

DIN ISO 11505

ICS 71.040.40

Einsprüche bis 2017-10-04

Entwurf

**Chemische Oberflächenanalyse –
Allgemeine Verfahren zur quantitativen Tiefenprofilanalyse mittels
optischer Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie (ISO 11505:2012);
Text Deutsch und Englisch**

Surface chemical analysis –
General procedures for quantitative compositional depth profiling by glow discharge optical
emission spectrometry (ISO 11505:2012);
Text in German and English

Analyse chimique des surfaces –
Modes opératoires généraux pour le profilage en profondeur compositionnel quantitatif par
spectrométrie d'émission optique à décharge lumineuse (ISO 11505:2012);
Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-08-04 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, Burggrafenstr. 6,
10787 Berlin.

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

Gesamtumfang 77 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	5
Vorwort	6
1 Anwendungsbereich.....	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Kurzbeschreibung	7
4 Prüfeinrichtung.....	8
4.1 Optisches Glimmentladungs-Emissionsspektrometer	8
5 Justieren der Einstellungen des Glimmentladungsspektrometrie-Systems.....	10
5.1 Allgemeines	10
5.2 Einstellung der Entladungsparameter einer DC-Quelle.....	11
5.3 Einstellung der Entladungsparameter einer HF-Quelle.....	13
5.4 Mindestanforderungen an die Leistungsfähigkeit	14
6 Probenahme	16
7 Kalibrierung	17
7.1 Allgemeines	17
7.2 Kalibrierproben.....	17
7.3 Validierungsproben.....	18
7.4 Bestimmung der Sputterraten von Kalibrierproben und Proben für die Validierung.....	19
7.5 Messungen der Emissionsintensität von Kalibrierproben.....	20
7.6 Berechnung der Kalibriergleichungen	20
7.7 Validierung der Kalibrierung.....	20
7.8 Verifizierung und Driftkorrektur	22
8 Analyse der Proben.....	22
8.1 Einstellung der Entladungsparameter.....	22
8.2 Einstellen der Messzeit und Datenerfassungsrate	22
8.3 Quantitative Analyse der Tiefenprofile der Proben	23
9 Auswertung.....	23
9.1 Angabe des quantitativen Tiefenprofils.....	23
9.2 Bestimmung der Gesamtbeschichtungsmasse je Flächeneinheit.....	24
9.3 Bestimmung der mittleren Massenanteile.....	24
10 Präzision	24
11 Prüfbericht.....	24
Anhang A (normativ) Berechnung der Kalibrierkonstanten und quantitative Bewertung der Tiefenprofile.....	25
A.1 Allgemeines	25
A.2 Formelzeichen	25
A.3 Berechnung der Kalibrierkonstanten mit relativen Sputterraten.....	28
A.4 Berechnung der Kalibrierkonstanten mit absoluten Sputterraten.....	29
A.5 Korrektur der Elementintensitäten und gesputterten Masse bei Schwankungen der Entladungsparameter	30
A.6 Korrektur der auf dem Wasserstoffeinfluss beruhenden Emissionsausbeuten.....	32
A.7 Berechnung der Massenanteile und gesputterten Masse relativ zu den Sputterraten.....	34
A.8 Berechnung der Massenanteile und gesputterten Massen mit absoluten Sputterraten.....	36

A.9	Berechnung der Sputtertiefe.....	38
Anhang B (informativ)	Vorgeschlagene Spektrallinien für die Bestimmung bestimmter Elemente.....	39
	Literaturhinweise.....	41

Nationales Vorwort

Das Internationale Dokument (ISO 11505:2012) ist unverändert in diesen Norm-Entwurf übernommen worden.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-08-16 „Chemische Oberflächenanalyse und Rastersondenmikroskopie“ 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 ISO-Text.

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

ISO 3369	siehe DIN EN ISO 3369
ISO 5725-1	siehe DIN ISO 5725-1
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 5725-3	siehe DIN ISO 5725-3
ISO 5725-6	siehe DIN ISO 5725-6
ISO 9000	siehe DIN EN ISO 9000
ISO 14284	siehe DIN EN ISO 14284
ISO 14707	siehe DIN ISO 14707*)
ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025

*) In Vorbereitung.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 3369, *Undurchlässige Sintermetallwerkstoffe und Hartmetalle — Ermittlung der Dichte*

DIN EN ISO 9000:2005-12, *Qualitätsmanagementsysteme — Grundlagen und Begriffe (ISO 9000:2005); Dreisprachige Fassung EN ISO 9000:2005*

DIN EN ISO 14284, *Stahl und Eisen — Entnahme und Vorbereitung von Proben für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung*

DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005*

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

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

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

DIN ISO 5725-6, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 6: Anwendung von Genauigkeitswerten in der Praxis*

DIN ISO 14707, *Chemische Oberflächenanalyse — Optische Glimmentladungsspektrometrie (GD-OES) — Einführung*)*

Vorwort

ISO (International Organization for Standardization) ist eine weltweite Vereinigung der Nationalen Normen Institute (ISO-Mitglieder). Die Erarbeitung Internationaler Normen wird durch Technische Komitees ausgeführt. Jedes Mitglied, das an einem Arbeitsgebiet interessiert ist, für das ein Technisches Komitee gegründet wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, gesetzgebender oder nicht gesetzgebender Art, die mit ISO in Verbindung stehen, sind auch an der Arbeit beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Internationale Normen werden nach den Regeln der ISO/IEC Direktiven Teil 2 gestaltet.

Die Hauptaufgabe der Technischen Komitees ist es, Internationale Normen zu erarbeiten. Die von den Technischen Komitees verabschiedeten internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedskörperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert Zustimmung von mindestens 75 % der abstimmenden Mitgliedskörperschaften.

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.

ISO 11505 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 201 „*Surface chemical analysis*“, Unterkomitee SC 8 „*Glow discharge spectroscopy*“, erarbeitet.

Chemische Oberflächenanalyse — Allgemeine Verfahren zur quantitativen Tiefenprofilanalyse mittels optischer Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie (ISO 11505:2012)

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt ein Verfahren der optischen Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie (GD-OES) zur Bestimmung der Dicke, flächenbezogenen Masse^{N1)} und chemischen Zusammensetzung von Oberflächenschichten.

Sie beschränkt sich auf die Beschreibung der allgemeinen Verfahren zur quantitativen GD-OES-Bestimmung und gilt nicht direkt für die quantitative Analyse einzelner Materialien mit veränderlicher Dicke und verschiedenen zu bestimmenden Elementen.

ANMERKUNG In jeder einzelnen Norm für ein Prüfmaterial werden ein Geltungsbereich für die Oberflächenschichtdicke sowie Analytelemente festzulegen und Ergebnisse von Ringversuchen für die Validierung der Verfahren anzugeben sein.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 14707, *Surface chemical analysis — Glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES) — Introduction to use*

ISO 14284, *Steel and iron — Sampling and preparation of samples for the determination of chemical composition*

3 Kurzbeschreibung

Das hierin beschriebene Analysenverfahren umfasst die folgenden Prozesse:

- Kathodensputtern der Oberflächenschicht in einer Gleichstrom- oder Hochfrequenz-Glimmentladungs-vorrichtung;
- Anregung der Analytatom- und -ionen im Plasma, das in der Glimmentladungsvorrichtung gebildet wird;
- spektrometrische Messung der Intensitäten der charakteristischen Emissionsspektrallinien der Analytatom- und -ionen als Funktion der Sputterzeit (qualitatives Tiefenprofil);
- Umwandlung des qualitativen Tiefenprofils in zeitbezogenen Intensitätseinheiten zu tiefenbezogenen Massenanteilen mittels Kalibrierfunktionen (quantitative Bestimmung).

Die Kalibrierung des Systems erfolgt durch Messungen an Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung und gemessener Sputterraten.

N1) Nationale Fußnote: Die flächenbezogene Masse wird auch als Auflage oder Massenbelegung bezeichnet.

4 Prüfeinrichtung

4.1 Optisches Glimmentladungs-Emissionsspektrometer

4.1.1 Allgemeines

Die erforderliche Messausrüstung umfasst ein optisches Emissionsspektrometer-System, das aus einer (mit Gleichstrom oder HF-Wechselstrom betriebenen) Glimmentladungsquelle vom Grimm-Typ [10] oder eines ähnlichen Typs und einem optischen Simultanspektrometer besteht, wie in ISO 14707 beschrieben, und das in der Lage ist, geeignete Spektrallinien für die Analytelemente zu liefern. Optische Sequenzspektrometer (Monochromatoren) sind nicht geeignet, da mehrere analytische Wellenlängen bei einer hohen Datenerfassungsgeschwindigkeit gleichzeitig gemessen werden müssen.

Der Innendurchmesser der Hohlanode der Glimmentladungsquelle sollte zwischen 1 mm und 8 mm betragen. Eine Kühlvorrichtung für dünne Proben, z. B. ein Metallblock mit zirkulierender Kühlflüssigkeit wird ebenfalls empfohlen, ist jedoch für die Umsetzung des Verfahrens nicht zwingend notwendig.

Da das Prinzip der Bestimmung auf dem kontinuierlichen Sputtern der Oberflächenschicht beruht, muss das Spektrometer mit einem digitalen Ausgabesystem für die zeitaufgelöste Messung der Emissionsintensitäten ausgestattet sein. Es wird ein System empfohlen, das eine Datenerfassungsgeschwindigkeit von min. 500 Messungen/Sekunde je Spektralkanal erreichen kann, für eine große Anzahl von Anwendungen sind jedoch Geschwindigkeiten > 50 Messungen/Sekunde je Spektralkanal ausreichend.

4.1.2 Auswahl der Spektrallinien

Für jeden zu bestimmenden Analyten gibt es eine Reihe von Spektrallinien, die genutzt werden können. Es müssen geeignete Linien auf der Grundlage mehrerer Faktoren, einschließlich des Spektralbereichs des verwendeten Spektrometers, des Analytmassenanteil-Wertebereiches, der Empfindlichkeit der Spektrallinien und jeglicher Störung durch andere, in der Probe vorliegende Elemente, ausgewählt werden. Bei Anwendungen, in denen einige der untersuchten Analyten die vorwiegenden Elemente^{N2)} in der Probe sind, muss dem Auftreten von Selbstabsorption von bestimmten hochempfindlichen Spektrallinien (sogenannten Resonanzlinien) besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Selbstabsorption verursacht nichtlineare Kalibrierkurven bei hohen Analyt-Massenanteilwerten, weshalb stark selbstabsorbierende Linien für die Bestimmung der Hauptelemente vermieden werden sollten. Vorschläge bezüglich geeigneter Spektrallinien sind in Anhang B enthalten. Es dürfen andere als die angeführten Spektrallinien verwendet werden, solange sie günstige Eigenschaften haben.

4.1.3 Auswahl des Typs der Glimmentladungsquelle

4.1.3.1 Anodengröße

Die meisten auf dem Markt befindlichen GD-OES-Messgeräte werden mit Wahlmöglichkeiten zur Verwendung unterschiedlicher Anodendurchmesser geliefert, von denen 2 mm, 4 mm und 8 mm die gebräuchlichsten sind. Einige ältere Messgeräte haben nur eine Anode, gewöhnlich 8 mm, während die gebräuchlichste Anode in modernen Messgeräten 4 mm groß ist. Eine größere Anode erfordert größere Proben und eine höhere Leistung bei der Analyse, wodurch die Probe stärker erwärmt wird. Andererseits führt eine größere Anode zu einem Plasma größeren Volumens, das mehr Licht aussendet und somit geringere Nachweisgrenzen (d. h. höhere analytische Empfindlichkeit) zur Folge hat. Des Weiteren hilft eine größere Anode bei der Maskierung von Inhomogenitäten innerhalb der Oberflächenschicht. Dies kann ein Vorteil sein oder nicht, was von der Anwendung abhängt. In einer Vielzahl von Anwendungen stellt eine Anode von 4 mm einen guten Kompromiss dar. Bei Anwendungen zur Oberflächenanalyse ist es jedoch recht üblich, dass Probleme bezüglich der Überhitzung der Probe durch z. B. Oberflächenschichten mit schlechter

N2) Nationale Fußnote: Hauptelemente.

Wärmeleitung und/oder sehr dünne Proben auftreten. In derartigen Fällen sollte die kleinere 2-mm-Anode bevorzugt werden, auch wenn damit ein gewisser Verlust an analytischer Empfindlichkeit verbunden ist.

4.1.3.2 Art der Stromversorgung

Die Glimmentladungsquelle kann entweder ein mittels Gleichstrom(DC)-Stromversorgung betriebener Typ oder ein Hochfrequenz(HF)-Typ sein. Der bedeutendste Unterschied besteht darin, dass der HF-Typ sowohl leitende als auch nichtleitende Proben sputtern kann, und somit ist er der einzige Typ, der z. B. für Polymerbeschichtungen und isolierende Oxidschichten verwendet werden kann. Andererseits ist es technisch einfacher, die elektrischen Quellenparameter (Spannung, Stromstärke, Leistung) einer DC-Quelle zu messen und zu regeln. Einige handelsübliche GD-OES-Systeme können mit der Option bereitgestellt werden, zwischen DC- und HF-Betrieb umzuschalten; es gibt aber auch System mit ausschließlich HF-Betrieb. Zusammengefasst, es gibt eine sehr große Anzahl an Anwendungen, bei denen DC- oder HF-Quellen verwendet werden können, und einige, bei denen lediglich eine HF-Quelle angewendet werden kann.

4.1.3.3 Betriebsart

Sowohl DC- als auch HF-Quellen können in verschiedenen Betriebsarten bezüglich der Regelung der elektrischen Parameter (Spannung, Stromstärke, Leistung) und des Drucks betrieben werden. Hierfür gibt es mehrere Gründe:

- „historische“ Gründe (ältere Messgeräte haben einfachere aber funktionelle Stromversorgungen; derweil hat sich die Technologie so entwickelt, dass neuere Modelle eine genauere und leichter zu bedienende Quellenregelung haben);
- verschiedene Hersteller haben unterschiedliche Lösungen für die Quellenregelung gewählt;
- es gibt einige anwendungsbezogene Aspekte, bei denen eine bestimmte Betriebsart vorzuziehen ist.

Diese Internationale Norm enthält Anweisungen zur Optimierung der Quellenparameter auf Grundlage einiger verfügbarer Betriebsarten. Der wichtigste Grund hierfür ist die Bereitstellung umfassender Anweisungen, damit mehrere Typen von Messgeräten einbezogen werden. Bei den meisten Anwendungen gibt es keinen wesentlichen Unterschied zwischen diesen Betriebsarten hinsichtlich analytischer Leistung, es bestehen jedoch Unterschiede in Form der praktischen Anwendbarkeit und Leichtigkeit des Betriebs. Zum Beispiel wird ein mit aktiver Druckregelung ausgestattetes System bei jeder Anwendung eines bestimmten Analysenverfahrens automatisch auf die gleichen elektrischen Quellenparameter eingestellt. Ohne diese Technologie ist normalerweise eine gewisse manuelle Einstellung des Drucks erforderlich, um die gewünschten elektrischen Quellenparameter zu erhalten.

ANMERKUNG In diesem Zusammenhang sollte beachtet werden, dass die als Emissionsausbeute [11][12] bekannte Größe die Grundlage für die Kalibrierung und quantitative Bestimmung nach dieser Internationalen Norm bildet. Es hat sich herausgestellt, dass die Emissionsausbeute mit der Stromstärke und Spannung und in geringerem Ausmaß mit dem Druck schwankt [17]. In der Praxis ist es auf Grund der Abweichungen in den elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Materialien nicht möglich, alle drei Parameter für alle Proben konstant zu halten. Bei einigen Messgerätetypen können die elektrischen Quellenparameter (die Plasmaimpedanz) daher mittels automatischen Systemen, die den Druck während der Analyse ändern, konstant gehalten werden. Alternativ gibt es Verfahren zum Korrigieren der Impedanzschwankungen mit empirisch abgeleiteten Funktionen [17], und diese Art Korrektur wird in der Software von handelsüblichen GD-OES-Systemen implementiert.

5 Justieren der Einstellungen des Glimmentladungsspektrometrie-Systems

5.1 Allgemeines

Die Vorbereitung des Messgerätes für die Anwendung erfolgt nach den Herstelleranweisungen oder lokal dokumentierten Verfahren.

HF-Quellen unterscheiden sich von DC-Quellen in der Hinsicht, dass bei einigen Messgerätemodellen nur die zugeführte HF-Leistung (Vorwärtsleistung) gemessen werden kann und nicht die im Glimmentladungs-plasma entfaltete tatsächliche Leistung. Die zugeführte HF-Leistung liegt üblicherweise im Bereich von 10 W bis 100 W, jedoch ist anzumerken, dass die HF-Verlustleistungen in den Anschlüssen, Kabeln usw. zwischen den verschiedenen Messgerätemodellen beträchtlich schwanken können. Typische Verlustleistungen betragen zwischen 10 % und 50 % der zugeführten Leistung. Außerdem sind die Möglichkeiten zum Messen der zusätzlichen elektrischen Parameter Spannung und Stromstärke im Plasma auf Grund technischer Schwierigkeiten mit HF-Systemen mehr oder weniger eingeschränkt und können einige bestehende Gerätemodelle nur die zugeführte HF-Leistung messen.

Zwischen DC und HF besteht kein Unterschied hinsichtlich der Möglichkeiten zum Messen des Drucks. In einer Quelle vom Grimm-Typ gibt es jedoch große Druckunterschiede, und die erhaltenen Druckmesswerte hängen von der Lage des Druckmessgerätes ab. Einige Gerätemodelle sind mit einem Druckmessgerät zum Messen des tatsächlichen Drucks im Plasma versehen, während andere ein Druckmessgerät näher zur Pumpe auf der „Niederdruckseite“ der Quelle haben. Aus diesem Grund können die Druckmesswerte bei einigen Messgeräten nur zur Einstellung der Quellenparameter und nicht als Maß für den tatsächlichen Betriebsdruck im Plasma verwendet werden.

Beim optischen System besteht der wichtigste Vorbereitungsschritt in der Überprüfung, ob der Eintrittsspalt zum Spektrometer ordnungsgemäß ausgerichtet ist, wobei dem vom Messgerätehersteller angegebenen Verfahren zu folgen ist. Dies stellt sicher, dass die Emissionsintensitäten an den Scheitelpunkten der Spektrallinien gemessen werden, um ein optimales Signal-Untergrund-Verhältnis zu erhalten. Bezüglich weiterer Informationen siehe ISO 14707.

Der wichtigste Schritt bei der Entwicklung eines Verfahrens für eine bestimmte Anwendung ist die Optimierung der Parameter der Glimmentladungsquelle. Die Quellenparameter müssen so gewählt werden, dass die folgenden drei Ziele erreicht werden:

- a) angemessenes Sputtern der Testproben, um die Analysendauer ohne Überhitzen der Probe zu vermindern;
- b) gute Kraterform für eine gute Tiefenauflösung;
- c) konstante Anregungsbedingungen bei Kalibrierung und Analyse für höchstmögliche Genauigkeit.

Zwischen diesen drei Zielen sind oft Kompromisse notwendig. Genauere Anleitungen zur Einstellung der Quellenparameter sind in 5.2 und 5.3 angegeben.

Die Einstellungen der Hochspannung für die Detektoren hängen von den Quellenparametern ab, das Verfahren ist jedoch für alle Betriebsarten der Quelle gleich. Dieses Verfahren wird daher nur bei der ersten Betriebsart beschrieben.

Gleichermaßen sind die Schritte zum Einstellen der Quelleneinstellungen bezüglich Signalstabilität und Sputter-Kraterform grundsätzlich für alle Betriebsarten ähnlich. Daher werden diese Verfahren nur bei der ersten Betriebsart genau beschrieben.

5.2 Einstellung der Entladungsparameter einer DC-Quelle

5.2.1 Eingespister Konstantstrom und Konstantspannung

5.2.1.1 Allgemeines

Die beiden Regelparameter sind die eingespeiste Stromstärke und die angelegte Spannung. Die Stromversorgung für die Glimmentladungsquelle ist auf Betrieb mit Konstantstrom/Konstantspannung einzustellen. Anschließend werden Strom und Spannung auf die vom Hersteller empfohlenen typischen Werte eingestellt. Wenn es keine empfohlenen Werte gibt, werden die Spannung auf 700 V und der Strom auf einen Wert im Bereich von 5 mA bis 10 mA für eine 2-mm- oder 2,5-mm-Anode, 15 mA bis 30 mA für eine 4-mm-Anode oder 40 mA bis 100 mA für eine 7-mm- oder 8-mm-Anode eingestellt. Bei fehlenden Vorkenntnissen bezüglich der optimalen Stromstärke wird empfohlen, mit einem Wert zu beginnen, der etwa in der Mitte des empfohlenen Bereichs liegt.

5.2.1.2 Einstellung der Hochspannung der Detektoren

Es werden Proben mit Oberflächenschichten aller zu bestimmenden Arten ausgewählt. Bei allen Proben wird bei eingeschalteter Quelle das Ausgangssignal der Detektoren für die Analytate zu beobachten. Die Hochspannung der Detektoren wird so eingestellt, dass eine ausreichende Empfindlichkeit beim geringsten Analyt-Massenanteil ohne Sättigung des Detektorsystems beim höchsten Analyt-Massenanteil sichergestellt ist.

5.2.1.3 Einstellung der Entladungsparameter

Für jede Art Testproben wird eine vollständige Tiefenprofilmessung durchgeführt, indem sie bei der Glimmentladung für eine ausreichend lange Zeit gesputtert wird, um die Oberflächenschichten vollständig zu entfernen und anschließend deutlich in das Grundmaterial einzudringen. Durch Beobachten der Emissionsintensitäten in Abhängigkeit von der Sputterzeit (oft als qualitatives Tiefenprofil bezeichnet) wird verifiziert, dass die ausgewählten Quelleinstellungen stabile Emissionssignale über das gesamte Tiefenprofil bis hinein ins Substrat ergeben. Sollte sich dies nicht bestätigen, wird einer der Regelparameter um einen geringen Betrag reduziert und wieder durch die gesamte Oberflächenschicht gesputtert. Ist die Stabilität weiterhin nicht zufriedenstellend, wird der andere Regelparameter um einen geringen Betrag vermindert und die Messungen werden wiederholt. Wenn es sich als notwendig erweist, wird dieses Verfahren für eine Anzahl an Kombinationen der Einstellparameter wiederholt, bis stabile Emissionsbedingungen erhalten werden.

ANMERKUNG Instabile Emissionssignale können eine thermische Instabilität der Oberflächenschichten der Proben anzeigen; das Kühlen der Proben ist in dieser Hinsicht hilfreich.

5.2.1.4 Optimierung der Kraterform

Wenn ein geeignetes Profilmessgerät zur Verfügung steht, wird folgendes Verfahren übernommen. Eine Probe mit einer für die zu analysierenden Testproben typischen Oberflächenschicht wird auf eine Tiefe von 10 µm bis 20 µm gesputtert, ohne die Schicht zu durchdringen. Dies ist nur bei Anwendungen möglich, bei denen Oberflächenschichten derartiger Dicke vorhanden sind. Wenn keine derartige Probe verfügbar ist, wird eine Stahl- oder Messingprobe verwendet. Die Kraterform wird mit dem Profilmessgerät gemessen. Dieses Verfahren wird einige Mal mit geringfügig anderen Werten von einem der Regelparameter wiederholt. Es werden die Bedingungen ausgewählt, die einen Krater mit optimalem ebenem Boden ergeben. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet, vorausgesetzt, dass die Stabilität der Emissionsbedingungen nach 5.1.1.3 nicht beeinträchtigt wird. In einigen Fällen ist ein gewisser Kompromiss zwischen diesen beiden Anforderungen erforderlich.

5.2.2 Eingespister Konstantstrom und Konstantdruck

Die beiden Regelparameter sind der eingespeiste Strom und der Druck. Die Stromversorgung für die Glimmentladungsquelle wird auf Konstantstrombetrieb eingestellt. Anschließend wird der Strom auf einen vom Hersteller empfohlenen typischen Wert eingestellt. Wenn es keine empfohlenen Werte gibt, wird der Strom auf einen Wert im Bereich von 5 mA bis 10 mA für eine 2-mm- oder 2,5-mm-Anode, 15 mA bis 30 mA für eine 4-mm-Anode oder 40 mA bis 100 mA für eine 7-mm- oder 8-mm-Anode eingestellt. Bei fehlenden Vorkenntnissen bezüglich der optimalen Stromstärke wird empfohlen, mit einem Wert zu beginnen, der etwa in der Mitte des empfohlenen Bereichs liegt. Eine typische beschichtete Probe wird gesputtert und der Druck so eingestellt, dass eine Spannung von etwa 700 V in der Oberflächenschicht erreicht wird.

Die Hochspannung der Detektoren wird nach 5.2.1.2 eingestellt.

Die Entladungsparameter werden nach 5.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst der Strom und, sofern notwendig, der Druck eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 5.2.1.4 durch Einstellen der Regelparameter optimiert. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet.

Vor dem Sputtern eines neuen Probenotyps wird ein Versuchslauf durchgeführt, um sicherzustellen, dass sich die Spannung nicht um mehr als 5 % vom zuvor ausgewählten Wert geändert hat. Sollte dies der Fall sein, wird der Druck nachgeregelt, bis der richtige Wert erhalten wird.

5.2.2.1 Angelegte Konstantspannung und Konstantdruck

Die beiden Regelparameter sind die angelegte Spannung und der Druck. Die Stromversorgung für die Glimmentladungsquelle wird auf Konstantspannungsbetrieb eingestellt. Zuerst wird die Spannung auf einen vom Hersteller empfohlenen typischen Wert eingestellt. Wenn es keine empfohlenen Werte gibt, wird die Spannung auf 700 V eingestellt. Eine typische beschichtete Testprobe wird gesputtert und der Druck so eingestellt, dass ein Strom im Bereich von 5 mA bis 10 mA für eine 2-mm- oder 2,5-mm-Anode, 15 mA bis 30 mA für eine 4-mm-Anode oder 40 mA bis 100 mA für eine 7-mm- oder 8-mm-Anode in der Oberflächenschicht erreicht wird. Bei fehlenden Vorkenntnissen bezüglich optimaler Stromstärke wird empfohlen, mit einem Wert zu beginnen, der etwa in der Mitte des empfohlenen Bereichs liegt.

Die Hochspannung der Detektoren wird nach 5.2.1.2 eingestellt.

Die Entladungsparameter werden nach 5.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die Spannung und, sofern notwendig, der Druck eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 5.2.1.4 durch Einstellen der Regelparameter optimiert. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet.

Vor dem Sputtern eines neuen Probenotyps wird ein Versuchslauf durchgeführt, um sicherzustellen, dass sich die Stromstärke nicht um mehr als 5 % vom zuvor ausgewählten Wert geändert hat. Sollte dies der Fall sein, wird der Druck nachgeregelt, bis der richtige Wert erhalten wird.

5.3 Einstellung der Entladungsparameter einer HF-Quelle

5.3.1 Zugeführte Konstantleistung und Konstantdruck

Die beiden Regelparameter sind die zugeführte Leistung und der Druck. Zuerst wird die zugeführte Leistung (Vorwärtsleistung) eingestellt und anschließend wird der Quellendruck auf die vom Hersteller vorgeschlagenen Werte eingestellt. Wenn es keine empfohlenen Werte gibt, werden die zugeführte Leistung und der Druck auf Werte eingestellt, die etwa in der Mitte der für das verwendete Messgerät verfügbaren Bereiche liegen. An einer Eisen- oder Stahlprobe wird die Eindringgeschwindigkeit (d. h. Tiefe je Zeiteinheit) gemessen, wobei die Leistung so eingestellt wird, dass die Eindringgeschwindigkeit etwa 2 µm/min bis 3 µm/min beträgt.

Die Hochspannung der Detektoren wird nach 5.2.1.2 eingestellt.

Die Entladungsparameter werden nach 5.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die zugeführte Leistung und, sofern notwendig, der Druck eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 5.2.1.4 durch Einstellen der Regelparameter zu optimiert.

Die Eindringgeschwindigkeit am Eisen- oder Stahlproben wird nochmals gemessen, wobei die zugeführte Leistung, sofern notwendig, so eingestellt wird, dass sie wieder etwa 2 µm/min bis 3 µm/min beträgt. Der Zyklus der Leistungs- und Druckeinstellung wird solange wiederholt, bis keine wesentliche Änderung in der Eindringgeschwindigkeit oder Kraterform festgestellt wird. Die angewendeten Einstellungen der Leistung und des Drucks werden in Einheiten aufgezeichnet, die für den Messgerätetyp gelten. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet.

5.3.2 Zugeführte Konstantleistung und konstanter Spannungsmittelwert

Die beiden Regelparameter sind die zugeführte Leistung und die DC-Vorspannung. Zuerst wird die zugeführte Leistung eingestellt und anschließend wird der Quellendruck eingestellt, um eine DC-Vorspannung zu erreichen, die für die vom Hersteller vorgeschlagenen Werte typisch ist. Wenn es keine empfohlenen Werte gibt, werden die zugeführte Leistung und die DC-Vorspannung auf Werte eingestellt, die etwa in der Mitte der üblicherweise zur Tiefenprofilierung von Metallproben angewendeten Bereiche liegen. Bei mit aktiver Druckregelung ausgestatteten Messgeräten kann dies automatisch erreicht werden. An einer Eisen- oder Stahlprobe wird die Eindringgeschwindigkeit (d. h. Tiefe je Zeiteinheit) gemessen, wobei die Leistung so eingestellt wird, dass die Eindringgeschwindigkeit etwa 2 µm/min bis 3 µm/min beträgt. Es ist zu beachten, dass dieses Verfahren nur für leitende Oberflächenschichten gilt, da die DC-Vorspannung bei einer Probe mit nichtleitender Oberflächenschicht nicht gemessen werden kann.

Die Hochspannung der Detektoren wird nach 5.2.1.2 eingestellt.

Die Entladungsparameter werden nach 5.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die zugeführte Leistung und, sofern notwendig, die Gleichstromvorspannung eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 5.2.1.4 durch Einstellen der Regelparameter optimiert.

Die Eindringgeschwindigkeit an der Eisen- oder Stahlprobe wird nochmals gemessen, wobei die zugeführte Leistung, sofern notwendig, so eingestellt wird, dass sie wieder etwa 2 µm/min bis 3 µm/min beträgt. Der Zyklus der Leistungs- und DC-Vorspannungseinstellung wird solange wiederholt, bis keine wesentliche Änderung in der Eindringgeschwindigkeit oder Kraterform festgestellt wird. Sollte dies der Fall sein, wird die DC-Vorspannung nachgeregelt, bis der richtige Wert erhalten wird. Die zugeführte Leistung und die DC-Vorspannung werden in Einheiten aufgezeichnet, die für den Messgerätetyp gelten. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet.

5.3.3 Konstante effektive Leistung und HF-Spannung

Die beiden Regelparameter sind die effektive Leistung und die HF-Spannung. Die konstante effektive Leistung ist hier als die zugeführte Leistung abzüglich der reflektierten Leistung und der Blindleistung, die mit angebrachter Probe aber ohne Plasma (Vakuumbedingungen) gemessen wird, definiert. Die HF-Spannung ist als der Effektivwert der Spannung an der Elektrode^{N3)} (siehe nachfolgende Anmerkung) definiert.

Die Stromversorgung für die Glimmentladungsquelle wird auf den Betrieb mit konstanter effektive Leistung/konstanter HF-Spannung eingestellt. Zuerst wird die Leistung auf einen vom Hersteller empfohlenen typischen Wert eingestellt. Wenn es keine empfohlenen Werte gibt, wird die HF-Spannung auf 700 V und die Leistung zum Beispiel auf einen Wert im Bereich von 10 W bis 15 W für eine 4-mm-Anode oder 5 W bis 10 W für eine 2-mm-Anode eingestellt. Bei fehlenden Vorkenntnissen bezüglich optimaler Leistung wird empfohlen, mit einem Wert zu beginnen, der etwa in der Mitte des empfohlenen Bereichs liegt.

Die Hochspannung der Detektoren wird nach 5.2.1.2 eingestellt.

Die Entladungsparameter werden nach 5.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die Leistung und, sofern notwendig, die HF-Spannung eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 5.2.1.4 durch Einstellen der Regelparameter optimiert. Es werden die Bedingungen ausgewählt, die einen Krater mit optimalem ebenem Boden ergeben. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet.

ANMERKUNG Um den Effektivwert der HF-Spannung zu bestimmen, ist es wesentlich, den Versatz zu berücksichtigen, der von der DC-Vorspannung hervorgerufen wird, die beim Sputtern von Nichtleitern an der Elektrode^{N3)} nicht gemessen werden kann. Wenn jedoch nur sehr dünne (< 100 µm) nichtleitende Schichten auf einer leitenden Probe analysiert werden, kann der Versatz geschätzt werden, und die mit 1,22 multiplizierte Amplitude der HF-Spannung kann als ausreichender Schätzwert des Spannungseffektivwerts verwendet werden [18]. Bei dicken Nichtleitern müssen komplexere Berechnungen durchgeführt werden [19]. Die Analyse von dicken Nichtleitern liegt jedoch außerhalb des Anwendungsbereiches dieser Internationalen Norm

5.4 Mindestanforderungen an die Leistungsfähigkeit

5.4.1 Allgemeines

Das Messgerät muss den nachfolgend in 5.4.2 und 5.4.3 festgelegten Leistungsanforderungen entsprechen.

ANMERKUNG Das Einrichten für die Analyse erfordert gewöhnlich einen iterativen Ansatz zur Einstellung der in dieser Internationalen Norm beschriebenen verschiedenen Geräteparameter.

5.4.2 Minimale Wiederholpräzision

Die folgende Prüfung muss durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob das Messgerät hinsichtlich der Wiederholpräzision ordnungsgemäß funktioniert.

An einer homogenen massiven Probe mit einem Analytgehalt, der einen Massenanteil von 1 % überschreitet, werden 10 Messungen der Emissionsintensität durchgeführt. Die Glimmentladungsbedingungen müssen den für die Analyse ausgewählten Bedingungen entsprechen. Die Messungen müssen mit einer Entladungsstabilisierungszeit (oft als „Preburn“ bezeichnet) von mindestens 50 s und einer Datenerfassungszeit zwischen 5 s und 30 s durchgeführt werden. Jede Messung muss an einer frisch vorbereiteten Oberfläche der Probe erfolgen. Die relative Standardabweichung der 10 Messungen wird berechnet. Die relative Standardabweichung muss jeglichen Anforderungen und/oder Festlegungen, die für die vorgesehene Anwendung relevant sind, entsprechen.

ANMERKUNG Auf diese Weise bestimmte typische Standardabweichungen sind 2 % oder weniger.

N3) Nationale Fußnote: Gemeint ist hier die Stelle der Leistungseinkopplung.

5.4.3 Nachweisgrenze

5.4.3.1 Allgemeines

Nachweisgrenzen sind geräte- und matrixabhängig. Demzufolge kann die Nachweisgrenze für einen bestimmten Analyten nicht für jedes verfügbare Messgerät oder die gesamte, hierin berücksichtigte Bandbreite an Oberflächenschichten einheitlich bestimmt werden. Für die Zwecke dieser Internationalen Norm gilt die Nachweisgrenze für jeden Analyten als vertretbar, wenn sie gleich oder kleiner als ein Fünftel des zu erwarteten Massenanteils, in der zu analysierenden Oberflächenschicht ist.

5.4.3.2 SNR-Verfahren

Das erste Verfahren wird oft Signal-Rausch-Verhältnis(SNR)-Verfahren genannt. Zur Bewertung der Nachweisgrenze für einen bestimmten Analyten sind folgende Schritte durchzuführen.

- a) Eine massive Probe wird als Blindprobe ausgewählt. Die Zusammensetzung der Probe sollte hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung der Matrix vorzugsweise ähnlich der zu analysierenden Oberfläche sein. Außerdem muss die Probe bekanntermaßen weniger Analyt als 1 µg/g enthalten.
- b) An der Blindprobe werden 10 Sputter-Wiederholversuche durchgeführt. Bei jedem Sputterversuch wird die Emissionsintensität bei der analytischen Wellenlänge für 10 s gemessen. Dies sind die Messungen zur Untergrund-Emissionsintensität. Die angewendeten Glimmentladungsbedingungen sollten vorzugsweise gleich denen sein, die bei der Analyse der beschichteten Probe angewendet werden. Bei jeder Messung muss die Blindprobe unter diesen Bedingungen für eine ausreichende Dauer vorgesputtert werden, um stabile Signale vor der quantitativen Bestimmung der Emissionsintensität zu erhalten. Für jeden einzelnen Sputterversuch wird ein nicht gesputterter Bereich der Blindprobenoberfläche verwendet.
- c) Die als Massenanteil angegebene Nachweisgrenze wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$DL = \frac{3 \times \sigma}{S} \quad (1)$$

Dabei ist

DL die Nachweisgrenze;

σ die Standardabweichung der in Schritt 2 durchgeführten Messungen der Untergrundintensität;

S die aus der Gerätekalibrierung abgeleitete analytische Empfindlichkeit, angegeben in zweckmäßigen Einheiten (Verhältnis der Intensität zum Massenanteil).

Wenn die berechnete Nachweisgrenze inakzeptabel ist, muss die Prüfung wiederholt werden. Wenn der zweite berechnete Wert ebenfalls inakzeptabel ist, muss vor der Analyse der Probe die Ursache untersucht und beseitigt werden.

5.4.3.3 SBR-RSDB-Verfahren

Das zweite Verfahren, das keine Blindprobe erfordert, wird oft SBR-RSDB-Verfahren (Signal-Untergrund-Verhältnis-Verfahren mit relativer Standardabweichung des Untergrunds) genannt und wie folgt durchgeführt:

- a) Es wird eine massive Probe ausgewählt, deren Zusammensetzung ähnlich der zu analysierenden Oberfläche ist und in dem der Massenanteil des Analyten genau bekannt und größer als 0,1 % ist. Wenn ein analytischer Elektronenübergang verwendet werden muss, der gegenüber Selbstabsorption anfällig ist (siehe 4.1.2), sollte der Massenanteil des Analyten möglichst 1 % nicht überschreiten.

- b) An der gewählten Probe werden drei Sputter-Wiederholversuche durchgeführt. Für jeden Sputterversuch wird die Emissionsintensität bei der analytischen Wellenlänge für 10 s integriert. Die angewendeten Glimmentladungsbedingungen müssen gleich denen sein, die bei der Analyse der beschichteten Probe angewendet werden. Bei jeder Messung muss die Probe unter diesen Bedingungen für eine ausreichende Dauer vorgesputtert werden, um stabile Signale vor der quantitativen Bestimmung der Emissionsintensität zu erhalten. Für jeden einzelnen Sputterversuch wird ein frisch vorbereiteter Oberflächenbereich der Probe verwendet. Es wird der Mittelwert der drei Wiederholmessungen der Emissionsintensität gebildet.
- c) Es wird ein peakfreier Bereich des Emissionsspektrums innerhalb von 0,2 nm des analytischen Peaks ausgewählt. An der gewählten Probe werden 10 Sputter-Wiederholversuche durchgeführt. Für jeden Sputterversuch wird die Intensität im peakfreien Bereich für 10 s integriert. Dies sind die Messwerte der Untergrundintensität. Die Glimmentladungsbedingungen und Vorsputterzeit müssen gleich denen in Schritt 2 sein. Es wird wieder ein frisch vorbereiteter Oberflächenbereich der Probe für jeden einzelnen Sputterversuch verwendet. Aus den 10 Wiederholmessungen werden der Mittelwert und die relative Standardabweichung berechnet.
- d) Die Nachweisgrenze wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$DL = \frac{3 \times (w_A \times \sigma_{\text{Rel},B} / 100)}{(I - I_B) / I_B} \quad (2)$$

Dabei ist

DL die Nachweisgrenze;

w_A der Massenanteil des Analyten in der Probe;

$\sigma_{\text{Rel},B}$ die relative Standardabweichung der Untergrundintensität aus Schritt 3, in Prozent;

I_B der Mittelwert der Untergrundintensität aus Schritt 3;

I der Mittelwert der Peakintensität aus Schritt 2.

Wenn die berechnete Nachweisgrenze inakzeptabel ist, muss die Prüfung wiederholt werden. Wenn der zweite berechnete Wert ebenfalls inakzeptabel ist, muss vor der Analyse der Probe die Ursache untersucht und beseitigt werden.

6 Probenahme

Die Probenahme wird nach ISO 14284 und/oder, soweit zutreffend, nach relevanten nationalen/Internationalen Normen durchgeführt. Wenn es keine derartigen Normen gibt, wird den Anweisungen des Herstellers des beschichteten Materials gefolgt oder nach einem anderen geeigneten Verfahren vorgegangen. Die Ränder eines beschichteten Streifens^{N4)} sollten möglichst vermieden werden. Die Größe der entnommenen Probe muss für die verwendete Glimmentladungsquelle geeignet sein. Normalerweise sind runde oder rechteckige Proben mit Größen (Durchmesser, Breite und/oder Länge) von 20 mm bis 100 mm geeignet. Dies beruht auf der Tatsache, dass der Durchmesser der O-Ringdichtung der Quelle üblicherweise zwischen 8 mm und 20 mm beträgt und es wünschenswert ist, eine ausreichende Fläche zu haben, um an jeder Probe mindestens zwei Wiederholmessungen durchzuführen.

N4) Nationale Fußnote: z. B. ein Streifen Stahlfeinblech.

Die Oberfläche der Probe wird mit einem geeigneten Lösemittel (z. B. Aceton oder Ethanol hoher Reinheit) gespült, um Öle zu entfernen. Die Oberfläche wird mit einem Inertgasstrom (Argon oder Stickstoff) oder sauberer, ölfreier Druckluft trocken geblasen, wobei darauf zu achten ist, die Oberfläche mit dem Gas Schlauch nicht zu berühren. Die befeuchtete Oberfläche darf mit einem befeuchteten, weichen, fusselfreien Tuch oder Papier vorsichtig abgewischt werden, um das Entfernen von Ölen zu erleichtern. Nach dem Abwischen wird die Oberfläche mit Lösemittel gespült und getrocknet, wie vorstehend beschrieben.

7 Kalibrierung

7.1 Allgemeines

Die Kalibrierung des Systems besteht in der Bestimmung der Kalibriergleichung für jeden Analyten und jede Spektrallinie, wie entweder in A.3 oder A.4 beschrieben. Für die Durchführung der Kalibrierung ist es notwendig, sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Sputterraten (Masseverlustraten) der Kalibrierprobe zu kennen. Die Software aller handelsüblichen Spektrometer ist so gestaltet, dass mehrere zweckbestimmte Kalibrierungen für verschiedene Anwendungen erstellt werden können. Eine Kombination aus einer Reihe von Einstellungen des Spektrometersystems und einer Reihe von bei diesen Einstellungen gültigen Kalibriergleichungen wird üblicherweise Analysenverfahren genannt.

7.2 Kalibrierproben

7.2.1 Allgemeines

Nach Möglichkeit müssen spektrometrische Kalibrierproben verwendet werden, die als zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) vertrieben werden, Referenzmaterialien (RM) sind aber ebenfalls zulässig. Da die quantitative Bestimmung auf der Emissionsausbeute beruht, brauchen die Kalibrierproben den Materialien der Oberflächenschichten in der Zusammensetzung nicht sehr ähnlich sein, müssen aber genau bestimmte und reproduzierbare Sputterraten haben. Insbesondere Proben mit sehr niedrigem Schmelzpunkt (Zn, Sn, Pb) werden auf Grund der Schwierigkeit, reproduzierbare und stabile Sputterraten zu erhalten, nicht empfohlen. Des Weiteren sind keine hochreinen Metalle für die richtige Kalibrierung bei hohen Massenanteilen notwendig, aber nützlich bei der Bestimmung des spektralen Hintergrunds. Die folgenden Betrachtungen sind bei der Auswahl der Kalibrierproben am wichtigsten:

- a) es wird empfohlen, mindestens fünf Kalibrierproben für jeden Analyten zu verwenden, die den Bereich von Null bis zum höchsten zu bestimmenden Massenanteil umfassen;
- b) die Kalibrierproben sollten so homogen sein, dass die während einer Kalibriermessung gesputterte Masse für die jeweilige Zusammensetzung repräsentativ ist.

Auf Grundlage dieser Vorgaben werden die in 7.2.2 bis 7.2.7 beschriebenen Arten von Kalibrierproben vorgeschlagen. Zusätzliche Kalibrierproben von anderen Legierungsarten, die die für die vorgesehene Anwendung untersuchten Analyten enthalten, dürfen ebenfalls verwendet werden.

ANMERKUNG 1 Ein Referenzmaterial (RM) ist ein Material, das im Hinblick auf eine oder mehrere festgelegter Eigenschaft(en) ausreichend homogen und stabil ist und hergestellt wurde, um für dessen vorgesehene Verwendung in einem Messverfahren geeignet zu sein.

ANMERKUNG 2 Ein zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM) ist ein Referenzmaterial, das durch ein messtechnisch gültiges Verfahren in Bezug auf eine oder mehrere festgelegte(n) Eigenschaft(en) charakterisiert wurde und durch ein Zertifikat begleitet, in dem der Wert der festgelegten Eigenschaft, die zugehörige Unsicherheit und eine Erklärung der messtechnischen Rückführung angegeben werden. Ein Standardreferenzmaterial (SRM) ist ein ZRM, das von der NIST, dem National Institute of Standards and Technology verteilt wird.

7.2.2 Niedriglegierte Eisen- oder Stahlkalibrierproben

Es werden Stahlkalibrierproben mit höheren Eisen-Massenanteilen als 98 % verwendet. Der Eisen-Massenanteil einer bestimmten Kalibrierprobe kann mit ausreichender Genauigkeit durch Subtrahieren der Summe der Massenanteile aller anderen bekannten Elemente von 100 % bestimmt werden. Für jegliche Verunreinigungen, die nicht gemessen werden, ist zu beachten, dass dann der berechnete Massenanteil größer ist als der wahre Wert. Niedriglegierter Stahl wird empfohlen, weil es eine Vielzahl an derartigen ZRM gibt und diese oft für eine große Anzahl an Elementen zertifiziert sind.

7.2.3 Kalibrierproben aus nichtrostendem Stahl

Es werden Kalibrierproben aus nichtrostendem Stahl verwendet, die Nickel-Massenanteile zwischen 10 % und 40 %, Chrom-Massenanteile zwischen 10 % und 40 %, Molybdän-Massenanteile zwischen 0,5 % und 10 % und Mangan-Massenanteile zwischen 0,1 % und 3 % in einer solchen Zusammensetzung enthalten, dass der Fe-Anteil > 30 % ist. Nichtrostender Stahl wird empfohlen, weil es eine Vielzahl an derartigen ZRM gibt und diese oft für eine große Anzahl an Elementen zertifiziert sind.

7.2.4 Sauerstoffreiche Kalibrierkörper

Es werden oxidische oder oxidbasierte Kalibrierproben mit größeren Sauerstoff-Massenanteilen als 10 % verwendet. Es sollten möglichst Kalibrierproben verwendet werden, die die gleiche Art Oxid enthalten wie die zu analysierenden Proben.

7.2.5 Kohlenstoffreiche Kalibrierproben

Es werden Gusseisen- und/oder Wolframcarbid-Kalibrierproben mit Kohlenstoff-Massenanteilen zwischen 2 % und 10 % verwendet. Siliciumcarbid funktioniert ebenfalls recht gut und hat einen Kohlenstoffgehalt von etwa 30 %.

7.2.6 Stickstoffreiche Kalibrierproben

Es werden nitridische oder nitridbasierte Kalibrierproben mit größeren Stickstoff-Massenanteilen als 2 % verwendet.

7.2.7 Hochreine Kupfer-Kalibrierproben

Es wird eine Kalibrierprobe aus hochreinem Kupfer verwendet, bei dem der Gesamtmassenanteil aller anderen Analyten geringer als 0,001 % ist. Diese Kalibrierprobe kann auch zur Bestimmung der Nullpunkte aller anderen Analyten außer Kupfer verwendet werden.

7.2.8 Hochreine Zink-Kalibrierproben

Es wird eine Kalibrierprobe aus hochreinem Zink verwendet, bei dem der Gesamtmassenanteil aller anderen Analyten geringer als 0,001 % ist. Diese Kalibrierprobe wird hauptsächlich zur Bestimmung der Nullpunkte aller anderen Analyten außer Zink verwendet. Er ist für diesen Zweck geeignet, da Zink ein Emissionsspektrum mit sehr wenigen Spektrallinien hat.

7.3 Validierungsproben

Proben für die Validierung (siehe 7.7) müssen hergestellt werden, um die Genauigkeit der Analysenergebnisse zu überprüfen. Diese Proben können auch als zusätzliche Kalibrierproben verwendet werden.

7.4 Bestimmung der Sputterrate von Kalibrierproben und Proben für die Validierung

Die Benennung „Sputterrate“ wird hierin als das Äquivalent zur Masseverlustrate während des Sputterns in der Glimmentladung verstanden. Die Benennung „relative Sputterrate“ wird hier als die Sputterrate der Probe dividiert durch die Sputterrate des unter gleichen Bedingungen gesputterten Referenzmaterials verstanden. Wenn die gesputterten Flächen der Probe und der Referenzprobe gleich sind, dann ist die relative Sputterrate äquivalent zur relativen Sputterrate je Flächeneinheit. Bei der Bestimmungen der Sputterraten ist wie folgt vorzugehen:

- a) eine Probenoberfläche wird entsprechend den Empfehlungen des Messgeräteherstellers oder nach einem anderen geeigneten Verfahren vorbereitet;
- b) Die Glimmentladungsparameter werden auf diejenigen eingestellt, die nach dem Verfahren in 5.2 oder 5.3 ausgewählt wurden;
- c) die Probe wird für eine Dauer gesputtert, die schätzungsweise einen 20 µm bis 40 µm tiefen Krater ergibt, und die Gesamtputterzeit wird aufgezeichnet;
- d) Schritt c) wird mehrmals wiederholt, wenn die Probenoberfläche groß genug ist, wobei die Gesamtputterzeit für jeden Krater aufgezeichnet wird;
- e) die mittlere Tiefe jedes Kraters wird mit einem optischen oder mechanischen Profilmessgerät gemessen, wobei mindestens vier Profilsuren in verschiedenen Richtungen über den Mittelpunkt des Kraters durchzuführen sind, oder mit Hilfe einer vollständigen 3D-Messung gemessen wird, falls das verwendete Gerät dies Möglichkeit besitzt [17].
- f) für absolute Sputterraten:
 - 1) Messung der Fläche von mindestens einem Krater,
 - 2) Berechnung des gesputterten Volumens jedes Kraters durch Multiplikation der gesputterten Fläche mit der mittleren Sputtertiefe,
 - 3) Berechnung der gesputterten Masse durch Multiplikation des Volumens mit der Dichte der Probes,
 - 4) Berechnung der Sputterrate für jeden Krater als Masse geteilt durch die Gesamtputterzeit und
 - 5) Berechnung der mittleren Sputterrate und der Standardabweichung aus den Messungen jedes Kraters;
- g) für relative Sputterraten:
 - 1) Berechnung der gesputterten Masse je Flächeneinheit für jeden Krater durch Multiplikation der mittleren Sputtertiefe mit der Dichte der Probe,
 - 2) Berechnung der Sputterrate je Flächeneinheit für jeden Krater durch Dividieren der gesputterten Masse je Flächeneinheit durch die Gesamtputterzeit,
 - 3) Wahl einer Referenzprobe (für das Multimatrixverfahren wird ein niedriglegierter Stahl, z. B. NIST 1761, empfohlen, da die Sputterrate in einem mittleren Bereich ist, bei einem mehr auf die Matrix abgestimmten Verfahren kann aber eine besser angepasste Probe verwendet werden) und Messen der mittleren Sputterrate je Flächeneinheit für diese Referenzprobe, wie vorstehend für die Kalibrier beschrieben,
 - 4) Berechnung der relativen Sputterrate für jeden Krater durch Dividieren der Sputterrate je Flächeneinheit durch die mittlere Sputterrate je Flächeneinheit der Referenzprobe und

- 5) Berechnung der mittlere relativen Sputterraten und der Standardabweichung aus den Messungen jedes Kraters.

Das Profilmessgerät sollte eine höhere Genauigkeit in der Tiefenkalibrierung als 5 % haben.

ANMERKUNG 1 Die gesputterte Masse kann auch durch Wägen der Probe vor und nach dem Sputtern bestimmt werden. In einigen Fällen ist dies praktischer als das vorstehend beschriebene Verfahren. Dies erfordert jedoch die Verwendung von Waagen mit äußerst hoher Genauigkeit, und die Unsicherheit in derartigen Messungen ist grundsätzlich schlechter als bei Messungen der Kratertiefe.

ANMERKUNG 2 Die Sputterraten einiger Referenzmaterialien werden möglicherweise vom Messgerätehersteller bereitgestellt.

Wenn die Laborausstattung vorhanden ist, ist die Dichte jeder Kalibrierprobe zu messen. Ein geeignetes Verfahren für homogene Proben ist das Dividieren der Probenmasse durch das -volumen, wobei das Proben-volumen durch Tauchen der Probe in Wasser nach der Methode von Archimedes gemessen wird (siehe ISO 3369). Alternativ kann das Probenvolumen aus den Probenmaßen oder die Dichte aus der Probenzusammensetzung nach Anhang A berechneten Dichte [siehe Gleichung (A.34)] abgeschätzt werden.

7.5 Messungen der Emissionsintensität von Kalibrierproben

Das Verfahren zum Messen der Kalibrierproben ist Folgendes.

- a) Die Oberflächen der Kalibrierproben werden entsprechend den Anweisungen des Messgeräteherstellers vorbereitet. Wenn keine derartigen Anweisungen verfügbar sind, ist trockenes Schleifen mit Schleifpapier mit 220-Körnung für jede massive Probe gewöhnlich ausreichend. Nassschleifen kann jedoch vorteilhaft sein. Nasse Proben können durch sorgfältiges Spülen mit Ethanol und anschließendes Trockenblasen der Oberfläche im Inertgasstrom (Argon oder Stickstoff) oder mit sauberer, ölfreier Druckluft getrocknet werden, wobei darauf zu achten ist, die Oberfläche mit dem Gasschlauch nicht zu berühren.
- b) Die Quellenparameter werden auf diejenigen eingestellt, die nach 5.2 oder 5.3 ausgewählt wurden. Es wird eine Vorsputterzeit von 50 s bis 200 s und eine Signalintegrationszeit von 5 s bis 30 s gewählt.
- c) Die Emissionsintensitäten der Analyten werden gemessen. Die Einheit, in der die Intensitäten angegeben werden, ist nicht wichtig. Gebräuchliche Einheiten sind Zählereignisse je Sekunde (cps, en: counts per second) oder Volt (V). Jeder Probe wird mindestens zweimal gemessen und die Mittelwerte berechnet.

7.6 Berechnung der Kalibriergleichungen

Die Kalibrierberechnungen werden nach einem der in Anhang A festgelegten Berechnungsverfahren durchgeführt. Die Software aller handelsüblichen GD-OES-Messgeräte enthält mindestens eins dieser Berechnungsverfahren.

7.7 Validierung der Kalibrierung

7.7.1 Allgemeines

Das folgende Verfahren wird unmittelbar nach der Kalibrierung durchgeführt, um zu bestätigen, dass die Kalibriergleichungen richtig sind. Dieser Prozess wird Validierung der Kalibrierung genannt (siehe Anmerkung). Es ist nicht notwendig, die Kalibrierung bei jeder Analyse einer neuen Probe zu validieren. Zum Überprüfen der Messgerätedrift über die Zeit muss ein ähnliches Verfahren (Verifizierung) auf einer regelmäßigeren Basis angewendet werden, wie in 7.8 beschrieben.

Nachfolgend sind zwei Validierungsverfahren beschrieben. Das erste Verfahren (siehe 7.7.2) nutzt massive Referenzmaterialien und das zweite (siehe 7.7.3) verwendet Referenzmaterialien mit Oberflächenschicht. Derartige Referenzmaterialien mit Oberflächenschicht sind oft schwierig zu erhalten. Dementsprechend ist das in 7.7.3 beschriebene Validierungsverfahren freigestellt.

ANMERKUNG Validierung ist die Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass die Anforderungen für einen spezifischen beabsichtigten Gebrauch oder eine spezifische beabsichtigte Anwendung erfüllt worden sind (zitiert aus ISO 9000:2005, 3.8.5). Validierung eines Verfahrens ist in ISO/IEC 17025:2005, 5.4.5 definiert. Die Validierung der Kalibrierung ist analog dazu (siehe Anmerkung in 7.8).

7.7.2 Überprüfung der Analysengenauigkeit mit massiven Referenzmaterialien

- a) Für die Validierung der Kalibrierung wird eine angemessene Anzahl an massiven Referenzmaterialien nach 7.2 ausgewählt.
- b) Die Emissionsintensitäten dieser Validierungsproben werden unter denselben Glimmentladungsbedingungen und mit den gleichen Vorsputter- und Integrationszeiten gemessen, wie sie für die Kalibrierung ausgewählt wurden. An jeder Probe müssen mindestens drei unabhängige Sputterversuche durchgeführt werden, wobei für jeden Sputterversuch eine frisch vorbereitete Oberfläche zu verwenden ist.
- c) Für jede Validierungsprobe werden auf Grundlage der Kalibriergleichungen die mittleren Massenanteile der Analyten berechnet.
- d) Es wird bestätigt, dass die auf diese Weise gemessenen mittleren Massenanteile der Analyten den bekannten Werten innerhalb geeigneter statistischer Grenzen entsprechen. Wird eine statistische Unstimmigkeit festgestellt, muss diese Unstimmigkeit untersucht werden. Es kann notwendig sein, die Kalibrierung zu wiederholen.

7.7.3 Überprüfung der Analysengenauigkeit mit oberflächenbeschichteten Referenzmaterialien

- a) Es wird den Anweisungen des Messgeräteherstellers für das Einrichten der Tiefenprofilanalyse gefolgt.
- b) Als Betriebsparameter für die Glimmentladung werden diejenigen verwendet, die bei der Erstellung der Kalibrierung angewendet wurden.
- c) Jedes oberflächenbeschichtete Referenzmaterial wird für eine ausreichende Dauer gesputtert, um sicherzustellen, dass die Oberflächenschicht vollständig abgetragen und beim Sputtern deutlich in das Substrat eingedrungen wird.
- d) Die Massenanteile der Analyten als Funktion der Tiefe werden mit den Kalibriergleichungen berechnet. Die Gerätesoftware kann auf automatische Berechnung dieser Beziehung am Ende jeder Analyse eingestellt werden.
- e) Die (flächenbezogene) Gesamtmasse der Oberflächenschicht wird in g/m^2 berechnet, wobei alle Hauptanalyten der Beschichtung einzubeziehen sind. Die Software der meisten handelsüblichen Messgeräte hat für diese Berechnung eine geeignete Funktion. Der Unterschied zwischen dem zugewiesenen Wert und dem berechneten Wert darf $\pm 5 \%$ nicht überschreiten.
- f) Die Beschichtungsdicke in μm wird berechnet. Der Unterschied zwischen den zugewiesenen Werten für ein Referenzmaterial (RM) und dem berechneten Wert muss $\pm 5 \%$ oder geringer sein. Der Unterschied zwischen den zugewiesenen Werten für einen chemisch analysierten, im Handel erhältlichen Streifen und dem berechneten Wert muss innerhalb von $\pm 10 \%$ liegen.

- g) Wenn ein Profilmessgerät verfügbar ist, kann eine einmalige Verifizierung der Tiefenberechnung vorgenommen werden. Wenn der zugewiesene Wert, der berechnete Wert und der Profilometerwert innerhalb statistischer Grenzen übereinstimmen, sind die Kalibriergleichungen annehmbar.
- h) Ist die Validierung nicht erfolgreich, muss das Problem untersucht werden. Es kann notwendig sein, die Kalibrierung zu wiederholen.

7.8 Verifizierung und Driftkorrektur

Das analytische Verhalten eines spektrometrischen Messgeräts kann mit der Zeit driften^{N5)}. Selbst wenn das Messgerät gerade kalibriert und validiert wurde, ist es notwendig, zu verifizieren, dass die Kalibriergleichungen vor der Bestimmung unbekannter Proben an jedem Arbeitstag oder bei jeder Arbeitsschicht noch anwendbar sind. Wenn der Gerätehersteller kein Verfahren zur Verifizierung der Kalibrierung bereitgestellt hat, muss folgendes Verfahren angewendet werden.

- a) Es wird eine begrenzte Anzahl an homogenen Proben ausgewählt, die für die Verifizierung der Kalibrierung verwendet werden. Diese Proben sollten idealerweise Zusammensetzungen haben, die den maßgeblichen Bereich der Massenanteile der zu analysierenden Elemente umfassen.
- b) Die Emissionsintensitäten dieser Proben werden unter denselben Entladungsbedingungen und mit den gleichen Vorsputter- und Integrationszeiten gemessen, wie sie für die Kalibrierung ausgewählt wurden. An jeder Probe müssen mindestens zwei Sputterversuche durchgeführt werden, wobei für jeden Sputterversuch eine frisch vorbereitete Oberfläche zu verwenden ist.
- c) Für jede Probe werden mittels der Kalibriergleichungen die mittleren Massenanteile der Analyten berechnet.
- d) Es wird bestätigt, dass die auf diese Weise gemessenen mittleren Massenanteile der Analyten den bekannten Werten innerhalb geeigneter statistischer Grenzen entsprechen. Wird eine statistische Unstimmigkeit festgestellt, erfolgt eine Driftkorrektur durch Verschieben der Kalibriergleichung oder durch Korrektur der Emissionsintensitäten, wie vom Gerätehersteller festgelegt.

Es wird empfohlen, eine Verifizierungsprobe nach der Driftkorrektur zu analysieren, um die Genauigkeit der Kalibriergleichungen nachzuweisen.

ANMERKUNG Verifizierung ist die Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass festgelegte Anforderungen erfüllt worden sind (zitiert aus ISO 9000:2005, 3.8.4; siehe auch Anmerkung in 7.7.1).

8 Analyse der Proben

8.1 Einstellung der Entladungsparameter

Die Quellenregler sind möglichst genau auf die gleichen Entladungsbedingungen einzustellen, wie sie für die Kalibrierung des Analysenverfahrens angewendet wurden.

8.2 Einstellen der Messzeit und Datenerfassungsrate

Es muss auch darauf geachtet werden, eine für den analysierten Typ der Probe geeignete Gesamtmessdauer und Datenerfassungsrate auszuwählen. In der Software aller handelsüblichen GD-OES-Systeme gibt es flexible Vorgaben für die Änderung der Erfassungsrate; in den meisten Fällen kann die Messzeit auch in Abschnitte mit unterschiedlichen Datenerfassungsraten unterteilt werden. Die Erfassungsraten werden von

N5) Nationale Fußnote: Mit dem analytischen Verhalten ist die Änderung des Ausgangssignals am Detektor gemeint, also eine Änderung der Messempfindlichkeit.

der Zeit, die zum Sputtern durch die typische Dicke der Oberflächenschichten der Probe benötigt wird, bestimmt. Es sollte daran gedacht werden, dass eine sehr hohe Rate zu sehr kurzen Integrationszeiten und somit zu stärker verrauschten Signalen führt. Allgemein wird empfohlen, dass eine Schicht oder ein anderes Merkmal im Tiefenprofil mindestens 10 Datenpunkte umfassen sollte. Oft ist es auch ratsam, eine Unterteilung in mindestens zwei Zeitintervalle zu haben, mit anfänglich hoher Erfassungsrate, um sich schnell ändernde Merkmale in der obersten Oberflächenschicht aufzulösen, und anschließender verminderter Rate, um das Signal-Rausch-Verhältnis der Signale zu verbessern.

Als Beispiel kann eine Probe mit einer sehr dünnen Oberflächenschicht von 5 nm und einer Sputterraten von 50 nm/s betrachtet werden. Es ist ratsam, die hohe Erfassungsrate bis zu einer Tiefe von mindestens dem Zweifachen der Schichtdicke, in diesem Fall 10 nm, beizubehalten. Dies bedeutet das Aufrechterhalten der hohen Erfassungsrate für mindestens 0,2 s und eine Erfassung von mindestens 20 Datenpunkten während dieser Zeit. Daraus folgt, dass die minimale anfängliche Datenerfassungsrate 100 Messungen je Sekunde betragen muss. Auf Grund der Tatsache, dass sich die Tiefenauflösung mit der Sputtertiefen verschlechtert, kann die Erfassungsrate stufenweise ohne Verlust an Tiefeninformationen vermindert werden. Für jede Anwendung müssen die am besten geeigneten Einstellungen ermittelt werden.

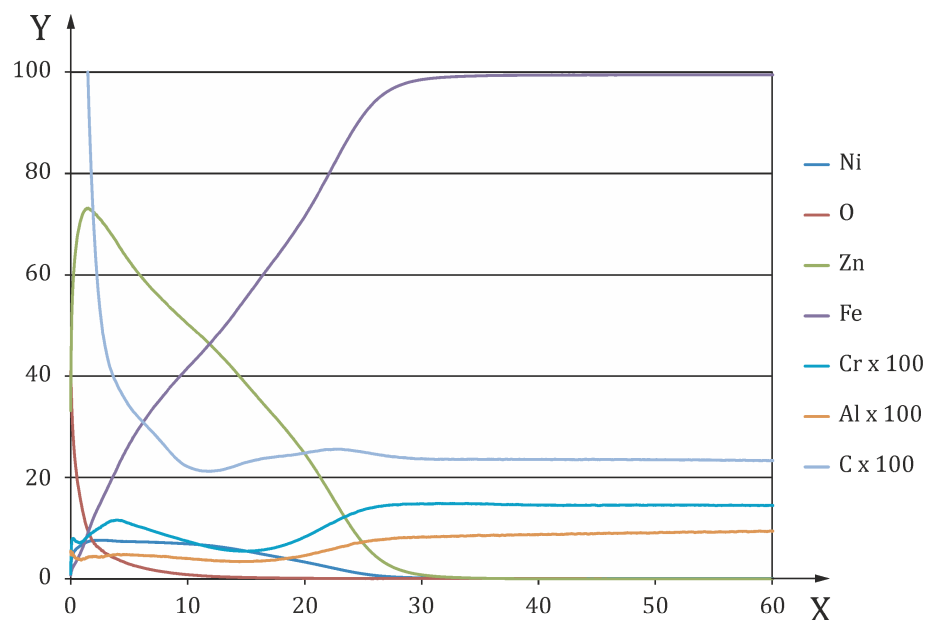
8.3 Quantitative Analyse der Tiefenprofile der Proben

Die quantitativ bestimmten Tiefenprofile werden mit den nach Abschnitt 7 erstellten Kalibrierungsbeziehungen nach einem der in Anhang A beschriebenen Berechnungsverfahren berechnet.

9 Auswertung

9.1 Angabe des quantitativen Tiefenprofils

Ein Beispiel eines quantitativen Tiefenprofils ist in Bild 1 dargestellt.



Legende

X Tiefe, μm
Y Massenanteil, %

Bild 1 — Quantitatives Tiefenprofil einer geglähten ZnNi-Beschichtung auf Stahl

9.2 Bestimmung der Gesamtbeschichtungsmasse je Flächeneinheit

9.2.1 In Fällen, in denen die Oberflächenschicht vollständig aus Elementen besteht, die im Substratmaterial in sehr geringen Konzentrationen vorliegen (z. B. eine ZnAl-Beschichtung auf einem Stahlsubstrat), kann die Beschichtungsmasse durch Integration des Tiefenprofils für jedes Element berechnet werden. Dies ist eine ziemlich unkomplizierte Berechnung, da das Massenanteil/Element/Tiefensegment aus dem quantitativen Tiefenprofil erhältlich ist und die meisten handelsüblichen Messgeräte eine Software zur Durchführung dieser Berechnungen haben. Es ist wichtig, die Integration nur für in den Oberflächenschichten vorliegende Elemente durchzuführen.

Im Folgenden wird eine allgemeine Empfehlung für die Bestimmung der Integrationstiefe gegeben.

- a) Die Oberflächenschichtdicke ist als der Abstand von der Oberfläche bis zu der Tiefe definiert, in der der Massenanteil eines ausgewählten Hauptelements der Oberflächenschicht auf 50 % des „Plateauwerts“ in der Oberflächenschicht vermindert ist.
- b) Die Breite der Grenzfläche ist als die Differenz zwischen zwei Punkten in der Tiefe definiert, in der die Massenanteile des ausgewählten Hauptelements 84 % und 16 % des „Plateauwerts“ in der Oberflächenschicht betragen. In Fällen, in denen die Oberflächenschicht nicht vollständig homogen oder sehr dünn ist, muss der „Plateauwert“ vom Analytiker abgeschätzt werden.
- c) Die Integrationstiefe ist die Summe der Oberflächenschichtdicken und der Grenzflächenbreite.

9.2.2 Für die Fälle, in denen ein Hauptelement der Oberflächenschicht das gleiche wie das des Substrats ist (z. B. Eisenoxid auf einem Stahlsubstrat), gibt es spezielle Berechnungsverfahren für bestimmte Anwendungen, z. B. ZnFe auf Stahl, beschrieben in ISO 16962.

9.3 Bestimmung der mittleren Massenanteile

Der mittlere Massenanteil jedes Elements in der Oberflächenschicht wird durch Dividieren der für das Element integrierten Masse je Flächeneinheit (innerhalb der Integrationstiefe nach 9.2) durch die Gesamtmasse der Oberflächenschicht je Flächeneinheit bestimmt.

10 Präzision

Auf Grund des Fehlens einer ausreichenden Menge von Proben mit Oberflächenschichten hinreichend gleichmäßiger Dicke wurde die Präzision des Verfahrens nicht bestimmt. Es wird jedoch angenommen, dass Präzisionsprüfungen für spezifische Anwendungen durchgeführt werden.

11 Prüfbericht

Es wird empfohlen, dass der Prüfbericht folgende Angaben enthält:

- a) alle notwendigen Informationen zum Identifizieren der Probe;
- b) das Laboratorium und das Datum der Analyse;
- c) das angewendete Verfahren, gegebenenfalls mit Verweisung auf diese Internationale Norm oder ein anderes Dokument;
- d) die Analysenergebnisse und die Form, in der sie ausgedrückt wurden;
- e) jegliche ungewöhnlichen Merkmale, die während der Bestimmung festgestellt wurden;
- f) jegliche Arbeitsschritte, die nicht in dieser Internationalen Norm festgelegt sind, und alle freigestellten Arbeitsschritte, die die Ergebnisse beeinflusst haben können.