

BERICHT

***zur
Zertifizierung der
Legierungsbestandteile (Cu, Sn) und
der Verunreinigungen in einer Kupfer-
Zinn-Legierung
(CuSn6)***

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-377

November 1999

Koordinator:
Bericht:

Dr. Klaus Meier
Dr. Angelika Recknagel
Bundeanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
D - 12205 Berlin
Tel.: 030/8104 1112
Fax.: 030/8104 1117

Laboratorium I.11 „Metallanalytik“

ZUSAMMENFASSUNG

Der Bericht beschreibt die Herstellung und Zertifizierung (Homogenitätsuntersuchung und Zertifizierungsringversuch) einer Kupfer-Zinn-Legierung (CuSn6) mit der Bezeichnung BAM-377.

Das zertifizierte Referenzmaterial ist vorgesehen als Analysenkontrollprobe für die Röntgenfluoreszenz- und Emissionsspektralanalyse und ist erhältlich in Form von ca. 3 cm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 4 cm.

Folgende Massenanteile und Unsicherheiten sind zertifiziert:

| Element | Massenanteil in % | Unsicherheit* in % |
|---------|----------------------|-----------------------|
| Cu | 94,04 | ± 0,05 |
| Sn | 5,92 | ± 0,13 |
| <hr/> | | |
| | in µg/g | in µg/g |
| Ag | 64,4 | ± 1,1 |
| Al | 45,1 | ± 1,2 |
| Bi | 42,2 | ± 1,5 |
| Cr | 66,9 | ± 2,1 |
| Fe | 104,2 | ± 2,7 |
| Mn | 92,1 | ± 2,1 |
| Ni | 107,4 | ± 1,5 |
| Pb | 44,9 | ± 2,3 |
| Sb | 13,0 | ± 1,3 |
| Se | 55 | ± 4 |
| Zn | 100,6 | ± 3,0 |

Folgende Massenanteile werden als Richtwerte gegeben:

| Element | Massenanteil in µg/g | Unsicherheit* in µg/g |
|---------|-------------------------|--------------------------|
| S | 6,8 | ± 0,8 |
| Si | 134 | |
| As | < 10 | |
| Cd | < 1 | |
| Co | < 2 | |
| Mg | < 1 | |
| P | < 10 | |
| Te | < 1 | |
| Ti | < 1 | |

*Vertrauensbereich (absolut) bei einem Vertrauensgrad von 95%, ermittelt aus den Standardabweichungen der Messreihenmittelwerte; der Wert für Zinn gibt den Vertrauensbereich an, der den hier signifikanten Beitrag der Flächeninhomogenität mitberücksichtigt.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| 1 Einleitung | 5 |
| 1.1 Anwendungsbereich | 5 |
| 1.2 Herstellung von Referenzmaterialien | 5 |
| 2 Beteiligte Laboratorien | 5 |
| 3 Probenpräparation | 6 |
| 3.1 Ausgangsmaterial | 6 |
| 3.2 Referenzmaterial | 6 |
| 4 Homogenitätsuntersuchungen | 6 |
| 4.1 Homogenitätsuntersuchung der Fläche | 7 |
| 4.2 Homogenitätsuntersuchung der Länge | 8 |
| 5 Zertifizierung | 9 |
| 5.1 Verwendete Abkürzungen | 9 |
| 5.2 Kurzbeschreibung der Analysenverfahren | 9 |
| 5.3 Kalibrierung | 9 |
| 5.4 Analysenergebnisse und statistische Betrachtung | 29 |
| 6 Hinweise für den Benutzer | 58 |
| 7 Literatur | 58 |
| 8 Information und Probenvertrieb | 58 |

1. Einleitung

1.1 Anwendungsbereich

In der metallverarbeitenden Industrie werden bei der Eingangskontrolle von Rohmaterial wie Schrotten, der Produktionsüberwachung (z.B. Zusammensetzung von Schmelzen) und bei der abschließenden Qualitätskontrolle der Produkte wegen des geringen Arbeits- und Zeitaufwandes als Bestimmungsmethoden für die chemische Zusammensetzung der Proben bevorzugt die Röntgenfluoreszenz- und Emissionsspektralanalyse eingesetzt.

Hierfür sind geeignete Rekalibrierproben notwendig, um mögliche Störeinflüsse durch unterschiedliches Materialgefüge der verschiedenen Legierungstypen und spektrale Inter-elementeffekte auszuschließen. Für derartige Analysenkontrollzwecke wird das zertifizierte Referenzmaterial BAM-377 verwendet. Bei dieser Probe handelt es sich um eine Kupfer-Zinn-Legierung (Bronze) mit den Legierungsbestandteilen Cu und Sn. Ihr Haupteinsatzgebiet liegt in der metallverarbeitenden Industrie, z.B. bei der Herstellung von Produkten aus Kupfer-Zinn-Legierungen.

1.2 Herstellung von Referenzmaterialien

Die Produktion zertifizierter Referenzmaterialien erfolgt entsprechend dem Bedarf der Industrie. Für neue Materialien werden nach einer Marktanalyse die gewünschten Massengehalte der einzelnen Elemente in der geplanten Probe in den beteiligten Gremien (European Committee for Standardisation (CEN), Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (GDMB) etc.) diskutiert und festgelegt. Die Herstellung der Referenzmaterialien auf Kupfer-Zinn-Basis erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss „Kupfer“ des Chemikerausschusses der GDMB.

Das Material wird in einem geeigneten Industriebetrieb entsprechend den Vorgaben hergestellt. Nach einem Homogenitätstest werden die Massenanteile der interessierenden Elemente in einem Zertifizierungsringversuch ermittelt. Für den Ringversuch werden Laboratorien ausgewählt, die ihre Befähigung durch die Mitarbeit an vorangegangenen Verfahrensentwicklungen und Zertifizierungsringversuchen für die zu bestimmenden Elemente gezeigt haben. Ein Qualifizierungsringversuch wird deshalb vor dem eigentlichen Zertifizierungsringversuch nicht vorgenommen.

Grundlage für die Zertifizierung sind die relevanten ISO-Guides [1-3] und die „Guidelines for the production and certification of BAM reference materials“ [4].

Nachfolgend beschrieben ist die Zertifizierung der Probe BAM-377.

2. Beteiligte Laboratorien

Herstellung des Materials:

- Wieland-Werke AG, Ulm (Herstellung der Legierung durch Sprühkompaktierung und Weiterverarbeitung durch Strangpressen)

Homogenitätstest:

- Wieland-Werke AG, Ulm (Längenhomogenität)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (Flächenhomogenität und Auswertung)

Chemische Analysen zur Zertifizierung:

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
 - Labor I.11 (Metallanalytik)
 - Labor I.42 (Isotopenverdünnungs- und Kernbrennstoffanalyse)
 - Labor I.43 (Aktivierungsanalyse, Gasanalytik)
- Hüttenwerke Kayser AG, Lünen
- KM Europa Metal AG, Osnabrück
- Krupp VDM GmbH, Werdohl
- MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH (Labor Süd), Hettstedt
- MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH (Labor Nord), Hettstedt
- Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
- Norddeutsche Affinerie AG, Hamburg
- Labor Peter Rohrmann, Lutherstadt Eisleben
- Sundwiger Messingwerk, Hemer
- Wieland-Werke AG, Ulm

Statistische Auswertung:

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

3. Probenpräparation

3.1 Ausgangsmaterial

Als Rohmaterial diente ein gezielt dotiertes Material der Firma Wieland-Werke AG, Ulm.

Hierfür wurden zu einer induktiv beheizten Schmelze einer Cu-Sn-Legierung durch Zulegieren von Reinmetallen oder Vorlegierungen gezielt die gewünschten Elemente eingestellt. Die Schmelze wird durch Sprühkompaktierung zu Bolzen abgegossen und diese durch Strangpressen zu Stangen von 4 cm Durchmesser umgeformt. Die Stangen wurden in Zylinder von ca. 4 cm Höhe zersägt.

3.2 Referenzmaterial

Bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung wurde der äußere Mantel (ca. 0,2 mm) der Zylinder entfernt, deren Schnittflächen plan abgedreht und diese gestempelt (BAM-377). Die Versandschachteln werden mit fortlaufenden Probennummern gekennzeichnet. Das Referenzmaterial ist erhältlich in Form von 3 cm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 4 cm.

4. Homogenitätsuntersuchungen

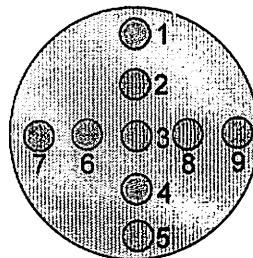
Die Homogenitätsuntersuchungen für das zu zertifizierende Material wurden sowohl über die Länge als auch über die Fläche durchgeführt. Die Messungen zur Längenhomogenität erfolgten bei den Wieland-Werken AG mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse, die Flächenhomogenität wurde bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung mittels Emissionsspektralanalyse (OES) nach Funkenanregung (Funkenspektrometer OBLF QSL 1500) geprüft.

4.1 Homogenitätsuntersuchung der Fläche (radial)

Bei der Herstellung von Bronzeprüfproben muss grundsätzlich mit einer Flächeninhomogenität durch umgekehrte Blockseigerung beim Erstarren der Probe gerechnet werden. Für die Herstellung der Referenzprobe BAM-377 wurde mit der Sprühkompaktierung mit anschließendem Strangpressen ein relativ neues Verfahren eingesetzt, bei dem die Inhomogenitäten aufgrund des Herstellungsprozesses auf ein Minimum reduziert werden können.

Es wurde aus jeder Stange willkürlich eine Probe ausgewählt und mittels Emissionsspektrometrie untersucht, inwieweit bei dem Referenzmaterial BAM-377 Flächeninhomogenitäten auftreten. Dazu wurde aus jeder Stange mindestens eine Probe entnommen. Die Reihenfolge der Abfunktungen erfolgte nach dem in Abbildung 1 dargestellten Schema. Dieses Schema wurde gewählt, um mögliche Veränderungen der Massengehalte der Elemente von Äußeren zum Inneren der Probe unmittelbar feststellen zu können.

Abbildung 1: Abfunkturmuster für den Flächenhomogenitätstest (mit Nummer der Abfunktung)



Für das Element Zinn, das als Legierungsbestandteil mit ca. 6% einen verhältnismäßig hohen Massenanteil aufweist, wurde eine Abnahme des Gehaltes zur Probenmitte hin festgestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Sn-Massengehalt beim Flächenhomogenitätstest

| Abfunkt.nr. | Massenanteile Sn [%] | | | | |
|----------------------|----------------------|------------|------------|------------|-------------|
| | Probe 1/21 | Probe 3/17 | Probe 7/33 | Probe 9/33 | Probe 10/73 |
| 1 | 5,833 | 5,824 | 5,947 | 5,943 | 5,799 |
| 2 | 5,750 | 5,720 | 5,852 | 5,868 | 5,715 |
| 3 | 5,643 | 5,666 | 5,749 | 5,802 | 5,707 |
| 4 | 5,757 | 5,739 | 5,855 | 5,922 | 5,753 |
| 5 | 5,816 | 5,832 | 5,941 | 5,989 | 5,789 |
| 6 | 5,688 | 5,726 | 5,828 | 5,886 | 5,732 |
| 7 | 5,793 | 5,809 | 5,952 | 5,954 | 5,789 |
| 8 | 5,766 | 5,765 | 5,844 | 5,810 | 5,716 |
| 9 | 5,844 | 5,828 | 5,970 | 5,954 | 5,760 |
| MW | 5,766 | 5,768 | 5,882 | 5,903 | 5,751 |
| S _{rel} [%] | 1,15 | 1,02 | 1,26 | 1,12 | 0,62 |

Die mittlere relative Standardabweichung der Massenanteile beim Flächenhomogenitätstest liegt für Zinn mit einem Wert von 1,0% ähnlich der relativen Standardabweichung des Zertifizierungsringversuches (1,0 %). Da insbesondere bei

der Funkenemissionsspektrometrie der durch die Flächeninhomogenität gelieferte Beitrag nicht vernachlässigt werden kann, wird im Zertifikat die erweiterte Unsicherheit angegeben, die den Beitrag der Flächeninhomogenität einschließt. Die erweiterte Unsicherheit U wird nach dem "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen" [5] aus der kombinierten Unsicherheit u_c berechnet:

$$U = k \cdot u_c$$

$$u_c = \sqrt{\frac{s_{ring}^2}{n} + s_{inhomog}^2}$$

Für $k=2$ umfaßt die erweiterte Unsicherheit U einen Bereich, dessen Grad des Vertrauens bei annähernd 95% liegt [5].

Die beim Zinn festgestellte Flächeninhomogenität ließ sich bei den anderen Elementen, deren Massenanteile deutlich unter dem des Zinn liegen, nicht feststellen. Vielmehr lagen hier in nahezu allen Fällen die relativen Standardabweichungen der emissionsspektrometrischen Messungen unter der relativen Standardabweichung, die über den Zertifizierungsringsversuch ermittelt wurde. In Tabelle 2 sind diese Daten für die Elemente aufgeführt, deren Gehalt hoch genug ist, um eine sinnvolle Auswertung zu ermöglichen. Mögliche Flächeninhomogenitäten bezogen auf die Verunreinigungen sind somit vernachlässigbar.

Tabelle 2: Rel. Standardabweichungen der Flächenhomogenitätsuntersuchungen einiger Verunreinigungen im Vergleich zum rel. Vertrauensbereich

| | Aluminium | Eisen | Mangan | Nickel | Zink |
|------------------------------|-----------|-------|--------|--------|-------|
| Probe 1/21 | 1,35% | 1,23% | 0,50% | 0,40% | 1,72% |
| Probe 3/17 | 1,22% | 1,09% | 0,90% | 1,20% | 2,27% |
| Probe 7/33 | 0,80% | 1,34% | 0,76% | 0,66% | 4,64% |
| Probe 9/33 | 0,72% | 0,53% | 0,55% | 0,74% | 3,59% |
| rel. Vertrauensbereich (95%) | 2,4% | 2,6% | 2,2% | 1,4% | 2,9% |

4.2 Homogenitätsuntersuchung der Länge (axial)

Für den Homogenitätstest über die Länge wurden für alle Probenzylinder bei der Firma Wieland-Werke AG mittels Röntgenfluoreszenzanalyse die Massengehalte der Probenbestandteile bestimmt. Eine statistische Auswertung war aufgrund der niedrigen Gehalte der meisten Elemente hier nur für Sn möglich.

Die relative Standardabweichung über alle RFA-Messungen ergab für Sn 0,5%, was deutlich unter dem bei der Flächenhomogenitätsuntersuchung ermittelten Wert liegt. Eine eventuelle Längeninhomogenität hat somit keinen signifikanten Einfluss auf die Unsicherheit der zertifizierten Werte.

5. Zertifizierung

An der chemischen Analyse der Proben beteiligten sich 13 Laboratorien. Es handelte sich dabei in der Regel um Laboratorien der metallverarbeitenden Industrie sowie verschiedene Laboratorien der BAM, die alle über eine große Erfahrung auf dem Gebiet der Analytik von Kupfer und Kupferlegierungen verfügen.

In den Proben wurden die Massenanteile der Elemente Cu, Sn, Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Te, Ti und Zn bestimmt, wobei pro Element jeweils 6 Einzelwerte (in Ausnahmefällen nur 5) aus getrennten Einwaagen ermittelt wurden.

5.1 Verwendete Abkürzungen der Analysenverfahren

| | |
|-----|--|
| A | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung (F AAS) |
| CS | Verbrennung mit CS-mat |
| E | Atomabsorptionsspektrometrie mit thermischer Atomisierung (ET AAS) |
| EG | Elektrogravimetrie |
| EV | Entwicklungsverfahren |
| I | Plasmaemissionsspektrometrie (ICP OES) |
| ID | Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie mit Thermionenanzregung (ID TIMS) |
| IR | Verbrennung mit IR-Detektion |
| NAA | Neutronenaktivierungsanalyse |
| P | Photometrie |
| PAA | Photonenaktivierungsanalyse |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| T | Titrimetrie |

5.2 Kurzbeschreibung der Analysenverfahren

Die Analysenverfahren, die die Laboratorien für die Bestimmung eingesetzt haben, sind für die einzelnen Elemente in den Tabellen 3 bis 24 aufgelistet.

Die Tabellen definieren für jede Methode die Abkürzung, die in den Ergebnistabellen (Tabelle 26 bis 38) gegeben sind und zeigen auf

- die Laboratorien, die nach diesem Verfahren analysiert haben,
- die Probenmenge, die eingesetzt wurde,
- die Probenvorbereitung und
- die Bestimmungsmethode.

5.3 Kalibrierung

Bei allen Analysenverfahren, für die eine Kalibrierung notwendig ist, wird ein Kalibrierverfahren mit Bezugslösungen eingesetzt. Für die Herstellung der Bezugslösungen waren nur reine Metalle und Verbindungen mit exakt bekannter Stöchiometrie und Reinheit zulässig. In Ausnahmefällen wurden auch kommerziell erhältliche Standardlösungen, die zuvor mit gravimetrisch erstellten Kalibrierlösungen überprüft wurden, als Arbeitsstandard akzeptiert. In der Regel erfolgte eine Matrixangleichung mit Reinstkupfer und Feinzink. Verzichtet wurde darauf in einigen Fällen, in denen eine Matrixabtrennung in den Probenlösungen erfolgte.

Cu-Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|-----------|--|---|
| EG | 1 | 2,5 g | Lösen in HNO ₃ , Rückstand in HNO ₃ / H ₂ SO ₄ lösen, mit HBr das Sn verflüchtigen | Elektrogravimetrie, Restkupferbest. mit F AAS |
| EG | 2 | 1 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Elektrogravimetrie, Restkupferbest. mit F AAS |
| EG | 4, 11 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Rückstand in HNO ₃ / H ₂ SO ₄ lösen, mit HBr das Sn verflüchtigen | Elektrogravimetrie, Restkupferbest. mit ICP OES |
| EG | 5 | 1-2,5 g g | Lösen in HCl/HNO ₃ | Elektrogravimetrie |
| EG | 8 | 0,7-0,8 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Elektrogravimetrie |
| EG | 9 | 1 g | Lösen in HNO ₃ /H ₂ SO ₄ | Elektrogravimetrie |
| EG | 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Rückstand in Br-Mischsäure gelöst | Elektrogravimetrie |
| RFA | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Röntgenfluoreszenzanalyse |

Tabelle 3: Analysenverfahren für die Bestimmung von Kupfer

Sn - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|------------|---|--|
| T | 1 | 2 g | Lösen in HNO ₃ , Ausgefallenes SnO ₂ abfiltrieren und in H ₂ SO ₄ /HNO ₃ lösen, Reduktion des Sn ⁴⁺ zu Sn ²⁺ mit Al-Band | iodometrische Titration |
| T | 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennung des Sn als SnO ₂ durch Braunsteinmitfällung, nach Schmelzaufschluß Reduktion zu Sn ²⁺ | iodometrische Titration |
| A | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 9 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4, 8, 11 | 0,2-0,25 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| R | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| PAA | 14 | 1,5-2 g | aus Probematerial Ronden fertigen (Durchmesser 20 mm, Dicke ca. 0,6-0,8 mm) | Photonenaktivierungsanalyse |

Tabelle 4: Analysenverfahren für die Bestimmung von Zinn

Ag - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|------------|--|--|
| A | 1 | ca. 1 g | Lösen in Gemisch aus Brom-Bromwasserstoff, Abrauchen des Sn, Lösen des Rückstandes in HCl | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 2 | 1 g | Lösen in HNO ₃ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 8 9 | 1 g 2 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| ID | 10 | ca. 1 g | Aufschluß mit H ₂ O/Königswasser, Hochdruck-veraschung, Trennung an AG 50 Wx8 | Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie |
| NAA | 14 | 20-40 mg | zerspante Probe in Quarzampulle einwiegen, Ampulle abschmelzen | Neutronenaktivierungsanalyse |
| PAA | 14 | 1,5-2 g | aus Probematerial Ronden fertigen (Durchmesser 20 mm, Dicke ca. 0,6-0,8 mm) | Photonenaktivierungsanalyse |

Tabelle 5: Analysenverfahren für die Bestimmung von Silber

Al - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|---|
| P | 1 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ , Abtrennung über Ionenaustauscher | Photometrie, Bestimmung mit Chromazurol S |
| I | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 8 | 0,5 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11, 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |

Tabelle 6: Analysenverfahren für die Bestimmung von Aluminium

Bi - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|---|
| A | 1 | 5 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, La(OH) ₃ -Fällung | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 7, 8 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 9 | 10 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| E | 3 | 0,5 g | Lösen in HCl/HNO ₃ | Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ET AAS |
| E | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ET AAS |
| I | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |

Tabelle 7: Analysenverfahren für die Bestimmung von Bismut

Cr - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|------------|--|--|
| A | 1, 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 2 9 | 1 g 2 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2, 7 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4, 11 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 8 | 1 g | Lösen in HCl/HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11, 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| PAA | 14 | 1,5-2 g | aus Probematerial Ronden fertigen (Durchmesser 20 mm, Dicke ca. 0,6-0,8 mm) | Photonenaktivierungsanalyse |
| NAA | 14 | 20-40 mg | zerspante Probe in Quarzampulle einwiegen, Ampulle abschmelzen | Neutronenaktivierungsanalyse |
| ID | 10 | ca. 1 g | Aufschluß mit H ₂ O/HCl/H ₂ O ₂ , Hochdruckveraschung, | Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie |

Tabelle 8: Analysenverfahren für die Bestimmung von Chrom

Fe - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|--|
| A | 1 | 5 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, La(OH) ₃ -Fällung | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 2, 8 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 9 | 4 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2, 7 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| ID | 10 | ca. 1 g | Aufschluß mit H ₂ O/Königswasser, Hochdruck-veraschung, Trennung an AG 1x8 | Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie |

Tabelle 9: Analysenverfahren für die Bestimmung von Eisen

Mn - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|--|
| A | 1, 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 2, 8 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 9 | 4 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2, 7 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11, 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| PAA | 14 | 1,5-2 g | aus Probematerial Ronden fertigen (Durchmesser 20 mm, Dicke ca. 0,6-0,8 mm) | Photonenaktivierungsanalyse |

Tabelle 10: Analysenverfahren für die Bestimmung von Mangan

Ni - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|--|
| A | 1, 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 2, 8 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 9 | 4 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2, 7 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11, 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| ID | 10 | ca. 1 g | Aufschluß mit H ₂ O/Königswasser, Hochdruck-veraschung, Trennung an AG 50 Wx8 | Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie |
| PAA | 14 | 1,5-2 g | aus Probematerial Ronden fertigen (Durchmesser 20 mm, Dicke ca. 0,6-0,8 mm) | Photonenaktivierungsanalyse |

Tabelle 11: Analysenverfahren für die Bestimmung von Nickel

Pb - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|--|
| A | 1 | 5 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, La(OH) ₃ -Fällung | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 2, 8 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 9 | 4 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2, 7 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| ID | 10 | 0,5 g | Aufschluß mit H ₂ O/Königswasser, Hochdruck-veraschung, zweimalige Trennung an AG 1x8 | Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie |

Tabelle 12: Analysenverfahren für die Bestimmung von Blei

Sb - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|---|
| P | 1 | 2 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ , Extraktion mit Diisopropylether | Photometrie, Bestimmung mit Rhodamin B |
| A | 3 | 2 g | Lösen in HCl/HNO ₃ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 9 | 10 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| E | 3 | 2 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , La(OH) ₃ -Fällung | Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ET AAS |
| E | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ET AAS |
| I | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| PAA | 14 | 1,5-2 g | aus Probematerial Ronden fertigen (Durchmesser 20 mm, Dicke ca. 0,6-0,8 mm) | Photonenaktivierungsanalyse |

Tabelle 13: Analysenverfahren für die Bestimmung von Antimon

Se - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|---|---|
| A | 9 | 10 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| E | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ET AAS |
| I | 2, 7 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 2 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ , mit unterphosphoriger Säure Se ausfällen mit As als Spurenfänger, Niederschlag in HNO ₃ lösen | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 8 | 0,5 g | Lösen in HCl/HNO ₃ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| PAA | 14 | 1,5-2 g | aus Probematerial Ronden fertigen (Durchmesser 20 mm, Dicke ca. 0,6-0,8 mm) | Photonenaktivierungsanalyse |
| NAA | 14 | 20-40 mg | zerspante Probe in Quarzampulle einwiegen, Ampulle abschmelzen | Neutronenaktivierungsanalyse |

Tabelle 14: Analysenverfahren für die Bestimmung von Selen

Zn - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|--------------|---|---|
| A | 1 2, 8 | 0,5 g 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 9 | 10 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| A | 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2, 7 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11, 12 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| ID | 10 | ca. 1 g | Aufschluß mit H ₂ O/Königswasser, Hochdruckveraschung, Trennung an AG 1x8 | Isotopenverdünnungsmassenspektro- metrie |
| NAA | 14 | 20-40 mg | zerspante Probe in Quarzampulle einwägen, Ampulle abschmelzen | Neutronenaktivierungsanalyse NAA |

Tabelle 15: Analysenverfahren für die Bestimmung von Zink

As - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|--|
| A | 9 | 10 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| E | 3 | 2 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ , mit Se als Spurenfänger und unterphosphoriger Säure gefällt, in HCl gelöst | Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ETAAS |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 8 | 1 g | Lösen in HCl/HNO ₃ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| NAA | 14 | 20-40 mg | zerspante Probe in Quarzampulle einwiegen, Ampulle abschmelzen | Neutronenaktivierungsanalyse |
| PAA | 14 | 1,5-2 g | aus Probematerial Ronden fertigen (Durchmesser 20 mm, Dicke ca. 0,6-0,8 mm) | Photonenaktivierungsanalyse |

Tabelle 16: Analysenverfahren für die Bestimmung von Arsen

Cd - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|--|
| A | 9 | 10 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |

Tabelle 17: Analysenverfahren für die Bestimmung von Cadmium

Co - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|--|
| A | 9 | 10 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| NAA | 14 | 20-40 mg | zerspante Probe in Quarzampulle einwiegen, Ampulle abschmelzen | Neutronenaktivierungsanalyse |

Tabelle 18: Analysenverfahren für die Bestimmung von Cobalt

Mg - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|--|
| A | 9 | 1 g | Lösen in HCl/HNO ₃ , Zugabe von Ionisationspufferlösung CsCl, LaCl ₃ | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| I | 3 | 1 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 4 | 1 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 11 | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Abtrennen des Sn durch Abrauchen mit HBr, Kupferabtrennung elektrolytisch | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |

Tabelle 19: Analysenverfahren für die Bestimmung von Magnesium

P - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|---|---|
| P | 1a | 1 g | Lösen in HNO ₃ , Entfernen der störenden Elemente durch Abrauchen mit HClO ₄ , HF und HBr, Extraktion als Vanadomolybdato-phosphorsäure | Photometrie, Bestimmung als Vanadomolybdato-phosphorsäure |
| P | 9 | 0,8 g | Lösen in HCl/ HNO ₃ | Photometrie, Bestimmung als Vanadomolybdato-phosphorsäure |
| I | 8 | 2 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 5 | 1 g g | Lösen in Königswasser | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |

Tabelle 20: Analysenverfahren für die Bestimmung von Phosphor

S-Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|---|
| P | 1 | 1 g | Lösen in einem Gemisch aus HI, HCOOH, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O und Sb ₂ O ₃ , entstehenden Schwefelwasserstoff im N ₂ -Trägergasstrom abtrennen | Photometrie, Bestimmung des H ₂ S als Methylenblau nach Umsetzen des Sulfidschwefels mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin |
| I | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| T | 6 | 0,5 g | Lösen in einem Gemisch aus HI, HCOOH, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O und Sb ₂ O ₃ , entstehenden Schwefelwasserstoff im N ₂ -Trägergasstrom abtrennen | Mikrotitrimetrische Sulfidbestimmung |
| IR | 5 | 1 g | | Verbrennung mit IR-Detektion |
| CS | 8 | 3-4, 6 g | | Verbrennung mit CS-mat |

Tabelle 21: Analysenverfahren für die Bestimmung von Schwefel

Si - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|---|--------------------------------------|
| I | 3 | 1 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |

Tabelle 22: Analysenverfahren für die Bestimmung von Silicium

Te - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|--|---|
| A | 9 | 10 g | Lösen in HNO ₃ , Zinnsäure abtrennen, Kupferabtrennung elektrolytisch, Vereinigung der in HCl gelösten Zinnsäure mit dem Elektrolysat | Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS |
| E | 3 | 2 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ , mit Se als Spurenfänger und unterphosphoriger Säure gefällt, in HCl gelöst | Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ETAAS |
| E | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ET AAS |

Tabelle 23: Analysenverfahren für die Bestimmung von Tellur

Ti - Bestimmung

| Methode (Abk.) | Labor-Nr. | Einwaage | Probenvorbereitung | Bestimmungsmethode |
|----------------|-----------|----------|---|--------------------------------------|
| I | 2 | 1 g | Lösen in HCl/H ₂ O ₂ | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 3 | 4 g | Lösen in HNO ₃ /HF | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |
| I | 6 | 0,5 g | Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ (Mikrowellendruckaufschluß) | Plasmaemissionsspektrometrie ICP OES |

Tabelle 24: Analysenverfahren für die Bestimmung von Titan

5.4 Analyseergebnisse und statistische Betrachtung

Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches sind in den Tabellen 26 bis 39 aufgelistet. Die Tabellen 26 bis 38 zeigen neben den Einzelwerten der Laboratorien die jeweiligen Mittelwerte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen für die Elemente, deren Gehalte zertifiziert wurden. In Tabelle 39 sind die Massengehalte der Elemente aufgelistet, die aufgrund eines zu geringen Datenmaterials oder da es sich um "kleiner als" Werte handelt, nur als Richtwerte angegeben sind.

In den Abbildungen 2 bis 14 sind in entsprechenden Diagrammen die Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen graphisch dargestellt.

Die Mittelwerte der Messreihen aller Laboratorien wurden dem Grubbs-Test unterworfen (Signifikanzniveau 95%). Als Ausreißer erkannte Werte wurden den entsprechenden Laboratorien mitgeteilt und um eine Nachanalyse bzw. Stellungnahme gebeten. Bei erfolgter Nachanalyse wurden die Ausreißer durch die neuen Analysendaten ersetzt. Wurden die Analysendaten aufgrund von Verfahrensfehlern zurückgezogen, so wurden sie bei der Erstellung der Tabelle nicht berücksichtigt. Anschließend wurden alle Analysendaten erneut dem Grubbs-Test unterworfen (Signifikanzniveau 95%). Werte, die in diesem Fall als Ausreißer erkannt wurden, sind in der Tabelle als solche gekennzeichnet und wurden bei der Berechnung des zertifizierten Wertes nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe des Cochran-Testes (Signifikanzniveau 1%) wurden die Varianzen auf Homogenität geprüft. Bei den Datensätzen einiger Elemente (Ag, Fe, Ni, Se) wurden dabei Varianzenausreißer festgestellt. Aus folgenden Gründen wurden die Datensätze für Fe und Se bei der Berechnung der zertifizierten Werte berücksichtigt:

- bei der Zertifizierung wird der Einsatz möglichst mehrerer unterschiedlicher Bestimmungsmethoden angestrebt. Die Methode, mit der betreffende Datensatz ermittelt wurde, würde bei dessen Nichtberücksichtigung nicht vertreten sein (Se).
- der Datensatz ist repräsentativ für den zertifizierten Wert (Fe).

Die betroffenen Messreihen für Ag und Ni wurden mit Bestimmungsmethoden ermittelt, für die noch mehrere andere Datensätze vorliegen. Da die jeweiligen Mittelwerte außerdem am Rande des Wertekollektivs liegen, wurden beide für die Berechnung des zertifizierten Wertes nicht berücksichtigt.

Da im Zertifizierungsringversuch sehr unterschiedliche Methoden eingesetzt werden und die Varianzen nicht für alle Elemente homogen sind, wird der zertifizierte Wert nicht durch Pooling sondern als Mittelwert der Messreihen-Mittelwerte berechnet.

Die erhaltenen Analysendaten sowie die verwendeten Analyseverfahren mit möglichen Fehlerquellen und die erreichbare Präzision wurden auf der nachfolgenden Arbeitssitzung des Arbeitsausschusses „Kupfer“ des Chemikerausschusses der GDMB abschließend diskutiert und für die Zertifizierung akzeptiert.

Die zertifizierten Werte sind in Tabelle 25 dargestellt. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte der Labormittelwerte.

Tabelle 25: Zertifizierte Werte der Probe BAM - 377

| Element | Massenanteil in % | Unsicherheit* in % |
|----------------|------------------------------|-------------------------------|
| Cu | 94,04 | ± 0,05 |
| Sn | 5,92 | ± 0,13 |
| <hr/> | | |
| | in µg/g | in µg/g |
| Ag | 64,4 | ± 1,1 |
| Al | 45,1 | ± 1,2 |
| Bi | 42,2 | ± 1,5 |
| Cr | 66,9 | ± 2,1 |
| Fe | 104,2 | ± 2,7 |
| Mn | 92,1 | ± 2,1 |
| Ni | 107,4 | ± 1,5 |
| Pb | 44,9 | ± 2,3 |
| Sb | 13,0 | ± 1,3 |
| Se | 55 | ± 4 |
| Zn | 100,6 | ± 3,0 |

*Vertrauensbereich (absolut) bei einem Vertrauensgrad von 95%, ermittelt aus den Standardabweichungen der Messreihenmittelwerte; der Wert für Zinn gibt den Vertrauensbereich an, der den hier signifikanten Beitrag der Flächeninhomogenität mitberücksichtigt.

Folgende Massenkonzentrationen werden als Richtwerte gegeben:

| Element | Massenanteil in µg/g | Unsicherheit* in µg/g |
|----------------|---------------------------------|----------------------------------|
| S | 6,8 | ± 0,8 |
| Si | 134 | |
| As | < 10 | |
| Cd | < 1 | |
| Co | < 1 | |
| Mg | < 1 | |
| P | < 1 | |
| Si | < 1 | |
| Te | < 1 | |
| Ti | < 1 | |

Cu-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 6/R | 4/EG | 2/EG | 5/EG | 9/EG | 12/EG | 1/EG | 8/EG | 11/EG | Ges. |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| EW[%] | 93,98 | 93,93 | 94,00 | 93,97 | 94,09 | 94,17 | 94,11 | 94,10 | 94,11 | N |
| | 93,97 | 93,92 | 94,01 | 94,09 | 94,03 | 94,07 | 94,10 | 94,10 | 94,12 | 9 |
| | 93,98 | 93,96 | 94,02 | 94,10 | 94,07 | 94,05 | 94,09 | 94,10 | 94,18 | |
| | 93,95 | 94,04 | 94,01 | 94,11 | 94,14 | 94,16 | 94,08 | 94,10 | 94,15 | |
| | 93,80 | 93,99 | 94,02 | 94,07 | 94,04 | 94,00 | 94,11 | 94,10 | 94,12 | |
| | 93,94 | 94,03 | 94,01 | 94,04 | 94,08 | 94,09 | 94,07 | 94,12 | 94,17 | |
| | | | | 94,05 | | | | | | |
| MW [%] | 93,937 | 93,978 | 94,012 | 94,063 | 94,071 | 94,090 | 94,093 | 94,103 | 94,142 | 94,04 |
| s [%] | 0,0689 | 0,0504 | 0,0075 | 0,0520 | 0,0372 | 0,0654 | 0,0163 | 0,0082 | 0,0293 | 0,06 |
| \bar{s} [%] | | | | | | | | | | 0,04 |
| s_{rel} | 0,0007 | 0,0005 | 0,0001 | 0,0006 | 0,0004 | 0,0007 | 0,0002 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0006 |

Tabelle 26: Analysenergebnisse der Kupfer-Bestimmung

EW: Einzelwert

MW: Mittelwert der Messreihe

s : Standardabweichung der Einzelwerte

\bar{s} : arithmetisches Mittel der Standardabweichungen

s_{rel} : relative Standardabweichung

Cu-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

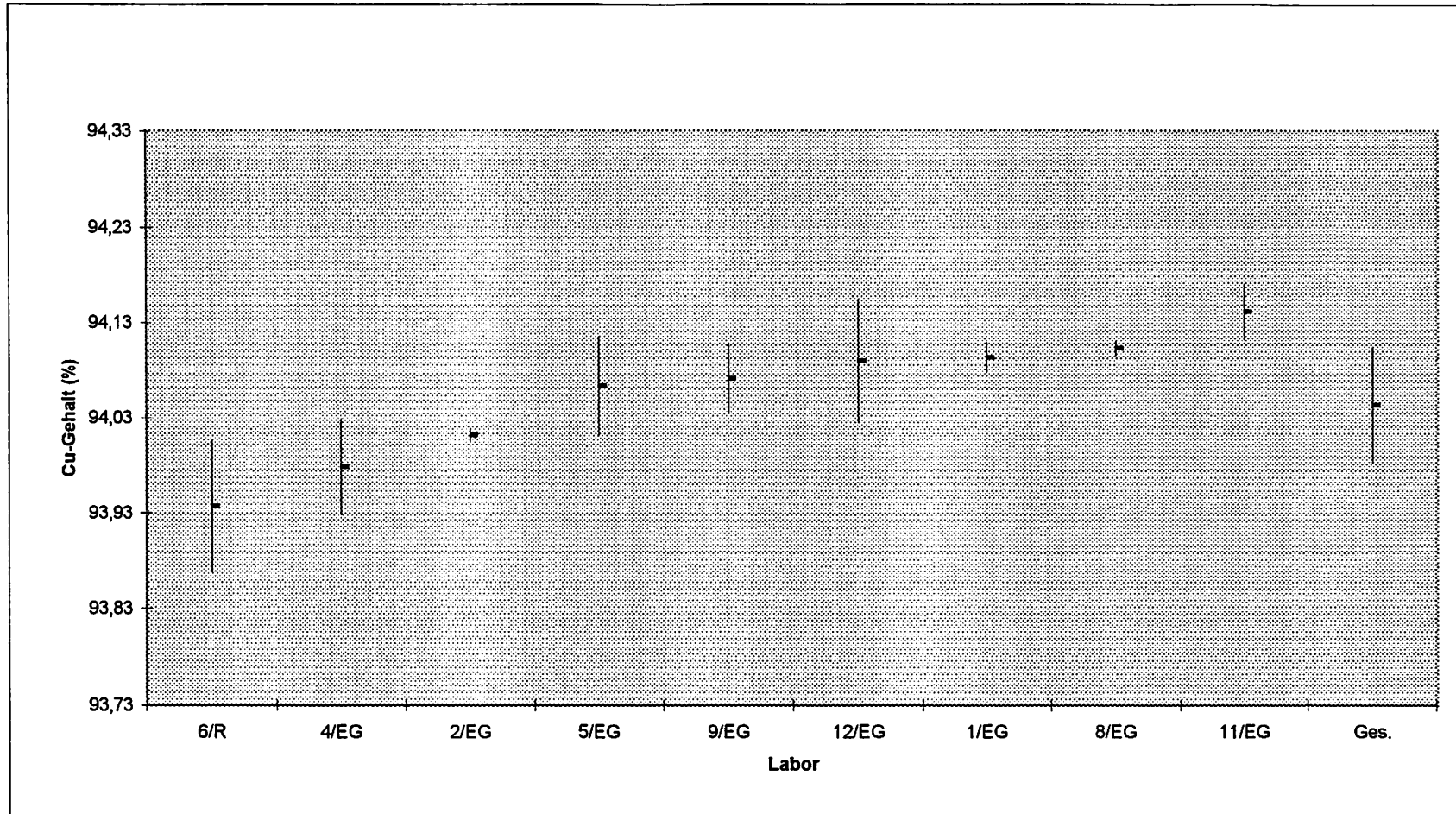


Abbildung 2: Analysenergebnisse der Kupfer-Bestimmung

Sn-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 1/T | 12/T | 2/I | 9/A | 4/I | 8/I | 6/R | 2/A | 11/I | 5/I | 14/PAA | Ges. |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| EW[%] | 5,85 | 5,86 | 5,89 | 5,87 | 5,84 | 5,87 | 5,90 | 5,91 | 6,01 | 5,92 | 5,99 | N |
| | 5,80 | 5,86 | 5,89 | 5,90 | 5,88 | 5,88 | 5,92 | 6,00 | 5,99 | 5,93 | 6,09 | 11 |
| | 5,83 | 5,76 | 5,87 | 5,85 | 5,88 | 5,90 | 5,87 | 5,94 | 6,01 | 6,01 | 6,02 | |
| | 5,86 | 5,79 | 5,87 | 5,88 | 5,86 | 5,94 | 5,97 | 5,87 | 6,01 | 6,10 | 5,81 | |
| | 5,85 | 6,00 | 5,85 | 5,92 | 5,96 | 5,92 | 5,87 | 5,95 | 5,93 | 5,99 | 6,12 | |
| | 5,85 | | 5,87 | 5,87 | 5,95 | 5,92 | 5,96 | 5,92 | 5,95 | 5,96 | 6,05 | |
| | | | 5,91 | | | | | | | | | |
| MW [%] | 5,840 | 5,854 | 5,873 | 5,886 | 5,895 | 5,905 | 5,915 | 5,932 | 5,983 | 5,985 | 6,013 | 5,92 |
| s[%] | 0,0219 | 0,0926 | 0,0151 | 0,0251 | 0,0489 | 0,0266 | 0,0432 | 0,0436 | 0,0350 | 0,0660 | 0,1100 | 0,06 |
| \bar{s} [%] | | | | | | | | | | | | 0,05 |
| S _{rel} | 0,0038 | 0,0158 | 0,0026 | 0,0043 | 0,0083 | 0,0045 | 0,0073 | 0,0073 | 0,0059 | 0,0110 | 0,0183 | 0,0096 |

Tabelle 27: Analysenergebnisse der Zinn-Bestimmung

Sn-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

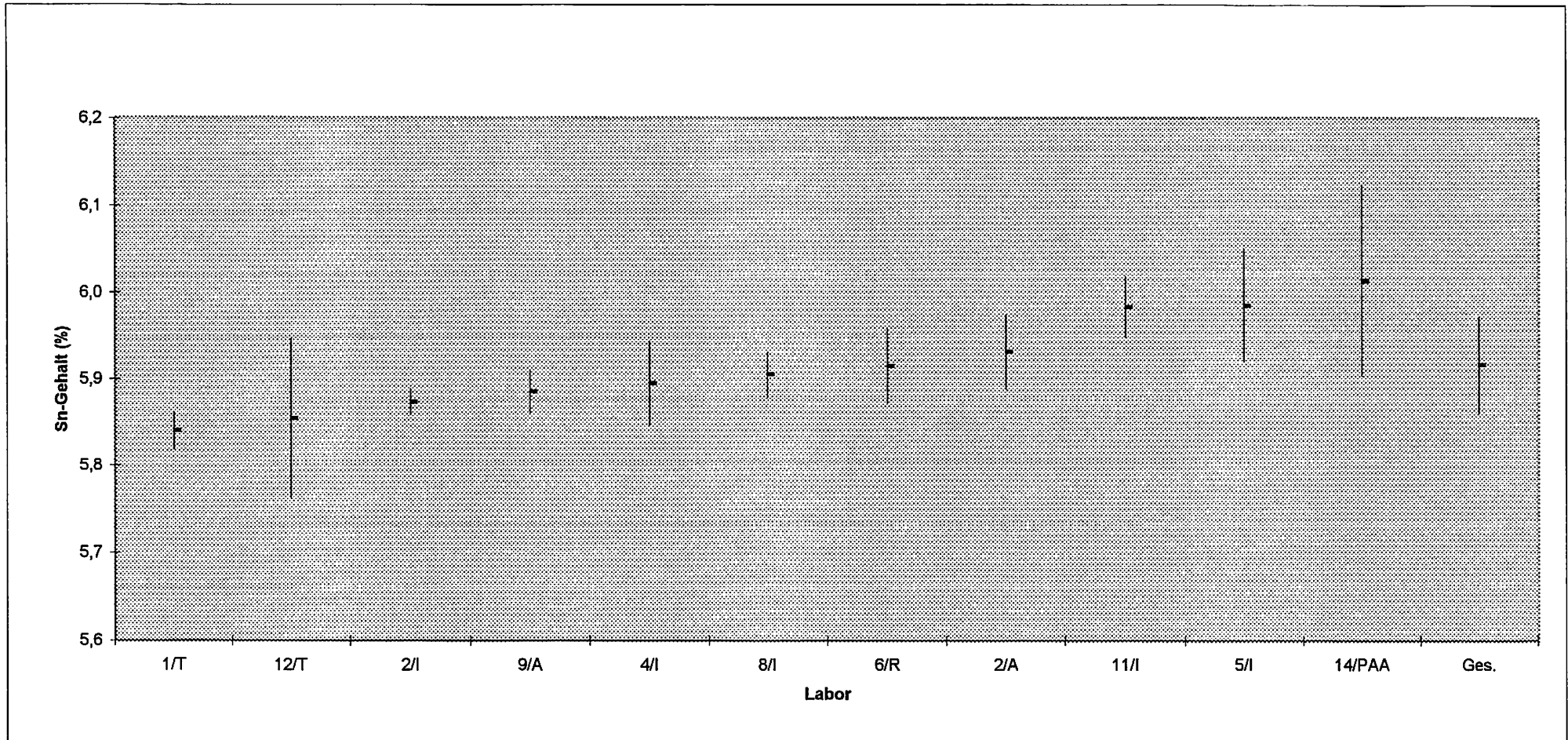


Abbildung 3: Analysenergebnisse der Zinn-Bestimmung

Ag-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 6/I | 5/I | 14/PAA | 14/NAA | 10/ID | 2/A | 1/A | 9/A | 8/A | 4/I | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 61,1 | 61 | 62,2 | 63,86 | 64,71 | 66,2 | 65,10 | 66 | 65,8 | 70 | N |
| | 62,7 | 63 | 63,5 | 64,71 | 64,48 | 65,0 | 65,04 | 63 | 65,4 | 65 | 9 |
| | 62,0 | 64 | 61,8 | 65,84 | 64,55 | 65,0 | 66,51 | 65 | 66,4 | 74 | |
| | 62,5 | 62 | 64,7 | 63,89 | 64,52 | 64,5 | 66,49 | 67 | 65,7 | 62 | |
| | 60,5 | 66 | 65,0 | 63,51 | 64,90 | 64,2 | 64,70 | 67 | 65,8 | 68 | |
| | 61,3 | 64 | 64,9 | 63,92 | 64,46 | 64,7 | 64,67 | 66 | 65,5 | 60 | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 61,68 | 63,33 | 63,68 | 64,29 | 64,60 | 64,93 | 65,42 | 65,67 | 65,77 | 66,50 | 64,4 |
| s[$\mu\text{g/g}$] | 0,859 | 1,751 | 1,416 | 0,857 | 0,170 | 0,692 | 0,856 | 1,506 | 0,350 | 5,206 | 1,3 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | | | | 0,9 |
| s_{rel} | 0,014 | 0,028 | 0,022 | 0,013 | 0,003 | 0,011 | 0,013 | 0,023 | 0,005 | 0,078 | 0,020 |

 = nicht berücksichtigt (99% Cochran-Ausreißer)

Tabelle 28: Analysenergebnisse der Silber-Bestimmung

Ag-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

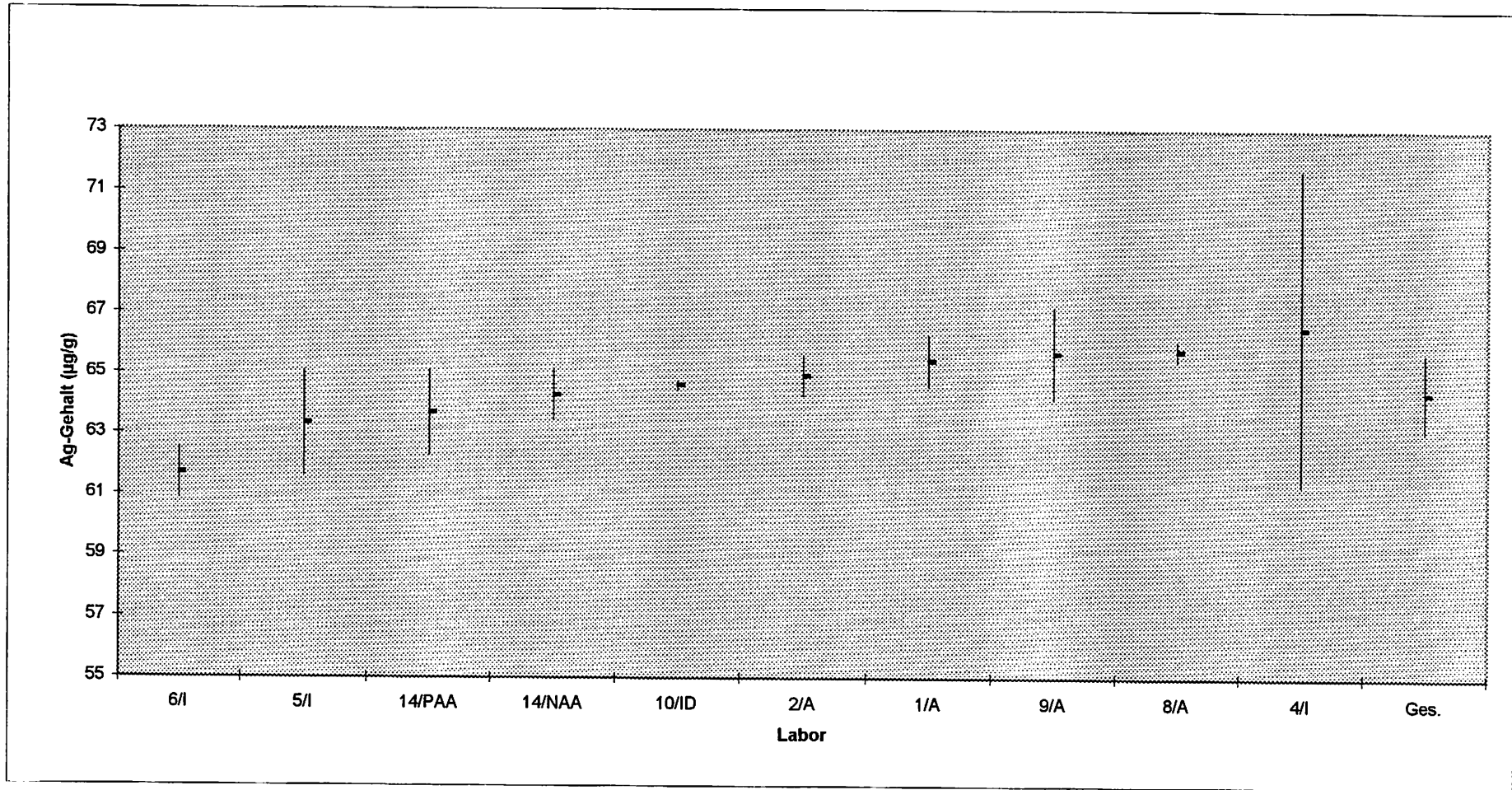


Abbildung 4: Analyseergebnisse der Silber-Bestimmung

Al-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 8/l | 3/l | 11/l | 6/l | 2/l | 4/l | 1/P | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 42,2 | 45,4 | 44,2 | 48,5 | 48,1 | 47 | 49,6 | N 6 |
| | 42,5 | 44,9 | 42,8 | 45,0 | 48,5 | 46 | 50,8 | |
| | 42,7 | 43,3 | 45,1 | 42,4 | 47,6 | 45 | 51,1 | |
| | 45,2 | 45,0 | 46,1 | 45,6 | 47,6 | 48 | 50,8 | |
| | 44,0 | 43,9 | 46,7 | 44,5 | 42,6 | 47 | 52,8 | |
| | 43,7 | 43,7 | 44,7 | 44,0 | 41,3 | 45 | | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 43,38 | 44,37 | 44,93 | 45,00 | 45,95 | 46,33 | 51,02 | 45,0 |
| s [$\mu\text{g/g}$] | 1,134 | 0,843 | 1,389 | 2,031 | 3,144 | 1,211 | 1,150 | 1,068 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | 1,6 |
| s_{rel} | 0,026 | 0,019 | 0,031 | 0,045 | 0,068 | 0,026 | 0,023 | 0,024 |

 = nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 29: Analysenergebnisse der Aluminium-Bestimmung

Al-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

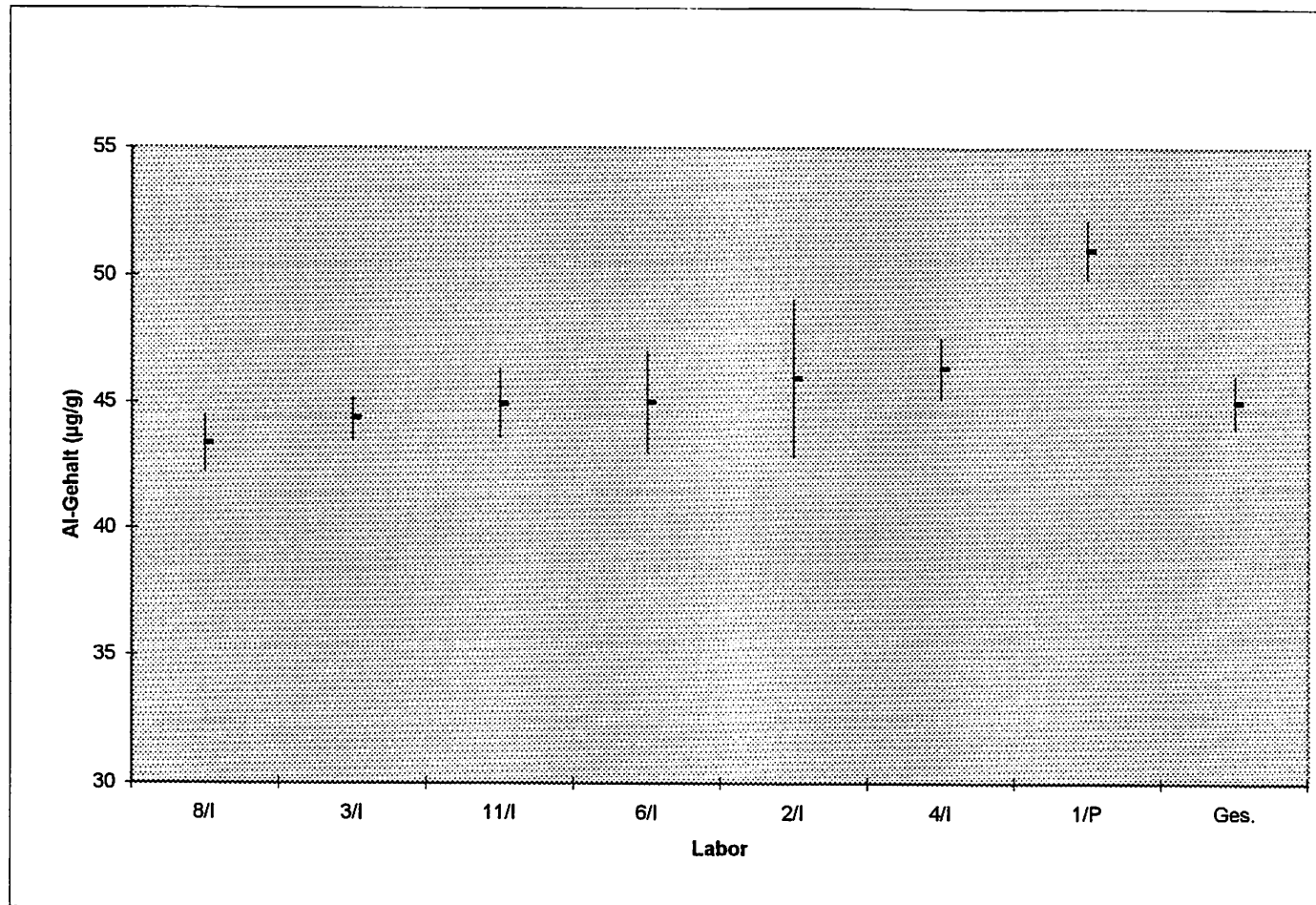


Abbildung 5: Analysenergebnisse der Aluminium-Bestimmung

Bi-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 1/A | 9/A | 2/I | 7/I | 3/I | 6/E | 8/A | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 36,9 | 41,0 | 40,6 | 41,5 | 42 | 45 | 42,4 | N 6 |
| | 28,8 | 40,0 | 43,3 | 41,8 | 42 | 45 | 45,5 | |
| | 31,8 | 43,0 | 40,4 | 41,6 | 39 | 45 | 44,6 | |
| | 31,2 | 41,0 | 40,4 | 41,4 | 41 | 43 | 44,6 | |
| | 31,4 | 41,0 | 42,6 | 41,2 | 42 | 39 | 44,9 | |
| | 34,4 | 40,0 | 41,3 | | 43 | 44 | 44,4 | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 32,42 | 41,00 | 41,43 | 41,50 | 41,50 | 43,50 | 44,40 | 42,2 |
| s[$\mu\text{g/g}$] | 2,829 | 1,095 | 1,240 | 0,224 | 1,378 | 2,345 | 1,053 | 1,4 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | 1,22 |
| S _{rel} | 0,087 | 0,027 | 0,030 | 0,005 | 0,033 | 0,054 | 0,024 | 0,033 |

= nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 30: Analysenergebnisse der Bismut-Bestimmung

Bi-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

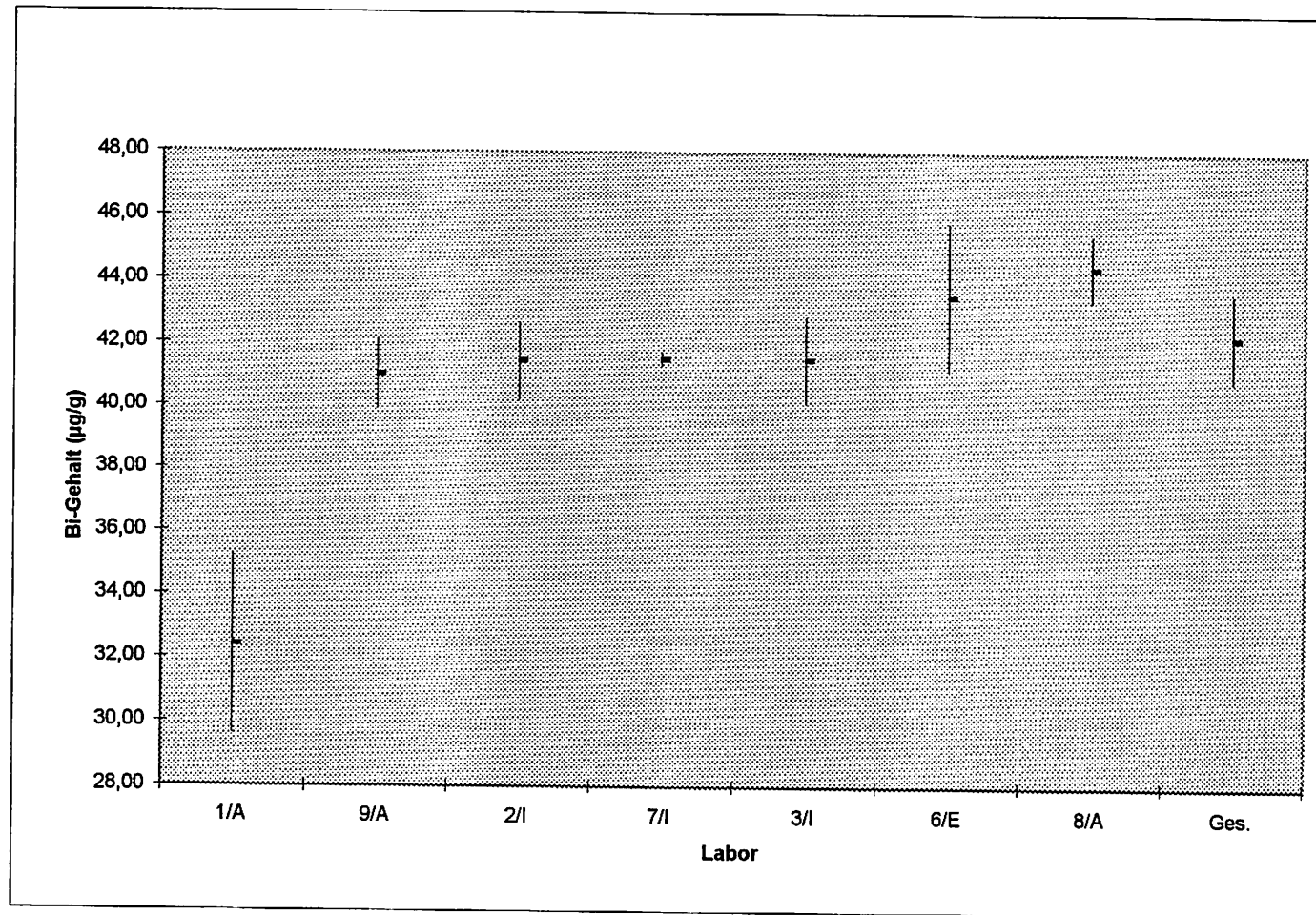


Abbildung: 6: Analysenergebnisse der Bismut-Bestimmung

Cr-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 1/A | 9/A | 12/I | 12/A | 2/A | 14/PAA | 3/I | 14/NAA | 6/I | 4/I | 2/I | 10/ID | 11/I | 7/I | 5/I | 8/I | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 53,19 | 61 | 63,8 | 62,8 | 64,7 | 65,30 | 64 | 67,04 | 67,1 | 67 | 68,6 | 69,01 | 69 | 70,3 | 71 | 72,8 | N 15 |
| | 54,17 | 58 | 62,8 | 63,8 | 64,3 | 67,40 | 66 | 67,22 | 68,3 | 65 | 67,9 | 68,58 | 69 | 69,9 | 78 | 75,1 | |
| | 54,73 | 59 | 61,3 | 64,3 | 66,0 | 64,40 | 66 | 67,22 | 67,5 | 70 | 68,6 | 68,44 | 69 | 70,2 | 69 | 71,7 | |
| | 54,92 | 62 | 61,2 | 61,5 | 64,8 | 63,20 | 67 | 66,11 | 67,9 | 69 | 68,1 | 68,64 | 68 | 69,9 | 68 | 72,4 | |
| | 53,93 | 62 | 61,7 | 61,0 | 64,9 | 64,50 | 66 | 66,31 | 66,6 | 71 | 68,0 | 68,53 | 68 | 71,0 | 72 | 73,8 | |
| | 54,85 | 58 | | 60,5 | [61,9] | 65,10 | 67 | 65,90 | 66,9 | 66 | 68,5 | 68,52 | 69 | 70,3 | 75 | 72,5 | |
| | 53,23 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 54,15 | 60,00 | 62,16 | 62,32 | 64,94 | 64,98 | 66,00 | 66,63 | 67,38 | 68,00 | 68,28 | 68,62 | 68,63 | 70,27 | 72,17 | 73,05 | 66,9 |
| s[$\mu\text{g/g}$] | 0,734 | 1,897 | 1,115 | 1,554 | 0,635 | 1,393 | 1,095 | 0,595 | 0,640 | 2,366 | 0,319 | 0,204 | 0,418 | 0,403 | 3,764 | 1,214 | 4 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | | | | | | | | | | 1,17 |
| s_{rel} | 0,0136 | 0,0316 | 0,0179 | 0,0249 | 0,0098 | 0,0214 | 0,0166 | 0,0089 | 0,0095 | 0,0348 | 0,0047 | 0,0030 | 0,0061 | 0,0057 | 0,0522 | 0,0166 | 0,0544 |

 = nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 31: Analysenergebnisse der Chrom-Bestimmung

Cr-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

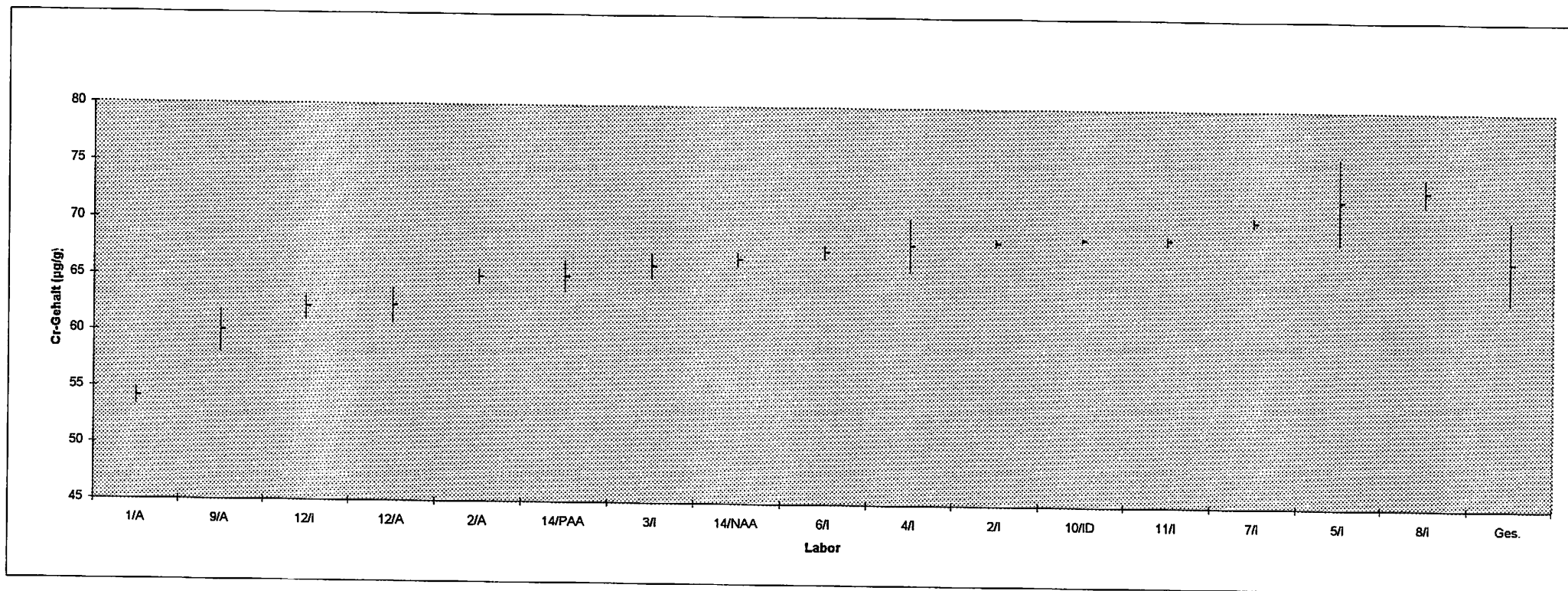


Abbildung 7: Analysenergebnisse der Chrom-Bestimmung

Fe-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 5/I | 4/I | 7/I | 3/I | 1/A | 9/A | 12/A | 6/I | 8/A | 2/I | 2/A | 11/I | 10/ID | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 87 | 96 | 98,2 | 100 | 99,3 | 102 | 106,4 | 105,7 | 106,1 | 108,0 | 107,6 | 113 | 112,03 | N 12 |
| | 89 | 99 | 97,2 | 98 | 97,8 | 104 | 93,8 | 107,0 | 107,2 | 106,6 | 108,0 | 105 | 111,30 | |
| | 88 | 94 | 97,4 | 101 | 106,9 | 103 | 98,3 | 105,9 | 105,7 | 107,4 | 108,4 | 104 | 109,57 | |
| | 85 | 99 | 97,7 | 100 | 96,8 | 103 | 115,1 | 105,8 | 107,1 | 106,1 | 107,5 | 112 | 109,43 | |
| | 88 | 100 | 98,5 | 101 | 106,3 | 101 | 105,6 | 103,7 | 106,0 | 106,5 | 104,9 | 109 | 112,09 | |
| | 89 | 97 | 98,0 | 100 | 104,5 | 101 | 108,3 | 104,7 | 107,5 | 107,6 | 110,2 | 105 | 110,44 | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 87,67 | 97,50 | 97,83 | 100,00 | 101,92 | 102,33 | 104,58 | 105,47 | 106,60 | 107,03 | 107,77 | 108,00 | 110,81 | 104,2 |
| s[$\mu\text{g/g}$] | 1,506 | 2,258 | 0,493 | 1,095 | 4,485 | 1,211 | 7,543 | 1,133 | 0,754 | 0,739 | 1,714 | 3,899 | 1,179 | 4,2 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | | | | | | | 2,21 |
| s_{rel} | 0,0172 | 0,0232 | 0,0050 | 0,0110 | 0,0440 | 0,0118 | 0,0721 | 0,0107 | 0,0071 | 0,0069 | 0,0159 | 0,0361 | 0,0106 | 0,0407 |

= nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 32: Analyseenergebnisse der Eisen-Bestimmung

Fe-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

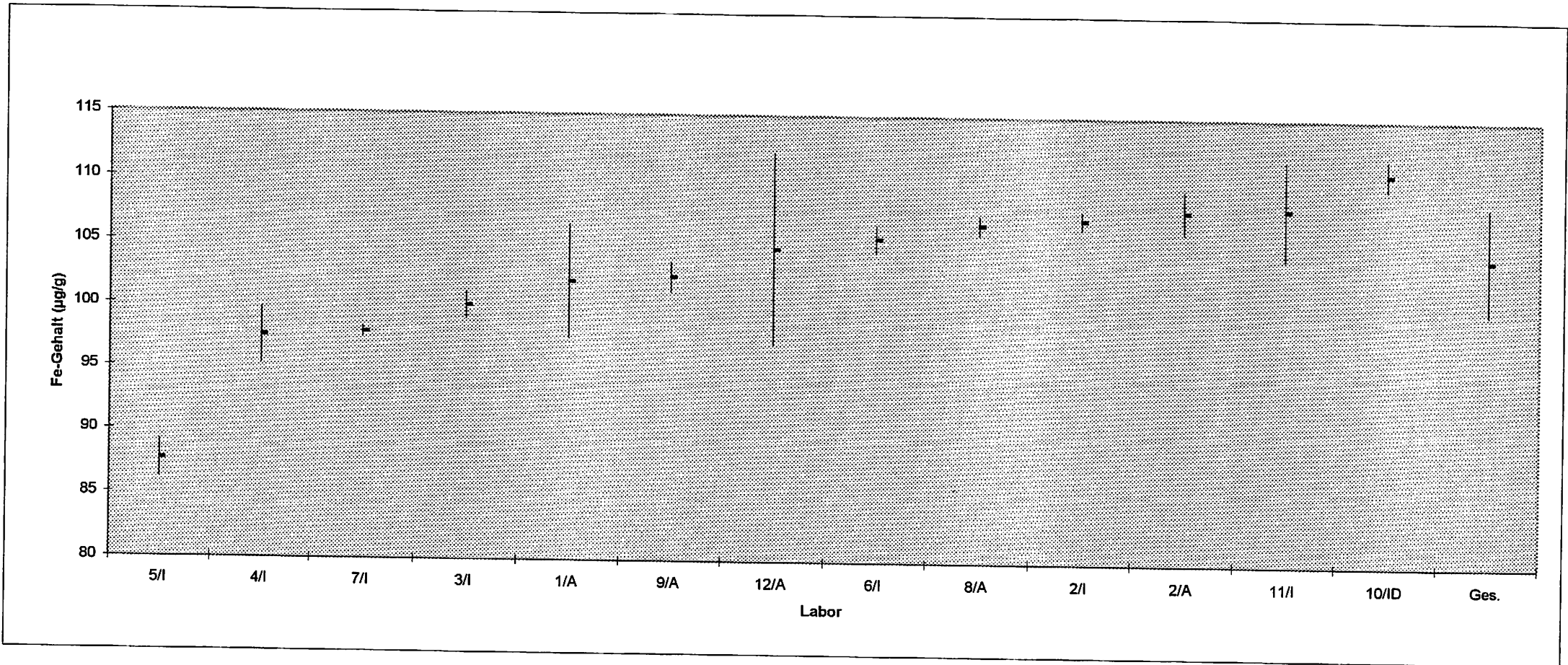


Abbildung 8: Analysenergebnisse der Eisenbestimmung

Mn-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 12/A | 12/I | 9/A | 7/I | 8/A | 3/I | 2/A | 6/I | 14/PAA | 2/I | 11/I | 5/I | 1/A | 4/I | Ges. |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|-------------|
| EW[μg/g] | 76,1 | 91,80 | 89 | 89,6 | 90,7 | 88 | 89,1 | 89,9 | 89,9 | 93,1 | 94,3 | 96 | 95,23 | 102 | N 13 |
| | 76,0 | 89,30 | 89 | 88,9 | 91,2 | 90 | 90,9 | 91,2 | 90,5 | 92,5 | 96,7 | 95 | 98,25 | 100 | |
| | 79,2 | 85,00 | 87 | 89,3 | 90,7 | 92 | 91,9 | 90,3 | 91,3 | 92,8 | 94,3 | 98 | 96,86 | 95 | |
| | 82,0 | 85,10 | 91 | 89,1 | 90,6 | 90 | 92,0 | 92,7 | 93,6 | 92,2 | 95,2 | 93 | 99,53 | 94 | |
| | 80,6 | 85,90 | 87 | 89,9 | 89,1 | 91 | 87,7 | 91,2 | 91,8 | 92,7 | 95,3 | 99 | 96,11 | 101 | |
| | 82,7 | | 87 | 89,7 | 88,3 | 90 | 91,3 | 91,0 | 90,1 | 93,3 | 96,7 | 96 | 96,98 97,55 | 92 | |
| MW [μg/g] | 79,43 | 87,42 | 88,33 | 89,42 | 90,10 | 90,17 | 90,48 | 91,05 | 91,20 | 92,77 | 95,42 | 96,17 | 97,22 | 97,33 | 92,1 |
| s[μg/g] | 2,884 | 3,011 | 1,633 | 0,382 | 1,133 | 1,329 | 1,721 | 0,965 | 1,380 | 0,398 | 1,082 | 2,137 | 1,407 | 4,179 | 3,4 |
| \bar{s} [μg/g] | | | | | | | | | | | | | | | 1,6 |
| s _{rel} | 0,036 | 0,034 | 0,018 | 0,004 | 0,013 | 0,015 | 0,019 | 0,011 | 0,015 | 0,004 | 0,011 | 0,022 | 0,014 | 0,043 | 0,037 |

 = nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 33: Analyseergebnisse der Mangan-Bestimmung

Mn-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

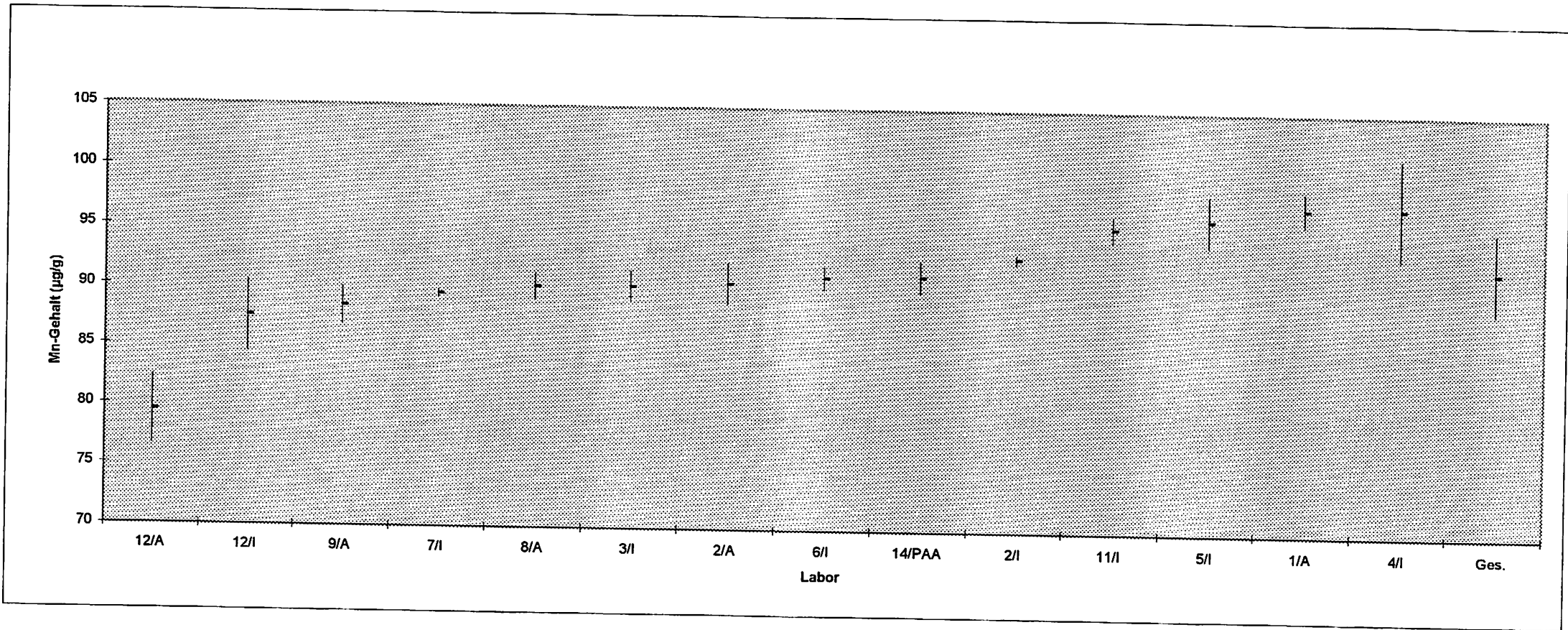


Abbildung 9: Analysenergebnisse der Mangan-Bestimmung

Ni-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 4/I | 3/I | 12/I | 5/I | 9/A | 12/A | 8/A | 2/I | 7/I | 6/I | 10/ID | 2/A | 11/I | 14/PAA | 1/A | Ges. | | |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-------|-------|
| EW[μg/g] | 112 | 101 | 108,3 | 112 | 107 | 107,3 | 109,0 | 107,4 | 107,0 | 109,3 | [113,49] | 106,2 | 112 | 113,7 | 126,1 | N 13 | | |
| | 115 | 104 | 107,8 | 106 | 106 | 103,2 | 105,4 | 106,5 | 105,6 | 108,5 | 107,69 | 107,0 | 109 | 113,9 | 129,8 | | | |
| | 100 | 106 | 101,8 | 105 | 105 | 110,9 | 107,0 | 107,0 | 106,7 | 107,1 | 107,66 | 108,6 | 113 | 113,8 | 120,5 | | | |
| | 99 | 105 | 101,5 | 106 | 108 | 109,4 | 107,4 | 106,0 | 106,4 | 107,1 | 107,87 | 109,3 | 111 | 112,7 | 120,3 | | | |
| | 97 | 104 | 102,8 | 100 | 105 | 107,9 | 105,8 | 106,9 | 108,6 | 108,6 | 105,8 | 108,04 | 109,5 | 109 | 113,7 | | 120,1 | |
| | 100 | 106 | | | 106 | 108 | 101,0 | 106,2 | 107,3 | 106,9 | 105,8 | 108,49 | 108,8 | 111 | | | | 119,2 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118,2 |
| MW [μg/g] | 103,83 | 104,33 | 104,44 | 105,83 | 106,50 | 106,62 | 106,80 | 106,85 | 106,87 | 107,27 | 107,95 | 108,23 | 110,83 | 113,56 | 122,03 | 107,4 | | |
| s[μg/g] | 7,627 | 1,862 | 3,335 | 3,817 | 1,378 | 3,780 | 1,308 | 0,524 | 0,987 | 1,415 | 0,338 | 1,331 | 1,602 | 0,488 | 4,256 | 2,5 | | |
| \bar{s} [μg/g] | | | | | | | | | | | | | | | | 1,71 | | |
| S _{rel} | 0,073 | 0,018 | 0,032 | 0,036 | 0,013 | 0,035 | 0,012 | 0,005 | 0,009 | 0,013 | 0,003 | 0,012 | 0,014 | 0,004 | 0,035 | 0,023 | | |

 = nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer oder 99% Cochran- Ausreißer)

Tabelle 34: Analysendaten der Nickel-Bestimmung

Ni-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

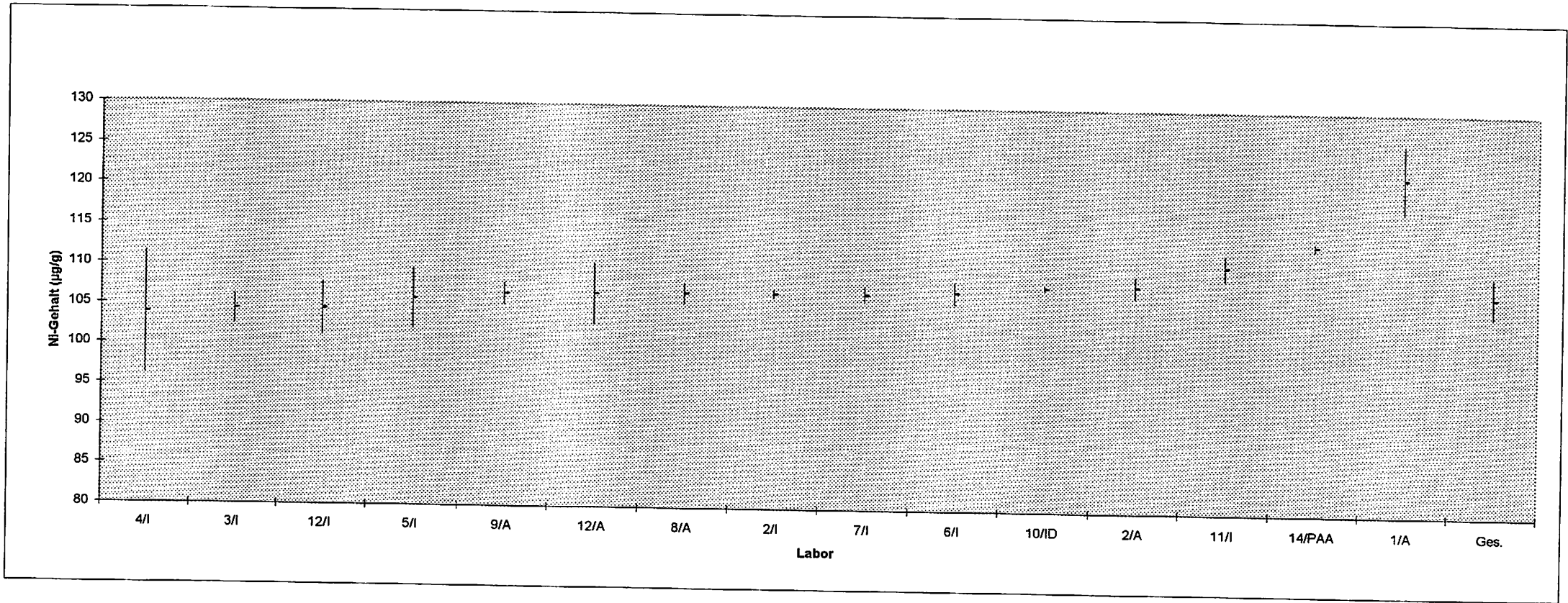


Abbildung 10: Analysendaten der Nickel-Bestimmung

Pb-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 1/A | 9/A | 6/A | 7/I | 8/A | 10/ID | 5/I | 2/I | 2/A | 12/A | 12/I | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 38,03 | 41 | 43 | 44,4 | 45,7 | 46,45 | 46 | 47,5 | 48,5 | 54,6 | 60,3 | N 9 |
| | 38,02 | 41 | 47 | 46,4 | 44,9 | 46,43 | 45 | 47,7 | 47,9 | 52,4 | 58,8 | |
| | 37,67 | 40 | 44 | 43,6 | 45,2 | 46,46 | 47 | 48,1 | 47,1 | [71,8] | 55,0 | |
| | 41,67 | 42 | 45 | 44,9 | 44,8 | 46,38 | 48 | 47,9 | 48,0 | 55,4 | 55,9 | |
| | 41,50 | 42 | 44 | 45,0 | 46,2 | 46,31 | 45 | 47,3 | 47,8 | 55,9 | 61,6 | |
| | 41,82 | 40 | 44 | 44,9 | 45,4 | 46,37 | 49 | 48,2 | 49,4 | 58,4 | | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 39,79 | 41,00 | 44,50 | 44,87 | 45,37 | 46,40 | 46,67 | 47,78 | 48,12 | 55,34 | 58,32 | 44,9 |
| s[$\mu\text{g/g}$] | 2,064 | 0,894 | 1,378 | 0,916 | 0,524 | 0,059 | 1,633 | 0,349 | 0,773 | 2,172 | 2,819 | 2,9 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | | | | | 0,95 |
| S_{rel} | 0,052 | 0,022 | 0,031 | 0,020 | 0,012 | 0,001 | 0,035 | 0,007 | 0,016 | 0,039 | 0,048 | 0,064 |

 = nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 35: Analysendaten der Blei-Bestimmung

Pb-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

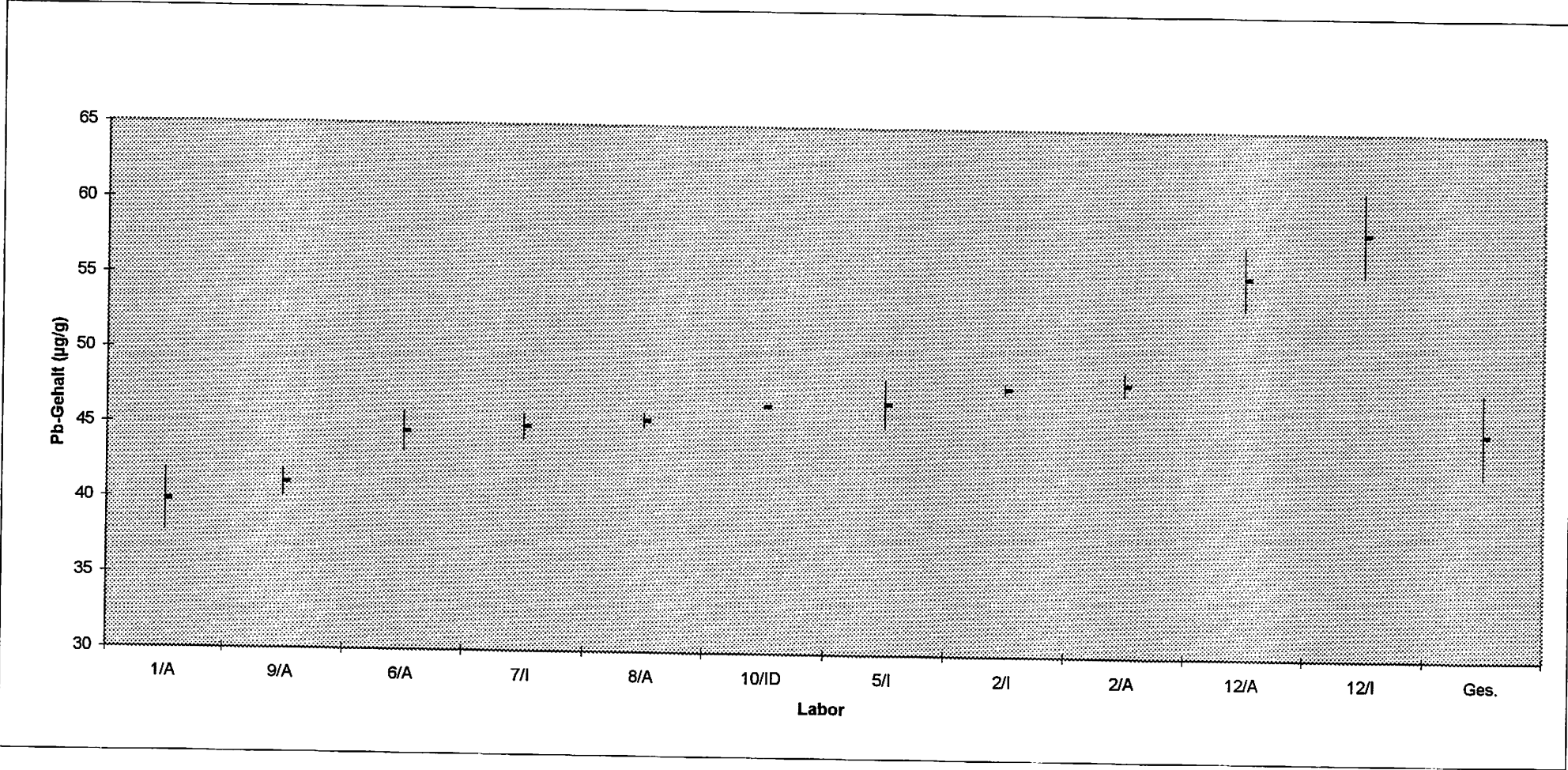


Abbildung 11: Analysendaten der Blei-Bestimmung

Sb-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 6/ET | 9/A | 3/E | 14/PAA | 14/NAA | 1/P | 3/A | 2/I | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 10,6 | 11 | 12 | 13,0 | 12,8 | 14,00 | 15 | 13,2 | N 8 |
| | 11,0 | 12 | 13 | 13,3 | 13,1 | 14,06 | 16 | 14,9 | |
| | 10,8 | 12 | 13 | 12,7 | 13,3 | 14,32 | 12 | 16,9 | |
| | 11,0 | 11 | 11 | 13,5 | 12,8 | 14,10 | 13 | 14,8 | |
| | 10,5 | 12 | 10 | 12,5 | 12,9 | 14,24 | 16 | 14,9 | |
| | 10,6 | 12 | 13 | 12,4 | 13,0 | 14,12 | 16 | 14,8 | |
| | | | | | | | | | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 10,75 | 11,67 | 12,00 | 12,90 | 12,96 | 14,14 | 14,67 | 14,92 | 13,0 |
| s[$\mu\text{g/g}$] | 0,217 | 0,516 | 1,265 | 0,443 | 0,189 | 0,119 | 1,751 | 1,175 | 1,5 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | | 0,7 |
| S _{rel} | 0,020 | 0,044 | 0,105 | 0,034 | 0,015 | 0,008 | 0,119 | 0,079 | 0,115 |

Tabelle 36: Analysendaten der Antimon-Bestimmung

Sb-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

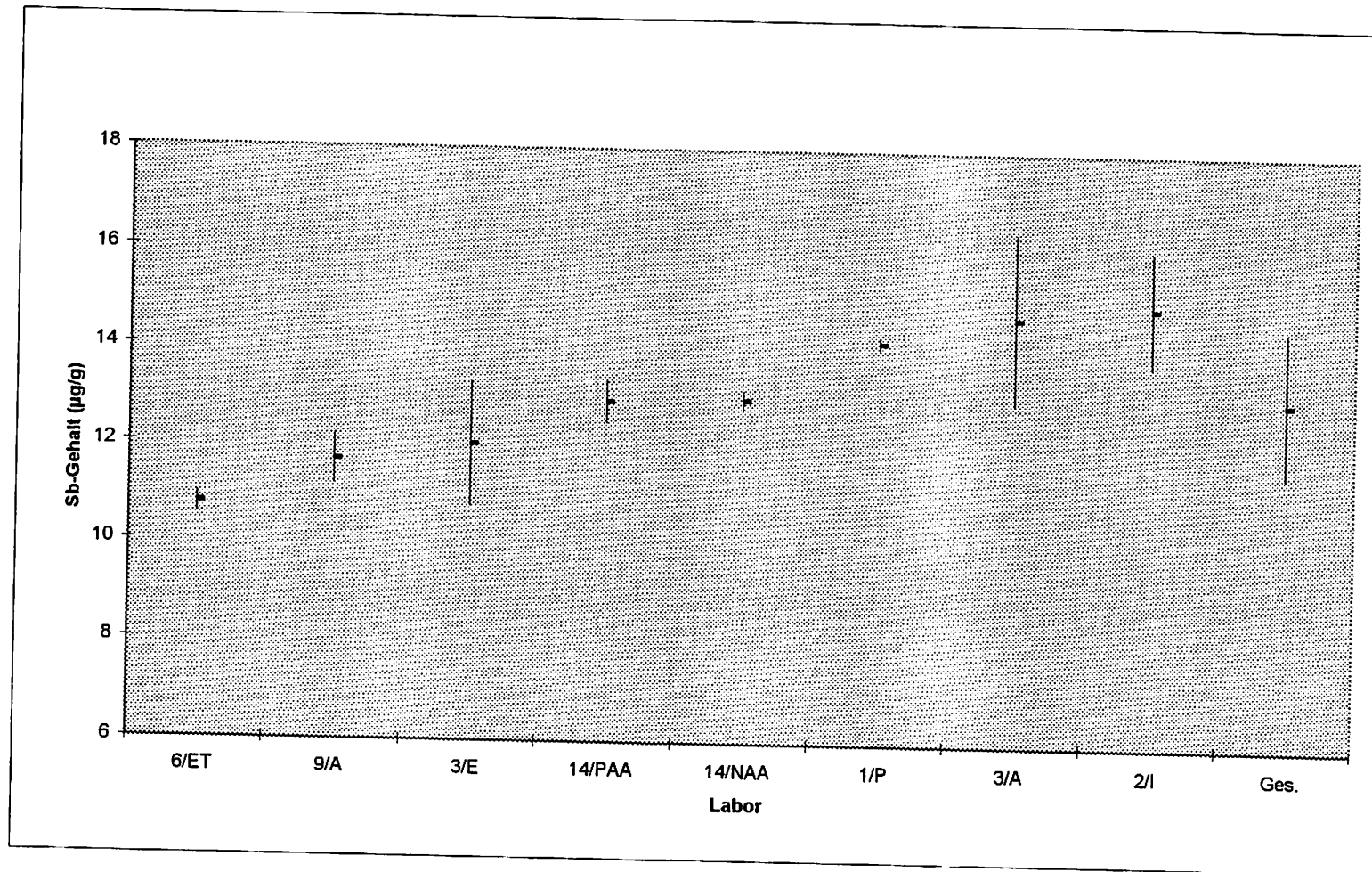


Abbildung 12: Analysendaten der Antimon-Bestimmung

Se-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 1/P | 14/PAA | 9/A | 14/NAA | 7/I | 2/I | 6/E | 3/I | 8/I | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 36,8 | 48 | 50 | 53,33 | 56,9 | 56,5 | 65 | 59 | 57,0 | N 8 |
| | 39,2 | 45 | 52 | 52,33 | 56,9 | 56,0 | 57 | 57 | 60,0 | |
| | 42,5 | 52 | 50 | 53,53 | 52,9 | 56,2 | 57 | 59 | 59,9 | |
| | 41,3 | 50 | 49 | 52,62 | 55,9 | 55,5 | 59 | 59 | 57,8 | |
| | 40,9 | 47 | 50 | 51,05 | 56,3 | 55,2 | 59 | 58 | 60,1 | |
| | 41,2 | 49 | 50 | 51,74 | 55,8 | 55,9 | 52 | 59 | 58,2 | |
| | 39,9 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 40,25 | 48,50 | 50,17 | 52,43 | 55,78 | 55,88 | 58,17 | 58,50 | 58,83 | 54,8 |
| s[$\mu\text{g/g}$] | 1,862 | 2,429 | 0,983 | 0,943 | 1,489 | 0,471 | 4,215 | 0,837 | 1,337 | 4 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | | | 1,6 |
| S _{rel} | 0,046 | 0,050 | 0,020 | 0,018 | 0,027 | 0,008 | 0,072 | 0,014 | 0,023 | 0,072 |

= nicht berücksichtigt (95% Grubbs-Ausreißer)

Tabelle 37: Analysendaten der Selen-Bestimmung

Se-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

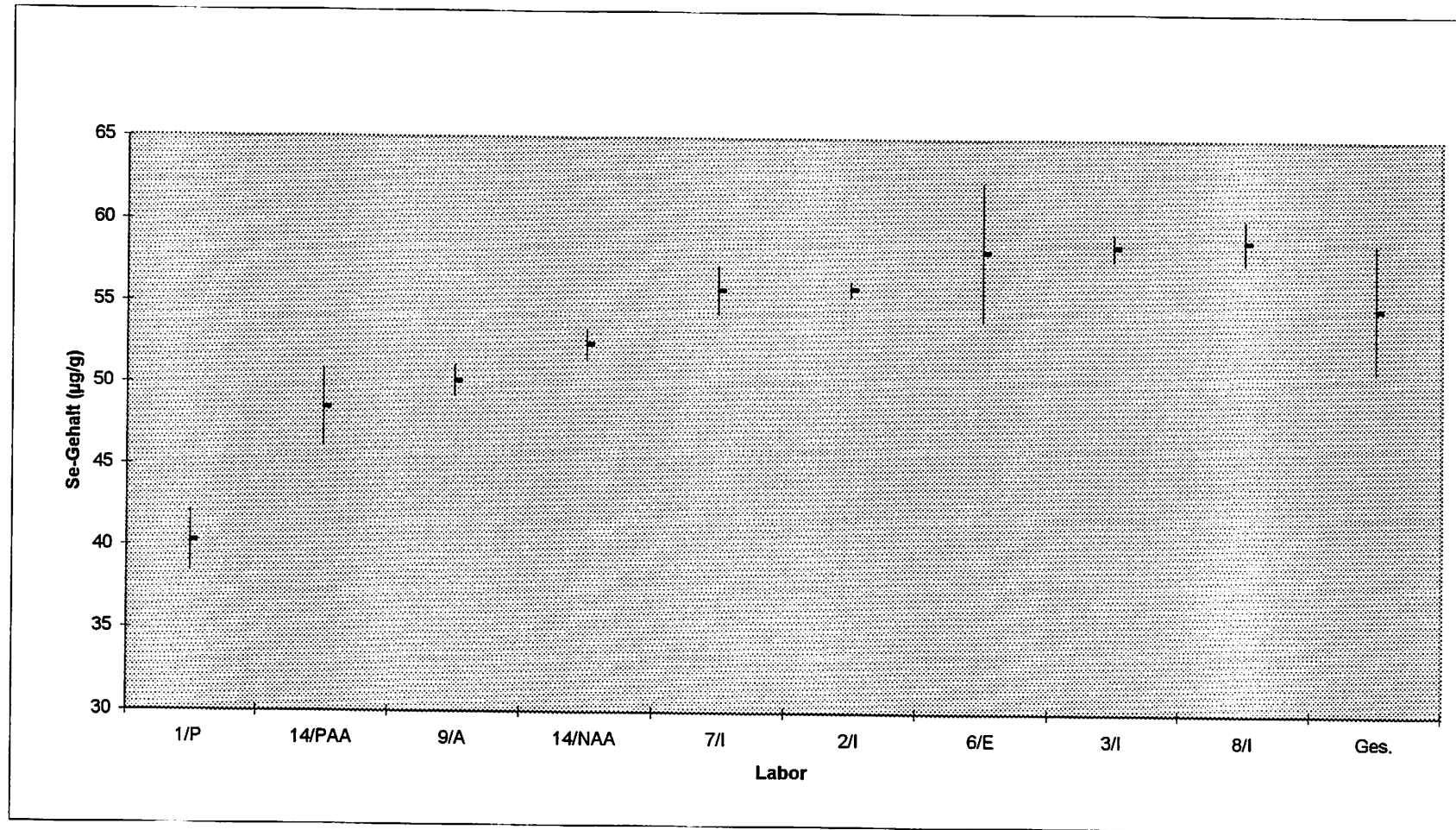


Abbildung 13: Analysendaten der Selen-Bestimmung

Zn-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

| Lab./Verf. | 14/NAA | 3/I | 1/A | 2/I | 7/I | 5/I | 10/ID | 8/A | 2/A | 12/A | 4/I | 11/I | 12/I | 9/A | 6/A | Ges. |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| EW[$\mu\text{g/g}$] | 89,7 | 90 | 95,6 | 97,1 | 98,5 | 95 | 100,56 | 103,7 | 99,3 | 108,9 | 114 | 108 | 104,6 | 107 | 107 | N 15 |
| | 89,8 | 94 | 95,2 | 96,6 | 97,0 | 98 | 100,34 | 99,7 | 99,5 | 98,4 | 100 | 104 | 104,7 | 110 | 109 | |
| | 91,7 | 95 | 95,0 | 96,9 | 97,5 | 102 | 100,21 | 101,3 | 100,9 | 95,5 | 99 | 104 | 111,1 | 105 | 108 | |
| | 92,5 | 94 | 95,5 | 96,4 | 97,1 | 97 | 100,45 | 99,7 | 99,1 | 103,9 | 105 | 107 | 105,5 | 107 | 111 | |
| | 90,0 | 93 | 94,7 | 96,5 | 99,2 | 100 | 100,29 | 102,0 | 103,1 | 105,6 | 111 | 106 | 105,8 | 104 | 109 | |
| | 91,9 | 92 | 95,2 | 96,9 | 97,8 | 98 | 100,34 | 97,1 | 101,8 | 110,1 | 97 | 106 | 105,8 | 104 | 109 | |
| | | | | 94,5 | | | | | | | | | 106 | 105,8 | 107 | |
| MW [$\mu\text{g/g}$] | 90,93 | 93,00 | 95,10 | 96,73 | 97,85 | 98,33 | 100,37 | 100,58 | 100,62 | 103,73 | 104,33 | 105,83 | 106,34 | 106,67 | 109,00 | 100,6 |
| s[$\mu\text{g/g}$] | 1,237 | 1,789 | 0,400 | 0,273 | 0,855 | 2,422 | 0,123 | 2,277 | 1,608 | 5,779 | 6,919 | 1,602 | 2,710 | 2,066 | 1,414 | 5 |
| \bar{s} [$\mu\text{g/g}$] | | | | | | | | | | | | | | | | 2,1 |
| S_{rel} | 0,014 | 0,019 | 0,004 | 0,003 | 0,009 | 0,025 | 0,001 | 0,023 | 0,016 | 0,056 | 0,066 | 0,015 | 0,025 | 0,019 | 0,013 | 0,053 |

Tabelle 38: Analysendaten der Zink-Bestimmung

Zn-Bestimmung in CuSn6 (BAM 377)

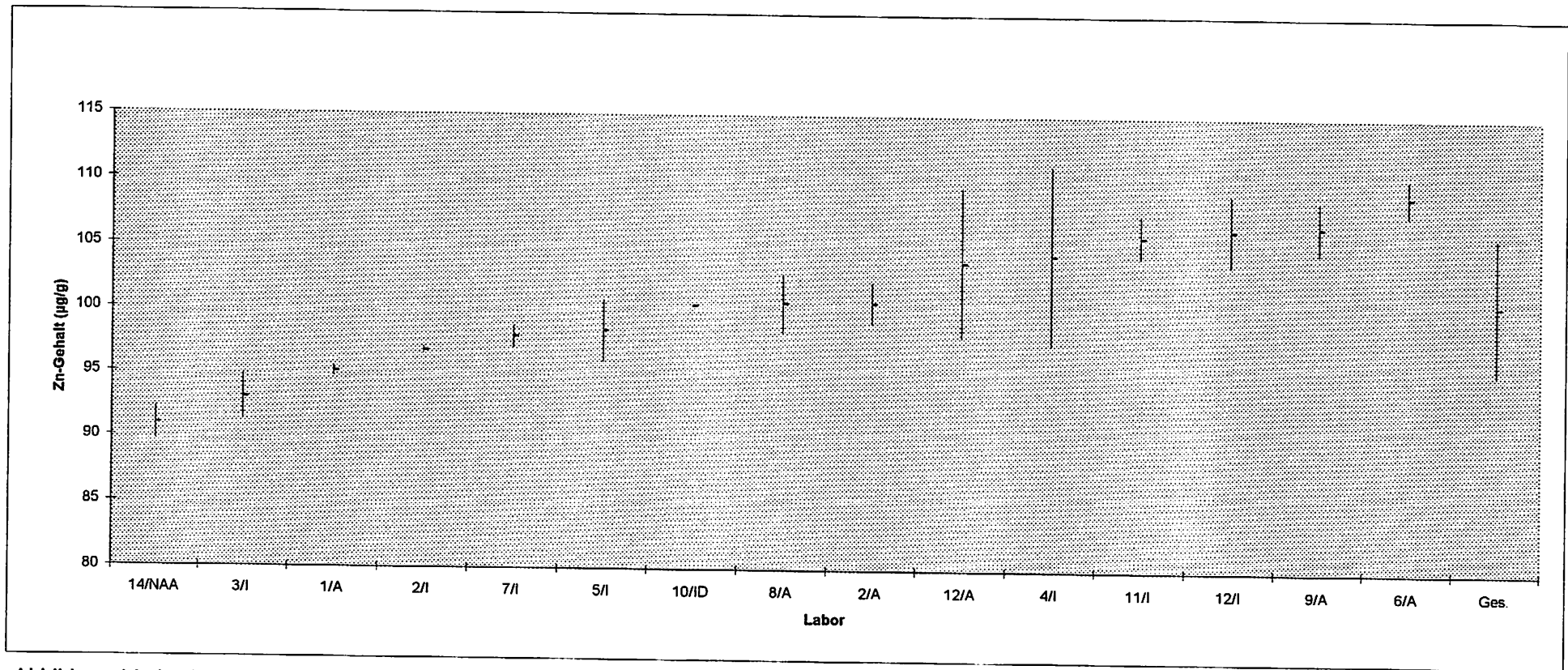


Abbildung 14: Analysendaten der Zink-Bestimmung

Tabelle 39: BAM-377, Richtwerte

P:

| | |
|-----------|--------|
| < 2 µg/g | Lab. 1 |
| < 10 µg/g | Lab. 6 |
| < 10 µg/g | Lab. 8 |
| < 10 µg/g | Lab. 9 |
| 5 µg/g | Lab. 5 |

⇒ < 10 µg/g

Si:

| | |
|----------|--------|
| 121 µg/g | Lab. 6 |
| 147 µg/g | Lab. 3 |

⇒ 134 µg/g

Te:

| | |
|------------|--------|
| 0,6 µg/g | Lab. 3 |
| < 0,5 µg/g | Lab. 6 |
| < 1 µg/g | Lab. 9 |

⇒ < 1 µg/g

S:

| | |
|-----------|---------|
| < 5 µg/g | Lab. 5 |
| 6,5 µg/g | Lab. 1a |
| 6,45 µg/g | Lab. 2 |
| 6,7 µg/g | Lab. 6 |
| 7,5 µg/g | Lab. 8 |

⇒ 6,8 µg/g

Cd:

| | |
|------------|---------|
| < 1 µg/g | Lab. 2 |
| < 1 µg/g | Lab. 3 |
| < 1 µg/g | Lab. 4 |
| < 1 µg/g | Lab. 5 |
| < 1,5 µg/g | Lab. 6 |
| < 1 µg/g | Lab. 9 |
| < 1 µg/g | Lab. 11 |

⇒ < 1 µg/g

As:

| | |
|-----------|---------|
| < 3 µg/g | Lab. 1c |
| < 3 µg/g | Lab. 1c |
| < 10 µg/g | Lab. 4 |
| < 10 µg/g | Lab. 8 |
| < 1 µg/g | Lab. 9 |
| 1 µg/g | Lab. 3 |

⇒ < 10 µg/g

Co:

| | |
|------------|---------|
| < 1 µg/g | Lab. 3 |
| < 5 µg/g | Lab. 4 |
| < 1,5 µg/g | Lab. 6 |
| < 1 µg/g | Lab. 9 |
| < 1 µg/g | Lab. 11 |
| 0,14 µg/g | Lab. 1c |
| 0,31 µg/g | Lab. 2 |
| 2,0 µg/g | Lab. 5 |

⇒ < 2 µg/g

Mg:

| | |
|------------|---------|
| < 5 µg/g | Lab. 11 |
| < 1 µg/g | Lab. 9 |
| < 0,3 µg/g | Lab. 6 |
| < 2 µg/g | Lab. 4 |
| 0,7 µg/g | Lab. 3 |
| 0,73 µg/g | Lab. 5 |

⇒ < 1 µg/g

Ti:

| | |
|----------|--------|
| < 1 µg/g | Lab. 3 |
| < 1 µg/g | Lab. 6 |
| 0,3 µg/g | Lab. 2 |

⇒ < 1 µg/g

6 Hinweise für den Benutzer

Dieses zertifizierte Referenzmaterial ist gedacht für die Überprüfung der Kalibrierung von optischen Emissions- und Röntgenfluoreszenzspektrometern bei der Analyse von Material ähnlicher Zusammensetzung.

Vor der Analyse ist die Oberfläche durch Abdrehen oder durch Abschleifen zu reinigen. Da es über die Fläche der Probe zu leichten Segregationserscheinungen kommt, sollte beim Abfunken in der Mitte der Proben eine Fläche von ca. 0,5 cm Durchmesser ausgespart werden.

Bei der Verwendung als Spanmaterial für die nasschemische Analyse ist eine Mindesteinwaage von 0,5 g einzuhalten.

Die Probe ist stabil, solange sie keiner übermäßigen Erhitzung ausgesetzt ist (z.B. bei der Behandlung der Oberfläche oder beim Zerspanen).

7 Literatur

- [1] ISO Guide 31, Contents of certificates of reference materials, 1981
- [2] ISO Guide 34, General Requirements for the Competence of Reference Material Producers, (draft, April 1999)
- [3] ISO Guide 35, Certification of reference materials - General and statistical principles. Second edition, 1989
- [4] Guidelines for the production and certification of BAM reference materials, 1997
- [5] DIN, Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, 1995

8 Information und Probenvertrieb

Information und Probenvertrieb erfolgen durch die

Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM)
Fachgruppe I.1: Anorganisch-chemische Analytik, Referenzmaterialien

Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Telefon: 030 - 8104 2061

Fax: 030 - 8104 1117

Jede Probe wird zusammen mit einem Zeugnis verschickt, in dem die zertifizierten Gehalte sowie Richtwerte, deren 95%-Vertrauensbereiche, die Mittelwerte der akzeptierten Datensätze, mittlere sowie Laborstandardabweichungen, die verwendeten analytischen Verfahren und die an den Zertifizierungen beteiligten Laboratorien angegeben sind.

Auskünfte und Beratung zu den zertifizierten Referenzmaterialien können unter (030) 8104 1112 oder (030) 8104 1111 eingeholt werden.