

DIN EN ISO 21363



ICS 07.120

Einsprüche bis 2021-10-20

Entwurf

**Nanotechnologies –
Messungen von Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen mittels
Transmissionselektronenmikroskopie (ISO 21363:2020);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 21363:2021**

Nanotechnologies –
Measurements of particle size and shape distributions by transmission electron microscopy
(ISO 21363:2020);
German and English version prEN ISO 21363:2021

Nanotechnologies –
Détermination de la distribution de taille et de forme des particules par microscopie
électronique à transmission (ISO 21363:2020);
Version allemande et anglaise prEN ISO 21363:2021

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-08-20 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 Saatwinkler Damm 42/43, 13627 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 185 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Der Text von ISO 21363:2020 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 21363:2021 übernommen, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 062-08-17-02 AA „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 772:2011	siehe	DIN EN ISO 772:2011-11
ISO 5725-1	siehe	DIN ISO 5725-1
ISO 5725-3:1994	siehe	DIN ISO 5725-3:2000-08
ISO 9276-1:1998	siehe	DIN ISO 9276-1:2004-09
ISO 9276-6:2008	siehe	DIN ISO 9276-6:2012-01
ISO 14887:2000	siehe	DIN ISO 14887:2010-03
ISO 19123:2005	siehe	DIN EN ISO 19123:2007-06
ISO 22309:2011	siehe	DIN ISO 22309:2015-11
ISO/TS 80004-1:2015	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-1 (DIN SPEC 52400-1):2016-04
ISO/TS 80004-2:2015	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-2 (DIN SPEC 52400-2):2017-09
ISO/TS 80004-4:2011	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-4 (DIN SPEC 52400-4):2015-03
ISO/TS 80004-6:2013	siehe	DIN CEN ISO/TS 80004-6 (DIN SPEC 52400-6):2015-07

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 52400-1):2016-04, *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 1: Kernbegriffe (ISO/TS 80004-1:2015); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 80004-1:2015*

DIN CEN ISO/TS 80004-2 (DIN SPEC 52400-2):2017-09, *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 2: Nanoobjekte (ISO/TS 80004-2:2015); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 80004-2:2017*

DIN CEN ISO/TS 80004-4 (DIN SPEC 52400-4):2015-03, *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 4: Nanostrukturierte Materialien (ISO/TS 80004-4:2011); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 80004-4:2014*

DIN CEN ISO/TS 80004-6 (DIN SPEC 52400-6):2015-07, *Nanotechnologien — Fachwörterverzeichnis — Teil 6: Charakterisierung von Nanoobjekten (ISO/TS 80004-6:2013); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 80004-6:2015*

DIN EN ISO 772:2011-11, *Hydrometrie — Begriffe und Symbole (ISO 772:2011); Dreisprachige Fassung EN ISO 772:2011*

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

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

DIN ISO 5725-3:2000-08, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter Zwischenbedingungen (ISO 5725-3:1994)*

DIN ISO 9276-1:2004-09, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen — Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 9276-1:1998)*

DIN ISO 9276-6:2012-01, *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen — Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln (ISO 9276-6:2008)*

DIN ISO 14887:2010-03, *Probenvorbereitung — Verfahren zur Dispergierung von Pulvern in Flüssigkeiten (ISO 14887:2000)*

DIN ISO 22309:2015-11, *Mikrobereichsanalyse — Quantitative Analyse mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) für Elemente mit der Ordnungszahl 11 (Na) oder höher (ISO 22309:2011)*

— Leerseite —

<i>Titel de:</i>	Nanotechnologies — Mesures de la taille et de la forme des particules par microscopie électronique à transmission (ISO 21363:2020)
<i>Titel en:</i>	Nanotechnologies — Measurements of particle size and shape distributions by transmission electron microscopy (ISO 21363:2020)
<i>Titel fr:</i>	Nanotechnologies — Détermination de la distribution de taille et de forme des particules par microscopie électronique à transmission (ISO 21363:2020)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	5
Vorwort	6
Einleitung.....	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe und Symbole	8
3.1 Kernbegriffe — Partikel.....	8
3.2 Kernbegriffe — Erfassung und Analyse von Bildern	12
3.3 Kernbegriffe — Symbole und Begriffe aus der Statistik.....	13
3.4 Kernbegriffe — Messgrößen.....	14
3.5 Kernbegriffe — Messtechnik.....	18
3.6 Kernbegriffe — Transmissionselektronenmikroskopie.....	20
3.7 Symbole, Messgrößen und Deskriptoren aus der Statistik.....	22
3.7.1 Symbole aus der Statistik.....	22
3.7.2 Messgrößen und Deskriptoren.....	22
4 Anforderungen der interessierten Kreise an TEM-Messverfahren.....	23
5 Probenvorbereitung	24
5.1 Allgemeines.....	24
5.2 Herkunft der Proben	25
5.3 Verwendung einer repräsentativen Probe	25
5.3.1 Allgemeines.....	25
5.3.2 Proben in Pulverform.....	25
5.3.3 Dispersionen von Nanopartikeln in Flüssigkeiten	26
5.4 Minimieren von Partikelagglomeration in der Probendispersion.....	26
5.5 Auswahl des Trägers	26
6 Gerätespezifische Faktoren	27
6.1 Geräteaufbau	27
6.2 Kalibrierung	27
6.2.1 Allgemeines.....	27
6.2.2 Kalibriernormale.....	27
6.2.3 Allgemeines Kalibrierverfahren	28
6.3 Einstellen der TEM-Betriebsbedingungen für die Kalibrierung.....	29
7 Bilderfassung	31
7.1 Allgemeines.....	31
7.2 Einstellen einer geeigneten Betriebsvergrößerung.....	31
7.3 Kleinste Partikelfläche	32
7.4 Anzahl der zu zählenden Partikel für Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen.....	32
7.5 Gleichmäßiger Hintergrund	32
7.6 Durchführung der Messung.....	33
7.6.1 Allgemeines.....	33
7.6.2 Entwicklung einer Prüfprobe.....	33
7.6.3 Einflüsse der Vergrößerung	33
7.6.4 Bildausschnitte (Mikroaufnahmen)	34
7.7 Überarbeitung von Arbeitsvorschriften für die Bildaufnahme.....	34

8	Partikelanalyse	34
8.1	Allgemeines	34
8.2	Individuelle Partikelanalyse.....	34
8.3	Automatisierte Partikelanalyse.....	34
8.4	Beispiel — Verfahren der automatisierten Partikelanalyse.....	35
9	Datenanalyse.....	36
9.1	Allgemeines	36
9.2	Rohdaten-Sichtung — Erkennen von sich berührenden Partikeln, nicht selektierten Partikeln, Artefakten und Verunreinigungen.....	36
9.3	Bewertung der Datenqualität — Wiederholpräzision, Laborpräzision und Vergleichpräzision	38
9.4	Anpassung der Verteilungen an Daten.....	39
9.5	Bewertung der Messunsicherheit für Proben unter Wiederholpräzisions-, Laborpräzisions- und Vergleichpräzisionsbedingungen.....	41
9.5.1	Gesamtstatistik für angepasste Parameter — Drei oder mehr Datensätze.....	41
9.5.2	Messunsicherheit von angepassten Parametern.....	41
9.5.3	Beispiel — Messunsicherheit für einen Größen-Deskriptor	41
9.6	Bivariate Analyse	42
10	Berichterstattung.....	42
Anhang A (informativ)	Überblick über Fallstudien.....	46
A.1	Allgemeines	46
A.2	Diskrete kugelförmige Nanopartikel (siehe Anhang B).....	46
A.3	Mischung von Größen (siehe Anhang C)	47
A.4	Mischung von Formen (siehe Anhang D)	47
A.5	Amorphe Aggregate (siehe Anhang E)	47
A.6	Nanokristallit-Aggregate (siehe Anhang F)	47
A.7	Partikel mit kleinem Seitenverhältnis (siehe Anhang G).....	47
A.8	Nanopartikel mit spezifischem Kristallhabitus (siehe Anhang H).....	47
Anhang B (informativ)	Diskrete kugelförmige Nanopartikel.....	48
B.1	Referenz.....	48
B.2	Hintergrund und Planungsziele.....	48
B.3	Schlaglichter.....	49
Anhang C (informativ)	Mischung von Größen	51
C.1	Zweck	51
C.2	Hintergrund und Planziele	51
C.3	Schlaglichter.....	53
C.3.1	Allgemeines	53
C.3.2	Rohdaten-Sichtung.....	53
C.3.3	Unterscheidung zwischen großen und mittelgroßen Partikel-Clustern	55
C.3.4	Laborpräzision	57
C.4	Schlussfolgerungen.....	61
Anhang D (informativ)	Mischung von Formen	63
D.1	Referenz.....	63
D.2	Hintergrund und Planziele	63
D.3	Schlaglicht	64
D.3.1	Verfahren zur Identifizierung und Trennung von Komplexen aus sich berührenden Partikeln.....	64
D.3.2	Unterscheidung zwischen Nanostäbchen-Proben.....	66
Anhang E (informativ)	Amorphe Aggregate	68
E.1	Referenz.....	68
E.2	Hintergrund und Planziele	69
E.3	Schlaglichter.....	69

E.3.1	Messunsicherheiten von Industrierußaggregat-Deskriptoren.....	69
E.3.2	Neuordnung der Deskriptorverteilungen mithilfe von vier Aggregatform- Grundgesamtheiten.....	70
Anhang F (informativ) Nanokristalline Aggregate.....		72
F.1	Referenz.....	72
F.2	Hintergrund und geplante Ziele.....	73
F.3	Schlaglichter.....	73
F.3.1	Einfluss von Faktoren der Arbeitsvorschrift auf die Kristallitdaten-Qualität	73
F.3.2	Größen-Deskriptoren für Primärkristallite werden am besten mit Lognormalverteilungen modelliert.....	73
Anhang G (informativ) Nanofasern mit unregelmäßigen Querschnitten.....		76
G.1	Referenz.....	76
G.2	Hintergrund und Planziele.....	76
G.3	Schlaglichter.....	77
G.3.1	Allgemeines.....	77
G.3.2	Datenqualität.....	78
G.3.3	Vergleiche von Größen-Deskriptoren für die Polygon-Abtastung und Querschnittsanalyse.....	80
Anhang H (informativ) Nanopartikel mit spezifischem Kristallhabitus.....		83
H.1	Zweck	83
H.2	Hintergrund und geplante Ziele.....	83
H.3	Schlaglichter.....	84
H.3.1	Referenzmodelle und Unsicherheiten für Deskriptoren für Größe und Längsform	84
H.3.2	Vergleiche von Daten, die mit drei verschiedenen Gerätetypen (TEM, TSEM und miniTEM) ermittelt wurden.....	87
H.3.3	Vergleich von Datensätzen, die mit denselben Partikeln in denselben Bildern ermittelt wurden.....	88
H.3.4	Vergleichpräzision von Daten, die nacheinander auf demselben Gitter von zwei Laboratorien aufgenommen wurden	89
Literaturhinweise.....		90

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 21363:2020 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 21363:2021 übernommen, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 21363:2020 wurde von CEN als prEN ISO 21363:2021 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

Die Charakterisierungsverfahren für Nanopartikel betreffen häufig, aber nicht ausschließlich, die Größe, Form, Oberflächenstruktur (oder -textur) und Oberflächenchemie. Deren Messungen bilden in Kombination mit Phaseninformationen, wie z. B. der kristallinen Phase, die Morphologie des Werkstoffs. Dieses Dokument konzentriert sich auf zwei Attribute der Morphologie, Größen- und der Formverteilungen, für diskrete, agglomerierte und aggregierte Nanoobjekte (Werkstoffe mit mindestens einer Abmessung im Nanomaßstab, $1\text{ nm} < \text{eine Längenabmessung} < 100\text{ nm}$). Die Transmissionselektronenmikroskopie, ein Standardwerkzeug für Messungen im Nanomaßstab, liefert zweidimensionale Bilder von Partikelprojektionen. Dieser generische Arbeitsablauf zur Messung und Auswertung von Partikelgrößen- und -formverteilungen im Nanomaßstab umfasst die Probenvorbereitung, die Gerätefaktoren, die Bilderfassung, die Partikelanalyse, die Datenanalyse und die Berichterstellung. Es wurden sieben Fallstudien aufgenommen, um zu zeigen, wie die generische Arbeitsvorschrift auf unterschiedliche Partikelmorphologien und Probentypen angewendet werden kann. Es wird über drei diskrete Partikelproben berichtet: kugelförmige (Gold-Nanokugeln), eine bimodale Mischung von Partikelgrößen (kolloidales Siliziumdioxid) und eine Mischung von Partikelformen (Gold-Nanostäbchen und Gold-Nanowürfel). Es wird über zwei Aggregat-Proben berichtet: amorphe, traubenförmige Aggregate (Industrieruß) und Aggregate aus Primärkristalliten (Titandioxid). Es werden auch Messverfahren für Proben mit geringem Seitenverhältnis und Nanopartikel mit spezifischem Kristallhabitus vorgestellt. Mehrere der Fallstudien werden durch Ringversuche gestützt, die nach den Leitlinien des „Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS)“ für Ringversuche (ILCs, en: interlaboratory comparison) [42] durchgeführt wurden.

Es werden drei Arten von Größen- und Form-Deskriptoren berücksichtigt. Zu den Größen-Deskriptoren gehören solche, die durch lineare oder flächenhafte Messungen bestimmt werden. Zu den Form-Deskriptoren gehören Deskriptoren für die Längenausdehnung, wie z. B. Verhältnisse von zwei Längen-Deskriptoren, und Rauheits-Deskriptoren, die Oberflächenunregelmäßigkeiten darstellen.

Die Arbeitsvorschrift betont die qualitative und quantitative Analyse der Datenqualität durch den Anwender. Qualitative Vergleiche von Datensätzen umfassen die Bestimmung der Ähnlichkeit oder der Verschiedenheit einzelner Deskriptor-Mittelwerte oder multivariater Mittelwerte. Quantitative Vergleiche von Datensätzen basieren auf Unterschieden oder Ähnlichkeiten zwischen den Parametern von Referenzmodellen, die an Deskriptor-Verteilungen angepasst sind. Mindestens zwei Parameter (Mittelwert und Streuung) und deren Unsicherheiten werden benötigt, um eine Deskriptor-Verteilung zu definieren. In manchen Fällen sind diese beiden quantitativen Parameter und ihre Unsicherheiten für die Charakterisierung von Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen möglicherweise nicht ausreichend. Datenvisualisierungstechniken, wie z. B. Restabweichungs- und Quantil-Plots, und Datenkorrelationen, wie z. B. Paare von Größen- und Form-Deskriptoren oder Fraktalanalyse, können zusätzliche Möglichkeiten zur Bewertung und Differenzierung von Prüfproben bieten. Zusammengefasst erlauben qualitative und quantitative Qualitätsmetriken sowie Visualisierungs- und Korrelationswerkzeuge dem Anwender, die Arbeitsvorschrift an seine qualitativen und quantitativen Qualitätsziele anzupassen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt fest, wie Transmissionselektronenmikroskopiebilder erfasst, gemessen und analysiert werden, um Partikelgrößenverteilungen und Partikelformverteilungen im Nanomaßstab zu ermitteln.

Dieses Dokument gilt weitestgehend für Nanoobjekte und für Partikel größer als 100 nm. Der genaue Arbeitsbereich des Verfahrens hängt von der geforderten Messunsicherheit und von der Leistung des Transmissionselektronenmikroskops ab. Diese Elemente können entsprechend den in diesem Dokument beschriebenen Anforderungen bewertet werden.

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

ISO 9276-6:2008, *Representation of results of particle size analysis — Part 6: Descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology*

ISO 29301, *Microbeam analysis — Analytical electron microscopy — Methods for calibrating image magnification by using reference materials with periodic structures*

3 Begriffe und Symbole

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten 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 Kernbegriffe — Partikel

3.1.1

Nanoobjekt

einzelnes Stück Material mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im *Nanomaßstab* (3.1.2)

[QUELLE: ISO/TS 80004-2:2015, 2.2]

3.1.2

Nanomaßstab

nanoskalig

Längenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm

[QUELLE: ISO/TS 80004-1:2015, 2.1, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.1.3

Partikel

kleines Teil Materie mit definierten physikalischen Grenzen

[QUELLE: ISO 26824:2013, 1.1, modifiziert — Die Anmerkungen 1, 2 und 3 zum Begriff wurden gestrichen.]

3.1.4

Baustein-Partikel

konstituierendes Teilchen

Bestandteil-Partikel

identifizierbarer, integrierter Bestandteil eines größeren *Partikels* (3.1.3)

[QUELLE: ISO/TS 80004-2:2015, 3.3, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde 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: Die ein Agglomerat zusammenhaltenden Kräfte sind schwache Kräfte, z. B. Van-der-Waals-Kräfte, oder einfache physikalische Verhakungen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Agglomerate werden auch als Sekundärpartikel bezeichnet und die Ausgangspartikel werden als Primärpartikel bezeichnet.

[QUELLE: ISO/TS 80004-2:2015, 3.4]

3.1.6

Aggregat

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

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.

Anmerkung 2 zum Begriff: Aggregate werden auch als Sekundärpartikel bezeichnet und die ursprünglichen Ausgangspartikel werden Primärpartikel genannt.

Anmerkung 3 zum Begriff: Die Einträge 3.1.6 bis 3.1.10 definieren Elemente von Agglomeraten und Aggregaten, von denen einige in Bild 1 abgebildet sind. Die Baustein-Partikel eines Aggregats sind fest zu einer diskreten Einheit (dem Aggregat) verschmolzen, während die Baustein-Partikel eines Agglomerats nur schwach gebunden sind und im Allgemeinen unter Scher- oder mechanischer Beanspruchung leicht dispergiert werden.

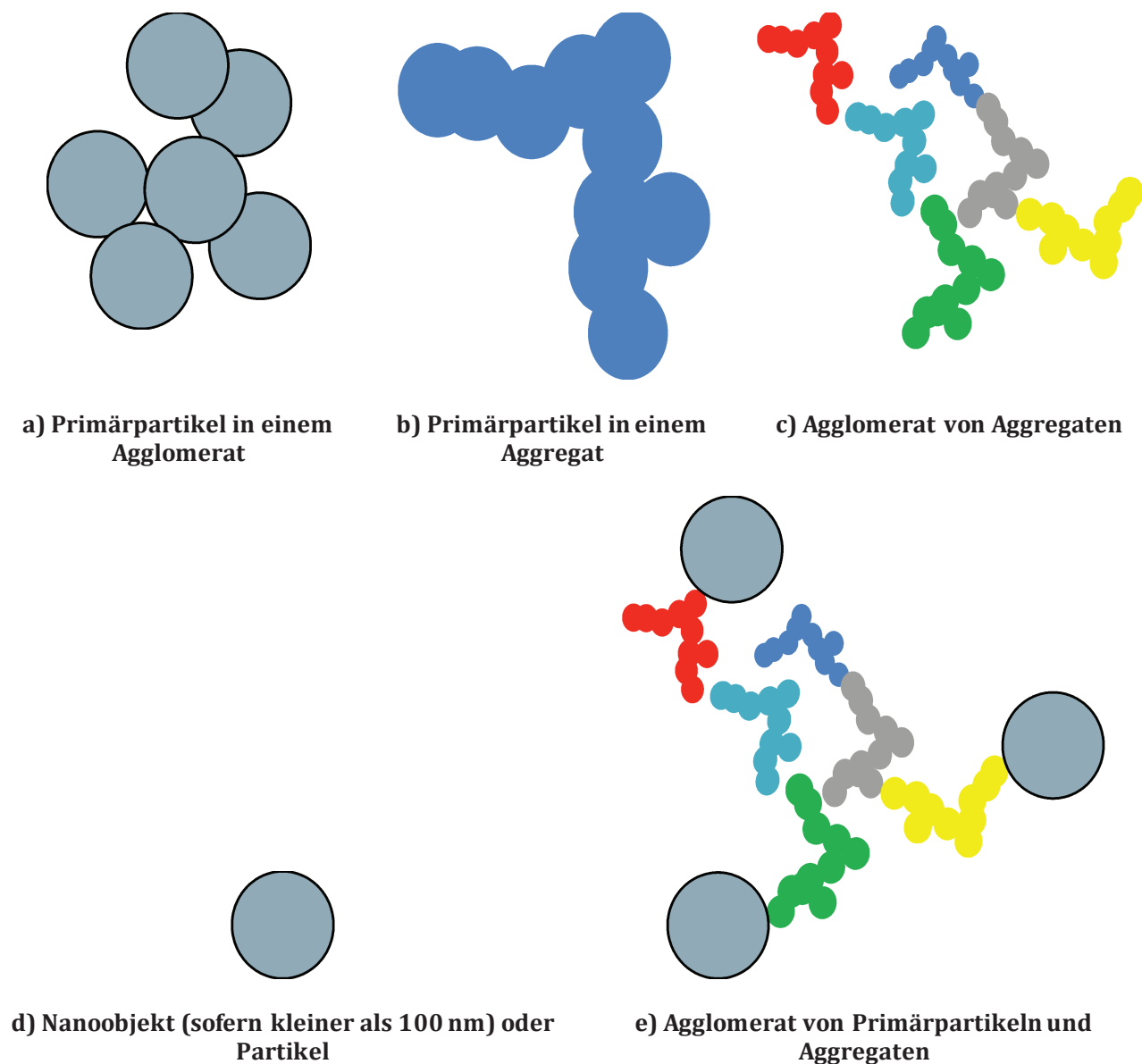


Bild 1 — Schematische Darstellung von Elementen der Agglomerate und Aggregate

[QUELLE: ISO/TS 80004-2:2015, 3.5, modifiziert — In der Definition wurde „wesentlich kleiner ist“ durch „wesentlich kleiner sein kann“ ersetzt und vor „Oberflächen“ wurde „berechneten“ hinzugefügt. In Anmerkung 1 zum Begriff wurden „ionische Bindungen“ in dem Beispiel und das Ende der Anmerkung „oder anderweitig kombinierten ehemaligen Primärpartikeln“ gestrichen. Anmerkung 3 zum Begriff und Bild 1 wurden hinzugefügt.]

3.1.7

Nanopartikel

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

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

3.1.8

Nanostäbchen

massive *Nanofaser* (3.1.9)

[QUELLE: ISO/TS 80004-2:2015, 4.7]

3.1.9

Nanofaser

Nanoobjekt (3.1.1) mit zwei ähnlichen Außenmaßen im *Nanomaßstab* (3.1.2) und einem dritten Außenmaß, das wesentlich größer als die beiden anderen Außenmaße ist

[QUELLE: ISO/TS 80004-2:2015, 4.5, modifiziert — „ähnlichen“ wurde hinzugefügt und die Anmerkungen 1, 2 und 3 zum Begriff wurden gestrichen.]

3.1.10

Nanophase

physikalisch oder chemisch abgegrenzter Bereich oder der Sammelbegriff für physikalisch abgegrenzte gleichartige Bereiche in einem Material mit diskreten Bereichen mit einem Maß oder zwei oder drei Maßen im *Nanomaßstab* (3.1.2)

Anmerkung 1 zum Begriff: *Nanoobjekte* (3.1.1), die in eine andere Phase eingebettet sind, ergeben eine Nanophase.

3.1.11

Nanodispersion

Material, in dem *Nanoobjekte* (3.1.1) oder eine *Nanophase* (3.1.10) in einer kontinuierlichen Phase einer anderen Zusammensetzung verteilt sind/ist

[QUELLE: ISO/TS 80004-4:2011, 2.14]

3.1.12

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 bezeichnet. Es wird jedoch anerkannt, dass das Symbol d ebenfalls weit verbreitet ist. Demzufolge darf das Symbol x durch d ersetzt werden.

[QUELLE: ISO 9276-1:1998, 4.2, modifiziert — Textumwandlung in die Form für eine Begriffsfestlegung.]

3.1.13

Partikelgrößenverteilung

Verteilung von *Partikeln* (3.1.3) als Funktion der *Partikelgröße* (3.1.12)

[QUELLE: ISO/TS 80004-6:2013, 3.1.2, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.1.14

Partikelform

äußere geometrische Form eines *Partikels* (3.1.3)

Anmerkung 1 zum Begriff: Zur Formbeschreibung sind zwei skalare Deskriptoren erforderlich, d. h. die Länge und die Streuung.

[QUELLE: ISO/TS 80004-6:2013, 3.1.3, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.1.15

Partikelformverteilung

Verteilung des Deskriptors einer bestimmten *Partikelform* (3.1.14) für eine Grundgesamtheit an Proben

3.2 Kernbegriffe — Erfassung und Analyse von Bildern

3.2.1

Betrachtungsbereich

vom Betrachtungsgerät erfasster Bereich

[QUELLE: ISO 13322-1:2014, 3.1.6, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.2.2

Messfeld

ausgewählte Region im *Betrachtungsbereich* (3.2.1), in der für die Bildanalyse die Größen der *Partikel* (3.1.3) bestimmt und diese gezählt werden

[QUELLE: ISO 13322-1:2014, 3.1.10]

3.2.3

Binärbild

digitalisiertes Bild, das aus einem Array von *Pixeln* (3.2.4) 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]

3.2.4

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.]

3.2.5

Pixelauflösung

Anzahl von Bild*pixeln* (3.2.4) je Abstandseinheit des Detektors

[QUELLE: ISO 29301:2017, 3.24, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.2.6

Pixelzahl

Gesamtzahl an *Pixeln* (3.2.4) je Datei, Länge oder Fläche, je nach verwendeter Einheit

[QUELLE: ISO 19262:2015, 3.191]

3.2.7

Mikroaufnahme

Aufnahme eines mit einem Mikroskop erzeugten Bildes

[QUELLE: ISO 10934-1:2002, 2.94]

3.2.8

Artefakt

unerwünschte Verzerrung oder hinzugefügtes Merkmal in den Messdaten, die durch die mangelnde Eignung der Ausrüstung entstehen

[QUELLE: ISO 18115-2:2013, 5.6]

3.3 Kernbegriffe — Symbole und Begriffe aus der Statistik

3.3.1

Variationskoeffizient

c_v

Verhältnis von Standardabweichung zu arithmetischem Mittelwert

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Variationskoeffizient wird üblicherweise in Prozent angegeben.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Variationskoeffizient für einen Probenmittelwert kann z. B. wie folgt dargestellt werden:

$$c_v = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}}$$

Dabei ist $\bar{x}$ der Deskriptor-Mittelwert und s ist die Standardabweichung des Deskriptors für mehrere Datensätze. Diese „Gesamtstatistik“ wird zur Bewertung der Deskriptor-Daten in Ringversuchen verwendet.

[QUELLE: ISO 27448:2009, 3.11, modifiziert — Anmerkungen 1 und 2 zum Begriff wurden hinzugefügt.]

3.3.2

Standardmessabweichung einer Schätzung

σ_{est}

Maß der Streuung der abhängigen Variablen (Ausgangsgröße) um die Gerade nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate, die durch Kurvenanpassung oder Regressionsanalyse erhalten wurde

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Standardmessabweichung einer Schätzung kann wie folgt ermittelt werden:

$$\sigma_{\text{est}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - k}}$$

Dabei ist

n die Anzahl der Datenpunkte;

k die Anzahl der Koeffizienten in der Gleichung.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Standardmessabweichung des Mittelwertes kann wie folgt ermittelt werden:

$$\sigma_{\text{est}, \bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Anmerkung 3 zum Begriff: Die Standardmessabweichung ist die Standardabweichung der Probenverteilung einer Statistik. Das Beispiel gilt für einen Probenmittelwert. Die Standardmessabweichung des Mittelwertes ist eine Schätzung wie nah der Probenmittelwert am Mittelwert der Grundgesamtheit liegt. Dieser Wert nimmt mit steigendem Probenumfang ab.

[QUELLE: ISO 772:2011, 7.31, modifiziert — Die zugelassene Benennung „Reststandardabweichung“ wurde gestrichen. Die ursprünglichen Anmerkungen 1 und 2 zum Begriff wurden durch die neuen Anmerkungen 1, 2 und 3 zum Begriff ersetzt.

3.3.3

relative Standardmessabweichung

RSE, en: relative standard error

Standardmessabweichung geteilt durch ihre statistische Kenngröße

Anmerkung 1 zum Begriff: Sie wird in Prozent angegeben.

Anmerkung 2 zum Begriff: Beispielsweise ergibt sich die relative Standardmessabweichung des Mittelwertes wie folgt:

$$RSE_{\bar{x}} = \frac{100 \cdot \sigma_{\text{est},x}}{\bar{x}}$$

3.3.4

Bias der Messung

Schätzwert einer systematischen Messabweichung

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Bias liegt vor, wenn sich eine statistische Kenngröße systematisch von dem Parameter der Grundgesamtheit unterscheidet, den sie schätzt.

$\Delta m = |c_m - c_{cm}|$: die absolute Differenz zwischen dem Mittelwert der gemessenen Werte und dem zertifizierten Wert. Der Bias des normalen Mittelwerts dieser Studie wäre der Durchschnitt der einzelnen absoluten Differenzen zwischen einem gemessenen Mittelwert und dem Mittelwert des zertifizierten Referenzmaterials.

$$\text{Bias} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta_{m,i}}{n}$$

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.18, modifiziert — Anmerkungen 1 und 2 zum Begriff wurden hinzugefügt.]

3.3.5

Restwert

Differenz zwischen dem festgestellten Wert der Messgröße und dem Schätzwert der Messgröße

3.3.6

Reststandardabweichung

Beschreibung der Streuung der Informationswerte um die berechnete Regressionsgerade

Anmerkung 1 zum Begriff: Sie ist eine Kennzahl, die die *Präzision* (3.5.5) der Kalibrierung beschreibt.

[QUELLE: ISO 8466-1:1990, 2.5]

3.3.7

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

3.4 Kernbegriffe — Messgrößen

3.4.1

Messgröße

Größe, die gemessen werden soll

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.3, modifiziert — Die Anmerkungen wurden gestrichen.]

3.4.2

Bild-Deskriptor

aus einem Bild extrahiert Deskriptor

[QUELLE: ISO/IEC 15938-13:2015, 2.1]

3.4.3

Feret-Durchmesser

Abstand zweier paralleler Tangenten auf gegenüberliegenden Seiten der Abbildung eines *Partikels* (3.1.3)

Anmerkung 1 zum Begriff: In diesem Dokument wird der *maximale Feret-Durchmesser* (3.4.4) verwendet.

[QUELLE: ISO 13322-1:2014, 3.1.5, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.4.4

maximaler Feret-Durchmesser

größte Länge eines Objekts, unabhängig von dessen Ausrichtung

[QUELLE: ISO/TR 945-2:2011, 2.1, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.4.5

minimaler Feret-Durchmesser

kleinste Länge eines Objekts, unabhängig von dessen Ausrichtung

3.4.6

Umfang

Gesamtlänge der Objektkontur

[QUELLE: ISO/TR 945-2:2011, 2.3]

3.4.7

äquivalenter Kreisdurchmesser

Durchmesser eines Kreises mit dem gleichen Flächeninhalt wie das projizierte Bild des *Partikels* (3.1.3)

BEISPIEL Der äquivalente Kreisdurchmesser (ECD, en: equivalent circular diameter) ist:

$$ECD = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}}$$

Dabei ist A der Flächeninhalt des Partikels.

[QUELLE: ISO 13322-1:2014, 3.1.1, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen und das Beispiel wurde hinzugefügt.]

3.4.8

äquivalenter Umfangsdurchmesser

d_{epd}

Durchmesser eines Kreises mit dem gleichen *Umfang* (3.4.6) wie das projizierte Bild des *Partikels* (3.1.3)

Anmerkung 1 zum Begriff: Der äquivalente Umfangsdurchmesser kann wie folgt berechnet werden:

$$d_{epd} = \frac{P}{\pi}$$

Dabei ist P die Länge des Umfangs.

3.4.9

konvexe Hülle

kleinste konvexe Menge, die ein gegebenes Geometrieobjekt enthält

[QUELLE: ISO 19123:2005, 4.1.2]

3.4.10

Seitenverhältnis

Verhältnis von *minimalem* (3.4.5) zu *maximalem Feret-Durchmesser* (3.4.4)

Anmerkung 1 zum Begriff: Das Seitenverhältnis kann beispielsweise wie folgt berechnet werden:

$$\text{Seitenverhältnis} = \frac{x_{Fmin}}{x_{Fmax}}$$

Dabei ist

x_{Fmin} der minimale Feret-Durchmesser;

x_{Fmax} der maximale Feret-Durchmesser.

[QUELLE: ISO 26824:2013, 4.5, modifiziert — Die ursprünglichen Anmerkungen 1 und 2 zum Begriff wurden durch die neue Anmerkung 1 zum Begriff ersetzt.]

3.4.11

Ellipsenverhältnis

Verhältnis der Längen der Achsen der Legendre-Trägheitsellipse

Anmerkung 1 zum Begriff: Beispielsweise kann das Ellipsenverhältnis das an das *Partikel* (3.1.3) angepasste Verhältnis von Haupt- zu Nebenachsen der Legendre-Ellipse sein; daher ist der elliptische Formfaktor wie folgt:

$$\text{Ellipsenverhältnis} = \frac{x_{Lmin}}{x_{Lmax}}$$

Dabei ist

x_{Lmin} die Länge der Nebenachse der Legendre-Trägheitsellipse;

x_{Lmax} die Länge der Hauptachse der Legendre-Trägheitsellipse.

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

3.4.12

Ausdehnung

Sperrigkeit

Verhältnis von Flächeninhalt des Partikels zum Produkt aus *Feret-Durchmesser* (3.4.3) und *minimalem Feret-Durchmesser* (3.4.6)

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Ausdehnung kann beispielsweise wie folgt berechnet werden:

$$\text{Ausdehnung} = \frac{A}{x_{Fmin} \cdot x_{Fmax}}$$

Dabei ist

x_{Fmin} der minimale Feret-Durchmesser;

x_{Fmax} der maximale Feret-Durchmesser.

[QUELLE: ISO 9276-6:2008, 8.1.3, modifiziert — Textumwandlung in die Form für eine Begriffsfestlegung. Die Definition wurde hinzugefügt.]

3.4.13

Kompaktheit

Grad der Ähnlichkeit der Projektionsfläche A des *Partikels* (3.1.3) zu einem Kreis, unter Beachtung der Gesamtform des *Partikels* (3.1.3) mit dem *maximalen Feret-Durchmesser* (3.4.4)

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Kompaktheit kann beispielsweise wie folgt berechnet werden:

$$\text{Kompaktheit} = \frac{\sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}}}{x_{\text{Fmax}}}$$

Dabei ist

A der Flächeninhalt des Partikels;

x_{Fmax} der maximale Feret-Durchmesser.

[QUELLE: ISO 9276-6:2008, 8.1.3, modifiziert — Textumwandlung in die Form für eine Begriffsfestlegung. In der Definition wurde „Partikels (oder seiner Projektionsfläche)“ durch „Projektionsfläche A des Partikels“ ersetzt und „mit dem maximalen Feret-Durchmesser“ wurde hinzugefügt.]

3.4.14

Konvexität

Verhältnis des *Umfangs* (3.4.6) der *konvexen Hülle* (3.4.9), die das *Partikel* (3.1.3) umgibt, zu dessen Umfang

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Konvexität kann beispielsweise wie folgt berechnet werden:

$$\text{Konvexität} = \frac{P_c}{P}$$

Dabei ist

P_c die Länge des Umfangs der konvexen Hülle, die das Partikel umgibt;

P die Länge des Umfangs.

[QUELLE: ISO 9276-6:2008, 8.2, modifiziert — Textumwandlung in die Form für eine Begriffsfestlegung. Die Definition wurde hinzugefügt.]

3.4.15

Zirkularität

C

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Zirkularität kann beispielsweise wie folgt berechnet werden:

$$C = \frac{x_a}{x_p} = \sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot A}{P^2}}$$

Dabei ist

x_a der flächenäquivalente Durchmesser eines Partikels;

x_p der umfangäquivalente Durchmesser eines Partikels;

A der Flächeninhalt des Partikels;

P die Länge des Umfangs.

[QUELLE: ISO 26824:2013, 4.12, modifiziert — „Projektionsfläche *A* des Partikels“ wurde durch „Projektionsfläche des Partikels“ ersetzt, und „unter Berücksichtigung der Glätte seines Umfangs“ wurde durch „basierend auf dessen Umfang“ ersetzt. Die Gleichung und die Anmerkung 1 zum Begriff wurden ersetzt.]

3.4.16

Rundheit

Quadrat der *Kompaktheit* (3.4.13)

3.4.17

Solidität

Verhältnis der Projektionsfläche *A* zum Flächeninhalt der *konvexen Hülle* A_C (3.4.9)

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Solidität kann beispielsweise wie folgt berechnet werden:

$$\text{Solidität} = \frac{A}{A_C}$$

[QUELLE: ISO 26824:2013, 4.13, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.5 Kernbegriffe — 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 — Die zugelassene Benennung „Wiederholbedingung“ und die Anmerkungen wurden gestrichen.]

3.5.2

Laborpräzisionsbedingung von Messungen

Messbedingung bei Vorliegen einer Menge von Bedingungen, die dasselbe Messverfahren, denselben Messort und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder ähnlichen Objekten über ein längeres Zeitintervall umfasst, aber auch andere sich ändernde Bedingungen einschließen kann

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.22, modifiziert — Die in der englischsprachigen Fassung zugelassene Benennung „intermediate precision condition“ und die Anmerkungen wurden gestrichen.]

3.5.3

Vergleichbedingung von Messungen

Messbedingung aus einer Menge von Bedingungen, die unterschiedliche Messorte, Bediener, Messsysteme und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder an ähnlichen Objekten umfasst

Anmerkung 1 zum Begriff: Die verschiedenen Messsysteme können verschiedene Messverfahren verwenden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Eine Spezifikation sollte die geänderten und die ungeänderten Bedingungen angeben, soweit praktisch möglich.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.24, modifiziert — Die in der englischsprachigen Fassung zugelassene Benennung „reproducibility condition“ wurde gestrichen.]

3.5.4

Messgenauigkeit

Ausmaß der Annäherung eines gemessenen Mengenwerts an einen wahren gemessenen 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 hat.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Benennung „Messgenauigkeit“ sollte nicht anstelle von Messrichtigkeit und die Benennung „Messpräzision“ 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 — Die zugelassene Benennung „Genauigkeit“ wurde gestrichen. In Anmerkung 1 zum Begriff wurde „Messabweichung“ durch „Messunsicherheit“ ersetzt.]

3.5.5

Präzision

Messpräzision

Ausmaß der Übereinstimmung von Anzeigen 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, Varianz oder *Variationskoeffizient* (3.3.1), unter vorgegebenen Messbedingungen quantifiziert.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die „vorgegebenen Messbedingungen“ können z. B. sein: *Wiederholbedingungen von Messungen* (3.5.1), *Laborpräzisionsbedingungen von Messungen* (3.5.2) oder *Vergleichbedingungen von Messungen* (3.5.3) (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* (3.5.4) benutzt.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.15, modifiziert — „Präzision“ ist jetzt die Vorzugsbenennung und „Messpräzision“ ist jetzt die zugelassene Benennung.]

3.5.6

kombinierte Standardmessunsicherheit

Standardmessunsicherheit, die aus den einzelnen Standardmessunsicherheiten erhalten wird, die den Eingangsgrößen des Modells der Messung beigeordnet werden

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

3.5.7

erweiterte Messunsicherheit

U

Produkt aus einer *kombinierten Standardmessunsicherheit* (3.5.6) 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 zugelassene Benennung „erweiterte Unsicherheit“ wurde gestrichen. Das Symbol „U“ wurde hinzugefügt.]

3.5.8

Ermittlungsverfahren A der Messunsicherheit

Ermittlung einer Komponente der Messunsicherheit durch die statistische Analyse von Messwerten, die man unter definierten Messbedingungen erhalten hat

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.28, modifiziert — Die in der englischsprachigen Fassung zugelassene Benennung „Type A evaluation“ und die Anmerkungen wurden gestrichen.]

3.5.9

Ermittlungsverfahren B der Messunsicherheit

Ermittlung einer Komponente der Messunsicherheit durch andere Verfahren als durch die *Ermittlungsverfahren A der Messunsicherheit* (3.5.8)

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007, 2.29, modifiziert — Die in der englischsprachigen Fassung zugelassene Benennung „Type B evaluation“, die Anmerkung und die Beispiele wurden gestrichen.]

3.5.10

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

[QUELLE: ISO Guide 30:2015, 2.1.1, modifiziert — Die Anmerkungen zum Begriff wurden gestrichen.]

3.5.11

zertifiziertes Referenzmaterial

ZRM

Referenzmaterial (RM) (3.5.10), das durch ein metrologisch gültiges Verfahren in Bezug auf eine oder mehrere festgelegte Eigenschaft(en) charakterisiert und durch ein RM-Zertifikat begleitet wird, in dem der Wert der festgelegten Eigenschaft, die zugehörige Unsicherheit und eine Erklärung der metrologischen Rückführbarkeit angegeben werden

[QUELLE: ISO Guide 30:2015, 2.1.2, modifiziert — Die Anmerkungen zum Begriff wurden gestrichen.]

3.6 Kernbegriffe — Transmissionselektronenmikroskopie

3.6.1

Transmissionselektronenmikroskopie

TEM, en: transmission electron microscopy

Verfahren, das vergrößerte Bilder oder Beugungsmuster der Probe mithilfe eines Elektronenstrahls erzeugt, der durch die Probe hindurchgeht und mit ihr wechselwirkt

[QUELLE: ISO/TS 80004-6:2013, 3.5.6]

3.6.2

Rastertransmissionselektronenmikroskopie

STEM, en: scanning transmission electron microscopy

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 wechselwirkt

[QUELLE: ISO/TS 80004-6:2013, 3.5.7, modifiziert — Die Anmerkungen zum Begriff wurden gestrichen.]

3.6.3

Beschleunigungsspannung

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

[QUELLE: ISO 22309:2011, 3.3, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde gestrichen.]

3.6.4

Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie

Hellfeld-TEM

TEM-Technik zur Elektronenbeleuchtung und -abbildung, bei der der direkte Elektronenstrahl die Probe durchdringt und das Bild nur durch die durchgelassene Welle erzeugt wird, indem die Welle mit Hilfe einer Objektivblende auf der hinteren Brennebene ausgewählt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Vor einem hellen Hintergrund erscheinen die etwas dickeren Bereiche einer Probe oder Bereiche mit einer höheren Kernladungszahl (Z) in der Regel dunkler. Klassisch betrachtet wird in diesem Modus der Kontrast direkt durch Okklusion und Absorption von Elektronen in der Probe gebildet. Dickere Bereiche der Probe oder Bereiche mit einer höheren Kernladungszahl erscheinen dunkler, während Bereiche ohne Probe im Strahlengang heller erscheinen, daher die Benennung „Hellfeld“.

Anmerkung 2 zum Begriff: Dieser Begriff wird in einer Begriffssammlung zur analytischen Elektronenmikroskopie enthalten sein, die zurzeit durch ISO/TC 202/SC 1 erarbeitet wird.

[QUELLE: ISO/TS 10797:2012, 3.3]

3.6.5

Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie

Dunkelfeld-TEM

TEM-Technik zur Elektronenbeleuchtung und -abbildung, bei der der direkte Elektronenstrahl die Probe durchdringt und das Bild nur durch die gebeugte Welle erzeugt wird, indem die Welle mit Hilfe einer Objektivblende auf der hinteren Brennebene ausgewählt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Kristalline Teile der Probe streuen die Elektronen des Direktstrahls an diskreten Stellen in der hinteren Brennebene. Durch Anordnung von Blenden in der hinteren Brennebene, d. h. der Objektivblende, können gewünschte Teile der Reflexionen ausgewählt werden, so dass nur die Teile der Probe abgebildet werden, die die Elektronen zu den ausgewählten Reflexionen streuen. Wenn die ausgewählten Reflexionen nicht den ungestreuten Strahl enthalten, dann erscheint das Bild überall dort dunkel, wo keine Probe zum ausgewählten Peak streut — daher die Benennung „Dunkelfeld“.

Anmerkung 2 zum Begriff: Moderne TEMs sind häufig mit Probenhaltern ausgestattet, mit denen der Anwender die Probe so neigen kann, dass bestimmte Beugungsbedingungen entstehen. Die Welle, welche die Streuung und Reflexion (z. B. Bragg-Reflexion) in einer kristallinen Probe verursacht hat, bildet ein Dunkelfeldbild, indem sie eine bestimmte Beugungswelle durch Objektivblenden in der hinteren Brennebene des Objektivs auswählt.

Anmerkung 3 zum Begriff: Die ringförmige Hochwinkel-Dunkelfeld-Bildgebung (HAADF, en: high-angle annular dark-field) ist sehr empfindlich gegenüber Schwankungen der Kernladungszahl der Atome in der Probe und erzeugt sogenannte Z-Kontrast-Bilder, die nützliche Informationen über das Vorhandensein von Metallen auf Nanoröhrchen und Katalysatorresten liefern, selbst wenn diese kleinen Metallpartikel (3.1.3) in amorphen Kohlenstoff oder Katalysatorträger eingebettet sind, während sie ansonsten im Hellfeld-Bildgebungsmodus unsichtbar sind.

Anmerkung 4 zum Begriff: Dieser Begriff wird in einer Begriffssammlung zur analytischen Elektronenmikroskopie enthalten sein, die zurzeit durch ISO/TC 202/SC 1 erarbeitet wird.

[QUELLE: ISO/TS 10797:2012, 3.4]

3.7 Symbole, Messgrößen und Deskriptoren aus der Statistik

3.7.1 Symbole aus der Statistik

C_v	Variationskoeffizient
$q(x)$	differentielle Verteilung (Dichteverteilung)
$Q(x)$	kumulative Verteilung
p	Statistik, die sich aus der Varianzanalyse oder zweidimensionalen Analyse ergibt
RSE	relative Standardmessabweichung
s	Standardabweichung des Deskriptors x oder des Deskriptorparameters
s^2	Varianz des Deskriptors oder des Deskriptorparameters
σ_{est}	Standardmessabweichung einer Schätzung
x	Wert des Deskriptors oder des Deskriptorparameters
$\bar{x}$	Mittelwert des Deskriptors oder des Deskriptorparameters
$X(x)$	Transformation des Deskriptors (z. B. $X(x) = x$ für eine Normalverteilung, $X(x) = \ln x$ für eine Lognormalverteilung)
$Y(Q)$	Transformation von Q abgetragen auf der y-Achse, d. h. Y = Kehrwert der Verteilung. Andere Transformationen sind in ISO 9276-3:2008, Tabelle 1, aufgeführt.

ANMERKUNG Mengenmaße und Mengenarten der Verteilungen sind in ISO 9276-1:1998 definiert.

3.7.2 Messgrößen und Deskriptoren

ANMERKUNG Messgrößen bzw. Deskriptoren für Größen- und Formmessungen können direkt proportional zur Länge (Kategorie 1) oder proportional zum Quadrat der Länge (Kategorie 2) sein.

3.7.2.1 Größen-Deskriptoren und Symbole — Kategorie 1

P	Länge des Umfangs
P_c	Länge des Umfangs der konvexen Hülle, die das Partikel umgibt
x_a	flächenäquivalenter Durchmesser eines Partikels [auch bekannt als „äquivalenter Kreisdurchmesser (en: equivalent circle diameter, ECD)“]
$x_{F\text{max}}$	maximaler Feret-Durchmesser; entspricht der „Länge“ des Partikels
$x_{F\text{min}}$	minimaler Feret-Durchmesser; entspricht der „Breite“ des Partikels
$x_{L\text{max}}$	Länge der Hauptachse der Legendre-Trägheitsellipse
$x_{L\text{min}}$	Länge der Nebenachse der Legendre-Trägheitsellipse
x_p	umfangäquivalenter Durchmesser eines Partikels

$$x_p = \frac{P}{\pi}$$

3.7.2.2 Größen-Deskriptoren und Symbole — Kategorie 2

A	Flächeninhalt des Partikels
A_c	Flächeninhalt der konvexen Hülle, die das Partikel umgibt
L^2	durch Multiplikation von zwei Längen berechneter Flächeninhalt

ANMERKUNG Der volumenäquivalente Durchmesser x_v und der flächenäquivalente Durchmesser x_s sind nicht enthalten, da sie dreidimensionale Deskriptoren sind.

3.7.2.3 Form-Deskriptoren und Symbole — Kategorie 1

AR	Seitenverhältnis (en: aspect ratio)
ER	Ellipsenverhältnis (en: ellipseratio)

ANMERKUNG 1 Die ISO-Längsform-Deskriptoren für die Bildanalyse sind so definiert, dass ihre Werte von Null bis Eins skalieren, und nicht umgekehrt, wie es in der übrigen Literatur durchaus üblich ist. Die ISO-Definitionen schränken den Bereich der Deskriptor-Variablen ein, wodurch Wahrscheinlichkeits- und kumulative Dichtediagramme kompakter werden.

C	Zirkularität (en: circularity)
-----	--------------------------------

ANMERKUNG 2 Die ISO-Längsform-Deskriptoren für die Bildanalyse sind so definiert, dass ihre Werte von Null bis Eins skalieren, und nicht umgekehrt, wie es in der übrigen Literatur durchaus üblich ist. Die ISO-Definitionen schränken den Bereich der Deskriptor-Variablen ein, wodurch Wahrscheinlichkeits- und kumulative Dichtediagramme kompakter werden.

4 Anforderungen der interessierten Kreise an TEM-Messverfahren

Dieses Dokument behandelt die folgenden Anforderungen der Nutzergruppen hinsichtlich Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen:

- a) handelsübliche Materialien sollten gemessen werden;
- b) Erfassung, Messung und Analyse der Daten sollten weitestgehend automatisch erfolgen;
- c) Arbeitsabläufe sollten die Entscheidungen über die Bilderfassung, Partikelmessung und Datenanalyse erleichtern;
- d) Fallstudien sollten Folgendes veranschaulichen:
 - 1) die Identifizierung von sich berührenden Partikeln, nicht selektierten Partikeln und Artefakten;
 - 2) die Auswahl der Größen- und Form-Deskriptoren mit hoher Wiederholpräzision und Vergleichpräzision;
 - 3) die Abschätzung der Messunsicherheiten für die Verteilungsparameter, d. h. Mittelwert und Streuung;
 - 4) die Unterscheidung zwischen Proben mithilfe von Größen- und Form-Deskriptoren;
 - 5) den Einsatz von Datenvisualisierungstools zur Erweiterung der Messunsicherheitsergebnisse.

Bild 2 zeigt den Arbeitsablauf für die Messung der Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen, die den Anforderungen der interessierten Kreise entsprechen. Es ist wichtig, alle Partikel zu identifizieren, die nicht Gegenstand der Untersuchung sind. Es kann auch notwendig oder von Vorteil sein, sich berührende Partikel zu entfernen. Die Wiederholpräzision, die Laborpräzision oder die Vergleichpräzision der Daten sollte in Abhängigkeit von der Anwendung quantifiziert werden. Die Anpassung der Verteilungen an Daten liefert Werte für den Mittelwert und die Streuung von Referenzverteilungen, für die Messunsicherheiten geschätzt werden können. In einigen Fällen können die einzelnen numerischen Ergebnisse (Mittelwert, Streuung und ihre Unsicherheiten) allein nicht zwischen Modellen und/oder Daten unterscheiden. Visualisierungstools und Korrelationen können zusätzliche Informationen über die Probe liefern.

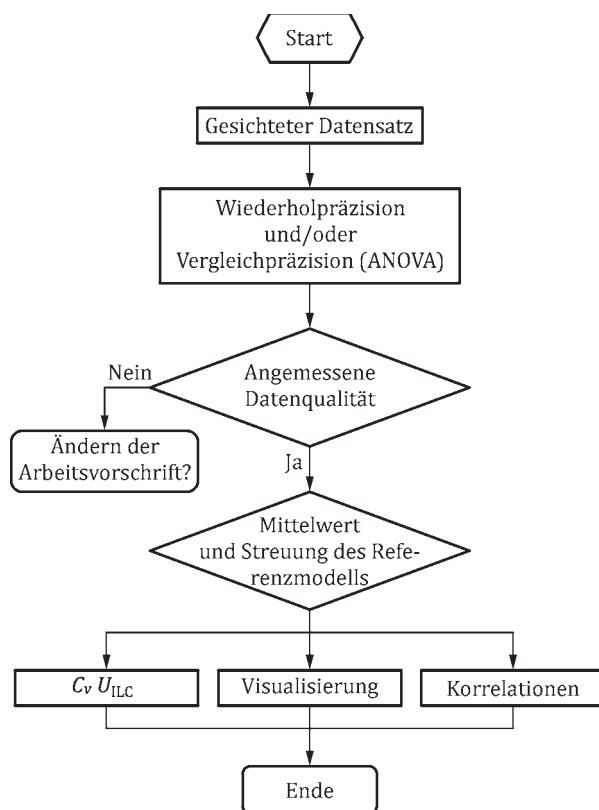


Bild 2 — Arbeitsablauf für die Messung der Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen mithilfe von TEM

5 Probenvorbereitung

5.1 Allgemeines

Die Ablaufschritte (Probenvorbereitung, Geräteaufbau und -kalibrierung sowie Bilderfassung) sind stark voneinander abhängig. Sie alle tragen zur Erzeugung von qualitativ hochwertigen Datensätzen für Größen- und Form-Deskriptoren bei. Statistikwerkzeuge wie die Varianzanalyse, die Anpassung von Verteilungsmodellen an die Daten und die bivariate Analyse können dem Wissenschaftler beim Abstimmen des gesamten Verfahrens helfen, um die Genauigkeit bzw. die Messunsicherheit zu erzielen, die für die jeweilige Probe erforderlich ist.

Oftmals muss eine große Anzahl an Nanopartikeln abgebildet und analysiert werden, um eine Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Durch den Einsatz einer Bildanalyse-Software kann die Dauer der Partikelanalyse verkürzt und die Datenqualität verbessert werden. Werden Verfahren für unbekannte Proben entwickelt, kann es hilfreich sein, den gesamten Prozess zu durchlaufen, um zu ermitteln, welche Faktoren für die vorliegende Probe entscheidend sind. Durch den Einsatz einer Bildanalyse-Software wird die Analyse erleichtert. Sowohl kommerzielle Software als auch Open-Source-Software ist verfügbar. Die Bilder müssen

von ausreichender Qualität sein, so dass einzelne Partikel dargestellt und ihre Abmessungen bestimmt werden können. Ein wichtiges Ziel der Probenvorbereitung ist es, eine einheitliche Partikelverteilung über dem Substrat zu erhalten.

5.2 Herkunft der Proben

Die Proben werden üblicherweise in Pulverform oder als Suspensionen bereitgestellt. Proben in Pulverform werden oftmals in Flüssigkeiten gelöst, bevor sie zur TEM-Analyse auf ein Substrat aufgetragen werden. Suspensionen müssen oftmals verdünnt werden, um einzelne Partikel abzubilden. Die wichtigsten Ziele der Probenvorbereitung sind:

- die Verwendung einer repräsentativen Probe in Pulverform oder in flüssiger Form;
- das Minimieren von Agglomeration in der Dispersion, die als Träger für die Probe verwendet wird;
- das Minimieren von Partikel-zu-Partikel-Verbindungen auf dem Träger;
- die gleichmäßige Verteilung der Probe auf dem Träger (siehe ISO 9276-3);
- die Auswahl eines Trägers, der den Kontrast zwischen Partikel und Hintergrund erhöht.

Die Informationen über die gesundheitliche Wirkung verschiedener Nanopartikel werden noch zusammengetragen. Es ist wahrscheinlich, dass einige Nanopartikel gesundheitsgefährdend sind, während andere möglicherweise nicht gefährlich sind bzw. nach einer Exposition keine negativen Auswirkungen auf die Gesundheit haben. Bei der Probenvorbereitung sollte eine geeignete persönliche Schutzausrüstung getragen werden, einschließlich Einweghandschuhen, Schutzbrille, Laborkitteln, Atemschutzfilter-Masken usw. Die Probenvorbereitung sollte unter einer belüfteten Abzugshaube durchgeführt werden, die mit geeigneten Luftfiltern ausgestattet ist.

5.3 Verwendung einer repräsentativen Probe

5.3.1 Allgemeines

Während des Herstellungsprozesses von technisch hergestellten Nanomaterialien können die Nanopartikel in verschiedenen kolloidalen Zuständen vorliegen. So können sich beispielsweise durch chemische Aufdampfungsprozesse oder physikalische Aufdampfungsprozesse „Keime“ bilden, die zu Nanopartikel-Aerosolen werden können. Schnell abkühlende flüssige Nanopartikel können sich verfestigen, wobei sie an ihren Oberflächen vor dem Verfestigen miteinander verschmelzen und so aggregierte Produkte ergeben, die Abmessungen von mehr als einem Mikrometer haben, sich aber aus mehreren Partikeln zusammensetzen. Da die ursprünglichen Primärpartikel im Aggregat oft nicht erkennbar sind, wird der Begriff „Baustein-Partikel“ verwendet, um die Partikel zu beschreiben, die innerhalb eines Aggregats erkennbar sind.

5.3.2 Proben in Pulverform

Proben in Pulverform müssen vorsichtig entnommen werden, da sich das Material durch die transportbedingten Vibrationen und Kräfte umverteilen kann. Die Proben müssen auch vorsichtig behandelt werden, insbesondere, wenn sie aggregiert sind und bei mechanischer Einwirkung zerbrechen können. ISO 14887:2000 und ISO 14488:2007 enthalten Leitlinien zur Entnahme und Handhabung von Proben. Die meisten Pulver und Nanopartikel sind in der Gasphase negativ geladen, so dass das Bestücken von Substratoberflächen, die in der Regel ebenfalls negativ geladen sind, mit trockenen Proben oft zu großen Agglomeraten führt, die schwer abzubilden sind. Proben in Pulverform werden in der Regel für die TEM-Abbildung vorbereitet, indem sie in einer flüssigen Phase dispergiert werden, die dann auf das Messsubstrat oder -gitter aufgetragen wird.

5.3.3 Dispersionen von Nanopartikeln in Flüssigkeiten

In anderen Herstellsystemen werden die Nanopartikel-Präkursoren zunächst in einer flüssigen Phase auf kolloidale Dimensionen dispergiert und anschließend in den flüssigen Sol-Zustand überführt. 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. Wie in einigen Fallstudien gezeigt, kann eine Ultraschallbehandlung bei der Dispergierung einiger Nanopartikel in Flüssigkeiten wirksam sein.

5.4 Minimieren von Partikelagglomeration in der Probendispersion

Zu den Kräften, die die Stabilität des kolloiden Systems beeinflussen, gehören:

- Abstoßung des ausgeschlossenen Volumens;
- elektrostatische Wechselwirkung;
- Van-der-Waals-Kräfte;
- Entropiekräfte;
- sterische Wechselwirkungen.

Das gegenseitige Abstoßen von gleichen elektrischen Ladungen auf Nanopartikel-Kolloiden führt zu einer elektrostatischen Stabilisierung. An der Grenzfläche zwischen Nanopartikel und Flüssigkeit können sich elektrische Doppelschichten bilden. Wegen ihrer geringen Größe können Nanopartikel eine sehr große Oberfläche je 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. Polymere oder Oligomere, an den Oberflächen der Nanopartikel anhaften. Diese Beschichtungen verhindern, dass sich die Nanopartikel so weit annähern, dass Anziehungskräfte wirksam werden würden, und verhindern so eine Agglomeration.

Viele kommerzielle Nanopartikelprodukte haben Oberflächenbeschichtungen oder Oberflächenfunktionalisierungen, die ihre Dispersion 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 des Dispergiermittels (siehe ISO 14887 und Literaturhinweis [22]). Die Auswahl der Dispergierflüssigkeit wird in der Regel bevorzugt, wenn die gewählte Flüssigkeit die Agglomeration der Partikel verringert oder verhindert, da Dispergiermittel die Nanopartikel umhüllen. Je nach Größenverhältnis zwischen Nanopartikel und Dispergiermittel kann das Dispergiermittel die Abbildung von Partikeloberflächen und -querschnitten beeinflussen. Außerdem können Dispergierhilfsmittel von den Nanopartikeln desorbieren oder bei Änderungen der Temperatur und der Flüssigphasenzusammensetzung eine Agglomeration der Nanopartikel bewirken; sie sind mit Vorsicht zu wählen.

5.5 Auswahl des Trägers

Es gibt mehrere gebräuchliche Verfahren zum Auftragen von Nanopartikeln auf Messsubstrate (siehe Literaturhinweis [22]). Ein geeigneter Träger besitzt einen Großteil der folgenden Eigenschaften:

- im gesamten gewählten Betrachtungsbereich eben;
- gleichmäßige und geringe Hintergrundintensität (Hellfeld) im gesamten Betrachtungsbereich;

— guter Kontrast zwischen Partikeln und Hintergrund.

Unterschiedliche Arten von Proben erfordern oft unterschiedliche Herangehensweisen bei der Probenvorbereitung, d. h. andere häufig angewendete Normen basieren auf der Zentrifugation nach dem Grid-on-Drop- und dem On-Grid-Verfahren. Die Partikelzusammensetzung, die Oberflächenchemie der Partikel, das dispergierende Lösemittel, saure oder basische Bedingungen, Änderungen des Trägers und andere Faktoren tragen zur Qualität des Trägers und der Trägertechnik bei. Aus diesem Grund muss die Probenvorbereitung, einschließlich aller Verbrauchsmaterialien und Chemikalien, im Analysenbericht sehr ausführlich beschrieben werden.

6 Gerätespezifische Faktoren

6.1 Geräteaufbau

ISO 29301:2017, 6.3, enthält Leitlinien für die Betriebsbedingungen des Elektronenmikroskops. Die Geräteparameter des Transmissionselektronenmikroskops müssen so gewählt werden [22], dass qualitativ hochwertige Bilder mit gutem Kontrast zwischen Hintergrund und Partikel entstehen. Um den TEM-Bildkontrast zu verbessern, müssen die Nanopartikel Elektronen streuen, die von der Probenzusammensetzung und der Orientierung der kristallinen Phase abhängen.

6.2 Kalibrierung

6.2.1 Allgemeines

ISO 13322-1:2014, Abschnitt 10, enthält allgemeine Empfehlungen bezüglich der Kalibrierung und der metrologischen Rückführbarkeit.

6.2.2 Kalibriernormale

Da Transmissionselektronenmikroskope einen großen Vergrößerungsbereich und viele Betriebsmodi besitzen, kann die tatsächliche Vergrößerung bei jeder Geräteeinstellung um bis zu 10 % von der angegebenen Vergrößerung abweichen. Die Kalibrierung des Geräts auf die SI-Einheit für die Länge (der Meter) bei optischen Bedingungen, die denen bei der Analyse ähnlich sind, wird bevorzugt. Kalibrierungsmarker müssen alle Anforderungen eines zertifizierten Referenzmaterials (ZRM) erfüllen, d. h. sie müssen homogen und stabil sein, mit (einem) zertifizierten Wert(en) und zugehöriger Unsicherheit und metrologischer Rückverfolgbarkeitserklärung, mit einem Materialzertifikat versehen sein usw. Normale sollten in regelmäßigen Abständen eingesetzt werden, um den ordnungsgemäßen Gerätebetrieb entsprechend den Herstellerspezifikationen zu überprüfen und Messverfahren zu validieren. Typische Beispiele sind in Tabelle 1 angegeben. Es muss sichergestellt sein, dass die verwendete Standardprobe ihr Verfallsdatum nicht überschritten hat.

Tabelle 1 — Typische Kalibriernormale

Normgröße nm	Material
2 160 Linien/mm	Gitter; lineare oder Kreuzgitter
2 bis 100	Nanopartikel aus Polystyrol, Gold und Siliziumdioxid
> 10	Kristalle des Enzyms Katalase (Rinderleberkatalase-Kristalle haben Gitterabstände von 8,75 nm und 6,85 nm [23])

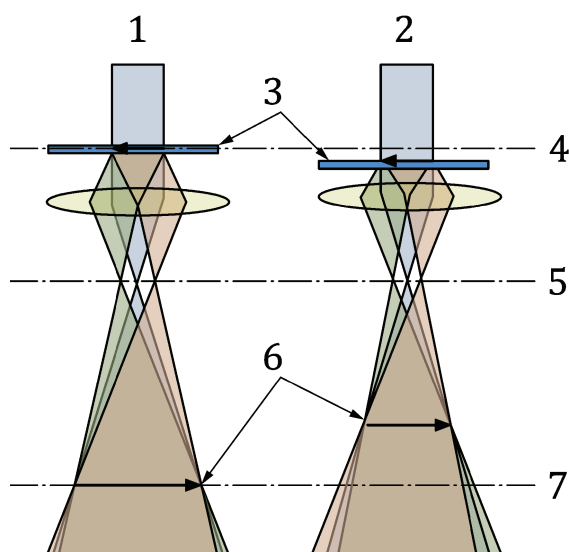
Bei der Auswahl einer Kalibriertechnik für ein TEM-Verfahren zur Partikelgrößenanalyse sollten partikelbasierte ZRMs gegenüber den herkömmlicheren Linienbreiten-Standards bevorzugt werden. Zum

Beispiel kann die Kalibrierung gegen einen Gitterabstand nur bei einer Vergrößerung sinnvoll sein, die zur Abbildung der Partikel verwendet wird. Diese Vergrößerungen können für eine Reihe von Nanopartikeln ungeeignet sein. Die Gültigkeit der Kalibrierung sollte regelmäßig überprüft werden. Eine solche Qualitätskontrolle sollte mit Normalen/ZRMs durchgeführt werden, die sich von den für die Kalibrierung verwendeten unterscheiden. Darüber hinaus müssen die Verifizierungsprüfungen sowie die (routinemäßigen) Partikelgrößenanalysen unter ähnlichen Bedingungen (in Bezug auf Vergrößerung, Prüfstrom, Beschleunigungsspannung usw.) wie bei der Kalibrierung durchgeführt werden.

6.2.3 Allgemeines Kalibrierverfahren

Da die Kalibrierung stark von den Bedingungen der Elektronenoptik abhängt, muss sie unter optimalen Bedingungen für das Objektiv mit einem geeigneten ZRM erfolgen. Die eigentliche Partikelgrößenmessung sollte dann unter den gleichen Kalibrierbedingungen mit einem Referenzmaterial (RM), z. B. Objektivlinsenstrom und den anderen Objektivparametern und der Probenhöhe, durchgeführt werden.

Die Objektivlinse muss auf die euzentrische Achse kalibriert werden. Die Probe muss mit Hilfe der Z-Achsen-Bewegung in die euzentrische Position gebracht werden. Die „Wobbler“-Funktionen können als Fokussierhilfe angewendet werden. Wenn die Probe auf der euzentrischen Achse positioniert ist, weist das Bild in der ersten Bildebene die geringste Messabweichung in seiner Länge auf (siehe Bild 3). Während die Probe auf der euzentrischen Achse positioniert ist, ist das Kippen der Probe um diese Achse dasselbe wie das Kippen auf der ersten Bildebene, so dass sich das Probenbild auf dem Fluoreszenzbildschirm nicht bewegt. Ist die Probe nicht auf der euzentrischen Achse positioniert, entstehen Messabweichungen in den gemessenen Werten. Sowohl die RM-Kalibrierungen als auch die Messungen der Probe müssen mit Proben durchgeführt werden, die auf der euzentrischen Achse positioniert werden.



Legende

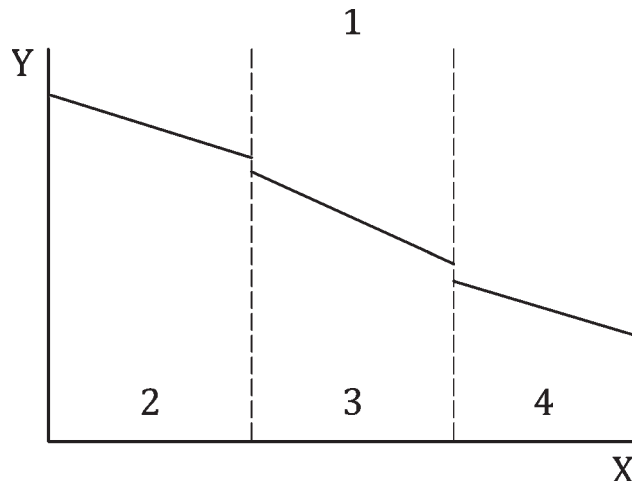
- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1 auf der Achse | 5 hintere Brennebene |
| 2 nicht auf der Achse | 6 Bild |
| 3 Probe | 7 erste Bildebene |
| 4 euzentrische Achse | |

ANMERKUNG Linke Seite: richtige Ausrichtung. Rechte Seite: Probe liegt nicht auf der euzentrischen Achse.

Bild 3 — Beispiel eines Maßstabsfehlers, der dadurch entsteht, dass die Probenebene nicht auf der euzentrischen Achse liegt

TEM-Projektionslinsen müssen umgeschaltet werden, um genaue Messungen über den gesamten Größenbereich einer Partikelverteilung durchzuführen. Die Linsenbereiche hängen vom TEM-Modell ab, z. B. schwache Vergrößerung < 100 000-fach und starke Vergrößerung ≥ 100 000-fach. In jedem Bereich wird die

Linearität der Skalierung erreicht. Allerdings gibt es Diskontinuitäten zwischen Kalibriergeraden für verschiedene Linsen: Die Skalenkalibrierung muss für jede Projektionslinse durchgeführt werden, die zur Aufnahme von Bildern verwendet wird. Bild 4 zeigt solche Differenzen bei der Skalierung von Kalibriergeraden für den Fall von Systemen mit drei Projektionslinsen. Die Kalibriergleichungen unterscheiden sich für die einzelnen Linsensysteme, was zu Diskontinuitäten (Offsets) zwischen den Geraden für verschiedene Linsen führt. Einzelheiten zur Skalenkalibrierung sind in ISO 29301 enthalten.



Legende

- | | | | |
|---|-------------------------|---|--------------|
| 1 | Projektionslinsensystem | X | Vergrößerung |
| 2 | schwache Vergrößerung | Y | Skala/Pixel |
| 3 | mittlere Vergrößerung | | |
| 4 | starke Vergrößerung | | |

Bild 4 — Lineare Skalierung zwischen Vergrößerung und Skala/Pixelgröße für verschiedene Projektionslinsensysteme

6.3 Einstellen der TEM-Betriebsbedingungen für die Kalibrierung

Es wird das Verfahren von ISO 29301 angewendet, um weitestgehend die gleichen TEM-Betriebsbedingungen sicherzustellen.

- a) Das Vakuum in der TEM-Säule sollte niedriger als 10^{-4} Pa und stabil sein.
- b) Es wird eine Hochspannung angelegt und gewartet, bis sie sich stabilisiert hat.

ANMERKUNG 1 Mit Öl befüllte 100-kV-Tanks benötigen etwa 2,5 h. Mit Gas befüllte Tanks benötigen etwa 45 min. Geräte mit höherer Spannung werden üblicherweise mit ständig anliegender Hochspannung betrieben, daher ist eine Stabilisierungsphase in der Regel nicht erforderlich.

- c) Bei Bedarf wird eine Anti-Kontaminationsvorrichtung verwendet.
- d) Für die Kalibrierung wird ein interessierender Probenbereich (ROI, en: region of interest) ausgewählt, der sauber und unbeschädigt ist. Die euzentrische Höhe des ROI wird sichergestellt und gegebenenfalls angepasst.
- e) Um den Einfluss der magnetischen Hysterese der Linsen auf ein Mindestmaß zu minimieren, wird die Vergrößerung des TEM auf den Zielwert für die Kalibrierung nach der gleichen Reihenfolge eingestellt. Es wird z. B. zunächst eine stärkere Vergrößerung als die Zielvergrößerung eingestellt und danach wird die Zielvergrößerung eingestellt.

- f) Die Anregung der Objektivlinse wird auf den gewünschten, reproduzierbaren Wert eingestellt. Es werden Normbedingungen empfohlen.
- g) Die Probenhöhe wird so eingestellt, dass das vergrößerte Bild, das auf den Leuchtschirm, den TV-Monitor oder den Bildschirm des Arbeitsplatzrechners (PC) projiziert wird, fokussiert wird.

ANMERKUNG 2 Wenn das betreffende TEM nicht mit einer Kontrollfunktion für die Probenhöhe ausgestattet ist, kann dieser Vorgang entfallen.

- h) Der Astigmatismus wird korrigiert, indem eine etwas stärkere Vergrößerung als der Zielwert eingestellt wird, und die Beschleunigungsspannungsmittelwert angepasst. Wenn beispielsweise die Zielkalibrierung 100 000-fach beträgt, wird die Vergrößerung zu Anpassungszwecken im Bereich 150 000-fach bis 200 000-fach eingestellt.
- i) Der Beobachtungsmodus des TEM wird vom Bildmodus auf den SAED-Modus (en: Selected-Area Electron-Diffraction) oder den CBED-Modus (en: Convergent-Beam Electron-Diffraction) umgeschaltet. Außerdem wird sichergestellt, dass die Objektivblende entfernt ist.

ANMERKUNG 3 Im SAED-Modus ist es notwendig, eine Blende mit dem ausgewählten Bereich über den interessierenden Bereich der Probe zu legen, um ein SAED-Muster auf das Betrachtungsgerät (Leuchtschirm/TV-Monitor/PC-Bildschirm) zu projizieren.

- j) Das Kondensorlinsensystem wird so eingestellt, dass nahezu parallele Beleuchtungsbedingungen herrschen.
- k) Eine Zonenachse des Kristalls mit niedrigem Index wird parallel zur optischen Achse ausgerichtet, d. h. zonenachsige Beleuchtung, wenn die Probe ein Einzelkristall ist.

ANMERKUNG 4 Dieses Verfahren gilt für eine hochauflösende Betrachtung einer Probe. Bei der Größen- oder Formmessung von Nanopartikeln kann dieses Verfahren ausgelassen werden.

- l) Die Objektivblende wird eingesetzt und um die optische Achse des Elektrons zentriert. Außerdem wird der Beobachtungsmodus des TEM zurück auf den Bildmodus eingestellt.
- m) Die Vergrößerung wird wieder auf den Zielwert der Kalibrierung zurückgestellt und der Anregungsstrom des Objektivs wird wieder auf die Standardanregungsbedingung eingestellt.
- n) Es wird eine Relaxationsfunktion angewendet, um die magnetische Hysterese der Objektivlinse zu entspannen, falls das TEM über eine solche verfügt.
- o) Die Probenhöhe wird eingestellt, um das vergrößerte Bild grob zu fokussieren.

ANMERKUNG 5 Wenn das betreffende TEM nicht mit einer Kontrollfunktion für die Probenhöhe ausgestattet ist, kann dieser Vorgang entfallen.

- p) Der Feinfokus wird eingestellt, indem der Erregerstrom der Objektivlinse variiert wird.

ANMERKUNG 6 Falls erforderlich, kann die Image-Wobbler-Funktion zum Scharfstellen von Bildern verwendet werden.

- q) Die Autofokus-Korrekturfunktion wird zur optimalen Unterfokussierung in Verbindung mit der Image-Wobbler-Funktion ausgeschaltet, wenn das TEM mit dieser Funktion ausgestattet ist.
- r) Die Beleuchtungsbedingung des Kondensorlinsensystems (Spotgröße und Helligkeit) wird mit Bezug auf den Dynamikbereich jedes Detektors eingestellt, um einen Bildkontrast im gesamten Dynamikbereich zu erhalten. Das Kondensorlinsensystem sollte unter Bedingungen betrieben werden, die einer parallelen Beleuchtung nahekommen. Alternativ sollte es unter einer Bedingung betrieben werden, bei der die Strahlenkonvergenz keinen Einfluss mehr auf die Bildschärfe hat. Die Aufnahme mehrerer Bilder unter verschiedenen Graden der Strahlenkonvergenz kann helfen, einen solchen Zustand zu finden.

7 Bilderfassung

7.1 Allgemeines

Aus TEM-Bildern generierte Verteilungen sind zähl- oder zahlenbasiert. Viele frühere Arbeiten konzentrierten sich auf die Anzahl der zu analysierenden Partikel für die Bestimmung der mittleren (oder durchschnittlichen) Partikelgröße auf der Grundlage von Normalgrößenverteilungen. Theoretisch und bei Abwesenheit von systematischen Messabweichungen und Bias ist die mit dem Mittelwert der Partikelgröße verbundene Unsicherheit umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Anzahl der analysierten Partikel. ISO 13322-1:2014, Anhang A, enthält eine Messunsicherheitsanalyse speziell für Lognormalverteilungen, die ein gebräuchliches Modell für Größen-Deskriptoren der Nanopartikelsysteme darstellen würden. Auch in anderen Normen und Leitlinien [22] wird die Unsicherheitsanalyse behandelt.

7.2 Einstellen einer geeigneten Betriebsvergrößerung

Die TEM-Vergrößerung sollte unter Berücksichtigung des zu analysierenden Partikelgrößenbereichs und der für die Analyse zu verwendenden Bilderfassungs-Software [24] 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. Angenommen, ein quadratischer Partikel besitzt eine Länge von 10 nm und einen Flächeninhalt von 100 nm² mit einer Auflösung von 0,5 nm/Pixel. Ein Unterschied von einem Pixel bei der Messung der Partikellänge würde eine Messabweichung von 5 % beim Durchmesser ergeben. Ein Unterschied von 4 Pixeln bei der Messung des Flächeninhalts würde eine Messabweichung von 1 % in der Partikelfläche ergeben. Die ASTM-Norm für Industrieruß [24] liefert einen Ausgangspunkt für das Einstellen der Betriebsvergrößerung. Tabelle 2 zeigt die Unsicherheit, in Prozent, bei einer Messung des Durchmessers bei einem Unterschied von einem Pixel 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 Bearbeiter die Betriebsvergrößerung bestimmen, mit der die erforderliche Messunsicherheit für einen Deskriptor erreicht wird.

Tabelle 2 — Empfohlene Ausgangspunkte für die Einstellung der Vergrößerung des Gerätes für verschieden große Nanopartikel [24]

Partikelgrößenbereich		Auflösung		Unsicherheit der Durchmesserermessung für einen Unterschied von einem Pixel im Bild	
nm		nm/Pixel		%	
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

7.3 Kleinste Partikelfläche

Um die Pixelzahlunterschiede innerhalb eines Kreises auf weniger als 5 % zu reduzieren, müssen die nötigen Pixelanzahlen je Partikel nach ISO 9276-6 zwischen 100 und 200 liegen. Bei einer bestimmten Vergrößerungsstufe kann die Anzahl der Pixel je Nanometer abgeschätzt werden, was eine Abschätzung der Anzahl der Pixel je Quadratnanometer ermöglicht. So kann oft schon während der Bilderfassung festgestellt werden, ob die Unsicherheit bei kleineren Partikeln annehmbar ist, und die Vergrößerung gegebenenfalls angepasst werden. Wenn die Partikelgrößenverteilung breit ist, kann es notwendig sein, die Auflösung anzupassen, um die Genauigkeit für kleine Partikel sicherzustellen. In einigen Fällen kann es notwendig sein, Bilder mit zwei verschiedenen Vergrößerungen aufzunehmen, um Daten mit guter Größengenauigkeit für große und kleine Partikel zu erzeugen.

7.4 Anzahl der zu zählenden Partikel für Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen

Ein wichtiger Faktor, der sich auf die Messunsicherheit von Partikelgrößenverteilungen auswirkt, ist die Anzahl der Partikel, die abgebildet und gemessen werden müssen, um das Vertrauen in die Verteilungsdaten und jedes an die Daten angepasste Verteilungsmodell zu stärken. Wenn keine vorherige Erfahrung mit einer bestimmten Probe vorliegt, schlägt dieses Dokument als Ziel vor, Deskriptorwerte für 500 Partikel im ersten Datensatz zu erfassen. Diese Heuristik wurde für einige der in den Anhängen berichteten Fallstudien verwendet.

ANMERKUNG Die statistische Abweichung zwischen den mittleren Deskriptorwerten der Grundgesamtheit und der Probe wurde von Masuda und Gotoh für Lognormalverteilungen des Partikeldurchmessers analysiert [25]. Die Anzahl der erforderlichen analysierten Partikel hängt von der Standardabweichung des Deskriptors der Probe ab, davon, ob die Deskriptorverteilung zähl- oder massebasiert ist, von der relativen Messabweichung des Deskriptors für die gewünschten Anwendungen und davon, welches Wahrscheinlichkeitsniveau für den Deskriptor-Mittelwert aufgrund der gewählten relativen Messabweichung annehmbar wäre. Der erste Datensatz kann dann mit dem Verfahren von Masuda und Gotoh (siehe Gleichung (20) und/oder Bild 6 in Literaturhinweis [25]) oder durch Bestimmung der Messunsicherheit mit 95 analysiert werden. Die Größen der nachfolgenden Datensätze könnten auf den benötigten Messunsicherheiten oder dem benötigten Wahrscheinlichkeitsniveau für die gewählte relative Messabweichung des Deskriptor-Mittelwertes basieren.

7.5 Gleichmäßiger Hintergrund

Es sollten Bilder aufgenommen werden, bei denen der Bildhintergrund eine gleichmäßige Intensität aufweist und ein guter Kontrast zwischen den Partikeln und dem Hintergrund besteht. Es kann notwendig sein, die Arbeitsvorschrift für die Bilderfassung an mehreren Bildausschnitten durchzuführen, bevor alle Partikel analysiert werden.

Die folgenden Leitlinien sollten beachtet werden:

- Auswahl der Betriebsbedingungen zur Minimierung der Drift;
- Erfassen von Bildern mit einer geeigneten Beschleunigungsspannung, z. B. 120 kV;
- Einstellen des Verhältnisses der Bildauflösung zum durchschnittlichen Partikeldurchmesser, um die Messunsicherheit zu kontrollieren;

BEISPIEL Bei einem Partikel-Nenndurchmesser von 30 nm, gemessen mit einer Auflösung von 0,5 nm/Pixel, würde jedes Pixel 1,6 % zu einem Partikeldurchmesser der mittleren Größe beitragen. Kleinere Partikel wären empfindlicher gegenüber Messunsicherheiten.

- Sicherstellen von reproduzierbaren Kalibriereinstellungen, indem eine Linsennormalisierung (zur Minimierung der Hysterese) bei der gewählten Vergrößerung für die Bildgebung durchgeführt wird;
- Sicherstellen, dass in jedem digitalen Bild ein Maßstabsbalken sichtbar ist;
- unregelmäßig geformte Partikel oder Partikel mit scharfen Kanten nicht ausschließen;

- Entscheidung, ob sich berührende Partikel zurückgewiesen werden oder nicht;
- Ausschluss aller Partikel von der Messung, die in dem Bildausschnitt abgeschnitten erscheinen;
- Zählung und Angabe von mindestens 500 Partikeln in den Bildausschnitten, die gut über die Gitterfläche verteilt sind;
- Angabe von Informationen über die Partikelgröße für alle ausgewählten Partikel in jedem Bildausschnitt.

Zwar enthalten viele Bildanalyseprogramme Verfahren zur Trennung von berührenden Partikeln, aber bei deren Anwendung kann es zu Veränderungen in den Größen- und Formverteilungen kommen. Als ein solcher Algorithmus für Größenverteilungen von Gold-Nanokugeln [26] verwendet wurde, verringerte sich der berichtete Mittelwert der Verteilung des äquivalenten Kreisdurchmessers (en: equivalent circular diameter, ECD), und die berichtete Streuung dieser Verteilung nahm ab. Andererseits kann das systematische Entfernen aller sich berührenden Partikel auch zu einer nicht repräsentativen Auswahl an gezählten Partikeln führen.

Der Einfluss des Probenumfangs auf die Messunsicherheit des mittleren Partikeldurchmessers wurde gut untersucht [25] [27] [28] [29] [30], wobei festgestellt wurde, dass 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. Basierend auf den Erfahrungen aus früheren Studien wird eine Mindestanzahl an Partikeln von 500 für die Analyse von Größen- und Formverteilungen vorgeschlagen.

Für die Bildanalyse gibt es zwei Möglichkeiten: die Durchführung einer individuellen Partikelanalyse (z. B. Partikelkonturierung) oder die automatisierte Bildanalyse. Eine automatisierte Bildanalyse wird grundsätzlich bevorzugt, sofern sie möglich ist. Die individuelle Partikelanalyse ist in ISO 13322-1 beschrieben und wird in Anhang F, Anhang G und Anhang H angewendet.

7.6 Durchführung der Messung

7.6.1 Allgemeines

Die Analyse sollte für die Probe repräsentativ sein. In der Regel wird empfohlen, dass jede Probe in dreifacher Ausführung analysiert wird. Die statistische Analyse der Daten sollte belegen, dass die Proben wirklich repräsentativ für die Grundgesamtheit sind [31]. Mit dem TEM werden projizierte Bilder von Partikeln aufgenommen: Partikelzusammensetzung, innere Struktur und Oberflächenmorphologie können alle zum Aussehen des Bildes beitragen.

7.6.2 Entwicklung einer Prüfprobe

Eine Prüfprobe ist eine Menge, die direkt aus einer Laborprobe (direkt vom Auftraggeber erhaltenes Material) oder aus einer Teilprobe (repräsentativer Teil, der aus der Laborprobe entnommen und ohne Probenvorbereitung in ein neues Fläschchen übertragen wird) entnommen wird. Die Prüfprobe durchläuft einen Probenvorbereitungsprozess, um eine Prüfprobe zu erhalten, die auf ein TEM-Gitter aufgetragen wird. Zu den Probenvorbereitungsschritten können Trennungen, wie z. B. Filtrierung oder Zentrifugation, Dispergieren in Flüssigkeiten mit mechanischer Energie, wie z. B. Beschallung und Lösemittelentfernung, wie z. B. Trocknung, gehören. Alle diese Schritte können die Morphologie der Partikel auf dem TEM-Gitter beeinflussen. Während die Datenanalysetechniken dieses Dokuments an der Messunsicherheit von Größen- und Form-Deskriptoren für spezielle Arbeitsvorschriften zur Probenvorbereitung demonstriert wurden, können sie auch zur Entwicklung von Arbeitsvorschriften verwendet werden, die die Messunsicherheit für spezifische Proben minimieren.

7.6.3 Einflüsse der Vergrößerung

Ein gut abgestimmtes, stabiles TEM sollte mit einer Vergrößerung betrieben werden, die es ermöglicht, dass viele Partikel im Betrachtungsbereich sichtbar sind, und die sicherstellt, dass jedes Partikel mit einer großen

Anzahl von Pixeln aufgenommen wird. Beispielsweise hätten Nanopartikel-Proben mit $d_{ave} = 50$ nm, abgebildet bei etwa 50 000-facher Vergrößerung und aufgenommen auf einer Kamera mit hochauflösendem Bildpunktfeld (CCD-Kamera) mit Pixelabmessungen (Quadratmatrix) von $14\text{ }\mu\text{m}$, einen Durchmesser von etwa 180 Pixeln. Eine CCD-Kamera mit $2\,048\text{ Pixeln} \times 2\,048\text{ Pixeln}$ würde etwa 120 Partikel im Betrachtungsbereich einer einzigen Mikroaufnahme enthalten [31].

7.6.4 Bildausschnitte (Mikroaufnahmen)

Es werden ausreichend Mikroaufnahmen gemacht, um mindestens 500 Partikel je Probe aus mindestens zwei weit voneinander entfernten Bereichen auf dem Gitter abzubilden. Die Bildaufnahmezeiten sollten lang genug sein, sodass das Verhältnis der Differenz der mittleren Grauwerte zwischen Partikeln und Hintergrund zum Rauschpegel des Hintergrunds, d. h. der Standardabweichung der Grauwerte, mindestens 5 : 1 beträgt. Die Aufnahmezeiten sollten auch kurz gehalten werden (1 s bis 2 s), um die Beiträge der Stufendrift zu minimieren [31]. Die während der Bildaufnahme beobachtete Drift wird in der Regel durch den kombinierten Effekt von Stufen- und Strahldrift verursacht.

7.7 Überarbeitung von Arbeitsvorschriften für die Bildaufnahme

Es kann nützlich sein, nach der anfänglichen Arbeit zur Datenanalyse, d. h. der Rohdatensichtung (siehe 9.1), die Arbeitsvorschriften für die Bilderfassung und für die Partikelanalyse (siehe Abschnitt 8) zu überarbeiten. Die Rohdaten-Sichtung ist besonders sinnvoll, wenn eine Probe erstmalig von einem bestimmten Laboratorium analysiert wird. In allen Fallstudien, über die in den Anhängen berichtet wird, erfolgte eine Sichtung der Rohdaten, um die Schritte in der Arbeitsvorschrift zu identifizieren, die die Messunsicherheiten der angepassten Parameter reduzierten und das Verständnis der Deskriptorverteilungen, die die Partikelmorphologien repräsentierten, verbesserten.

8 Partikelanalyse

8.1 Allgemeines

Da für eine qualitativ hochwertige Partikelgrößenverteilung eine große Anzahl an Partikeln benötigt wird, wird die Arbeit erleichtert, wenn eine automatisierte Bildanalyse-Software verwendet wird. Es ist sowohl kommerzielle Software als auch Open-Source-Software verfügbar.

8.2 Individuelle Partikelanalyse

ISO 13322-1 enthält Leitlinien zu Zählverfahren, Partikelrändern, vom Messfeldrand abgeschnittenen Partikeln, sich berührenden Partikeln, Messungen, Kalibrierung und Rückführbarkeit sowie Verzerrungen bei der individuellen (manuellen) Partikelanalyse.

8.3 Automatisierte Partikelanalyse

Die meisten der in den Fallstudien angegebenen Daten wurden mithilfe von ImageJ analysiert, einer Freeware der National Institutes of Health (NIH) [32] [33]. Es gibt außerdem eine Reihe von handelsüblichen Softwarepaketen. Ein erstes Ziel bei der Messung von Partikelgrößenverteilungen ist die Umwandlung der digitalen Mikroaufnahme von einem Graustufenbild in ein Binärbild, 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 Partikel 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, können automatisierte Verfahren versagen. Anwender müssten die Schwellenwerte für verschiedene Bereiche des Bildes manuell auswählen [31].

Sobald die Schwellenwerte eingestellt sind, können die Partikel identifiziert werden. Ein Partikel besteht aus einer großen Anzahl von zusammenhängenden Pixeln, die die Schwellenwertkriterien erfüllen. Es können

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 auf die Pixel einwirkende Software entstehen. Ein visueller Vergleich zwischen dem Originalbild und dem bearbeiteten Bild sollte bestätigen, dass entsprechende Artefakte entfernt wurden. Ebenso kann es einige Pixel innerhalb des Nanopartikel-Satzes geben, die unterhalb des Schwellenwerts liegen. Diese Lücken würden von der Software „ausgefüllt“ werden, um eine Analyse zu ermöglichen. Einige konkrete Beispiele für die automatisierte Analyse werden durch die Zusammenarbeit des National Institute of Standards and Technology mit dem Nanotechnology Characterization Laboratory (NIST-NCL) [PCC-15 [34]], die Zusammenarbeit des National Institute of Occupational Safety and Health mit dem Dune Scientific (NIOSH/DUNE, siehe S. 5–10 in Literaturhinweis [35]) und durch einen Good Practice Guide des National Physical Laboratory (siehe S. 36–40 in Literaturhinweis [22]) bereitgestellt.

8.4 Beispiel — Verfahren der automatisierten Partikelanalyse

In diesem Dokument wird davon ausgegangen, dass alle Bilder in digitaler Form aufgenommen wurden. Die Verfahrensschritte für eine bestimmte Open-Source-Software sind die folgenden:

ANMERKUNG Bei der Open-Source-Software handelt es sich um ImageJ, verfügbar unter <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>.

- 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, ohne zu bestimmen, ob die Mittelwerte und Streuungen der resultierenden Deskriptorverteilungen über annehmbare Messunsicherheiten hinaus verändert werden. Sich berührende Partikel können aus dem Rohdatensatz separiert werden, indem geeignete Form- oder Größenfaktoren auf die Rohdaten angewendet werden.
- Die Liste der gewünschten Messgrößen wird erstellt (z. B. Flächeninhalt, Form-Deskriptoren, Feret-Durchmesser und Fit-Ellipse). Die verfügbare Liste der Größen- und Form-Deskriptoren ist je nach Software unterschiedlich. Es ist in der Regel sinnvoll, mehr Deskriptoren auszuwählen, als benötigt wären, da die am besten wiederholbaren Deskriptoren möglicherweise nicht die sind, die üblicherweise für die spezifischen Partikel angegeben werden. Mehrere Größen- und Form-Deskriptoren können zur

Identifizierung von Bildgebungs- und Messproblemen 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 Deskriptorwerten für alle Partikel plus Partikelnummer und Bildnummer) werden gespeichert.

ANMERKUNG Zusätzliche Leitlinien können ausgehend von den Feststellungen in den Fallstudien bereitgestellt werden. Mehrere Fallstudien zeigen Verfahren zur laborinternen und laborübergreifenden Datenauswertung [z. B. Varianzanalyse (ANOVA)], die zur Abstimmung von Arbeitsvorschriften für geringe Messunsicherheitswerte verwendet werden können.

9 Datenanalyse

9.1 Allgemeines

Es gibt mehrere Hauptanwendungen für die statistische Analyse von Partikelgrößen- und -formdaten, einschließlich der Analyse von Partikelgrößen- und -formdaten, der Bewertung der Datenvariation unter Wiederholbedingungen, Laborpräzision und Vergleichbedingungen, der Anpassung von Referenzmodellen an die Größenverteilungen und der Bewertung der Gesamtstatistik für die gesamte Studie. Tabelle 3 fasst die Verfahren zusammen, die in diesem Dokument angewendet werden. Messunsicherheiten werden anhand der Variationskoeffizienten berechnet, die aus den angepassten Parametern jedes Datensatzes im Ringversuch ermittelt wurden. Sieben Fallstudien zur Partikelgrößen- und Partikelformverteilung mit TEM sind in Anhang B bis Anhang H angegeben. Die wichtigsten Ergebnisse aus diesen Studien sind in Anhang A zusammengefasst.

Tabelle 3 — Statistische Analysenverfahren

Statistisches Verfahren	Angegebene statistische Kenngrößen
ANOVA	p -Werte: es gibt keinen Unterschied zwischen dem Mittelwert des Deskriptors für einen bestimmten Datensatz und dem Gesamtmittelwert des Deskriptors für alle Datensätze.
Paarweise ANOVA	p -Werte: es gibt keinen Unterschied zwischen den Mittelwerten des Deskriptors für das Datensatz-Paar.
Bivariate Analyse	p -Werte, Energiewerte: paarweiser Vergleich der kumulativen Deskriptorverteilungen; es gibt keinen Unterschied zwischen den Deskriptorverteilungen des Datensatz-Paares; paarweiser Vergleich der Größen-/Form-Verteilungen: es gibt keinen Unterschied zwischen den Deskriptorverteilungen des Datensatz-Paares.
Anpassen von Referenzmodellen an Größenverteilungen	Maximum-Likelihood-Verfahren und nichtlineare Regressionsverfahren: angepasste Schätzwerte der Mittelwert- und Streuungsparameter plus deren Standardmessabweichungen.
Kolmogorov-Smirnov-Test	$D_{m,n}$ -Werte: nicht-parametrische Differenzen zwischen kumulativen Verteilungen; Verteilungspaare mit Differenzen, die im Absolutwert größer als das Supremum sind, gelten als unterschiedlich.

9.2 Rohdaten-Sichtung — Erkennen von sich berührenden Partikeln, nicht selektierten Partikeln, Artefakten und Verunreinigungen

Es kann sinnvoll sein, eine Datenprüfung bzw. eine Daten-„Sichtung“ vor der vollständigen Analyse von Datensätzen durchzuführen. So sollten z. B. sich berührende Partikel und nicht selektierte Partikel aus dem Datensatz entfernt werden, Artefakte sollten identifiziert und entfernt werden und Verunreinigungen sollten identifiziert und separat analysiert werden. Die Arbeitsabläufe bei der Rohdaten-Sichtung können zu Beginn

eines Projekts zur Partikelgrößen- und Partikelformverteilung entwickelt werden. Ein Beispiel für den Arbeitsablauf bei der Rohdaten-Sichtung ist in Bild 5 dargestellt. Der Ausgangspunkt sind die mit ImageJ erzeugten Rohdaten und der Endpunkt ist ein reduzierter Datensatz, der nur Nanostäbchen-Daten enthält, die der minimalen Flächenbegrenzung (> 200 Pixel) entsprechen. Die Rohdaten enthielten die Ziel-Nanopartikel (Nanostäbchen) plus Nanowürfel und einige zusätzliche, nicht selektierte Partikel. In dieser Fallstudie wurden sich berührende Partikel als unerwünscht erachtet. Es wurde eine Heuristik entwickelt, um sich berührende Partikel anhand eines definierten Wertebereichs für einen bestimmten Deskriptor zu identifizieren. Partikel innerhalb dieses Bereichs wurden aus dem Datensatz extrahiert und verworfen. Es wurde eine zweite Heuristik entwickelt, um nicht stäbchenförmige Nanopartikel und andere nicht selektierte Partikel zu erfassen. Der Nanowürfel-Datensatz wurde für spätere Analysen zurückgehalten. Schließlich wurden die restlichen Nanostäbchen-Daten sortiert, um Partikel mit Flächeninhalten kleiner als 200 Pixel zu entfernen. Das Endprodukt dieses Arbeitsablaufs kann mithilfe des restlichen Datenanalysepfads erhalten werden.

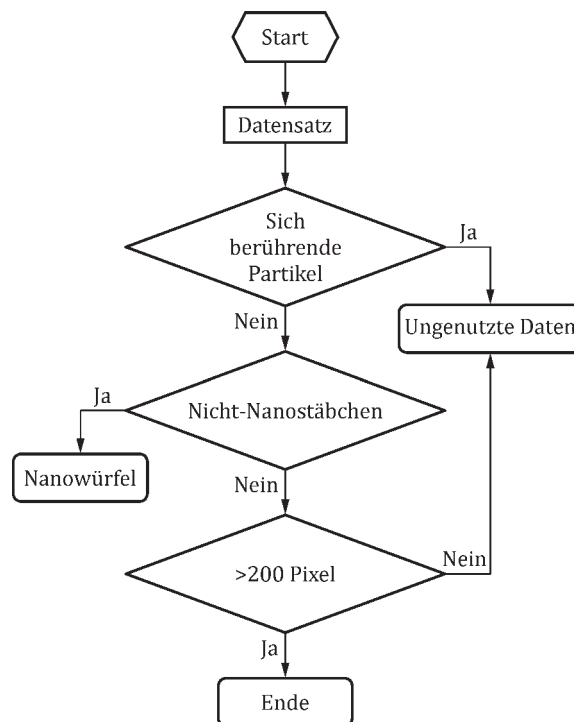


Bild 5 — Beispiel für die Rohdaten-Sichtung einer Gold-Nanostäbchen-Probe (siehe Anhang D)

Gebräuchliche Verteilungen benötigen mindestens zwei Parameter: einen, der den Mittelwert (oder die Größe) beschreibt, und einen, der die Streuung (oder die Form) der Daten beschreibt. Für jede Anwendung legt die relative Standardmessabweichung (RSE), die für den Mittelwert und die Standardabweichung der Verteilung benötigt wird, die Anzahl der benötigten Nanopartikel-Bilder fest. Die Verfahren zur Kurvenanpassung von Verteilungen an Partikelgrößendaten in diesem Dokument (siehe 9.2) liefern RSEs für jeden der beiden Deskriptoren (Mittelwert und Streuung). Unter der Annahme, dass die angepasste Verteilung eine gute Beschreibung der Daten liefert, können Prüfende den Einfluss der Anzahl der analysierten Partikel auf die RSEs für ihre Proben bestimmen und die Anzahl der gezählten Partikel anpassen, um Datensätze mit der erforderlichen Genauigkeit zu entwickeln.

Für Größen- und Form-Deskriptoren enthält ISO 9276-6:2008 Sätze von Größen-, Proportions- und Mesodeskriptoren, die üblicherweise zur Definition der Partikelmorphologie verwendet werden und die verwendet werden müssen. Partikel können anhand von Größen- und/oder Form-Deskriptoren charakterisiert werden. Partikelgrundgesamtheiten haben oft eindeutige Größen-/Form-Deskriptorbereiche, die eine Möglichkeiten zur Identifizierung und Trennung von Aggregaten, Agglomeraten, Artefakten und/oder Fremdpartikeln aus erfassten Partikeldatensätzen bieten.

9.3 Bewertung der Datenqualität — Wiederholpräzision, Laborpräzision und Vergleichpräzision

Ein wesentliches Ziel von ANOVA ist es, Partikel, Bildausschnitte oder Datensätze zu identifizieren, die überprüft werden sollen, normalerweise durch visuelle Inspektion des Bildes und seiner mit Schwellenwerten versehenen Daten. ANOVA kann zur Beurteilung der laborinternen Wiederholpräzision, der Laborpräzision und der laborübergreifenden Vergleichpräzision verwendet werden. Bei typischen festgelegten Auflösungen gibt es üblicherweise nur eine kleine Anzahl an Nanopartikeln in einem bestimmten Bildausschnitt; 20 Partikel bis 100 Partikel könnten normal sein. Für diese Anzahl von Punkten können die durchschnittlichen Deskriptorwerte für jeden Bildausschnitt berechnet werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass vernünftige Schätzungen für die Parameter der Größenverteilung, d. h. den Mittelwert und die Streuung der Verteilung, für einen Bildausschnitt berechnet werden können. Tabelle 4 fasst die Nullhypothesen und Metriken für jeden dieser Bewertungstypen zusammen. Als Metrik wird jeweils der Wert der statistischen Kenngröße p verwendet, und für dieses Dokument wurde eine Freeware für das ANOVA-Verfahren verwendet (siehe <https://shiny.as.uky.edu/anova-app/>).

Tabelle 4 — Bewertung der Datenqualität mithilfe ANOVA

Bewertung der Datenqualität	Nullhypothese	Metrik
Laborinterne Wiederholpräzision — gleicher Bearbeiter, gleicher Tag	Haben alle Bilder den gleichen Deskriptor-Mittelwert wie ihr Gesamt-Mittelwert?	Wenn $p < 0,05$, dann wird die Nullhypothese verworfen.
Laborpräzision — unterschiedliche Bearbeiter oder verschiedene Tage	Haben alle Datensätze den gleichen Deskriptor-Mittelwert wie ihr Gesamt-Mittelwert?	Wenn $p < 0,05$, dann wird die Nullhypothese verworfen.
Laborübergreifende Vergleichpräzision — unterschiedliche Laboratorien, unterschiedliche Bearbeiter	Haben alle Datensätze den gleichen Deskriptor-Mittelwert wie der Gesamt-Mittelwert?	Wenn $p < 0,05$, dann wird die Nullhypothese verworfen.

Bild 6 zeigt einen Arbeitsablauf für die Beurteilung der laborübergreifenden Wiederholpräzision während einer Rohdaten-Sichtung. In diesem Fall besagt die Nullhypothese, dass ein bestimmter Deskriptor-Mittelwert für jedes Bild derselbe ist wie der Gesamt-Mittelwert für alle Bilder. Wenn alle Bilder analysiert sind (A_1 bis A_n), wird ein Ensemblemittel oder ein Gesamt-Mittelwert des Deskriptors für den gesamten Datensatz bestimmt und die Deskriptor-Mittelwerte für jedes Bild werden mit dem Gesamt-Mittelwert verglichen. Eine typische Ausgabe der Software ist eine Kastengrafik, die den Gesamt-Mittelwert, einen durchschnittlichen Deskriptorwert für jeden Bildausschnitt, eine Kastengrafik für jeden Bildausschnitt (typischerweise ein Kasten, der 75 % der Deskriptorwerte anzeigt; $\pm 1,5 s$) und Extrempunkte zeigt. Bei Bedarf können die Extrempunkte auf den Bildausschnitten betrachtet werden, um sicherzustellen, dass es sich um die gewünschten Nanopartikel und nicht um Artefakte oder Verunreinigungen handelt.

Im Allgemeinen sollten ein Partikel und seine zugehörigen Daten angegeben und nicht aus dem Datensatz entfernt werden, sofern nicht:

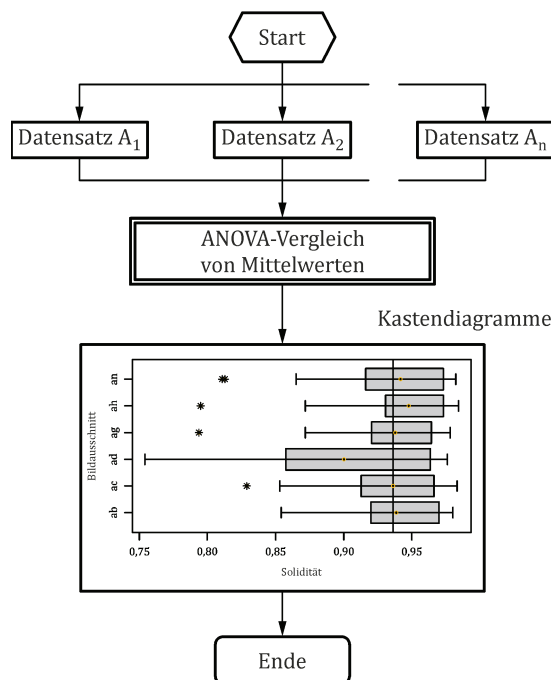
- festgestellt wird, dass das Partikelbild verfälscht ist;
- festgestellt wird, dass das Partikelbild ein Artefakt darstellt;
- festgestellt wird, dass das Partikel als eine andere Klasse/ein anderer Typ ist, als der Assay zu zählen versucht.

Im Allgemeinen sollten ein Bild und dessen Daten angegeben und nicht aus dem Datensatz entfernt werden, sofern nicht:

- festgestellt wird, dass die Kalibrierung oder andere Betriebseinstellungen des Geräts von der Norm abweichen.

Eine statistische Kenngröße, die anzeigt, dass ein Partikel „extrem“ ist, ist kein ausreichender Grund, um das Teilchen zu verwerfen. Diese Analyse kann für alle aufgezeichneten Deskriptoren wiederholt werden. Die Wiederholpräzision verschiedener Deskriptoren kann verglichen werden, indem ihre p -Werte in eine Rangfolge gebracht werden, oder indem der Anteil der Bildausschnitte bestimmt wird, deren Deskriptor-Mittelwerte ähnlich dem Gesamt-Durchschnitt sind. Beide Verfahren helfen zu zeigen, welche Deskriptoren für den Datensatz bekannt sind.

Der Entscheidungsbaum in Bild 6 kann zu Bewertungen der Vergleichpräzision und der erweiterten Vergleichpräzision verwendet werden. Für letztere gelten die A_i -Datensätze der Teilnehmer des Ringversuchs. Darüber hinaus gibt der paarweise Vergleich von Datensätzen auch Auskunft über die Ähnlichkeit der Datensatz-Mittelwerte. Ein statistischer Test allein ist kein ausreichender Grund, um Daten zu verwerfen.



ANMERKUNG Dieses Kastendiagramm zeigt die Analyse der Wiederholpräzision von Soliditäts-Deskriptoren für sechs Bildausschnitte von Industrierußaggregat-Bildern.

Bild 6 — ANOVA-Arbeitsablauf für die Analyse der Wiederholpräzision und der Vergleichpräzision

9.4 Anpassung der Verteilungen an Daten

Es kann sein, dass keine Referenzmodelle für die Deskriptoren der Proben bekannt sind. Nichtlineare Regressionsverfahren können Schätzwerte der Referenz-Verteilungsparameter und deren Standardmessabweichungen liefern. Das bevorzugte Referenzmodell für einen bestimmten Datensatz würde im Allgemeinen Parameterschätzungen mit den niedrigsten relativen Standardmessabweichungen aufweisen. Das Verfahren in diesem Dokument können angewendet werden, um die beste Referenzverteilung auszuwählen oder um Deskriptoren zu identifizieren, die niedrige relative Standardmessabweichungen haben.

Größen-Deskriptoren geben die Abmessungen der Partikel an, während Form-Deskriptoren die Formen der Partikel angeben. Jeder Deskriptor wird an ein Referenzmodell mit zwei Parametern angepasst: ein Mittelwertparameter, der einen charakteristischen Wert für den Größen-/Form-Deskriptor angibt, und ein Streuungsparameter, der die Streuung des angepassten Verteilungsmodells angibt.

Drei Referenzmodelle werden üblicherweise an kumulative Partikelgrößenverteilungsdaten angepasst: normal, lognormal und Weibull. Es wird darauf hingewiesen, dass für jedes dieser Referenzmodelle die Berechnung der Mittelwert- und Streuungsparameter unterschiedlich und verschieden ist. Der Einfachheit halber wird der charakteristische Wert des Deskriptors als „Mittelwert“ und die charakteristische Breite der Verteilung als „Streuung“ bezeichnet. Die Anpassung von Referenzmodellen an kumulative Verteilungen wird üblicherweise bevorzugt. Unterschiedliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen verlieren an Information, wenn die Daten verworfen werden, wodurch oft die Details in der Nähe der Ausläufer der Verteilungen verdeckt werden. Im Allgemeinen haben Parameterwerte aus den Anpassungen kumulativer Verteilungen geringere relative Standardmessabweichungen als die für gebinnete Differentialverteilungen.

Drei nichtlineare Regressionsverfahren (nach ISO 9276-3) müssen angewendet werden, um Daten an die kumulative Verteilung anzupassen und die Werte der angepassten Parameter zu optimieren:

- Minimierung der Varianz zwischen den Daten und dem Referenzmodell;
- Einstellen der Restabweichungen zwischen den Daten und dem Referenzmodell auf null;
- Umwandlung der drei Referenzmodelle in lineare Funktionen (quasilineare Regression).

Kommerzielle Statistiksoftware kann den R^2 -Wert für die bevorzugte Anpassung, die Parameterschätzung [z. B. Mittelwert ($\bar{x}$) und Standardabweichung (s)] und die Standardmessabweichung der Parameterschätzung ($u_{\bar{x}}$ und u_s) liefern. Die relative Standardmessabweichung (RSE, die Standardmessabweichung geteilt durch ihre statistische Kenngröße) ist ein Maß für die Qualität des Parameters, wobei kleinere Werte besser sind.

Für die Anpassung der Verteilungen an Daten wurde eine freie Software (siehe <https://shiny.as.uky.edu/curve-fitting-app/>) verwendet. Dieses Verfahren bot einen konsistenten Analysenansatz für alle Datensätze. Bild 7 zeigt den Arbeitsablauf der Modellanpassung, der für die Fallstudien dieses Dokuments angewendet wurde (siehe Anhang B bis Anhang H).

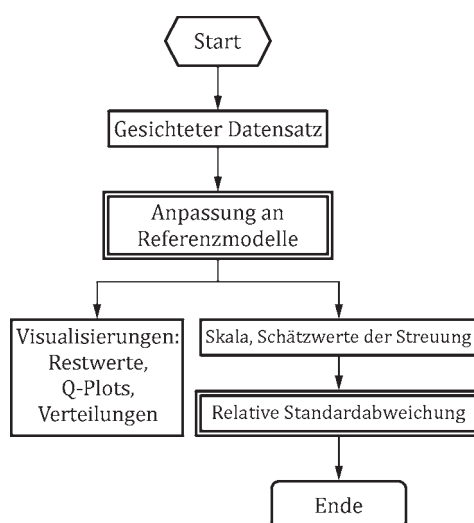


Bild 7 — Arbeitsablauf für die Anpassung von Partikelgrößen- und Partikelformverteilungsmodellen an Messdaten

Der für die Schätzung von Mittelwert- und Streuungsparametern verwendete Datensatz kann von einem einzelnen Laboratorium oder Prüftag stammen oder durch Kombination aller Datensätze in der Studie über verschiedene Prüftage und/oder Laboratorien hinweg zusammengestellt werden. Mit dem Freeware-Tool kann der Anwender eines von drei verschiedenen Referenzmodellen auswählen und die besten angepassten Parameter mit einer von zwei Verfahren schätzen: nichtlineare Regressionsverfahren oder Maximum-Likelihood-Verfahren. Die relative Standardmessabweichung der Mittelwert- und Streuungsparameter kann für jede Schätzungsverfahren und jedes Modell berechnet werden. Wenn ein Referenzmodell eine signifikant niedrigere relative Standardmessabweichung für beide Deskriptoren aufweist, kann es die bevorzugte Wahl darstellen.

9.5 Bewertung der Messunsicherheit für Proben unter Wiederholpräzisions-, Laborpräzisions- und Vergleichpräzisionsbedingungen

9.5.1 Gesamtstatistik für angepasste Parameter — Drei oder mehr Datensätze

Schätzungen der angepassten Parameter für jeden Deskriptor können für jeden Datensatz mit dem in 9.3 angegebenen Verfahren erstellt werden. Unter der Annahme, dass die angepassten Parameterwerte normalverteilt sind, wird die „Gesamtstatistik“ für alle Datensätze berechnet: der Mittelwert, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient für jeden angepassten Parameter eines Deskriptors. Der Gesamt-Variationskoeffizient für jeden angepassten Parameter sollte sich auf seine relative Messunsicherheit beziehen. Bei diesem Ansatz wird nicht zwischen Materialhomogenität (Probe-zu-Probe) und Verfahrenpräzision (Wiederholpräzision, Laborpräzision oder Vergleichpräzision) unterschieden.

9.5.2 Messunsicherheit von angepassten Parametern

Es gibt verschiedene Ansätze zur Bewertung der Messunsicherheit [36] [37] [38] und der Präzision und des Bias von Verfahren. Der Ansatz zur Messunsicherheit nach ISO/IEC Guide 98-3 besteht darin, die Messgrößen zu definieren, alle relevanten Unsicherheitsquellen bei der Prüfung zu identifizieren, jede signifikante Unsicherheitsquelle mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung zu quantifizieren, die kombinierte (gepoolte) Standardunsicherheit zu berechnen und die erweiterte Unsicherheit bei einem festgelegten Vertrauensniveau abzuschätzen. Einige Literaturhinweise [25] [27] [28] [29] [30] geben sehr detailliert Auskunft über die Messunsicherheit für die Messung der Partikelgröße allein. Hier wird der GUM-konforme Ansatz von Braun et al. [39] verfolgt.

Zu den Typ-A-Unsicherheitskomponenten gehören solche, die mit statistischen Verfahren ausgewertet werden, wie z. B. Wiederholungsprüfungen oder Prüfungen an ZRMs. Typ-B-Unsicherheitskomponenten werden auf andere Weise bewertet, wie z. B. Kalibrierabweichungen oder Einflüsse von Temperaturschwankungen. Die Typ-A-Unsicherheitskomponenten sind:

- der Grad der Annäherung des Messwerts an den Referenzwert;
- die Präzision (der Grad, zu dem verschiedene Messungen das gleiche Ergebnis zeigen).

Die Präzision wird üblicherweise in zwei Komponenten aufgeteilt: Wiederholpräzision (die festgestellte Variabilität bei demselben Bearbeiter und demselben Gerät) und Vergleichpräzision (die festgestellte Variabilität für denselben Prozess, der von verschiedenen Bearbeitern mit verschiedenen Geräten durchgeführt wird), wie in den Fallstudien in den Anhängen. Wenn ein RM auf seinen zertifizierten Deskriptor untersucht wird, kann die Messrichtigkeit berechnet werden [die Differenz zwischen dem zertifizierten Wert und dem durchschnittlichen Deskriptorwert (Bias)].

9.5.3 Beispiel — Messunsicherheit für einen Größen-Deskriptor

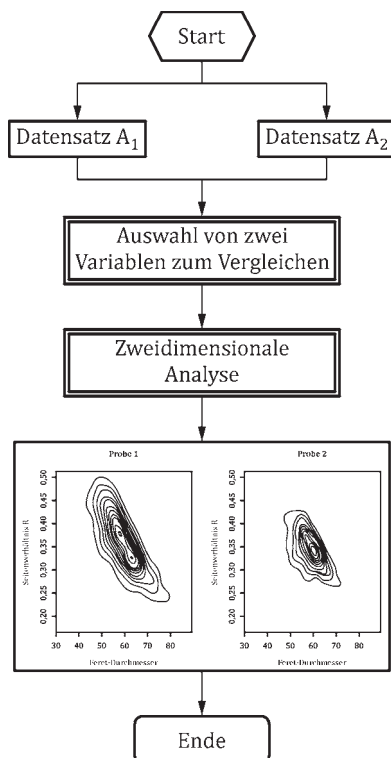
Für einen Größen-Deskriptor basiert die gepoolte Messunsicherheit $u_c(x)$ auf der laborübergreifenden Vergleichpräzision $u(ir)$, der Richtigkeit $u(t)$ und dem Gerätekalibrierfehler $u(c)$. $U(ir)$ und $u(t)$ sind Typ-A-Unsicherheitskomponenten, während $u(c)$ eine Typ-B-Unsicherheitskomponente ist. Die gepoolte

Messunsicherheit ist das Quadrat der Summe der Quadrate ihrer einzelnen Komponenten, wie in Gleichung (1) dargestellt:

$$u_c(x) = \sqrt{u(ir)^2 + u(t)^2 + u(c)^2} \quad (1)$$

9.6 Bivariate Analyse

Die bivariate Analyse kann verwendet werden, um zweidimensionale Datensätze unabhängig von einem theoretischen Modell miteinander zu vergleichen; sie führt aber nicht zu Berechnungen der Messunsicherheit. Sie liefert jedoch statistische Maße für die Ähnlichkeit der Verteilung; dies kann in einigen Fällen nützlich sein. Mehrere der Fallstudien in den Anhängen enthalten Partikel mit sowohl Größen- als auch Formvariationen. Die Berücksichtigung beider Arten von Deskriptoren ist wichtig für die Charakterisierung solcher Materialien. Bild 8 zeigt den Arbeitsablauf für die bivariate Analyse [40]. 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.



ANMERKUNG Diese bivariate Analyse vergleicht das Seitenverhältnis mit dem Feret-Durchmesser für zwei verschiedene Gold-Nanostäbchen-Proben ($p < 0,001$ für dieses Probenpaar).

Bild 8 — Arbeitsablauf für die bivariate Analyse von Datensatzpaaren

10 Berichterstattung

Tabelle 5 ist ein Beispiel für eine Berichtsvorlage, die auf den Leitlinien für den Arbeitsablauf und den Entscheidungsbaum dieses Dokuments basiert. Zu den Abschnitten der Vorlage gehören: Frontstück, Probenvorbereitung, Gerätefaktoren, Bilderfassung und Partikelanalyse sowie Datenanalyse. Hellgrau

hinterlegte Einfügungen sind Beispielantworten oder Kommentaraufforderungen. Die endgültige Berichtsvorlage muss auf die Probe und ihre Anwendung angepasst werden.

Tabelle 5 — Beispiel für eine Berichtsvorlage (Beispieleinträge sind grau hinterlegt)

Frontstück

Projektelement	Antwort
Titel der Studie	
Ziel der Studie	
Laboratorium	
Autor	
Datum der Einreichung	

Probenvorbereitung

Gegenstand	Kommentare
Proben-ID	
Datum des Erhalts	
Substrat	
Probentyp	Pulver, Dispersion
Probenzustand	Optisch klare Dispersion, trübe Dispersion, ...
Probenbehandlung	
Probenteilung/-aufteilung	
Gittervorbehandlung	
Ablagerung von Partikeln	
Inkubation	
Waschen	
Anfärben	
Trocknen	
Substrat	Art des Substrats, Substratvorbehandlung, ...
Verfahren der Anordnung	
Trocknungsverfahren	

Gerätespezifische Faktoren

Gegenstand	Kommentare
Organisation	
Bediener	
Analysedaten	
TEM-Gerätehersteller	
Gerätemodell	
Betriebsspannung	

Strahlstrom-Einstellungen	
Anregung der Objektivlinse	
Beugungsblende	
Kalibriernormale	
Kalibrierverfahren	
Letztes Kalibrierdatum	

Bilderfassung und Partikelanalyse

Gegenstand	Kommentare
Bilderfassung	
Software/Verfahren	Software/manuelle oder automatische Erfassung
Messbedingungen	Vergrößerung, nm/Pixel, Bildausschnittgröße, Signal-Rausch-Verhältnis
Zurückgehaltene Deskriptoren	Auflistung aller analysierten Messgrößen, Anzahl der angegebenen Partikel, Anzahl der Bildausschnitte
Partikelanalyse	
Bedingungen für die Schwellwertbildung	
Minimale Partikelfläche (> 200 Pixel)	
Anzahl der Bildausschnitte, Partikel	

Datenanalyse

Gegenstand	Kommentare
Rohdaten-Sichtung	
Software/Verfahren	
Erkennen von sich berührenden Partikeln	Angabe der Deskriptoren, Bereiche der Erkennung und Differenzierung
Erkennen von Artefakten	Angabe der Deskriptoren, Bereiche der Erkennung und Differenzierung
Zurückgehaltene Partikel	Angabe der Deskriptoren, Bereiche der Erkennung und Differenzierung
Durchschnittsertrag, %	Angabe der zurückgehaltenen Partikel in %
Sonstige Sichtungsschritte	
Wiederholpräzision, Vergleichpräzision oder erweiterte Vergleichpräzision	
Software/Verfahren	Software/ANOVA; bivariate Analyse; sonstige
Wiederholpräzision, Laborpräzision oder Vergleichpräzision	Angabe des p -Werts für die Analyse des Gesamt-Mittelwerts; % ähnlicher p -Werte für die paarweise Analyse
Deskriptorauswahl	Angabe der 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	Angabe von Schätzwerten und Standardmessabweichungen, C_v %
Messunsicherheit	
Rest-Standardmessabweichung für den Deskriptor	Angabe der Rest-Standardmessabweichung für den Deskriptorparameter, sofern berechnet
U_{ILC} oder U_{ip}	Angabe der laborübergreifenden Messunsicherheit, sofern berechnet
Restabweichungen; Korrelationen	
Software/Verfahren	
Rest-Standardabweichung	Angabe, sofern berechnet
Diagramme: Restabweichungen, Quantil, sonstige	Angabe von Restabweichungs-Diagramm, Quantil-Diagramm, ... mit Darstellung des Bereichs, über den das Modell zu den Daten passt
Korrelationen	Angabe von Korrelationen, die sich zwischen den Deskriptoren ergeben

Anhang A (informativ)

Überblick über Fallstudien

A.1 Allgemeines

Die ausführlichen Verfahren wurden anhand von Ringversuchen validiert (siehe Anhang B, Anhang D, Anhang E und Anhang F), die den VAMAS-Richtlinien für Ringversuche [41] [42] und ISO 5725-1 entsprechen.

Tabelle A.1 enthält die wichtigsten Ergebnisse aller Fallstudien, die in den einzelnen Anhängen angegeben sind.

Tabelle A.1 — Wichtigste Ergebnisse, die für jede Fallstudie in jedem Anhang angegeben sind

Anhang	Wichtigste Ergebnisse
Anhang B, Diskrete kugelförmige Nanopartikel	Die Datenqualität wird hinsichtlich der automatischen Bilderfassung bewertet; Messunsicherheiten werden für die Mittelwerte und Streuungen der Verteilungen angegeben.
Anhang C, Mischung von Größen	Es werden Kriterien für die Aufteilung bimodaler Daten in Cluster und die Bewertung der Vergleichspräzision von eingeteilten Clustern gezeigt.
Anhang D, Mischung von Formen	Es werden Kriterien zur Identifizierung von sich berührenden Nanostäbchen und zur Quantifizierung der Unterschiede in der Größen- und Formverteilung angegeben.
Anhang E, Amorphe Aggregate	Die Messunsicherheiten von Mittelwerten für die Verteilung von Aggregat-Deskriptoren sind in der Reihenfolge: Längsform < Größe < Rauheit. Kugelförmige, ellipsenförmige, verzweigte und längliche Aggregate sind ungleichmäßig verteilt, was zu multimodalen Verteilungen führt
Anhang F, Nanokristallit-Aggregate	Es wird die manuelle Konturierung von Nanokristalliten angegeben. Kalibrierverfahren und Bildgebungs-Software hatten keinen Einfluss auf die Qualität einiger Größen- und Form-Deskriptoren. Größen-Deskriptoren werden oftmals besser durch Lognormalverteilungen dargestellt. Die bimodale Modellierung einer Größenverteilung ist ein Beispiel für Visualisierungstechniken, die zum besseren Verständnis eingesetzt werden.
Anhang G, Nanofasern mit unregelmäßigen Querschnitten	Drei manuelle Messverfahren werden mit Daten für Elementarteilchen von Cellulose-Nanokristallen verglichen, bei denen es sich um Partikel mit niedrigem Seitenverhältnis handelt.
Anhang H, Nanopartikel mit spezifischem Kristallhabitus	Vergleichspräzisionen für zweidimensionale Bilder von dreidimensionalen Partikeln werden mithilfe von ANOVA für drei Gerätetypen, mehrfache Analysen eines Gitters und Analyse der gleichen Partikelbilder durch sechs Labore verglichen.

A.2 Diskrete kugelförmige Nanopartikel (siehe Anhang B)

RM8012 ist ein Referenzmaterial (RM) aus kugelförmigen Gold-Nanopartikeln, das häufig bei TEM-Kalibrierungen zum Einsatz kommt [35] [38].