

Röntgenspektroanalyse Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) Teil 2: Begriffe und Grundlagen zur Messung, Kalibrierung und Auswertung	DIN 51418-2
--	------------------------------

ICS 71.040.40; 75.160.00

Mit DIN 51418-1 : 1996-09

Ersatz für

DIN 51418 : 1974-10

Deskriptoren: Röntgenspektrometrie, Röntgenemissionsanalyse,
Fluoreszenzanalyse, Begriffe, Analysenwert

X-Ray Spectrometry —

X-Ray Emission- and X-Ray Fluorescence Analysis (XRF) —

Part 2: Definitions and basic principles for measurements,
calibration and evaluation of results

Spectrométrie de fluorescence de rayons-X —

Analyse par émission et par fluorescence de rayons-X —

Partie 2: Définitions et principes des mesures, étalonnages et évaluation

Inhalt

	Seite		Seite
1 Anwendungsbereich	2	8 Empirische Bestimmung der Ergebnis- unsicherheit bei linearer Auswertung	8
2 Normative Verweisungen	2	9 Analyse der Meßwertstreuungen	8
3 Allgemeines zur Messung	2	10 Vergleich von Analyseergebnissen	10
4 Kalibrierung	3	11 Dokumentation	10
5 Auswertung	4	12 Prüfbericht	10
6 Analytische Grenzwerte	6	13 Formelzeichen und Abkürzungen	11
7 Sonderverfahren der Kalibrierung und Auswertung	7	Stichwortverzeichnis	15
		Anhang A (informativ) Literaturhinweise	16

Vorwort

Diese Norm wurde von den Arbeitsausschüssen NMP 212 "Röntgenfluoreszenzanalyse für oxidische Roh- und Werkstoffe" und NMP 815 "Grundlagen der analytischen Atomspektroskopie" des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. sowie in Zusammenarbeit mit dem Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) im DIN erarbeitet.

"Allgemeine Grundlagen und Begriffe der RFA" sind in DIN 51418-1 : 1996-09 festgelegt mit Ausnahme der in dieser Norm beschriebenen Begriffe zur Messung, Kalibrierung und Auswertung.

Ergänzungen und Rechenbeispiele zur Auswertung sind im Beiblatt 1 zu DIN 51418-2 (z. Z. Entwurf) aufgeführt.

Weiterführende, auch für die RFA gültige Begriffe siehe DIN 51009 : 1995-10 (z. Z. Entwurf).

Frühere Ausgaben

DIN 51418 : 1974-10

Änderungen

Gegenüber DIN 51418 : 1974-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

Norm in 2 Teile aufgeteilt und dem Stand der Analysetechnik angepaßt.

Fortsetzung Seite 2 bis 16

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für die Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) und legt dafür Begriffe und Grundlagen zur Messung, Kalibrierung und Auswertung fest. Sie findet Anwendung bei der Röntgenspektroanalyse von festen und flüssigen Materialien.

Es werden diejenigen Prüfgrößen bestimmt, die Ergebnisunsicherheit¹⁾ und Richtigkeit für die ermittelten Analysenwerte (hauptsächlich für lineare Kalibrierung) angeben. Die ermittelten Größen erlauben auch einen Vergleich der Analysenwerte verschiedener Laboratorien.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 1310

Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle) — Begriffe, Formelzeichen

DIN 1319-3

Grundbegriffe der Meßtechnik — Begriffe für die Meßunsicherheit und für die Beurteilung von Meßgeräten und Meßeinrichtungen

DIN 1319-4

Grundbegriffe der Meßtechnik — Behandlung von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen

DIN 1333

Zahlenangaben

DIN 5031-1

Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik — Größen, Formelzeichen und Einheiten der Strahlungsphysik

DIN 32645

Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze — Ermittlung unter Wiederholbedingungen — Begriffe, Verfahren, Auswertung

DIN 38402-51

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A51)

E DIN 51009

Optische Atomspektroanalyse — Allgemeine Grundlagen und Begriffe

DIN 51401-1

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) — Begriffe

DIN 51848-1

Prüfung von Mineralölen — Präzision von Prüfverfahren — Allgemeines, Begriffe und ihre Anwendung auf Mineralölnormen, die Anforderungen enthalten

DIN 51848-2

Prüfung von Mineralölen — Präzision von Prüfverfahren — Planung von Ringversuchen

DIN 51848-3

Prüfung von Mineralölen — Präzision von Prüfverfahren — Berechnung von Werten für die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

DIN 53804-1

Statistische Auswertungen — Meßbare (kontinuierliche) Merkmale

DIN 55303-2

Statistische Auswertung von Daten — Testverfahren und Vertrauensbereiche für Erwartungswerte und Varianzen

DIN 55350-13

Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen

DIN 55350-21

Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Zufallsgrößen und Wahrscheinlichkeitsverteilungen

DIN 55350-34

Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Erkennungsgrenze, Erfassungsgrenze und Erfassungsvmögen

DIN ISO 5725-1

Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen — Begriffe und allgemeine Grundlagen; Identisch mit ISO/DIS 5725-1 : 1990

DIN EN 45001

Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien

3 Allgemeines zur Messung

Für die Röntgenspektroanalyse werden Proben mit der Strahlung einer Röntgenröhre oder eines Radionuklids bestrahlt oder einem Teilchenstrom (z. B. Elektronen oder Protonen) ausgesetzt und die Atome der Probe zur Aussendung ihrer charakteristischen Strahlung angeregt. Aus dieser Strahlung wird die Masse oder der Gehalt²⁾ des in der Probe enthaltenen Analyten ermittelt.

In der Regel wird zuvor über eine Kalibrierung durch Regressionsrechnung ein mathematischer Zusammenhang zwischen bekannten Gehalten und den zugehörigen Intensitäten³⁾ ermittelt. Bei den bekannten Gehalten handelt es sich z. B. um Massenanteile w in den Kalibrierproben, bei den Intensitäten I kann es sich auch um gemittelte Intensitätswerte⁴⁾ handeln. Der Einfluß der Matrixelemente ist bei der Berechnung zu berücksichtigen⁵⁾.

¹⁾ Ergebnisunsicherheit wird auch durch den komplementären Ausdruck Präzision (siehe auch DIN 51848-1 bis 51848-3) beschrieben. Präzision und Richtigkeit werden durch statistische bzw. systematische Fehler begrenzt. Sie werden in dem Oberbegriff Genauigkeit zusammengefaßt (siehe DIN 55350-13).

²⁾ "Gehalt" dient als allgemeiner Oberbegriff. In speziellen Fällen gilt für Gehalt z. B. Massenanteil w in g/g, cg/g = %, µg/g oder "Konzentration" z. B. Massenkonzentration β in µg/ml (siehe auch DIN 1310).

³⁾ "Intensität" dient als allgemeine Bezeichnung für strahlungsphysikalische Meßgrößen, z. B. spektrale Strahlungsleistung oder in der RFA oft Photonenstrom (siehe DIN 5031-1), gemessen als Zählrate R in Impulsen je s. Es wird ferner zwischen Brutto- und Nettointensitäten unterschieden (siehe auch 6.4).

⁴⁾ Dieser Wert ist gleichbedeutend mit dem Erwartungswert nach DIN 55350-21.

⁵⁾ Absolute Verfahren, die keiner Kalibrierung durch Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung bedürfen, z. B. Fundamentalparameter-Verfahren siehe 4.2; Theoretische Auswertung siehe 5.1.

3.1 Probe

Folgende Probenarten werden unterschieden: (Definitionen siehe DIN 51418-1)

- Abriebprobe
- Analysenprobe
- Filterprobe
- Flüssige Probe
- Instrumentprobe
- Kalibrierprobe
- Kompaktprobe
- Preßling
- Referenzprobe
- Rekalibrierprobe
- Schmelzprobe
- Schüttprobe

3.2 Probendicke

Kennzeichnung der Probendicke in bezug zur Ein- und Austrittstiefe der anregenden bzw. charakteristischen Röntgenstrahlung. Folgende Unterscheidungen werden gemacht: (Definitionen siehe DIN 51418-1)

- Dicke Probe
- Dünne Probe
- Intermediäre Probe.

3.3 Analysenvorschrift

Grundlage für Messung, Kalibrierung und Auswertung ist eine für jedes vollständige Analysenverfahren ausgearbeitete und genau einzuhaltende Analysenvorschrift, in der insbesondere Parameter festzulegen sind für:

- Analysen-, Referenz-, Kalibrier- und Rekalibrierproben
- Probenvorbereitung
- Geräte
- Messung
- Kalibrierung und Rekalibrierung
- Ermittlung der Ergebnisunsicherheiten
- Ermittlung von Nachweisgrenzen
- Ermittlung von Bestimmungsgrenzen

4 Kalibrierung

Messung der Kalibrierprobe(n) und Ermittlung der funktionalen Abhängigkeit

$$I = f(w) \quad (1)$$

zwischen der Intensität I_i der Analysenlinie eines Analyten und dessen Gehalt, z. B. Massenanteil w_i in dieser (dieser) Probe(n) als Kalibrierfunktion.

Wichtig: Eine Kalibrierfunktion darf nicht verwechselt werden mit der zu ihr inversen Auswertefunktion

$$w = f^{-1}(I)^6 \quad (2)$$

In der Praxis werden oft Kalibrierfunktionen nur implizit durch ihre inversen Auswertefunktionen angegeben. Zu ihrer Ermittlung sind objektiv nachprüfbar, mathematische Verfahren, z. B. Regressionsverfahren, zu benutzen.

4.1 Kalibrierung ohne Matrixkorrektur

4.1.1 Lineare Kalibrierfunktion

Einfachste Kalibrierfunktion, oft brauchbar für enge Gehaltsbereiche und für dünne Proben (siehe 3.2 und 7.5).

$$\hat{I} = f(w) = b_0 + b_1 \cdot w \quad (3)$$

In Gleichung (3) bedeuten:

- b_0 Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden: Nicht auf den Analyten zurückzuführender Anteil der Gesamtintensität
- b_1 Steigung der Kalibriergeraden: Empfindlichkeit des Verfahrens⁷⁾ (siehe z. B. auch DIN 38402-51)
- \hat{I} Erwartungswert für die Intensität der gemessenen Spektrallinie
- w Massenanteil des Analyten

Die Berechnung der Konstanten b_0 und b_1 erfolgt nach dem bekannten Verfahren der Regressionsrechnung (Gaußsche Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate).

4.1.2 Linearitätsprüfung

Die lineare Kalibrierfunktion darf für einen größeren Gehaltsbereich nur dann eingesetzt werden, wenn eine Prüfung ergeben hat, daß die Linearität über diesen Gehaltsbereich gegeben ist. Fällt der Test negativ aus, ist eine Matrixkorrektur durchzuführen bzw. sind Kalibrierfunktionen höherer Ordnung ohne oder mit Matrixkorrektur heranzuziehen.

Zur Linearitätsprüfung (siehe [1]) werden bei insgesamt N Gehaltsstufen ($l = 1$ bis N), die über den Gehaltsbereich des Analyten möglichst gleichmäßig verteilt sind, die Intensitäten der entsprechenden Referenzproben jeweils q mal ($j = 1$ bis q) gemessen, so daß $q \cdot N$ Einzelwerte vorliegen. Aus den Meßwerten werden folgende Größen bestimmt:

- a) Mittlere gemessene Intensität für die l -te Gehaltsstufe:

$$\bar{I}_l = \frac{1}{q} \cdot \sum_{j=1}^q I_{lj} \quad (4)$$

- b) Aus der Kalibrierfunktion berechnete Intensität (Erwartungswert) der l -ten Gehaltsstufe:

$$\hat{I}_l = b_0 + b_1 \cdot w_l \quad (5)$$

- c) Standardabweichung der q -fach gemessenen Intensitäten in der l -ten Gehaltsstufe:

$$s_l = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^q (I_{lj} - \bar{I}_l)^2}{q - 1}} \quad (6)$$

⁶⁾ Zwischen diesen beiden Funktionen wird in der Praxis bei der rechnergestützten Auswertung in Bezeichnung und Anwendung oft nicht streng unterschieden. Die Gleichung (2) dient zur Ermittlung des unbekanntes Gehalts w eines Analyten in einer Analysenprobe, der daher fehlerbehaftet ist. Dagegen wird der Gehalt w in einer Kalibrierfunktion Gleichung (1) als fehlerfrei angenommen, so daß die Voraussetzungen für Regressionsrechnungen gegeben sind (siehe DIN 55350-21). Falls die Unsicherheiten der Kalibrierproben bekannt sind, sollen diese berücksichtigt werden, z. B. durch orthogonale Regression nach [14]. Korrelationsrechnungen mit Angaben von Korrelationskoeffizienten als Gütemaß sind sinnlos.

⁷⁾ Die Begriffe Empfindlichkeit und Nachweisvermögen müssen klar voneinander unterschieden werden.