

DIN ISO 16962

ICS 71.040.40

Einsprüche bis 2018-06-27

Entwurf

**Chemische Oberflächenanalyse –
Analyse von Zink- und/oder Aluminium basierten metallischen
Beschichtungen mit optischer Emissionsspektrometrie mit
Glimmentladung (ISO 16962:2017);
Text Deutsch und Englisch**

Surface chemical analysis –

Analysis of zinc- and/or aluminium-based metallic coatings by glow-discharge optical-emission spectrometry (ISO 16962:2017);

Text in German and English

Analyse chimique des surfaces –

Analyse des revêtements métalliques à base de zinc et/ou d'aluminium par spectrométrie d'émission optique à décharge lumineuse (ISO 16962:2017);

Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-04-27 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 92 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	5
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	6
Vorwort	7
Einleitung	8
1 Anwendungsbereich	9
2 Normative Verweisungen	9
3 Begriffe	9
4 Kurzbeschreibung	9
5 Prüfeinrichtung	10
5.1 Optisches Glimmentladungs-Emissionsspektrometer	10
5.1.1 Allgemeines	10
5.1.2 Auswahl der Spektrallinien	10
5.1.3 Auswahl des Typs des Glimmentladungsquelle	10
6 Justieren der Einstellungen des Glimmentladungsspektrometrie-Systems	11
6.1 Allgemeines	11
6.2 Einstellung der Parameter einer DC-Quelle	12
6.2.1 Eingespeister Konstantstrom und Konstantspannung	12
6.2.2 Eingespeister Konstantstrom und Konstantdruck	13
6.2.3 Konstantspannung und Konstantdruck	14
6.3 Einstellung der Entladungsparameter einer HF-Quelle	14
6.3.1 Allgemeines	14
6.3.2 Zugeführte Konstantleistung und Konstantdruck	14
6.3.3 Zugeführte Konstantleistung und konstanter Spannungsmittelwert	15
6.3.4 Konstante effektive Leistung und HF-Spannung	15
6.4 Mindestanforderungen an die Leistungsfähigkeit	16
6.4.1 Allgemeines	16
6.4.2 Minimale Wiederholpräzision	16
6.4.3 Nachweisgrenze	16
7 Probenahme	18
8 Kalibrierung	18
8.1 Allgemeines	18
8.2 Kalibrierproben	18
8.2.1 Allgemeines	18
8.2.2 Messing-Kalibrierproben	19
8.2.3 Zn-Al-Legierungsproben	19
8.2.4 Niedriglegierte Eisen- oder Stahlproben	19
8.2.5 Kalibrierproben aus nichtrostendem Stahl	19
8.2.6 Nickellegierungsproben	19
8.2.7 Proben aus Aluminium-Silizium-Legierung	19
8.2.8 Proben aus Aluminium-Magnesium-Legierung	19
8.2.9 Hochreine Kupfer- und Zinkproben	19
8.3 Validierungsproben und wahlfreie Referenzmaterialien (RM) für die Kalibrierung	19
8.3.1 Allgemeines	19
8.3.2 RM mit elektrolytischer Zink-Nickel-Beschichtung	20
8.3.3 RM mit elektrolytischer Zink-Eisen-Beschichtung	20
8.3.4 RM mit Zink-Aluminium-Schmelztauchbeschichtung	20
8.3.5 RM mit Zink-Eisen-Schmelztauchbeschichtung, gegläht	20
8.4 Bestimmung der Sputterraten von Kalibrierproben und Proben für die Validierung	20
8.5 Messungen der Emissionsintensität von Kalibrierproben	21
8.6 Berechnung der Kalibriergleichungen	22
8.7 Validierung mit Referenzmaterialien	22
8.7.1 Allgemeines	22
8.7.2 Überprüfung der Analysengenauigkeit mit massiven Referenzmaterialien	22

8.7.3	Überprüfung der Analysengenauigkeit mit oberflächenbeschichteten Referenzmaterialien	22
8.8	Verifizierung und Driftkorrektur	23
9	Analyse der Proben	24
9.1	Einstellung der Entladungsparameter	24
9.2	Einstellen der Messzeit und Datenerfassungsrate	24
9.3	Quantitative Analyse der Tiefenprofile der Proben	24
10	Auswertung der Ergebnisse	24
10.1	Angabe des quantitativen Tiefenprofils	24
10.2	Bestimmung der Gesamtbeschichtungsmasse je Flächeneinheit (flächenbezogene Beschichtungsmasse)	26
10.2.1	Allgemeines Verfahren	26
10.2.2	Verfahren für besondere Anwendungen	26
10.3	Bestimmung der mittleren Massenanteile	26
11	Präzision	26
12	Prüfbericht	27
Anhang A (normativ) Berechnung der Kalibrierkonstanten und quantitative Bewertung der Tiefenprofile		28
A.1	Allgemeines	28
A.2	Formelzeichen	28
A.2.1	In diesem Anhang allgemein verwendete Formelzeichen	28
A.2.2	Formelzeichen, die in A.2 und A.6 bezüglich der relativen Sputterraten verwendet werden	29
A.2.3	Formelzeichen, die in A.3 und A.7 bezüglich der absoluten Sputterraten verwendet werden	30
A.3	Berechnung der Kalibrierkonstanten mit relativen Sputterraten	30
A.4	Berechnung der Kalibrierkonstanten mit absoluten Sputterraten	31
A.5	Korrektur der Elementintensitäten und gesputterten Masse bei Schwankungen der Entladungsparameter	33
A.5.1	Allgemeines	33
A.5.2	Korrektur der Elementintensitäten auf Grundlage tabellierter Konstanten für Entladungsparameter	33
A.5.3	Spannungskorrektur der Emissionsausbeute in der Kalibrierfunktion	33
A.5.4	Korrektur der Sputterraten bezüglich Schwankungen der Entladungsparameter	34
A.6	Korrektur der auf dem Wasserstoffeinfluss beruhenden Emissionsausbeuten	34
A.6.1	Allgemeines	34
A.6.2	Korrektur der Elementintensitäten auf Grundlage der Wasserstoff-Referenzintensität und tabellierter Konstanten	34
A.6.3	Wasserstoffkorrektur der Emissionsausbeute in der Kalibrierfunktion	35
A.7	Berechnung der Massenanteile und gesputterten Masse mit relativen Sputterraten	35
A.7.1	Allgemeines	35
A.7.2	Berechnung auf Grundlage der relativen Element-Sputterraten	35
A.7.3	Berechnung auf Grundlage der Massenanteile der Elemente	36
A.8	Berechnung der Massenanteile und gesputterten Massen mit absoluten Sputterraten	36
A.8.1	Allgemeines	36
A.8.2	Berechnung auf Grundlage der Element-Sputterraten	37
A.8.3	Berechnung auf Grundlage der Massenanteile der Elemente	37
A.9	Berechnung der Sputtertiefe	38
A.9.1	Allgemeines	38
A.9.2	Berechnung auf Grundlage des konstanten Atomvolumens	38
A.9.3	Berechnung auf Grundlage der mittleren Dichte	38
Anhang B (informativ) Vorschläge geeigneter Spektrallinien		39
Anhang C (informativ) Bestimmung der Beschichtungsmasse je Flächeneinheit (flächenbezogene Beschichtungsmasse)		40
C.1	Allgemeines	40
C.2	Verfahren 1	40
C.2.2	Justierung der Fe-Kalibrierung	43
C.3	Verfahren 2	43

Anhang D (informativ) Zusätzliche Angaben zu internationalen Ringversuchen	45
Literaturhinweise	47

Bilder

Bild 1 — Quantitatives Tiefenprofil einer Zn-Al-Schmelztauchbeschichtung auf Stahl	25
Bild 2 — Quantitatives Tiefenprofil einer Zn-Fe-Galvanneal-Beschichtung auf Stahl	25
Bild C.1 — Quantitative Tiefenprofile für die Bestimmung des 95 %-Punktes des Zn-Plateauwertes einer Zn-Fe-Galvanneal-Beschichtung	42
Bild C.2 — Quantitative Tiefenprofile einer Zn-Fe-Galvanneal-Beschichtung, Bestimmung des Grenzflächenprofils der Fe-Beschichtung nach Verfahren 1	42
Bild C.3 — Quantitatives Tiefenprofil, angegeben als Massenanteil als Funktion der Tiefe zur Darstellung von Verfahren 2 bei einer Galvanneal-(ZnFe-)Beschichtung	44
Bild D.1 — Zusammenhang zwischen flächenbezogener Beschichtungsmasse und Wiederholstandardabweichung (SDr)	46
Bild D.2 — Logarithmischer Zusammenhang zwischen Elementanteil und Wiederholstandardabweichung	46

Tabellen

Tabelle 1 — Ergebnisse für die Wiederholstandardabweichung und die Wiederholgrenze der flächenbezogenen Beschichtungsmasse	27
Tabelle 2 — Ergebnisse für die Wiederholstandardabweichung und die Wiederholgrenze des prozentualen Massenanteils in einer Beschichtung	27
Tabelle B.1 — Vorgeschlagene Spektrallinien für die Bestimmung bestimmter Elemente	39
Tabelle D.1 — Verwendete Proben und damit erzielte Werte	45

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 16962:2017, die vom Technischen Komitee ISO/TC 201 „Surface chemical analysis“ erarbeitet wurde, dessen Sekretariat von JISC (Japan) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium 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 Text.

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

ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 5725-6	siehe	DIN ISO 5725-6
ISO 9000:2015	siehe	DIN EN ISO 9000:2015-11
ISO 14284	siehe	DIN EN ISO 14284
ISO 11505	siehe	DIN ISO 11505
ISO 14707	siehe	DIN ISO 14707
ISO/IEC 17025:2005	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03
ISO 18115-1	siehe	DIN ISO 18115-1

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 9000:2015-11, *Qualitätsmanagementsysteme — Grundlagen und Begriffe (ISO 9000:2015); Deutsche und Englische Fassung EN ISO 9000:2015*

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

DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2017*

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

DIN ISO 11505, *Chemische Oberflächenanalyse — Allgemeine Verfahren zur quantitativen Tiefenprofilanalyse der Zusammensetzung mittels optischer Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie*

DIN ISO 14707, *Chemische Oberflächenanalyse — Optische Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie (GD-OES) — Einführung in die Anwendung*

DIN ISO 18115-1, *Chemische Oberflächenanalyse — Vokabular — Teil 1: Allgemeine Begriffe und Begriffe für die Spektroskopie*

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von ISO Technischen Komitees 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 Themen 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.

Eine Erläuterung zum freiwilligen Charakter von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen, sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welt handelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, enthält der folgende Link www.iso.org/iso/foreword.html.

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

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 16962:2005), die technisch überarbeitet wurde.

Einleitung

Dieses Dokument ist eine Überarbeitung von ISO 16962. Aufgrund von Entwicklungen sowohl bei der GD-OES-Ausrüstung als auch bei den derzeit hergestellten Arten metallischer Beschichtungen auf Zink- oder Aluminiumbasis ist ISO 16962 teilweise veraltet und soll mit dieser Überarbeitung auf den aktuellen Stand gebracht werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren der optischen Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie (GD-OES) zur Bestimmung der Dicke, flächenbezogenen Masse^{N1)} und chemischen Zusammensetzung von metallischen Oberflächenbeschichtungen aus Werkstoffen auf Zink- und/oder Aluminiumbasis fest. Betrachtet werden die Legierungselemente Nickel, Eisen, Silizium, Blei und Antimon.

Dieses Verfahren ist anwendbar bei einem Zink-Massenanteil zwischen 0,01 % und 100 %; einem Aluminium-Massenanteil zwischen 0,01 % und 100 %; einem Nickel-Massenanteil zwischen 0,01 % und 20 %; einem Eisen-Massenanteil zwischen 0,01 % und 20 %; einem Silizium-Massenanteil zwischen 0,01 % und 15 %; einem Magnesium-Massenanteil zwischen 0,01 % und 20 %; einem Blei-Massenanteil zwischen 0,005 % und 2 % sowie einem Antimon-Massenanteil zwischen 0,005 % und 2 %.

ANMERKUNG Aufgrund von Umwelt- und Gesundheitsrisiken werden Blei und Antimon heutzutage vermieden, dieses Dokument gilt aber auch für ältere Produkte, welche diese Elemente enthalten.

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

ISO 17925, *Zinc and/or aluminium based coatings on steel — Determination of coating mass per unit area and chemical composition — Gravimetry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and flame atomic absorption spectrometry*

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben.

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

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

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

4 Kurzbeschreibung

Das hierin beschriebene Analysenverfahren umfasst die folgenden Prozesse:

- Vorbereitung der zu analysierenden Probe, im Allgemeinen in Form einer ebenen Platte oder Scheibe mit Maßen, die für das jeweilige Messgerät oder die Analysenanforderung angemessen sind (geeignet sind runde oder rechteckige Proben mit einer Breite von mehr als 5 mm, gewöhnlich 20 mm bis 100 mm);
- Kathodensputtern der Oberflächenbeschichtung in einer Gleichstrom- oder Hochfrequenz-Glimmentladungsvorrichtung;
- Anregung der Analytatomie im Plasma, das in der Glimmentladungsvorrichtung gebildet wird;
- spektrometrische Messung der Intensitäten der charakteristischen Emissionsspektrallinien der Analytatomie und -ionen als Funktion der Sputterzeit (qualitatives Tiefenprofil);

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

- e) Umwandlung des Tiefenprofils in zeitbezogenen Intensitätseinheiten zu tiefenbezogenen Massenanteilen mittels Kalibrierfunktionen (quantitative Bestimmung). Die Kalibrierung des Systems erfolgt durch Messungen an Kalibrierproben mit bekannter chemischer Zusammensetzung und gemessener Sputterraten.

5 Prüfeinrichtung

5.1 Optisches Glimmentladungs-Emissionsspektrometer

5.1.1 Allgemeines

Die erforderliche Messausrüstung umfasst ein optisches Emissionsspektrometer-System, das aus einer (mit Gleichstrom oder HF-Wechselstrom betriebenen) Glimmentladungsquelle vom Grimm-Typ [1] 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. Es ist auch üblich, dieses mit einem Sequenzspektrometer (Monochromator) zu kombinieren, wodurch ein zusätzlicher Spektralkanal bei einer Tiefenprofilmessung hinzugefügt werden kann. Ein Detektor vom Array-Typ, z. B. ein ladungsgekoppeltes Bauteil (en: charge-coupled device, CCD) oder ein Ladungsinjektions-Bauteil (en: charge injection device, CID), kann auch für die gleichzeitige Detektion verwendet werden, um einen breiten Spektralbereich der Analysenlinien zu erfassen.

Der Innendurchmesser der Hohlanode der Glimmentladungsquelle sollte zwischen 2 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 mindestens 300 Messungen/Sekunde je Spektralkanal erreichen kann, für eine große Anzahl von Anwendungen sind jedoch Geschwindigkeiten > 50 Messungen/Sekunde je Spektralkanal ausreichend. In der Praxis haben sich 10 bis 100 Messungen/Sekunde je Spektralkanal als geeignet erwiesen.

5.1.2 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 den Proben vorliegende Elemente ausgewählt werden. Bei Anwendungen, in denen einige der untersuchten Analyten die vorwiegenden Elemente 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.

5.1.3 Auswahl des Typs der Glimmentladungsquelle

5.1.3.1 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 während 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 unterstützt eine größere Anode die Maskierung von Inhomogenitäten innerhalb einer Oberflächenschicht. Das kann je nach Anwendung ein Vorteil sein.

oder nicht. 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 Wärmeleitfähigkeit und/oder sehr dünne Proben auftreten. In derartigen Fällen ist eine kleinere Anode (gewöhnlich 2 mm oder 2,5 mm) vorzuziehen, auch wenn damit ein gewisser Verlust an analytischer Empfindlichkeit verbunden ist.

5.1.3.2 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 der einzige Typ ist, 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; aber Systeme mit ausschließlich HF-Betrieb werden immer gebräuchlicher. 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 verwendet werden kann.

5.1.3.3 Betriebsart

Sowohl DC- als auch HF-Quellen können in verschiedenen Betriebsarten bezüglich der Regelung der elektrischen Parameter (Stromstärke, Spannung, 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.

Dieses Dokument 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 der analytischen Leistung, es bestehen jedoch andere 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 gewöhnlich eine gewisse manuelle Einstellung des Drucks erforderlich, um die gewünschten elektrischen Quellenparameter zu erhalten.

ANMERKUNG In diesem Zusammenhang bildet die als Emissionsausbeute [2], [3], [4], [7], bekannte Größe die Grundlage für die Kalibrierung und quantitative Bestimmung nach diesem Dokument. Es hat sich herausgestellt, dass die Emissionsausbeute mit der Stromstärke und Spannung und in geringerem Ausmaß mit dem Druck schwankt [4] [7]. In der Praxis ist es aufgrund 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 [4], [7], und diese Art Korrektur wird in der Software von handelsüblichen GD-OES-Systemen implementiert.

6 Justieren der Einstellungen des Glimmentladungsspektrometrie-Systems

6.1 Allgemeines

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

Beim optischen System besteht der wichtigste Vorbereitungsschritt in der Überprüfung, ob der Eintrittsspalt zum Spektrometer ordnungsgemäß ausgerichtet ist, wobei das vom Messgerätehersteller angegebene Verfahren befolgt wird. Dies stellt sicher, dass die Emissionsintensitäten an den Scheitelpunkten der Spektrallinien gemessen werden, um ein optimales Signal-Untergrund-Verhältnis und eine gute Vergleichspräzision 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 Proben, 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 festgelegten Zielen sind oft Kompromisse notwendig. Genauere Anleitungen zur Einstellung der Quellenparameter sind in 6.2 und 6.3 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 für die erste Betriebsart beschrieben.

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

ANMERKUNG 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.

6.2 Einstellung der Parameter einer DC-Quelle

6.2.1 Eingespister Konstantstrom und Konstantspannung

6.2.1.1 Allgemeines

Die beiden Regelparameter sind die eingespeiste Stromstärke und die angelegte Spannung. Die Stromversorgung für die Glimmentladungsquelle wird auf Betrieb mit Konstantstrom/Konstantspannung eingestellt (Stromstärkeeinstellung mittels Stromzufuhr, Spannungsjustierung mittels Druck-/Gasstromregelung). Anschließend werden Stromstärke und Spannung auf die vom Hersteller empfohlenen typischen Werte eingestellt. Alternativ dazu wird die Stromversorgung auf Betrieb mit Konstantstrom/Konstantspannung eingestellt (Spannungseinstellung mittels Stromzufuhr, Stromstärkejustierung mittels Druck-/Gasstromregelung). Wenn es keine empfohlenen Werte gibt, werden die Spannung auf 700 V und die Stromstärke 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.

ANMERKUNG Für die Anwendung dieses Dokuments besteht kein Unterschied zwischen den beiden vorstehend beschriebenen alternativen Betriebsarten. Allerdings ist bei Anwendungen mit sehr dünnen Schichten das Auftreten einer geringfügigen Differenz in der sehr kurzen Anlaufzeit der Entladung möglich, wodurch die Analysenergebnisse etwas beeinflusst werden.

6.2.1.2 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 Analytatoome beobachtet. Die Hochspannung der Photoelektronenvervielfacher-(PMT-)Detektoren wird so eingestellt, dass eine ausreichende Empfindlichkeit beim geringsten Analytmassenanteil ohne Sättigung des Detektorsystems beim höchsten Analytmassenanteil sichergestellt ist. Bei Detektoren vom Array-Typ (CCD oder CID) wird die Integrationszeit ebenso eingestellt wie die Hochspannung bei PMT-Detektoren.

6.2.1.3 Einstellung der Quellenparameter

Für jede Art von Proben 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 Quelleneinstellungen stabile Emissionssignale über das gesamte Tiefenprofil bis hinein ins Substrat ergeben. Sollte sich dies nicht bestätigen, wird einer der Regelparameter geringfügig reduziert und erneut durch die gesamte Oberflächenschicht gesputtert. Ist die Stabilität weiterhin nicht zufriedenstellend, wird der andere Einstellparameter geringfügig 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 könnten eine thermische Instabilität in den Oberflächenschichten der Proben anzeigen; das Kühlen der Proben ist in dieser Hinsicht hilfreich.

6.2.1.4 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 etwa 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 6.2.1.3 nicht beeinträchtigt wird. In einigen Fällen ist ein gewisser Kompromiss zwischen diesen beiden Anforderungen erforderlich.

6.2.2 Eingespeister 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 6.2.1.2 eingestellt.

Die Quellenparameter werden nach 6.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die Stromstärke und, sofern notwendig, der Druck eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 6.2.1.4 durch Einstellen des Drucks optimiert. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet.

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

6.2.3 Konstantspannung und Konstantdruck

Die beiden Regelparameter sind die angelegte Spannung und der Druck. Die Stromversorgung für die Glimmentladungsquelle wird auf Konstantspannungsbetrieb eingestellt. Zuerst wird der Strom 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 der optimalen Stromstärke wird empfohlen, mit einem Wert zu beginnen, der etwa in der Mitte des empfohlenen Bereichs liegt.

Die Hochspannung der Detektoren wird nach 6.2.1.2 eingestellt.

Die Quellenparameter werden nach 6.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die Spannung und, sofern notwendig, der Druck eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 6.2.1.4 durch Einstellen des Drucks optimiert. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet.

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

6.3 Einstellung der Entladungsparameter einer HF-Quelle

6.3.1 Allgemeines

Die gebräuchlichsten Betriebsarten von HF-Quellen sind die Folgenden: zugeführte Konstantleistung und Konstantdruck, angelegte Konstantspannung und Konstantdruck oder konstante effektive Leistung und angelegte Spannung. In diesem Dokument sind alle drei HF-Betriebsarten zugelassen, sofern sie die drei Ziele nach 6.1 erfüllen. Nachstehend werden gesonderte Anweisungen für die Einstellung der Parameter für die unterschiedlichen Betriebsarten gegeben.

ANMERKUNG 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 Glimmentladungsplasma 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 und dem Kontaktpunkt zwischen HF-Leistung und Probe 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 aufgrund technischer Schwierigkeiten mit HF-Systemen mehr oder weniger eingeschränkt, und einige bestehende Gerätemodelle können nur die zugeführte HF-Leistung messen.

6.3.2 Zugeführte Konstantleistung und Konstantdruck

Die beiden Regelparameter sind die zugeführte Leistung und der Druck. Zuerst wird die zugeführte Leistung eingestellt und anschließend wird der Quelldruck 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 6.2.1.2 eingestellt.

Die Quellenparameter werden nach 6.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die zugeführte Leistung und, sofern notwendig, der Druck eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 6.2.1.4 durch Einstellen des Drucks 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 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.

6.3.3 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 Quelldruck 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.

Die Hochspannung der Detektoren wird nach 6.2.1.2 eingestellt.

Die Entladungsparameter werden nach 6.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die zugeführte Leistung und, sofern notwendig, die DC-Vorspannung eingestellt wird.

Die Kraterform wird nach 6.2.1.4 durch Einstellen der DC-Vorspannung 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. Andernfalls 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.

6.3.4 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 hier als der Effektivwert der Spannung an der Elektrode^{N2)} ohne DC-Vorspannung [8], [9], definiert.

Die Stromversorgung für die Glimmentladungsquelle wird auf den Betrieb mit konstanter effektiver 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 beispielsweise 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 der optimalen Leistung wird empfohlen, mit einem Wert zu beginnen, der etwa in der Mitte des empfohlenen Bereichs liegt.

Die Hochspannung der Detektoren wird nach 6.2.1.2 eingestellt.

Die Entladungsparameter werden nach 6.2.1.3 eingestellt, wobei zuerst die effektive Leistung und, sofern notwendig, die HF-Spannung eingestellt wird.

^{N2)} Nationale Fußnote: Gemeint ist hier die Stelle der Leistungseinkopplung.

Die Kraterform wird nach 6.2.1.4 durch Einstellen der HF-Spannung optimiert. Es werden die Bedingungen ausgewählt, die einen Krater mit optimalem ebenem Boden ergeben. Diese Bedingungen werden dann während der Kalibrierung und Analyse angewendet.

6.4 Mindestanforderungen an die Leistungsfähigkeit

6.4.1 Allgemeines

Es ist wünschenswert, dass das Messgerät den nachstehend in 6.3.2 und 6.3.3 angegebenen Leistungsanforderungen entspricht.

ANMERKUNG Das Einrichten für die Analyse erfordert gewöhnlich einen iterativen Ansatz zur Einstellung der verschiedenen in diesem Dokument beschriebenen Geräteparameter.

6.4.2 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 60 s und einer Datenerfassungszeit zwischen 5 s und 20 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.

6.4.3 Nachweisgrenze

6.4.3.1 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 Anwendung dieses Dokuments gilt die Nachweisgrenze für jeden Analyten als vertretbar, wenn sie gleich oder kleiner als 1/5 des geringsten in der zu analysierenden Oberflächenschicht erwarteten Massenanteils ist.

6.4.3.2 SNR-Verfahren

Das erste Verfahren wird oft Signal-Rausch-Verhältnis(SNR)-Verfahren genannt. Zur Bewertung der Nachweisgrenze für einen bestimmten Analyten werden die folgenden Schritte durchgeführt.

Eine massive Probe wird als Blindprobe ausgewählt. Die Zusammensetzung der Probe sollte hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung der Matrix vorzugsweise den zu analysierenden Oberflächenschichten ähnlich sein. Außerdem muss die Probe bekanntermaßen weniger Analyt als 1 µg/g enthalten.

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 Proben 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.

Die als Massenanteil angegebene Nachweisgrenze wird unter Verwendung von Gleichung (1) 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.

6.4.3.3 SBR-RSDB-Verfahren

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

- a) Es wird eine massive Probe ausgewählt, deren Matrixzusammensetzung ähnlich den zu analysierenden Oberflächenschichten ist und in welcher 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 5.1.2), sollte der Massenanteil des Analyten vorzugsweise 1 % nicht überschreiten.
- b) An der gewählten Probe werden 3 Sputter-Wiederholversuche durchgeführt. Für jeden Sputterversuch wird die Emissionsintensität bei der analytischen Wellenlänge für 10 s integriert. Die angewendeten Glimmentladungsbedingungen müssen ähnlich 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 unter Verwendung von Gleichung (2) 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.

7 Probenahme

Die Probenahme wird nach ISO 14284 und/oder, soweit zutreffend, nach maßgebenden 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^{N3)} sollten möglichst vermieden werden. Die Größe der entnommenen Proben muss für die verwendete Glimmentladungsquelle geeignet sein. Gewöhnlich 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.

Die Oberfläche der Probe wird mit einem geeigneten Lösemittel (Aceton, Ethanol oder n-Heptan 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 Gasschlauch nicht zu berühren. Die befeuchtete Oberfläche darf mit einem befeuchteten, weichen, fusselreifen 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.

8 Kalibrierung

8.1 Allgemeines

Die Kalibrierung des Systems besteht in der Bestimmung der Kurve des analytischen Verhaltens für jeden Analyten und jede Spektrallinie, wie in A.2 bzw. A.3 beschrieben. Für die Durchführung der Kalibrierung ist es notwendig, dass sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Sputterraten (Masseverlustraten) der Kalibrierproben bekannt sind.

8.2 Kalibrierproben

8.2.1 Allgemeines

Nach Möglichkeit sollten spektrometrische Kalibrierproben verwendet werden, die als zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) vertrieben werden. Da die quantitative Bestimmung auf der Emissionsausbeute beruht, brauchen die Kalibrierproben den Beschichtungsmaterialien in der Zusammensetzung nicht sehr ähnlich sein, müssen aber genau bestimmte und reproduzierbare Sputterraten haben. Hochreine Metalle sind sehr nützlich für die Bestimmung der spektralen Untergründe in Bereichen des Spektrums in denen sie keine Emissionslinien haben. Sie sind jedoch für den Zweck der Kalibrierung für hohe Massenanteile nicht immer zu empfehlen, da die Metalle mit Schmelzpunkten < 800 K, wie z. B. Zn, Sn und Pb, eine schlechte Wiederholpräzision bezüglich Sputterraten und Intensitäten aufweisen. Die folgenden Betrachtungen sind bei der Auswahl der Kalibrierproben am wichtigsten:

- a) Es müssen mindestens drei Kalibrierproben für jeden Analyten verwendet werden, die den Bereich von Null bis zum höchsten zu bestimmenden Massenanteil umfassen. Dabei handelt es sich um eine Mindestanforderung, es wird empfohlen, nach Möglichkeit mindestens 5 Kalibrierproben zu verwenden.
- b) Die Kalibrierproben müssen so homogen sein, dass die während einer Kalibriermessung gesputterte Masse für die jeweilige Zusammensetzung repräsentativ ist.

^{N3)} Nationale Fußnote: z. B. ein beschichtetes Feinblech.

Auf Grundlage dieser allgemeinen Empfehlungen werden die folgenden Arten von Kalibrierproben vorgeschlagen. Zusätzliche Kalibrierproben anderer Legierungsarten, welche die Analyten enthalten, dürfen verwendet werden.

8.2.2 Messing-Kalibrierproben

Mindestens zwei Messing-Kalibrierproben werden ausgewählt mit Zink-Massenanteilen zwischen 25 % und 50 %; Aluminium-Massenanteilen zwischen 1 % und 4 %; Blei-Massenanteilen zwischen 1 % und 4 %.

8.2.3 Zn-Al-Legierungsproben

Mindestens zwei Zn-Al-Legierungsproben mit Zink-Massenanteilen zwischen 40 % und 90 % werden ausgewählt.

8.2.4 Niedriglegierte Eisen- oder Stahlproben

Mindestens zwei niedriglegierte Eisen- oder Stahlproben mit Eisen-Massenanteilen über 98 % werden ausgewählt. Der Eisen-Massenanteil darf durch Subtrahieren der Summe der Massenanteile aller anderen bekannten Elemente von 100 % bestimmt werden.

8.2.5 Kalibrierproben aus nichtrostendem Stahl

Mindestens zwei Kalibrierproben aus nichtrostendem Stahl mit Nickel-Massenanteilen zwischen 10 % und 40 % werden ausgewählt.

8.2.6 Nickellegierungsproben

Mindestens eine Probe auf der Basis von Nickellegierung mit einem Nickel-Massenanteil über 70 % wird ausgewählt (ein höherer Nickel-Massenanteil als der im Anwendungsbereich festgelegte Wert von 20 % ist erforderlich aufgrund der hohen Sputterrate der Zn-Ni-Legierungen; dabei werden die Kalibrierpunkte durch das Produkt aus Sputterrate und Massenanteil bestimmt).

8.2.7 Proben aus Aluminium-Silizium-Legierung

Mindestens eine Aluminium-Silizium-Legierungsprobe mit Silizium-Massenanteilen zwischen 5 % und 10 % wird ausgewählt.

8.2.8 Proben aus Aluminium-Magnesium-Legierung

Mindestens eine Aluminium-Magnesium-Legierungsprobe mit Magnesium-Massenanteilen zwischen 3 % und 10 % wird ausgewählt.

8.2.9 Hochreine Kupfer- und Zinkproben

Eine hochreine Kupfer- und/oder eine hochreine Zinkprobe mit Analyten-Massenanteilen unter 0,001 % wird/werden ausgewählt. Diese Proben können zur Bestimmung der Nullpunkte der Kalibrierung für alle anderen Analyten außer Kupfer und Zink verwendet werden. Grund für die Verwendung dieser Proben statt reinen Eisens ist, dass sowohl Kupfer als auch Zink von nur wenigen Emissionslinien beherrschte Spektren sowie sehr niedrige Untergrundwerte über weite Teile des optischen Spektrums aufweisen.

8.3 Validierungsproben und wahlfreie Referenzmaterialien (RM) für die Kalibrierung

8.3.1 Allgemeines

Proben für die Validierung (siehe 8.7) sollten hergestellt werden, um die Genauigkeit der Analysenergebnisse zu überprüfen. Die folgenden Probenarten werden vorgeschlagen, aber, sofern geeignet, dürfen andere Arten verwendet werden. Diese Proben dürfen auch als zusätzliche Kalibrierproben verwendet werden.

8.3.2 RM mit elektrolytischer Zink-Nickel-Beschichtung

RM mit elektrolytischer Beschichtung mit einem Nickel-Massenanteil unter 20 %. Die Beschichtungsmasse je Flächeneinheit und die chemischen Zusammensetzungen der beschichteten RM sind anhand festgelegter Referenzverfahren, z. B. nach ISO 17925, zu bestimmen.

8.3.3 RM mit elektrolytischer Zink-Eisen-Beschichtung

RM mit elektrolytischer Beschichtung mit einem Zink-Massenanteil über 30 % und einem Eisen-Massenanteil über 5 %. Die Beschichtungsmasse je Flächeneinheit und die chemischen Zusammensetzungen der beschichteten RM sind anhand festgelegter Referenzverfahren, z. B. nach ISO 17925, zu bestimmen.

8.3.4 RM mit Zink-Aluminium-Schmelztauchbeschichtung

RM mit Zink-Aluminium-Schmelztauchbeschichtung mit einem Zink-Massenanteil über 10 % und einem Aluminium-Massenanteil über 5 %. Die chemischen Zusammensetzungen der beschichteten RM sind anhand festgelegter Referenzverfahren, z. B. nach ISO 17925, zu bestimmen.

8.3.5 RM mit Zink-Eisen-Schmelztauchbeschichtung, gegläht

RM mit Zink-Eisen-Schmelztauchbeschichtung, gegläht, mit einem Eisen-Massenanteil von etwa 10 %. Die chemischen Zusammensetzungen der beschichteten RM sind anhand festgelegter Referenzverfahren, z. B. nach ISO 17925, zu bestimmen.

ANMERKUNG 1 Referenzmaterial (RM): Material oder Substanz mit einem oder mehreren ausreichend homogenen, stabilen und genau festgelegten Kennwerten zur Verwendung für die Kalibrierung einer Prüfeinrichtung, die Bewertung eines Messverfahrens oder die Zuweisung von Werten zu Materialien.

ANMERKUNG 2 Zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM): Referenzmaterial, ausgestattet mit einem Zertifikat, mit einem oder mehreren Kennwerten, welche(r) in einem Verfahren zertifiziert wurde(n), dessen Rückverfolgbarkeit auf einer akkuraten Anwendung der Einheit, in der die Kennwerte angegeben sind, beruht und für das jeder zertifizierte Wert begleitet ist von einer Unsicherheit bei einem festgelegten Vertrauensniveau. Markenrechtlich ist ein Standardreferenzmaterial¹⁾ (SRM®) ein ZRM, das vom National Institute of Standards and Technology (Nationales Institut für Standards und Technologie), Gaithersburg, MD, USA, ausgegeben wird.

8.4 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 6.2 oder 6.3 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;

¹⁾ Standardreferenzmaterial ist das Markenzeichen eines Produkts, welches vom National Institute of Standards and Technology verteilt wird. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

- d) Schritt c) wird mehrmals wiederholt, wenn die Probenoberfläche ausreichend groß 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;
- 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 Probe,
 - 4) Berechnung der Sputterrate für jeden Krater durch Dividieren des Massenverlustes durch die Gesamtputterzeit,
 - 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 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 (empfohlen wird Eisen oder niedriglegierter Stahl, vergleichbar mit NIST 1761) und Messen der mittleren Sputterrate je Flächeneinheit für diese Referenzprobe wie vorstehend für die Kalibrierproben beschrieben,
 - 4) Berechnung der relativen Sputterrate für jeden Krater durch Dividieren der Sputterrate je Flächeneinheit durch die mittlere Sputterrate je Flächeneinheit der Referenzprobe,
 - 5) Berechnung der mittleren Sputterrate und der Standardabweichung aus den Messungen jedes Kraters;

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

ANMERKUNG 1 Die wahre mittlere Sputtertiefe ist nicht genau identisch mit der mittleren Abtasttiefe durch die Mitte des Kraters, sondern ein Mittelwert aller Daten der gesputterten Fläche. Verfahren auf der Grundlage von 3D-Messungen des Kratervolumens unter Verwendung fortschrittlicher Profilmesssysteme [9] [10], wurden entwickelt.

ANMERKUNG 2 Die gesputterte Masse kann auch durch Wägen der Proben vor und nach dem Sputtern bestimmt werden. 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 3 Die Sputterraten einiger RM werden möglicherweise vom Messgerätehersteller bereitgestellt.

Wenn die Laborausstattung vorhanden ist, wird die Dichte jeder Kalibrierprobe gemessen. Ein geeignetes Verfahren für homogene Proben ist das Dividieren der Probenmasse durch das -volumen, wobei das Probenvolumen durch Tauchen der Probe in Wasser nach der Methode von Archimedes gemessen wird. Alternativ kann das Probenvolumen aus den Probenmaßen abgeschätzt oder die Dichte aus der Probenzusammensetzung nach Anhang A berechnet werden [siehe Gleichung (A.34)]. Die gemessenen oder berechneten Werte der Dichte sollten eine höhere Genauigkeit als 5 % haben.

8.5 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 6.2 oder 6.3 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) und Volt (V). Jede Probe wird mindestens zweimal gemessen und die Mittelwerte werden berechnet.

8.6 Berechnung der Kalibriergleichungen

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

8.7 Validierung mit Referenzmaterialien

8.7.1 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 8.8 beschrieben.

Nachstehend sind zwei Validierungsverfahren beschrieben. Das erste Verfahren (siehe 8.7.2) nutzt massive Referenzmaterialien und das zweite (siehe 8.7.3) verwendet Referenzmaterialien mit Oberflächenschicht. Derartige Referenzmaterialien mit Oberflächenschicht sind oft schwierig zu erhalten. Dementsprechend ist das in 8.7.3 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 9000:2015, 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 8.8).

8.7.2 Überprüfung der Analysengenauigkeit mit massiven Referenzmaterialien

- a) Für die Validierung der Kalibrierung wird eine angemessene Anzahl an massiven Referenzmaterialien nach 8.1 ausgewählt.
- b) Die Emissionsintensitäten dieser Validierungsproben werden unter denselben Quellenbedingungen 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 statistisch signifikante Unstimmigkeit festgestellt, muss diese untersucht werden. Es kann notwendig sein, die Kalibrierung zu wiederholen.

8.7.3 Überprüfung der Analysengenauigkeit mit oberflächenbeschichteten Referenzmaterialien

- a) Es wird den Anweisungen des Messgeräteherstellers für das Einrichten der Tiefenprofilanalyse gefolgt.
- b) Als Quellenbetriebsparameter 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 gewöhnlich auf automatische Berechnung dieser Beziehung am Ende jeder Analyse eingestellt werden.
- e) Die 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. Die Differenz zwischen dem zugewiesenen Wert und dem berechneten Wert darf $\pm 5\%$ nicht überschreiten.
- f) Die Beschichtungsdicke in μm wird berechnet. Die Differenz zwischen den zugewiesenen Werten für ein Referenzmaterial (RM) und dem berechneten Wert muss $\pm 5\%$ oder geringer sein. Die Differenz 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.

8.8 Verifizierung und Driftkorrektur

Das analytische Verhalten^{N4)} eines spektrometrischen Messgerätes kann mit der Zeit driften. 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 voneinander unabhängige Sputterversuche durchgeführt werden, wobei für jeden Sputterversuch eine frisch vorbereitete Oberfläche zu verwenden ist.
- c) Für jede Probe werden mit den 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 9000:2015, 3.8.4; siehe auch Anmerkung in 8.7.1).

^{N4)} Nationale Fußnote: Mit dem analytischen Verhalten ist die Änderung des Ausgangssignals am Detektor gemeint, also eine Änderung der Messempfindlichkeit.

9 Analyse der Proben

9.1 Einstellung der Entladungsparameter

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

9.2 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 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 Dicke und einer Sputterrate 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. Aufgrund der Tatsache, dass sich die Tiefenauflösung mit der Sputtertiefe verschlechtert, kann die Erfassungsrate stufenweise ohne Verlust an Tiefeninformationen vermindert werden. Für jede Anwendung müssen die am besten geeigneten Einstellungen ermittelt werden.

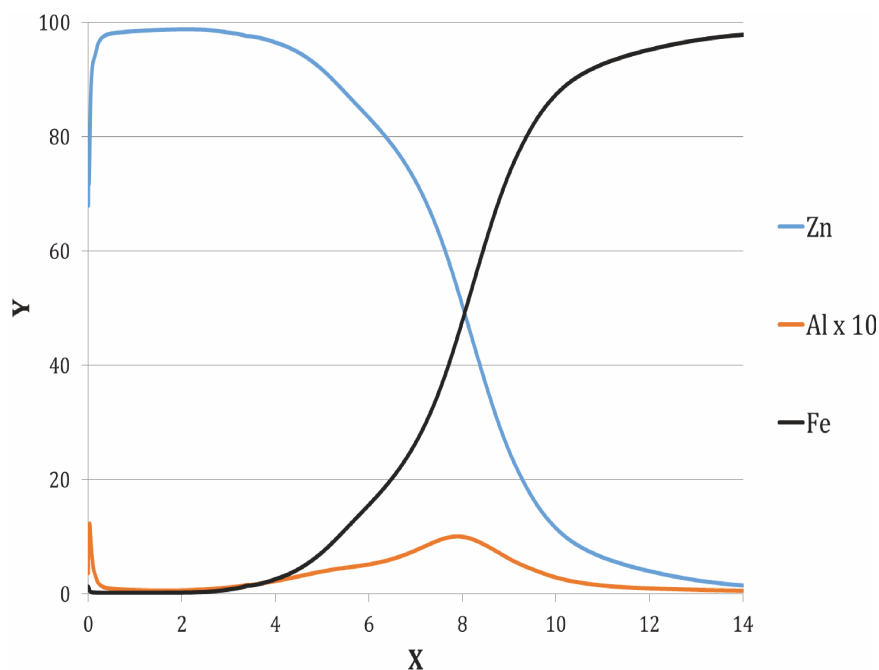
9.3 Quantitative Analyse der Tiefenprofile der Proben

Die quantitativ bestimmten Tiefenprofile werden mit den nach Abschnitt 8 erstellten Kalibriergleichungen nach einem der in Anhang A beschriebenen Berechnungsverfahren berechnet.

10 Auswertung der Ergebnisse

10.1 Angabe des quantitativen Tiefenprofils

Beispiele für quantitative Tiefenprofile sind in Bild 1 und Bild 2 dargestellt.

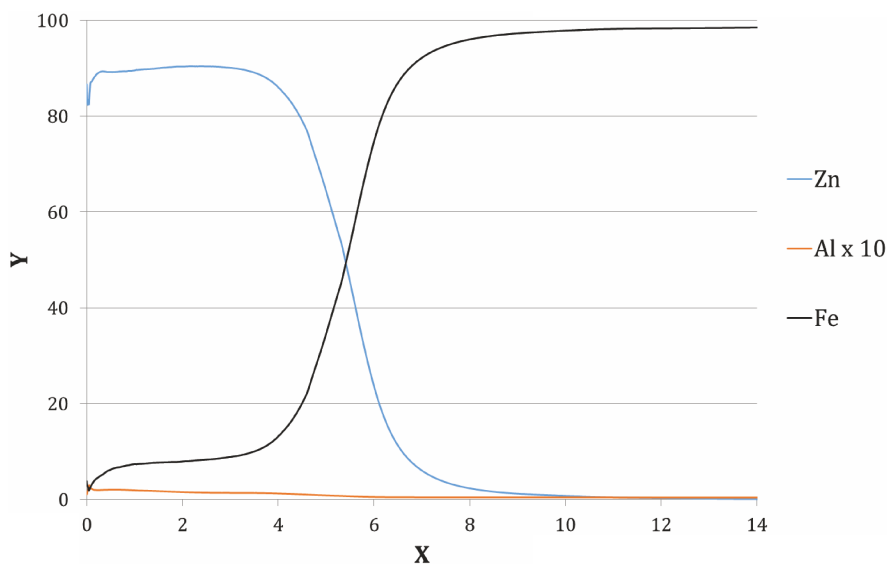


Legende

X Tiefe (μm)

Y Massenanteil (%)

Bild 1 — Quantitatives Tiefenprofil einer Zn-Al-Schmelztauchbeschichtung auf Stahl



Legende

X Tiefe (μm)

Y Massenanteil (%)

Bild 2 — Quantitatives Tiefenprofil einer Zn-Fe-Galvanneal-Beschichtung auf Stahl

10.2 Bestimmung der Gesamtbeschichtungsmasse je Flächeneinheit (flächenbezogene Beschichtungsmasse)

10.2.1 Allgemeines Verfahren

In Fällen, in denen die Oberflächenschichten vollständig aus Elementen bestehen, die im Substratmaterial in sehr geringen Konzentrationen vorliegen (z. B. eine Zn-Al-Beschichtung auf einem Stahlsubstrat), kann die flächenbezogene Beschichtungsmasse durch Integration des Tiefenprofils für jedes Element berechnet werden. Dies ist eine ziemlich unkomplizierte Berechnung, da der/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.

Die folgende allgemeine Empfehlung wird für die Bestimmung der Integrationstiefe gegeben:

- a) Die Oberflächenschichtdicke wird als der Abstand von der Oberfläche bis zu der Tiefe definiert, in der der Massenanteil eines ausgewählten Hauptelements der Oberflächenschicht auf 50 % des „Plateauwertes“ in der Oberflächenschicht vermindert ist.
- b) Die Breite der Grenzfläche wird als die Differenz zwischen zwei Punkten in der Tiefe definiert, in der die Massenanteile des ausgewählten Hauptelements 84 % und 16 % des „Plateauwertes“ 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.

10.2.2 Verfahren für besondere Anwendungen

Für die Fälle, in denen ein Hauptelement der Oberflächenschicht auch das des Substrats ist (z. B. Eisenoxid auf einem Stahlsubstrat), gibt es spezielle Berechnungsverfahren für bestimmte Anwendungen, beschrieben in Anhang C.

10.3 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.

11 Präzision

Eine planmäßige Untersuchung dieses Verfahrens wurde von vier Laboratorien für sieben Elemente vorgenommen, wobei jedes Prüflaboratorium zwei oder mehr Bestimmungen für jedes Element durchführte. Die verwendeten Proben und die erzielten mittleren Ergebnisse sind in Tabelle D.1 aufgeführt. Die erzielten Ergebnisse wurden statistisch nach ISO 5725-2 behandelt. Zwei oder mehr Bestimmungen wurden unter Bedingungen der Wiederholpräzision nach ISO 5725-1 durchgeführt, d. h. eine Bedienperson, gleiche Prüfeinrichtung, identische Betriebsbedingung, gleiche Kalibrierung sowie eine Mindestdauer. Die Wiederholgrenze wird nach ISO 5725-6 berechnet. Die erzielten Daten sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefasst. Die graphische Darstellung der Zahlen ist in Anhang D zu finden.

ANMERKUNG Die bei Stahl mit Schmelztauchbeschichtung erzielte Präzision liegt hauptsächlich in der Inhomogenität von Proben in der Praxis und nicht in der Messleistung begründet.

Tabelle 1 — Ergebnisse für die Wiederholstandardabweichung und die Wiederholgrenze der flächenbezogenen Beschichtungsmasse

Maße in g/m ²		
Beschichtungsart	Wiederholstandardabweichung s_r	Wiederholgrenze $r = 2,8s_r$
Elektrolytische Beschichtung	0,75	2,1
Schmelztauchbeschichtung	4,5	16,0

Tabelle 2 — Ergebnisse für die Wiederholstandardabweichung und die Wiederholgrenze des prozentualen Massenanteils in einer Beschichtung

Elementanteil	Wiederholstandardabweichung s_r	Wiederholgrenze $r = 2,8s_r$
unter 0,1	0,006	0,017
1	0,03	0,084
10	0,2	0,56
99	1	2,8

12 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 dieses 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 diesem Dokument festgelegt sind, und alle freigestellten Arbeitsschritte, die die Ergebnisse beeinflusst haben können.

Anhang A (normativ)

Berechnung der Kalibrierkonstanten und quantitative Bewertung der Tiefenprofile

A.1 Allgemeines

Alle Verfahren zur Kalibrierung und quantitativen Bewertung der Tiefenprofile in handelsüblichen Spektrometersystemen beruhen auf dem Konzept der *Emissionsausbeute* (EY, en: emission yield), die als das ausgesendete Licht einer Spektrallinie je Masseneinheit gesputterte Masse des zugehörigen Elements [2], [3], definiert ist. Die EY ist eine element- und geräteabhängige Größe, die für jede Spektrallinie und jedes Messgerät unabhängig voneinander bestimmt werden muss. Die als Basis für diese quantitative Analysentechnik dienende Annahme ist die, dass die integrierte Signalintensität von einem Element (und einer Spektrallinie) lediglich proportional zur gesputterten Masse dieses Elements ist, was darauf schließen lässt, dass die EY unabhängig von der Probenzusammensetzung (Matrix) ist. Dies wurde von mehreren Autoren [4] [5] [6] untersucht und wird derzeit zumindest als eine erste Näherung weitläufig als gültig erachtet. Auf Grundlage des matrixunabhängigen EY-Konzepts wurden einige verschiedene mathematische Modelle für die Kalibrierung und quantitative Analyse der Intensitätstiefenprofile entwickelt, weshalb die Berechnungsschritte in der Software der verschiedenen handelsüblichen Messgeräte nicht gleich sind. Des Weiteren gibt es einige Arten von Korrekturalgorithmen für Abweichungen in den Quellenentladungsparametern, die auf empirischen Modellen beruhen. In jüngerer Zeit wurden auch Korrekturalgorithmen für den Einfluss von Wasserstoff auf die EY entwickelt und in die Software der handelsüblichen Messgeräte eingebunden. Nachstehend werden alle bekannten Varianten dieser Berechnungen für die quantitative Analyse genau beschrieben. Es muss betont werden, dass sie alle für die Anwendung dieses Dokuments gültig und annehmbar sind; die relevante Gültigkeitsprüfung in einem tatsächlichen Spektrometersystem ist das in 8.7 beschriebene Validierungsverfahren. Jede Weiterentwicklung der Berechnungen für die quantitative Analyse wird ebenfalls vertretbar sein, vorausgesetzt, diese Validierungsverfahren liefern zufriedenstellende Ergebnisse.

A.2 Formelzeichen

A.2.1 In diesem Anhang allgemein verwendete Formelzeichen

A_{ij}	Atomanteil des Elements i im Segment j
A_D	Fläche des Sputterkraters an der Probe D
a_λ	Konstante, die den Einfluss des Stroms auf die Intensität der Spektrallinie λ beschreibt
b_λ	Konstante, die den Einfluss von Wasserstoff auf die Intensität der Spektrallinie λ beschreibt
$I_{i\lambda}$	Emissionsintensität bei der Wellenlänge λ des Elements i
$I'_{i\lambda}$	Emissionsintensität bei der Wellenlänge λ des Elements i , korrigiert hinsichtlich Schwankungen der Entladungsparameter
$I''_{i\lambda}$	Emissionsintensität bei der Wellenlänge λ des Elements i , korrigiert hinsichtlich des Einflusses von Wasserstoff
I_H	beobachtete Wasserstoff-Emissionsintensität
$I_{H\text{ref}}$	Wasserstoff-Emissionsintensität von einem Referenzmaterial, z. B. eine TiH_2 -Schicht oder eine bestimmte Polymerart