildgebung wird üblicherweise vom Hersteller eingestellt und kann vom Fachpersonal neu kalibriert werden. Eine Skalen- oder Vergrößerungskalibrierung mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ ist in der Regel einfach umzusetzen, allerdings ist die Durchführung von Messungen mit einer Genauigkeit von mehr als $\pm 5\%$ nicht einfach und kann in den meisten Fällen nur mit einem kalibrierten Referenzmaterial durchgeführt werden, das neben der zu bewertenden Probe auf gleicher Höhe platziert wird, um einen identischen Abstand zum Objektiv (Arbeitsabstand) sicherzustellen. Anhang A enthält Lösungen für die Messung von Skalenfehlern.

Um die Skala des SEM einzustellen, ist das in ISO 16700 beschriebene Verfahren einzuhalten. Andere Verfahren, die rückführbare, kalibrierte Artefakte verwenden, können ebenfalls verwendet werden. Die Unsicherheit der Skalenkalibrierung in sowohl horizontaler als auch vertikaler Richtung muss berechnet und bei der Bestimmung der Unsicherheit der Partikelgröße und -form verwendet werden.

Linearität sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung ist eine weitere wichtige Anforderung bei der SEM-basierten Messung von Nanopartikeln. Mangelnde Linearität oder Nichtlinearität führen dazu, dass Nanopartikel in Größe und Form unterschiedlich erscheinen, je nachdem, wo sie sich im Messfeld befinden. Dieser Fehler könnte an den Seiten des Bildausschnitts $\pm 10\%$ erreichen, insbesondere bei SEMs mit spulenbasierten Elektronenstrahl-Ablenkungssystemen (Scanning) im schnellen Bildgebungsmodus. In einigen Fällen könnte die ausschließliche Verwendung der mittleren 2/3 der Bildausschnitte das Problem zufriedenstellend lösen.

Die Ergebnisse der Messungen der Skala und der Linearität in horizontaler und vertikaler Richtung des SEM müssen in den Bericht über die Nanopartikelmessungen aufgenommen werden. Die Typ A- oder Typ B-Unsicherheit in Bezug auf die Skala und Linearität des SEM ist zu bestimmen und bei der Berechnung der Genauigkeit der Messergebnisse zu verwenden. Siehe die Excel-Tabelle in ISO 19749, Qualification of the SEM for Nanoparticle Measurements, für Beispielergebnisse von Skalenkalibrierungen.

ANMERKUNG Die Excel-Tabelle in ISO 19749, Qualification of the SEM for Nanoparticle Measurements, ist in einer maschinenlesbaren Datei verfügbar unter: <https://standards.iso.org/iso/19749/ed-1/en>.

A.7 Messung des Rauschens

Die SEM-Bildgebung ist nicht rauschfrei. Die Signale, insbesondere diejenigen, die die Detektoren von Strukturen erreichen, die nur aus einigen Dutzend Atomen bestehen, sind von Natur aus schwach. Außerdem können die SEMs in ihrer Signalkette verschiedene Arten von Rauschen aufnehmen. Rauschen verursacht Fehler bei der Messung der Größen- und Formverteilung von Nanopartikeln. daher ist es unerlässlich sicherzustellen, dass die für die Messung der Partikelgröße und -form verwendeten Bilder ein ausreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis (R_{SN}) aufweisen.

Um das Rauschen der Bilder zu messen, die für die Messung der Größen- und Formverteilung von Nanopartikeln verwendet werden, wird das Messgerät so eingestellt, dass es geeignete Bilder von einer der für diese Messungen vorbereiteten Proben erfasst. Alle relevanten Geräteparameter wie Kontrast und Helligkeit, Vergrößerung (Betrachtungsbereich), Verweildauer der Bildpixel oder Einzelbild-Belichtungszeit, Strahlstrom werden auf die optimalen Einstellungen und Werte eingestellt und es wird ein repräsentatives Bild der Nanopartikel aufgenommen.

R_{SN} wird mit dieser Gleichung berechnet:

$$R_{SN} = \frac{A_{sig}}{\sigma_{sig}}$$

dabei ist

A_{sig} der Durchschnittswert der hellsten bzw. dunkelsten Ausschnitte des Bildes, die die Nanopartikel zeigen;

σ_{sig} die Standardabweichung des Signals (im Allgemeinen wird empfohlen, SNR 5 bis SNR 7 oder höher zu erreichen).

Die Ergebnisse der Messungen des Rauschens des SEM müssen in den Bericht über die Nanopartikelmessungen aufgenommen werden. Die Typ A- oder Typ B-Unsicherheit in Bezug auf das Rauschen wird bestimmt und bei der Berechnung der Genauigkeit der Messergebnisse verwendet, siehe die Excel-Tabelle in ISO 19749, Qualification of the SEM for Nanoparticle Measurements.

ANMERKUNG Die Excel-Tabelle aus ISO 19749, Qualification of the SEM for Nanoparticle Measurements, ist in einer maschinenlesbaren Datei verfügbar unter: <https://standards.iso.org/iso/19749/ed-1/en>.

A.8 Messungen des Primärelektronenstrahlstroms

Der Wert und die Stabilität des Primärelektronenstrahls beeinflussen die erreichbare Wiederholpräzision bei der Messung von Partikelgröße und -form. Ein zu hoher Primärelektronenstrahlstrom kann die Probe verändern, ein zu niedriger Strahlstrom kann zu stark verrauschten Bildern führen, und die Instabilität des Stroms kann Bilder erzeugen, die die Partikeldifferenzierung und die Schwellenwertbildung erschweren, insbesondere bei automatisierten Messeinrichtungen. Im Allgemeinen sind Erfassungszeiten von 1 min oder kürzer für die meisten hochauflösenden, hochvergrößernden Bilder von Nanopartikeln ausreichend, so dass eine 10-minütige Messung für diese Messungen ausreicht. Längere Aufnahmezeiten und langfristige automatisierte Bildgebung und Messung erfordern Primärelektronenstrahlstrommessungen über einen längeren Zeitraum, der den Bildgebungszeiten entspricht.

Unter Verwendung einer Faradayschen Kappe und eines geeigneten Picoampere-Meters werden der Dunkelstrom 11-mal zu Beginn und dann jede Minute gemessen, der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet und der Primärelektronenstrahl eingeschaltet und in die Mitte der Faradayschen Kappe gerichtet, so dass alle Elektronen hineinfliegen und keine nach außen gelangen können.