

BERICHT

***zur
Zertifizierung der Gehalte von
Legierungsbestandteilen und
Verunreinigungen in einer
Kupfer-Zink-Nickel-Legierung
(CuZn20Ni5)***

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-M387

Januar 2004

Koordinator:
Bericht

Dr. Sebastian Recknagel
Dr. Sebastian Recknagel
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Str. 11
D - 12489 Berlin
Tel.: 030/8104 1111
Fax.: 030/8104 1117

Laboratorium I.11 „Metallanalytik“

Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt die Probenpräparation, die Analyse und die Zertifizierung einer Kupfer-Zink-Nickel-Legierung (CuZn20Ni5) mit der Bezeichnung BAM-M387. Das zertifizierte Referenzmaterial ist vorgesehen als Kalibrier- sowie als Analysenkontrollprobe für die Röntgenfluoreszenz- und Emissionsspektralanalyse und ist erhältlich in Form von ca. 3 cm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von ca. 4 cm.

Folgende Massenanteile und Unsicherheiten sind zertifiziert:

Element	Massenanteil in %	U^* in %	$C(95\%)^{**}$ in %
Cu	75,18	0,16	0,04
Zn	19,57	0,19	0,06
Ni	5,020	0,09	0,025

Element	Massenanteil in $\mu\text{g/g}$	U^* in $\mu\text{g/g}$	$C(95\%)^{**}$ in $\mu\text{g/g}$
Fe	617	22	10
Mn	796	9	6
Sn	30,1	2,8	1,2
Pb	10,8	2,1	0,8

* U ist die mit $k=2$ erweiterte Messunsicherheit nach GUM (angegeben in % absolut bzw. in $\mu\text{g/g}$), ermittelt nach:

$$U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot \sqrt{\frac{s^2}{n} + s_{\text{hom}}^2}$$

mit

s = Std.-Abw. der Messreihenmittelwerte aus dem Zertifizierungsringversuch

n = Anzahl der Messreihenmittelwerte aus dem Zertifizierungsringversuch

s_{hom} = Unsicherheit bedingt durch eine mögliche Inhomogenität der Massenanteilsverteilung auf der Messfläche des Zylinders. Da in diesem Fall die Flächeninhomogenität der Probe nicht vom Unsicherheitsanteil der für die Homogenitätsuntersuchung verwendeten Messmethode (Funken-OES) getrennt werden kann, stellt diese eine „Worst-case“-Abschätzung dar. Der Massenanteil von Kupfer wurde bei der Homogenitätsuntersuchung als Rest berechnet und nicht direkt bestimmt.

** $C(95\%)$ ist die halbe Breite des Vertrauensbereiches bei einem Vertrauensgrad von 95%, ermittelt aus den Standardabweichungen der n Messreihenmittelwerte des Zertifizierungsringversuchs und dem tabellierten Wert der t -Verteilung für $n-1$ Freiheitsgrade (ohne Berücksichtigung von Inhomogenitätsbeiträgen):

$$C(95\%) = \frac{s \cdot t_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

Details zur Herstellung des Referenzmaterials sowie zur Bestimmung der Homogenität und zu den bei den Zertifizierungsanalysen verwendeten Analyseverfahren sind im Bericht beschrieben.

Am Zertifizierungs-Ringversuch beteiligten sich 17 Laboratorien.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsverzeichnis.....	4
1. Einleitung.....	5
1.1 Anwendungsbereich	5
1.2 Herstellung von Referenzmaterialien.....	5
2. Beteiligte Laboratorien	6
3. Probenpräparation.....	7
3.1 Ausgangsmaterial	7
3.2 Referenzmaterial	7
4. Homogenitätsuntersuchungen	7
4.1 Homogenitätsuntersuchung der Fläche (radial).....	7
4.2 Homogenitätsuntersuchung der Länge (axial).....	8
5. Stabilität.....	9
6. Zertifizierung.....	9
6.1 Verwendete Abkürzungen der Analysenmethoden	9
6.2 Kurzbeschreibung der Analysenverfahren.....	9
6.3 Kalibrierung.....	10
6.4 Analysenergebnisse und statistische Betrachtung	18
7. Hinweise für den Benutzer	26
8. Literatur	26
9. Information und Probenvertrieb.....	27
10. Anhang	27

1. Einleitung

1.1 Anwendungsbereich

Zum 1. Januar 2002 wurde in 12 europäischen Ländern der EURO als neue, gemeinsame Währung eingeführt. Zur Herstellung des Münzgeldes wurden unterschiedliche Materialien verwendet:

1-, 2- und 5-Cent: Stahl mit Kupferauflage,
10-, 20- und 50-Cent: Nordisches Gold CuAl5Zn5Sn,
1-Euro: außen CuZn20Ni5, innen CuNi25,
2-Euro außen CuNi25, innen CuZn20Ni5 auf Nickelkern.



Im Zusammenhang mit der Einführung der neuen Währung kam aus der metallverarbeitenden Industrie der Wunsch nach Herstellung von zertifizierten Referenzmaterialien auf Basis dieser Münzlegierungen. Zunächst wurden zwei Materialien bearbeitet, das in dem vorliegenden Bericht beschriebene ZRM BAM-M387 (CuZn20Ni5) sowie BAM-M388 (CuAl5Zn5Sn) [1].

In der metallverarbeitenden Industrie werden bei der Eingangskontrolle von Rohmaterialien 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 Röntgenfluoreszenzanalyse und die optische Atomemissionsspektrometrie mit Funken (Funken-OES) eingesetzt.

Hierfür sind geeignete Referenzmaterialien, die als Kalibrier- und Rekalibrierproben eingesetzt werden können, notwendig, um mögliche Störeinflüsse durch unterschiedliches Materialgefüge der verschiedenen Legierungstypen und spektrale Interelementeffekte auszuschließen. Für derartige Zwecke ist das zertifizierte Referenzmaterial BAM-M387 gedacht. Es handelt sich bei diesem Material um ein nickelhaltiges Messing mit folgender Spezifikation:

Ni:	4,5 – 5,5 %
Zn:	19,0 – 21,0 %
Summe Verunreinigungen:	< 0,5 %
Kupfer:	Rest

1.2 Herstellung von Referenzmaterialien

Die Produktion zertifizierter Referenzmaterialien erfolgt entsprechend dem Bedarf der Industrie. Dazu werden Vorschläge für neue Materialien aus der Industrie in den beteiligten Gremien (Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (GDMB), European Committee for Standardisation (CEN) etc.) diskutiert und danach die gewünschten Massengehalte der einzelnen Elemente in der geplanten Probe diskutiert und festgelegt. Die

Herstellung der Referenzmaterialien auf Kupfer-Basis erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss „Kupfer“ des Chemikerausschusses der GDMB.

Das Material wird in einem geeigneten Industriebetrieb entsprechend den Vorgaben hergestellt oder der laufenden Produktion entnommen. 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 Zertifizierungsringversuchen oder Verfahrensentwicklungen für die zu bestimmenden Elemente demonstriert haben. Ein Qualifizierungsringversuch wird deshalb vor dem eigentlichen Zertifizierungsringversuch nicht vorgenommen.

Grundlage für die Zertifizierung sind die relevanten ISO-Guides [2-4] und die „Guidelines for the production and certification of BAM reference materials“ [5].

Nachfolgend beschrieben ist die Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-M387.

2. Beteiligte Laboratorien

Herstellung des Materials:

- ThyssenKrupp VDM, Werdohl: Gießen des Materials
- Mannesmann Forschungsinstitut, Duisburg: Umschmelzen des Materials
- BGH Edelstahl GmbH Freital: Erschmieden der Stangen
- Zersägen der Stangen in Zylinder: Werkstatt der BAM (S.32)

Homogenitätstest:

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
- ThyssenKrupp VDM, Werdohl

Chemische Analysen zur Zertifizierung:

- Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG, Pforzheim
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
 - Labor I.11 (Metallanalytik);
 - Labor I.43 (Aktivierungsanalyse, Gasanalytik)
 - Labor VIII.23 (Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse; Rastermikroskopie)
- Centre de Développement des Industries de mise en Forme des Matériaux (CTIF), Sèvres (F)
- DIEHL Metall, Röthenbach
- Eurocoin AG, Schwerte
- Institutet för Metallforskning AB, Stockholm (SE)
- Institut für Materialprüfung Glörfeld GmbH, Willich
- Jobin Yvon GmbH, Gelsenkirchen
- KM Europa Metal AG, Osnabrück
- Krupp VDM GmbH, Werdohl
- Norddeutsche Affinerie AG, Hamburg
- Ridsdale & Co Ltd., Middlesbrough (GB)
- Sundwiger Messingwerk, Hemer
- Tréfimétaux S. A., Sérifontaine (F)
- Wieland-Werke AG, Ulm

Statistische Auswertung:

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

3. Probenpräparation

3.1 Ausgangsmaterial

Als Rohmaterial dienten ca. 100 kg Stanzgitter aus der Münzrohlingherstellung der Firma ThyssenKrupp VDM, Werdohl. Diese Stanzgitter wurden bei der Firma Mannesmann Forschungsinstitut, Duisburg zu einem Block (120 x 140 mm) umgeschmolzen. Dieser Block wurde bei der Firma BGH Edelstahl GmbH Freital zu 3 Stangen (Durchmesser: 42 mm) geschmiedet.

3.2 Referenzmaterial

In der Zentralwerkstatt der BAM wurden die drei Stangen zu Zylindern mit einer Höhe von je 30 mm zersägt, wobei an Anfang und Ende einer jeden Stange jeweils ca. 100 mm abgeschnitten und verworfen wurden. Insgesamt wurden aus Stange 1 64 Zylinder und aus Stangen 2 und 3 je 67 Zylinder (d.h. insgesamt 198 Zylinder) erhalten. Diese Zylinder wurden laufend durchnummeriert, so dass eine eindeutige Zuordnung eines jeden Zylinders innerhalb einer Stange möglich ist.

An den einzelnen Zylindern wurde in der BAM-Werkstatt Adlershof die Außenhaut abgedreht (ca. 0,2 mm), deren Schnittflächen plan abgedreht und gestempelt (BAM-M387). Die Versandschachteln werden mit fortlaufenden Probennummern gekennzeichnet. Das Referenzmaterial ist erhältlich in Form von ca. 3 cm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 4 cm.

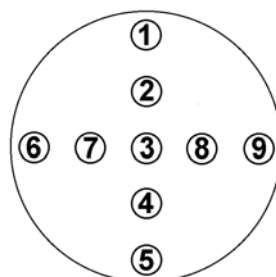
4. Homogenitätsuntersuchungen

Homogenitätsuntersuchungen für das zu zertifizierende Material wurden sowohl über die Fläche (radial) als auch über die Länge (axial) der Stangen durchgeführt. Dazu wurden die Elemente Zn, Ni, Fe, Mn, Sn und Pb (radial, ThyssenKrupp VDM) bzw. die Elemente Zn, Ni, Fe, Mn und Pb (axial, BAM) mit Hilfe der Emissionsspektralanalyse (OES) nach Funkenanregung bestimmt. Die im Anhang dargestellten Cu-Werte wurden jeweils als Differenz zu 100% berechnet.

Für die Untersuchungen über die Länge wurden aus der Gesamtzahl der Proben 17 Probenzylinder in regelmäßigen Abständen entnommen. Dieses entspricht 8,6 % der Proben, d.h. der Forderung der ASTM-Norm E 826-90 [6], dass mindestens 8 % der Gesamtprobenzahl untersucht werden soll, wurde Genüge getan.

4.1 Homogenitätsuntersuchung über die Fläche (radial)

An sechs Proben (1.19, 1.50, 2.20, 2.49, 3.20, 3.50) wurde die kreisförmige Deckfläche auf eine homogene radiale Verteilung der interessierenden Elemente Cu (berechnet), Zn, Ni und Sn sowie Fe, Pb und Mn hin mit Hilfe der Funken-OES untersucht. Die Position der Brennflecke wurde dabei wie folgt festgelegt (Abb.1):



Die Standardabweichungen, die sich bei der Untersuchung der radialen Verteilung der Elementgehalte für die einzelnen Messreihen ergaben, waren für alle Elemente im Bereich der im Zertifikat angegebenen Werte für die Standardabweichungen der Messreihenmittelwerte des Zertifizierungsringversuches. Da eine Trennung zwischen methodenbedingter Streuung und aus Inhomogenitäten resultierender Streuung nicht möglich war, kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass die Streuungen auf Inhomogenitäten der Probe zurückzuführen sind. Diese eventuell vorhandene aber nicht detektierbare Flächeninhomogenität wird in die Ermittlung der Unsicherheit einbezogen. Auf Wunsch der beteiligten Laboratorien wurde die aus dem Ringversuch resultierende halbe Breite des 95%-Vertrauensintervalls zusätzlich angegeben. Die Einzelergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang dargestellt.

4.2 Homogenitätsuntersuchung über die Länge (axial)

Für die Untersuchung der Elementverteilung über die Länge des Stangenmaterials wurden 17 Probenzylinder (1.1, 1.15, 1.30, 1.46, 1.64, 2.1, 2.14, 2.24, 2.34, 2.49, 2.67, 3.1, 3.10, 3.21, 3.35, 3.52 und 3.67) ausgewählt, funkenemissionsspektrometrisch untersucht und die Massenanteile der Elemente Cu, Zn, Ni, Fe, Mn und Pb für die Homogenitätsprüfung herangezogen, Zinn war im Messprogramm für Kupferlegierungen nicht enthalten. Die Messungen erfolgten in sechs Durchgängen mit jeweils zwei Abfunkungen pro Probe, wobei die Reihenfolge der Proben bei der Messung innerhalb eines Durchgangs zufällig gewählt wurde, um einen eventuellen Gehaltsgradienten zwischen den Proben nicht durch eine mögliche Gerätedrift zu überdecken.

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem in der BAM entwickelten Programm zur Durchführung und Auswertung von Homogenitätsuntersuchungen „HOMEX“ [7].

Hierbei wurde eine Varianzanalyse durchgeführt, mit der die Anteile für die Streuung "innerhalb" der Proben (im Idealfall geräte- bzw. verfahrensbedingter Streuungsanteil) und "zwischen" den Proben (im Idealfall probenbedingter Streuungsanteil) ermittelt und verglichen wurden. Für den Vergleich der Varianzen "innerhalb" und "zwischen" den Proben wurde die Prüfgröße D ($D = s^2_{\text{zwischen}} / s^2_{\text{innerhalb}}$) gebildet und damit die Homogenitätskennzahl D/F berechnet. F ist dabei der Tabellenwert der F-Verteilung für $f_1 = Z-1$ und $f_2 = N-Z$ Freiheitsgrade. Ist $D > F$, so kann auf dem vorgewählten Signifikanzniveau von 1% eine inhomogene Verteilung des entsprechenden Elementes zwischen den Proben angenommen werden. Für $D < F$ kann aus dem vorliegenden Datenmaterial nicht auf eine Inhomogenität geschlossen werden.

Für die axiale Verteilung der Elemente Cu, Zn, Ni, Fe, Mn und Pb wurden anhand des statistischen Tests keine signifikanten Ergebnisunterschiede festgestellt. Eine Inhomogenität ist aus dem vorhandenen Datenmaterial nicht nachweisbar, so dass das Material als Referenzmaterial verwendet werden kann.

Die Auswertung dieser Untersuchungen ist im Anhang dargestellt.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Homogenitätstests wurden die zur Analyse verschickten Einzelproben so ausgewählt, dass aus allen drei Stangen über die gesamte Länge Proben analysiert wurden, um evtl. nicht erkannte Inhomogenitäten über die Länge der Stangen im Ringversuchsergebnis einzuschließen. Tab. 1 gibt einen Überblick über die versandten Proben:

Tabelle 1: Versandte Proben

Labor	Probe-Nr.	Labor	Probe-Nr.
1	1.15	9	2.14
2	3.67	10	3.21
3	2.20	11	1.64
4	1.50	14	2.1
5	1.19	15	1.0
6	3.10	16	2.24
7	1.1	17	3.35
8	3.20	18	3.50

5. Stabilität

Da bei dem zertifizierten Material (Kompaktprobe aus Messing) keine Instabilitäten zu erwarten sind und die Oberfläche vor der Verwendung präpariert werden muss, d.h. eine sich evtl. gebildete Oxidationsschicht abgetragen wird, kann auf die Angabe eines Verfallsdatums verzichtet werden.

6. Zertifizierung

An der chemischen Analyse der Proben beteiligten sich 17 Laboratorien. Es handelte sich dabei in der Regel um Laboratorien der metallverarbeitenden Industrie, die über eine große Erfahrung auf dem Gebiet der Analytik von Kupfer und Kupferlegierungen verfügen. Ein weiteres Laboratorium (Labor Nr. 15) nahm an den Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung teil. Da dieses Labor aber keine Erfahrungen auf dem Gebiet der Analytik von Kupfer und Kupferlegierungen hatte, wurden dessen Ergebnisse bei der Berechnung der zertifizierten Gehalte nicht berücksichtigt. In den Proben wurden die Massenanteile der Elemente Cu, Zn, Ni, Fe, Mn, Sn und Pb bestimmt, wobei pro Element in der Regel 6 Einzelwerte aus getrennten Einwaagen ermittelt wurden.

6.1 Verwendete Abkürzungen der Analysemethoden

A	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung (F AAS)
EA	Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung (ET AAS)
E	Elektrogravimetrie
G	Gravimetrie
I	Emissionsspektrometrie nach Anregung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES)
MS	Massenspektrometrie nach Anregung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
P	Photometrie
PAA	Photonenaktivierung
R	Röntgenfluoreszenzanalyse
T	Titrimetrie

6.2 Kurzbeschreibung der Analyseverfahren

Die Analyseverfahren, die die Laboratorien für die Bestimmung eingesetzt haben, sind für die einzelnen Elemente in den Tabellen 2 bis 8 aufgelistet.

Die Tabellen definieren für jede Methode die Abkürzung, die in den Ergebnistabellen (Tabelle 18 bis 34) gegeben sind und zeigen auf

- die Laboratorien, die nach diesem Verfahren analysiert haben (der Laborcode ist den beteiligten Laboratorien zugänglich),
- die Probenmenge, die eingesetzt wurde,
- die Probenvorbereitung und
- die Bestimmungsmethode.

6.3 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. Bei einigen Verfahren wurden sowohl den Kalibrierlösungen als auch den Probelösungen interne Standards wie z. B. Sc, Y oder In zugesetzt.

Tabelle 2: Analysenverfahren für die Bestimmung von Kupfer

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
E	1	2,5 g	Lösen in HNO ₃ , Zusatz von H ₂ SO ₄ , Eindampfen, Neutralisieren mit NH ₃ , Zusatz von HNO ₃	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit F AAS
E	2	1 g	Lösen in HNO ₃ /HBF ₄ , Neutralisieren mit NH ₄ OH, Zusatz von HNO ₃	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit ICP-OES
E	3, 9	1 g	Lösen in HNO ₃	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit ICP-OES
E	4	1 g	Lösen in HNO ₃	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit F AAS
E	5	1 g	Lösen in HNO ₃	Elektrogravimetrie
E	6	2,5 g	Lösen in HNO ₃ /HF	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit F AAS
I	7	0,3 g	Lösen in Königswasser	ICP-OES mit int. Standard (Y) und Bracketingverfahren
E	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit ICP-OES
E	10	1 g	Lösen in HNO ₃ / H ₂ SO ₄	Elektrogravimetrie
E	11	1 g	Lösen in Königswasser	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit ICP-OES
E	13	Keine Angabe	Keine Angabe	Elektrogravimetrie
R	15	-	<i>Schleifen und Polieren der Oberfläche</i>	<i>RFA mit monochromatischer Synchrotronstrahlung</i>
E	16	1 g	Lösen in Elektrolysesäure	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit F AAS
E	18	2,5 g	Lösen in HNO ₃ / H ₂ SO ₄	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit F AAS

Tabelle 3: Analysenverfahren für die Bestimmung von Zink

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
T	1	2,5 g	Elektrolysat der Cu-Bestimmung, Extraktion des Thiocyanato-Komplexes mit Methylisobutylketon (MIBK)	Titration, EDTA mit visueller Endpunkterkennung
I	2, 4	0,5 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999) Standards
I	5	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF	ICP-OES mit int. Standard (Sc)
T	6	1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl, Extraktion des Zn als Thiocyanato-Komplex mit MIBK	Titration, EDTA mit visueller Endpunkterkennung (Xylenolorange)
I	7	0,3 g	Lösen in Königswasser	ICP-OES mit int. Standard (Y) und Bracketingverfahren
I	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	9	0,1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES
A	10	1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	11	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES
R	15	-	<i>Schleifen und Polieren der Oberfläche</i>	<i>RFA mit monochromatischer Synchrotronstrahlung</i>
A	18	1 g	HBF ₄	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS

Tabelle 4: Analysenverfahren für die Bestimmung von Nickel

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	1	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	2	0,5 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999) Standards
I	3	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES mit int. Standard (Y), Kalibrierung mit matrixangepassten (Reinst-Cu) Standards
G	4, 18	1 g	Lösen in HNO ₃	Gravimetrie mit Diacetyldioxim aus dem Cu-Elektrolysat, Restbestimmung mit F AAS
I	5	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF	ICP-OES mit int. Standard (Sc)
P	6	2,5 g	Lösen in HNO ₃ /HF	Photometrie, Bestimmung mit Diacetyldioxim aus dem Cu-Elektrolysat
I	7	0,3 g	Lösen in Königswasser	ICP-OES mit int. Standard (Y) und Bracketingverfahren
I	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES nach elektrolytischer Cu-Abtrennung
G	9	1 g	Lösen in HNO ₃	Gravimetrie
P	10	1,2 g	Lösen in HNO ₃ /H ₃ PO ₄	Photometrie
I	11	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES
PAA	14	-	Herstellung von Ronden (Ø = 20 mm, h = 0,4 mm)	Instrumentelle Photonenaktivierungsanalyse
R	15	-	<i>Schleifen und Polieren der Oberfläche</i>	<i>RFA mit monochromatischer Synchrotronstrahlung</i>
A	16	0,1 g	<i>Lösen in HNO₃/HCl</i>	<i>Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS</i>
A	17	0,1	<i>Lösen in HCl/HNO₃/HF (Mikrowellenaufschluss)</i>	<i>Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu, Rein-Zn) Standards</i>

Tabelle 5: Analysenverfahren für die Bestimmung von Eisen

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
P	1	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂ ; Extraktion mit Methylisobutylketon, Rückextraktion	Photometrie, Bestimmung mit 1,10-Phenanthrolin
I	2	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Zn 99,9999; Ni 99,9999) Standards
I	3	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES mit int. Standard (Y), Kalibrierung mit matrixangepassten (Reinst-Cu) Standards
A	4, 10, 16	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	5	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF	ICP-OES mit int. Standard (Sc)
P	6	2,5 g	Lösen in HNO ₃ /HF	Photometrie, Bestimmung mit 1,10-Phenanthrolin
A	6	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	7	2 g	Lösen in Königswasser	ICP-OES mit int. Standard (Y)
I	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	9, 11	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES
R	15	-	<i>Schleifen und Polieren der Oberfläche</i>	<i>RFA mit monochromatischer Synchrotronstrahlung</i>
A	17	0,1	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu, Rein-Zn) Standards
I	18	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (Y)

Tabelle 6: Analysenverfahren für die Bestimmung von Mangan

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
P	1	0,4 g	Lösen in HNO ₃ , HF, H ₃ BO ₃	Photometrie, Bestimmung als Permanganat
I	2	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Zn 99,9999; Ni 99,9999) Standards
I	3	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES mit int. Standard (Y), Kalibrierung mit matrixangepassten (Reinst-Cu) Standards
A	4, 10, 16	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	5	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF	ICP-OES mit int. Standard (Sc)
A	6	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	7	2 g	Lösen in Königswasser	ICP-OES mit int. Standard (Y)
I	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	9, 11	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES
PAA	14	-	Herstellung von Ronden (Ø = 20 mm, h = 0,4 mm)	Instrumentelle Photonenaktivierungsanalyse
R	15	-	<i>Schleifen und Polieren der Oberfläche</i>	<i>RFA mit monochromatischer Synchrotronstrahlung</i>
A	17	0,1	<i>Lösen in HCl/HNO₃/HF (Mikrowellenaufschluss)</i>	<i>Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu, Rein-Zn) Standards</i>
I	18	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (Y)

Tabelle 7: Analysenverfahren für die Bestimmung von Zinn

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
P	1	2,3 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	Photometrie als Quercetin-Komplex nach Extraktion mit MIBK
I	2	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Zn 99,9999; Ni 99,9999) Standards
I	3	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES mit int. Standard (Y), Kalibrierung mit matrixangepassten (Reinst-Cu) Standards
A	4, 16	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
I	5	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF	ICP-OES mit int. Standard (Sc)
I	7	2 g	Lösen in Königswasser	ICP-OES mit int. Standard (Y)
I	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	9, 11	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES
PAA	14	-	<i>Herstellung von Ronden (Ø = 20 mm, h = 0,4 mm)</i>	<i>Instrumentelle Photonenaktivierungsanalyse</i>
R	15	-	<i>Schleifen und Polieren der Oberfläche</i>	<i>RFA mit monochromatischer Synchrotronstrahlung</i>
MS	17	0,1 g	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	ICP-MS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	18	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (Y)

Tabelle 8: Analysenverfahren für die Bestimmung von Blei

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
P	1		Lösen in H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , Fällung mit Sr als Spurensammler	Photometrie mit Dithizon nach Extraktion mit Chloroform
I	2	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Zn 99,9999; Ni 99,9999) Standards
I	3	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES mit int. Standard (Y), Kalibrierung mit matrixangepassten (Reinst-Cu) Standards
A	4, 16	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
A	6	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	7	2 g	Lösen in Königswasser	ICP-OES mit int. Standard (Y)
I	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
EA	9	0,25 g	Lösen in HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ETAAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
A	10	2 g	Lösen in HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS nach elektrolytischer Cu-Abtrennung
MS	17	0,1 g	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	ICP-MS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
A	18	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS

6.4 Analysenergebnisse und statistische Betrachtung

Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches sind in den Tabellen 10 bis 17 aufgelistet. Die Tabellen zeigen neben den Einzelwerten der Laboratorien (Messreihen) die jeweiligen Messreihen-Mittelwerte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen.

In den Abbildungen 2 bis 9 sind in entsprechenden Diagrammen die Messreihen-Mittelwerte sowie die Standardabweichungen der Einzelwerte graphisch dargestellt.

Die Mittelwerte der Messreihen aller Laboratorien wurden dem Grubbs-Test auf einzelne sowie als paarweise Ausreißer unterworfen (Signifikanzniveau 5%). 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 (einzeln oder als Paar) unterworfen (Signifikanzniveau 1%). 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.

Auf die Durchführung des Cochran-Testes (Prüfung der Varianzen auf Homogenität) wurde verzichtet, da bei der Zertifizierung der Einsatz möglichst mehrerer unterschiedlicher Bestimmungsmethoden angestrebt wird, gegebenenfalls auf Kosten der Präzision.

Da im Zertifizierungsringversuch sehr unterschiedliche Methoden eingesetzt werden und in einigen Fällen eine unterschiedliche Anzahl an Einzelwerten vorlag, wird der zertifizierte Wert nicht durch Pooling sondern als Mittelwert der Messreihen-Mittelwerte berechnet.

Die erhaltenen Analysendaten sowie die verwendeten Analysenverfahren 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 9 dargestellt. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte der Messreihen-Mittelwerte.

Tabelle 9: Zertifizierte Werte der Probe BAM-M387

Element	Massenanteil in %	U^* in %	$C(95\%)^{**}$ in %
Cu	75,18	0,16	0,04
Zn	19,57	0,19	0,06
Ni	5,020	0,09	0,025

Element	Massenanteil in $\mu\text{g/g}$	U^* in $\mu\text{g/g}$	$C(95\%)^{**}$ in $\mu\text{g/g}$
Fe	617	22	10
Mn	796	9	6
Sn	30,1	2,8	1,2
Pb	10,8	2,1	0,8

*Anmerkungen siehe S.3

** Anmerkungen siehe S.3

Lab./Verf	16/	11/	13/	1/	10/	18/	2/	3/	6/	8/	4/	7/	5/	9/	15/		Ges
EW[%]	74,9	75,1	75,0	75,13	75,1	75,17	75,2	75,1	75,1	75,1	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2		N
	75,0	75,1	74,9	75,13	75,1	75,16	75,1	75,1	75,1	75,2	75,2	75,1	75,2	75,2	75,0		1
	75,1	75,1	75,1	[75,034	75,1	75,16	75,1	75,2	75,2	75,1	75,2	75,2	75,2	75,2	75,1		
	75,0	75,0	75,1	75,13	75,2	75,19	75,1	75,1	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,6		
	75,0	75,1	75,1	75,15	75,1		75,1	75,1	75,2	75,2	75,2	75,3	75,2	75,2	75,0		
	75,2	75,0	75,2	75,14	75,1		75,2	75,1	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,4		
MW	75,08	75,10	75,11	75,14	75,17	75,17	75,17	75,18	75,19	75,22	75,23	75,23	75,24	75,24	75,28		75,18
s[%]	0,08	0,02	0,10	0,00	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01	0,03	0,02	0,05	0,03	0,02	0,25		0,05
mw(s)																	0,0
VK	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003		0,000

Verfahren

E Elektrogravimetri
I ICP-
R RF

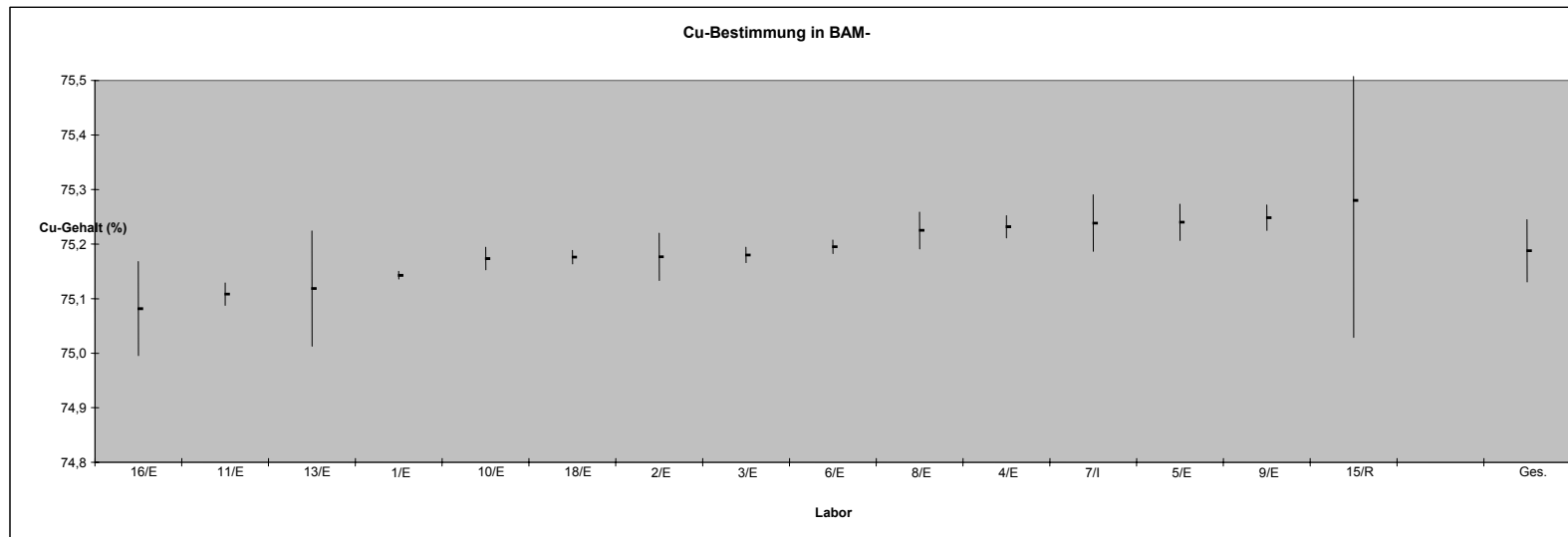


Tabelle 10, Abbildung 2: Cu in BAM-M387

Lab./Verf.	15/R	8/I	9/I	11/I	1/T	7/I	4/I	2/I	10/A	6/T	5/I	18/A	3/I		Ges.
EW[%]	19,35	19,36	19,49	19,33	19,29	19,58	19,59	19,63	19,60	19,61	19,65	19,692	19,87		N 12
	19,43	19,28	19,46	19,56	19,92	19,70	19,61	19,68	19,64	19,67	19,66	19,698	19,79		
	19,36	19,40	19,38	19,43	19,55	19,58	19,67	19,58	19,64	19,58	19,64	19,690	19,67		
	[18,76]	19,34	19,30	19,53	19,51	19,60	19,59	19,60	19,62	19,64	19,63	19,600	20,00		
	19,35	19,41	19,42	19,47	19,53	19,56	19,64	19,54	19,58	19,64	19,71		19,91		
	19,17	19,42	19,69	19,60	19,49	19,58	19,55	19,69	19,67	19,64	19,55		20,03		
MW [%]	19,332	19,368	19,457	19,487	19,548	19,600	19,608	19,620	19,625	19,630	19,640	19,670	19,878		19,549
s[%]	0,097	0,053	0,132	0,098	0,205	0,051	0,042	0,058	0,032	0,031	0,052	0,047	0,137		0,112
mw(s)															0,07
VK	0,005	0,003	0,007	0,005	0,010	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,007		0,006

Verfahren:

zurückgezogen

I: ICP-OES
A: FAAS
T: Titration
R: RFA

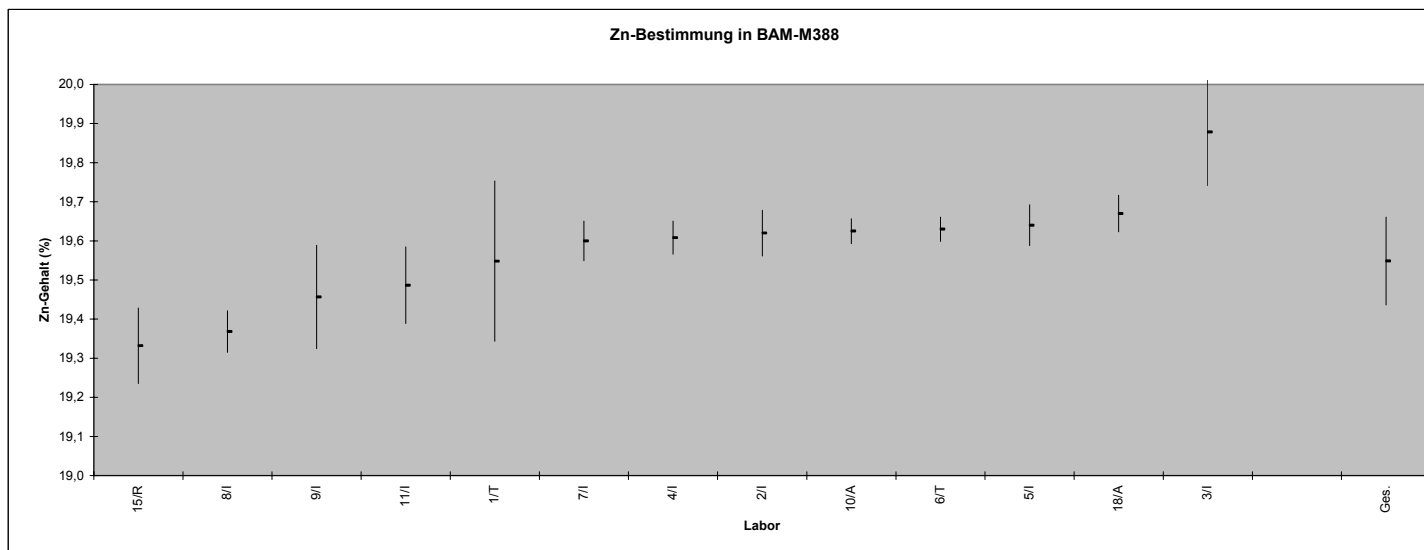


Tabelle 11, Abbildung 3: Zn in BAM-M387

Lab./Verf.	17/A	16/A	8/I®	6/P	5/I	1/A	2/I	4/G	7/I	11/I	18/G	3/I	9/G	10/P	15/R		Ges.
EW[%]	4,716	4,840	4,988	4,980	4,98	5,013	5,002	5,03	5,04	5,011	5,056	5,03	5,078	5,11	5,201		N 15
	4,723	4,921	4,947	4,970	5,02	5,006	5,004	5,00	5,03	5,067	5,047	5,04	5,069	5,09	5,337		
	4,722	4,814	4,944	4,990	5,00	5,004	4,983	5,05	5,05	5,036	5,064	5,04	5,058	5,13	5,344		
	4,738	4,760	4,911	4,941	4,98	4,976	5,038	5,03	5,04	5,056	5,026	5,06	5,057	5,01	5,382		
	4,719	4,762	4,924	4,961	4,98	4,982	5,015	5,05	5,03	5,003		5,07	5,058	5,07	5,410		
	4,712	4,805	4,915	4,951	4,95	5,003	5,009	5,04	5,04	5,050		5,06	5,060	5,09	5,201		
MW [%]	4,722	4,817	4,938	4,966	4,985	4,997	5,009	5,033	5,036	5,037	5,048	5,049	5,063	5,083	5,313		4,985
s[%]	0,009	0,060	0,029	0,018	0,023	0,015	0,018	0,019	0,006	0,026	0,016	0,017	0,008	0,041	0,090		0,101
mw(s)																	0,02
VK	0,002	0,012	0,006	0,004	0,005	0,003	0,004	0,004	0,001	0,005	0,003	0,003	0,002	0,008	0,017		0,020

Grubbs 97,5 %

Grubbs 90%

Verfahren:

® nachanalyisierte Werte

- I: ICP-OES
- A: FAAS
- P: Photometrie
- R: RFA
- G: Gravimetrie

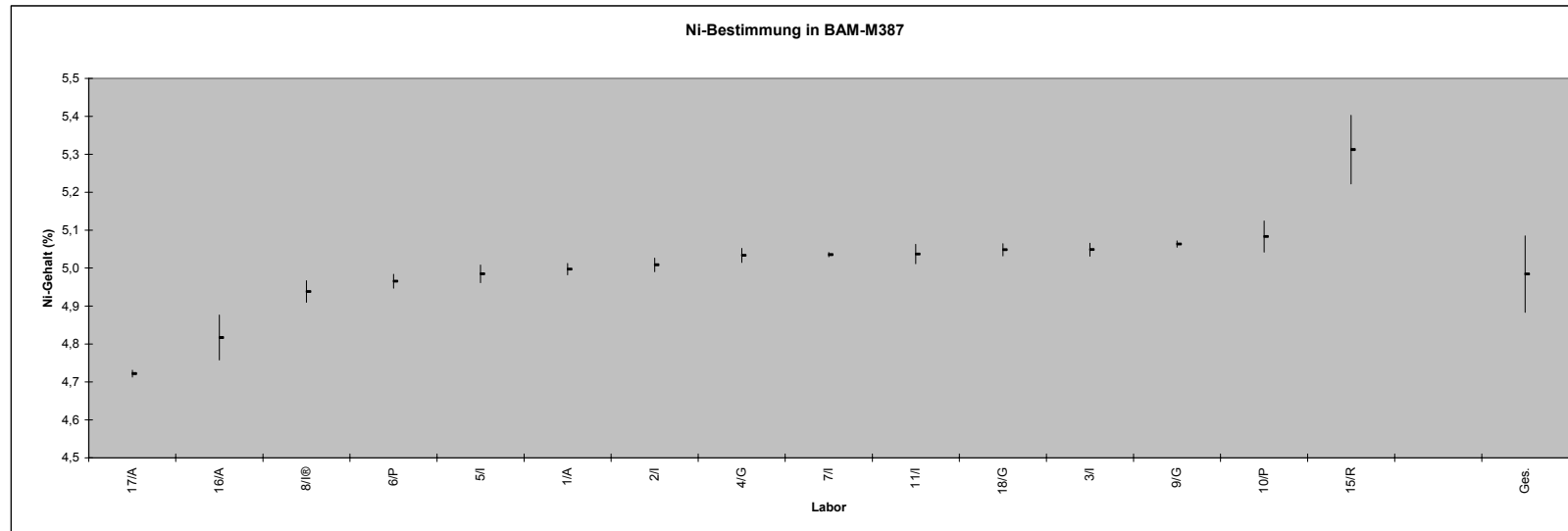


Tabelle 12, Abbildung 4: Ni in BAM-M387

Lab./Verf.	4/A	1/P	5/I	3/I	9/I	10/A	2/I	18/I	11/I	7/I	8/I	16/A	17/A	6/A	6/P	15/R		Ges.
EW[$\mu\text{g/g}$]	600	594,93	603	601,0	609,1	604	621,1	594	617	617	628,6	651	651,7	642	678	890,9		N
	600	592,77	604	603,8	607,1	596	612,6	651	613	615	622,3	632	654,6	644	648	650,7		15
	590	591,90	605	602,0	607,7	609	604,9	613	614	618	612,4	640	628,0	646	658	776,4		
	600	596,95	598	609,2	605,7	615	606,4	610	620	618	628,4	630	635,9	642	619	820,4		
	600	600,59	599	606,8	606,1	607	611,4		620	617	615,0	614	623,5	648	648	882,9		
	580	602,66	596	605,3	605,3	610	606,9		618	619	626,8	623	631,8	645	638	782,5		
MW [$\mu\text{g/g}$]	595,00	596,63	600,83	604,68	606,83	606,83	610,55	617,00	617,00	617,33	622,25	631,67	637,58	644,50	648,17	800,63		617,12
s[$\mu\text{g/g}$]	8,367	4,297	3,656	3,098	1,424	6,432	5,978	24,152	2,966	1,366	7,049	12,910	12,770	2,345	19,702	87,980		16,806
mw(s)																		7,77
VK	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,04	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,00	0,03	0,11		0,03

Verfahren:

I: ICP-OES
A: FAAS
R: RFA
P: Photometrie

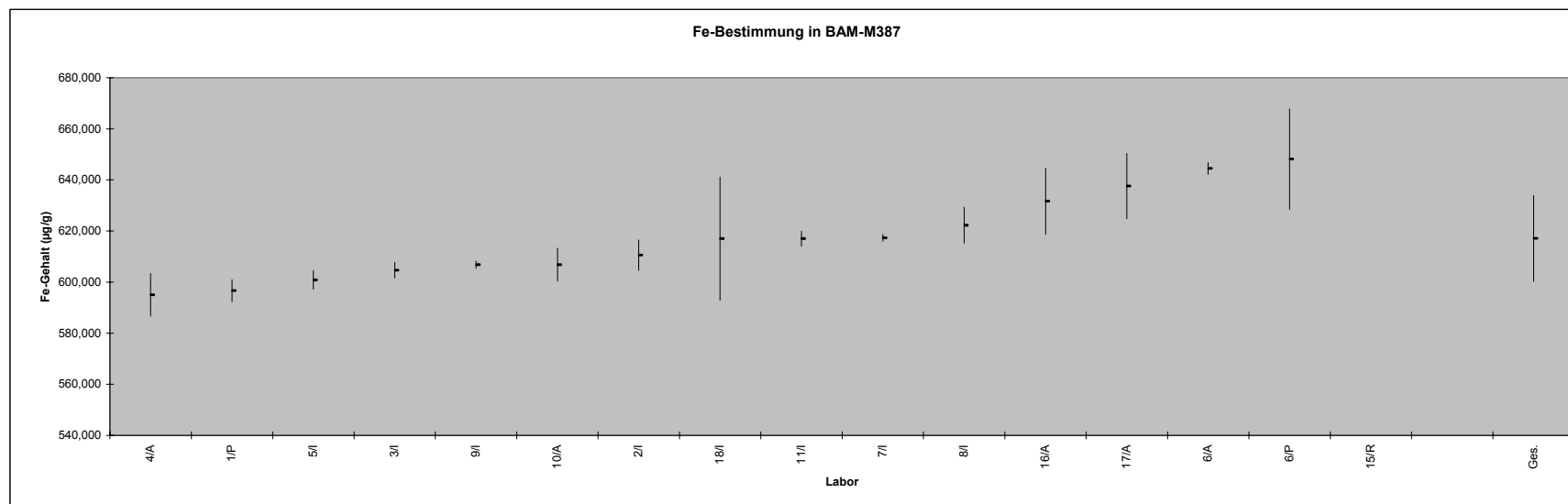


Tabelle 13, Abbildung 5: Fe in BAM-M387

Lab./Verf.	17/A®	4/A	15/R	18/I	5/I	16/A	6/A	10/A	7/I	9/I	1/P	3/I	8/I	2/I	11/I	17/A		Ges.
EW[µg/g]	682,7	790	834,7	784	787	801	790	798	794	792,4	801	798,0	800,2	799,4	818	840,2		N
	681,4	790	807,0	787	790	773	786	782	791	794,8	800	797,5	801,2	802,3	807	818,7		16
	676,0	780	736,8	785	780	790	783	800	793	793,6	779	797,0	795,6	805,4	804	840,5		
	674,5	770	741,5	785	791	800	786	780	798	797,2	801	797,9	808,2	806,7	817	822,3		
	681,6	770	826,0		786	782	787	798	796	794,5	801	800,2	806,0	804,7	822	840,2		
	688,0	770	728,1		780	774	791	798	795	797,2	803	798,1	808,5	804,9	810	825,1		
MW [µg/g]	680,70	778,33	779,02	785,25	785,67	786,67	787,17	792,67	794,50	794,95	797,33	798,13	803,28	803,90	813,00	831,17		792,85
s[µg/g]	4,881	9,832	48,731	1,258	4,761	12,356	2,927	9,092	2,429	1,933	9,207	1,115	5,131	2,628	7,043	10,209		9,900
mw(s)																		8,46
VK	0,01	0,01	0,06	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01		0,01

Grubbs 99,9 %

Grubbs 99%

Verfahren:

I: ICP-OES
A: FAAS
R: RFA

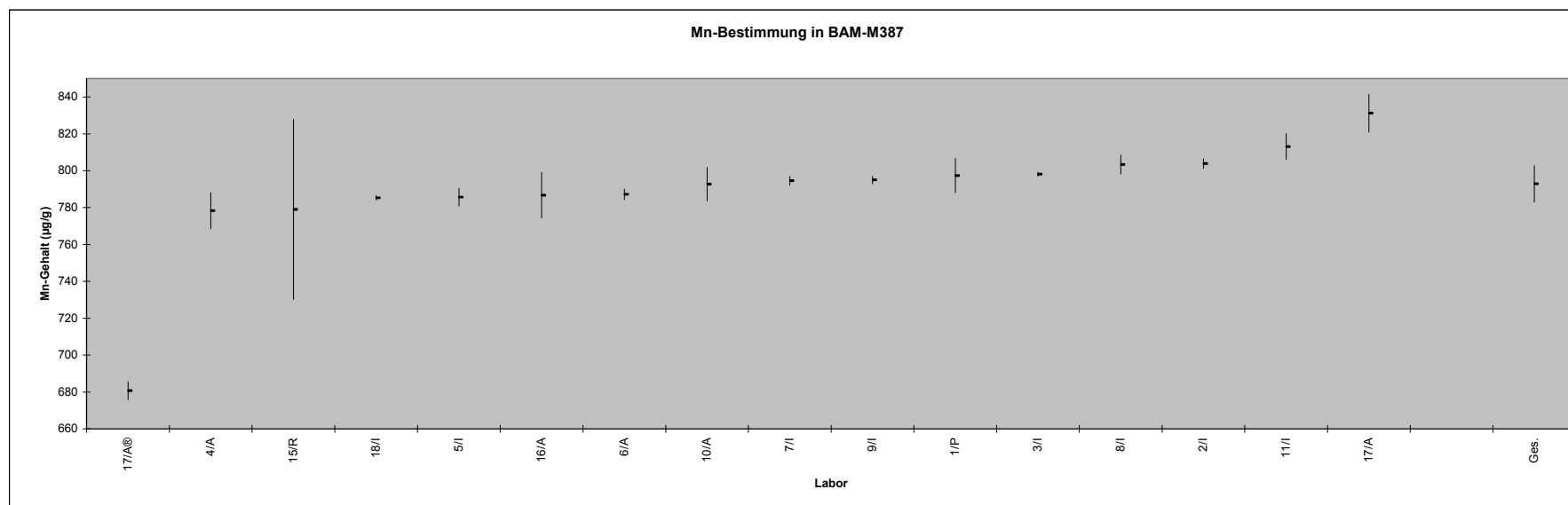


Tabelle 14, Abbildung 6: Mn in BAM-M387

Lab./Verf.	4/A	2/I	8/I	1/P	5/I	11/I	16/A	3/I	9/I	17/MS	7/I	15/R	18/I		Ges.
EW[µg/g]	23	27,53	28,90	30,2	31	29	32	30,27	31,48	31,71	35	41,59	39		N
	24	26,44	28,10	29,7	32	30	30	29,94	31,48	31,27	35	38,71	41		13
	22	26,91	28,04	28,8	31	30	30	30,26	31,84	31,37	37	30,07	43		
	24	26,90	28,89	28,3	28	30	30	30,57	29,97	30,90	32	41,91	36		
	24	26,17	29,42	27,8	27	30	27	30,58	30,70	30,88	33	40,42			
	24	27,15	29,00	30,7	28	30	31	29,95	29,02	31,22	33	45,38			
MW [µg/g]	23,500	26,850	28,725	29,250	29,500	29,833	30,000	30,261	30,748	31,225	34,167	39,680	39,750		31,038
s[µg/g]	0,837	0,488	0,543	1,133	2,074	0,408	1,673	0,284	1,082	0,311	1,835	5,195	2,986		4,554
mw(s)															0,84
VK	0,036	0,018	0,019	0,039	0,070	0,014	0,056	0,009	0,035	0,010	0,054	0,131	0,075		0,147

Verfahren:

I: ICP-OES
MS: ICP-TOFMS
A: FAAS
P: Photometrie
R: RFA

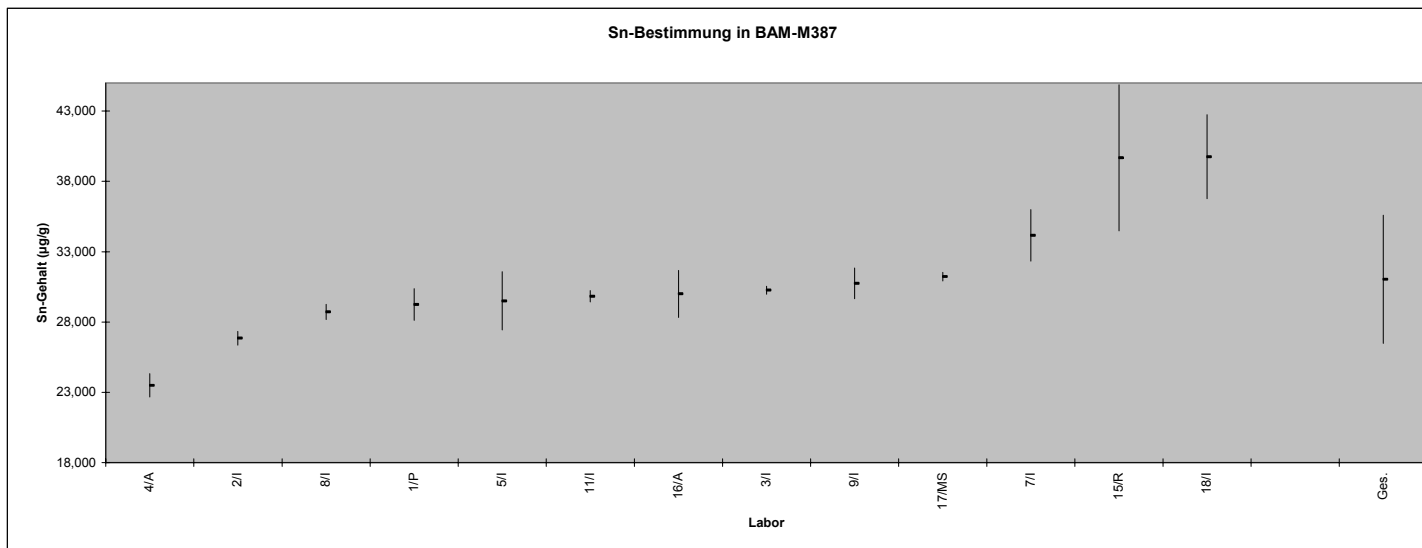


Tabelle 15, Abbildung 7: Sn in BAM-M387

Lab./Verf.	18/I	4/A	16/A	9/EA	2/I	17/MS	6/A	10/A	7/I	3/I	8/I		Ges.
EW[µg/g]	12	10	9,00	10,15	11,07	10,43	11,34	11,7	11	12,35	10,91		N
	10	9	15,00	10,07	10,02	10,47	11,70	11,8	12	12,49	13,38		11
	5	10	8,00	9,84	9,57	10,44	11,56	11,7	11	12,44	12,30		
		8	8,00	10,53	9,93	10,60	11,32	11,6	12	12,05	11,07		
		11	10,00	10,31	10,07	10,47	11,94	10,9	14	12,22	13,70		
	9	9,00	10,28	11,59	10,33	11,26	11,9	11	12,21	12,58			
MW [µg/g]	9,000	9,500	9,833	10,197	10,375	10,457	11,520	11,600	11,833	12,296	12,323		10,812
s[µg/g]	3,606	1,049	2,639	0,235	0,778	0,087	0,265	0,358	1,169	0,163	1,153		1,154
mw(s)													3,61
VK	0,40	0,11	0,27	0,02	0,07	0,01	0,02	0,03	0,10	0,01	0,09		0,11

Verfahren:

I: ICP-OES
MS: ICP-TOFMS
A: FAAS
EA: ETAAS

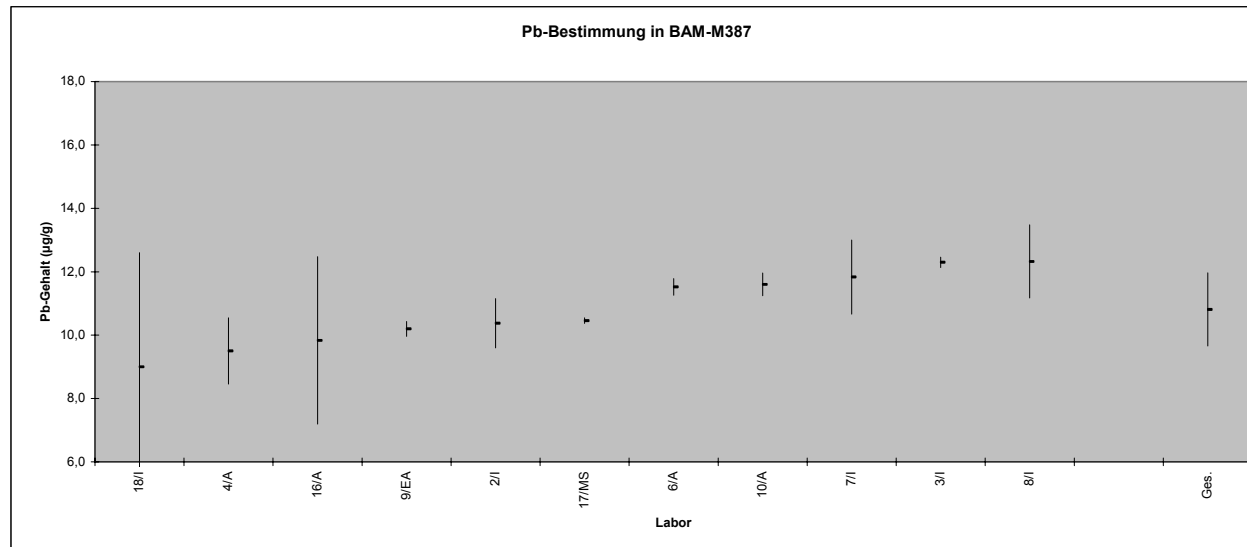


Tabelle 16, Abbildung 8: Pb in BAM-M387

7. Hinweise für den Benutzer

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

Beim Abfunken ist die Mitte des Zylinders ($d = 5 \text{ mm}$) auszusparen.

Vor der Analyse ist die Oberfläche durch Abdrehen oder durch Abschleifen zu reinigen. Bei der Verwendung als Spanmaterial für die nasschemische Analyse ist eine Mindesteinwaage von 0,25 g einzuhalten.

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

8. Literatur

[1] Zertifizierungsbericht BAM-M388, 2004

[2] ISO Guide 31, Contents of certificates of reference materials, 1981

[3] ISO Guide 34, General Requirements for the Competence of Reference Material Producers, (draft, April 1999)

[4] ISO Guide 35, Certification of reference materials - General and statistical principles. Second edition, 1989

[5] Guidelines for the production and certification of BAM reference materials, 1997

[6] ASTM Designation E 826-90, Standard Practice for Testing Homogeneity of Materials for the Development of Reference Materials

[7] S. Noack, Anleitung zum Programm HOMEX 1.0 für EXCEL 5.0, BAM 1994

9. Information und Probenvertrieb

Information und Probenvertrieb erfolgen durch die

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

Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin

Telefon: 030 - 8104 2061

Fax: 030 - 8104 1117

Email: sales.crm@bam.de

Jede Probe wird zusammen mit einem Zertifikat verschickt, in dem die zertifizierten Massenanteile mit Angabe der halben Breite des 95%-Vertrauensintervalls, die Unsicherheiten incl. Inhomogenitätsanteil, die Mittelwerte der akzeptierten Datensätze, mittlere sowie Laborstandardabweichungen, die verwendeten analytischen Verfahren und die an den Zertifizierungen beteiligten Laboratorien angegeben sind.

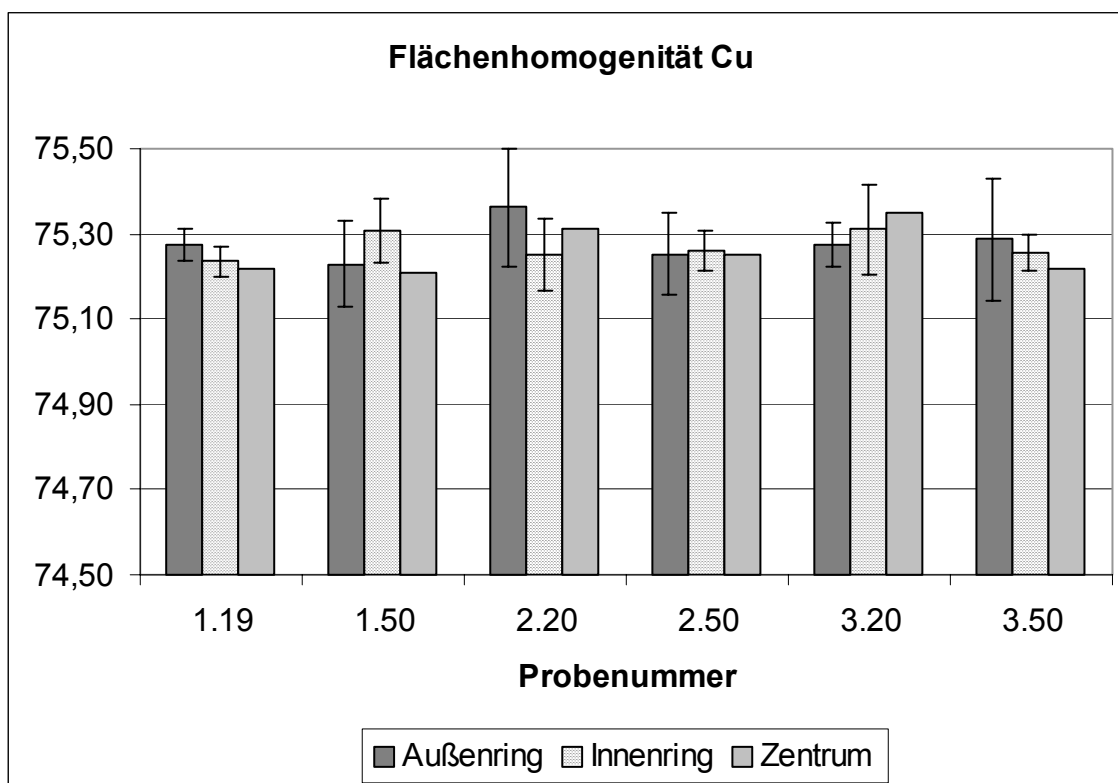
Auskünfte und Beratung zu den zertifizierten Referenzmaterialien können unter (030) 8104 1111 eingeholt werden.

10. Anhang

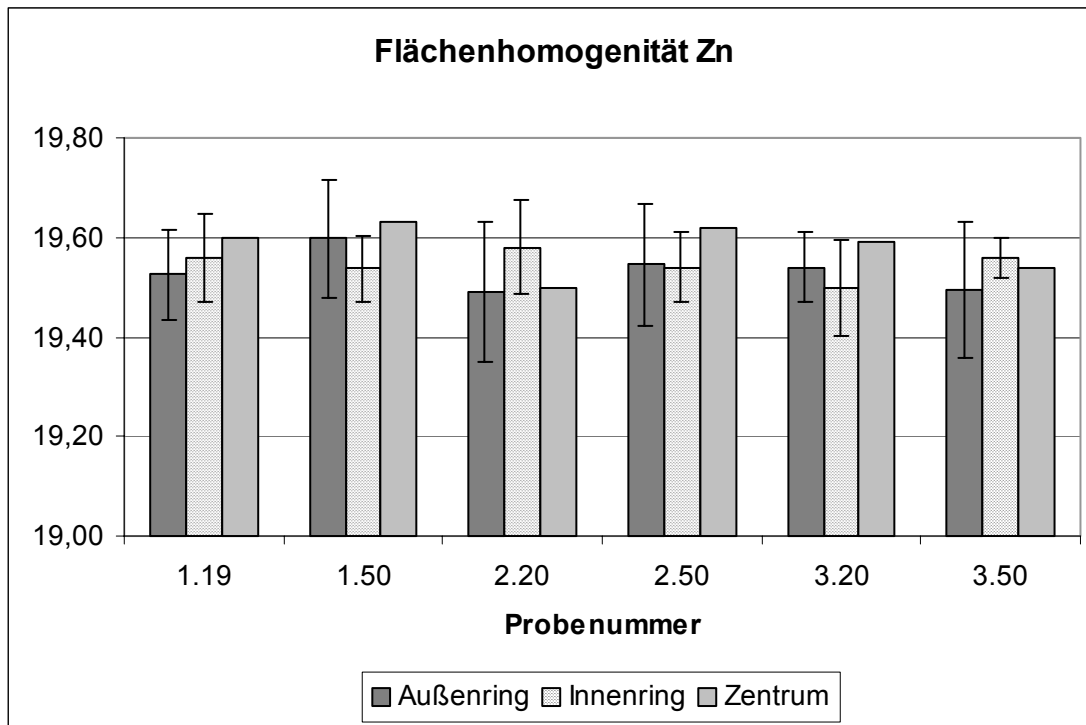
- 1 Homogenitätstest über die Fläche
Tabellen der Messwerte und graphische Darstellung
- 2 Homogenitätstest über die Länge
Tabellen der Messwertmittelwerte und statistische Auswertung

Homogenitätstest über die Fläche

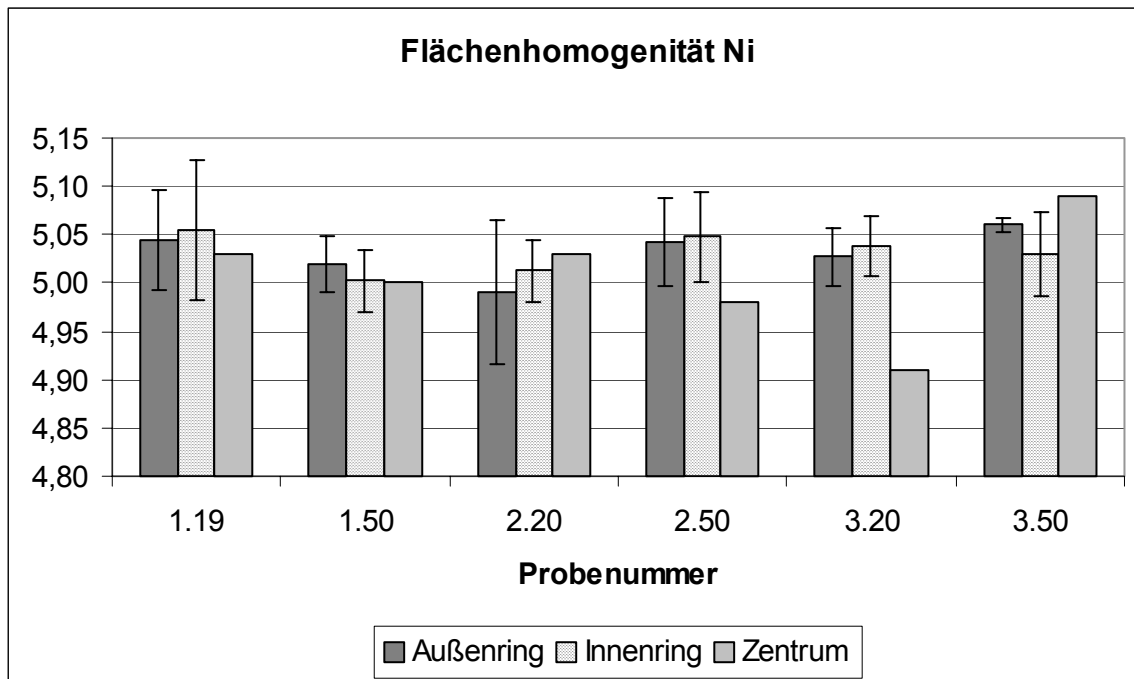
Cu	Probe	1.19	1.50	2.20	2.50	3.20	3.50
Abfunktung	1	75,29	75,20	75,28	75,16	75,30	75,49
	2	75,23	75,26	75,29	75,25	75,47	75,20
	3	75,22	75,21	75,31	75,25	75,35	75,22
	4	75,27	75,26	75,13	75,24	75,25	75,24
	5	75,32	75,38	75,22	75,29	75,30	75,29
	6	75,26	75,18	75,53	75,37	75,30	75,19
	7	75,25	75,42	75,26	75,33	75,27	75,29
	8	75,19	75,29	75,32	75,22	75,25	75,29
	9	75,23	75,16	75,42	75,19	75,20	75,18
Mittelwert		75,25	75,26	75,31	75,26	75,30	75,27
Std.-Abw. (zwischen)							0,02
Std.-Abw. (innerhalb)		0,039	0,089	0,114	0,066	0,077	0,095
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)							0,080
rel. Std.-Abw.		0,05	0,12	0,15	0,09	0,10	0,13



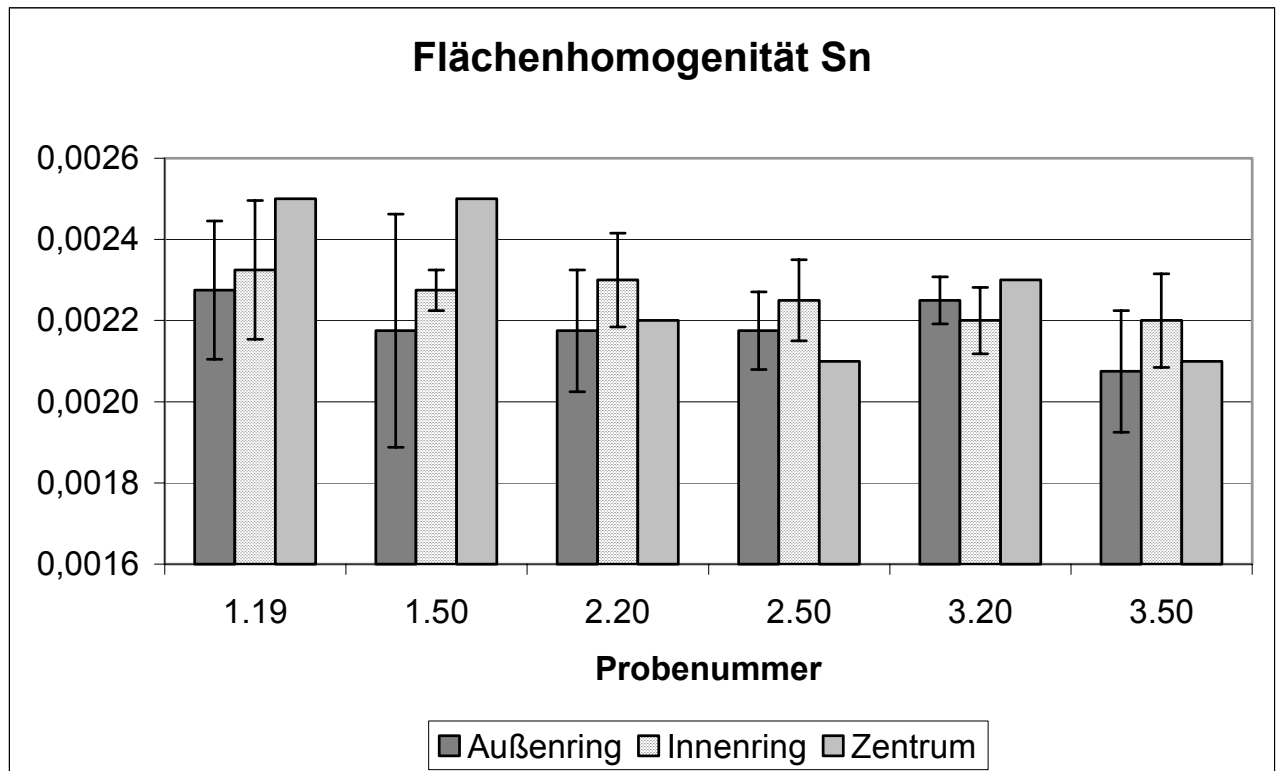
Zn	Probe	1.19	1.50	2.20	2.50	3.20	3.50
Abfunktung	1	19,47	19,67	19,55	19,61	19,52	19,30
	2	19,47	19,56	19,49	19,52	19,36	19,60
	3	19,60	19,63	19,50	19,62	19,59	19,54
	4	19,51	19,61	19,71	19,63	19,58	19,53
	5	19,43	19,42	19,58	19,51	19,48	19,50
	6	19,58	19,63	19,28	19,39	19,52	19,58
	7	19,59	19,45	19,58	19,46	19,50	19,59
	8	19,67	19,53	19,54	19,55	19,55	19,52
	9	19,62	19,67	19,55	19,67	19,64	19,60
Mittelwert		19,55	19,57	19,53	19,55	19,53	19,53
Std.-Abw. (zwischen)							0,02
Std.-Abw.		0,081	0,092	0,114	0,090	0,080	0,093
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)							0,092
rel. Std.-Abw.		0,42	0,47	0,58	0,46	0,41	0,48



Ni	Probe	1.19	1.50	2.20	2.50	3.20	3.50
Abfunkung	1	5,09	4,98	5,01	5,07	5,02	5,05
	2	5,15	5,03	5,06	5,08	5,02	5,05
	3	5,03	5,00	5,03	4,98	4,91	5,09
	4	5,07	4,98	5,00	4,98	5,01	5,07
	5	5,09	5,05	5,04	5,04	5,07	5,06
	6	5,00	5,03	5,03	5,08	5,02	5,07
	7	5,01	4,97	5,00	5,06	5,08	4,97
	8	4,99	5,03	4,99	5,07	5,04	5,03
	9	5,00	5,02	4,88	4,98	5,00	5,06
Mittelwert		5,05	5,01	5,00	5,04	5,02	5,05
Std.-Abw. (zwischen)							0,02
Std.-Abw.		0,055	0,028	0,052	0,045	0,049	0,034
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)							0,044
rel. Std.-Abw.		1,09	0,56	1,03	0,89	0,97	0,68



Sn	Probe	1.19	1.50	2.20	2.50	3.20	3.50
Abfunktung	1	0,0023	0,0026	0,0023	0,0021	0,0022	0,0020
	2	0,0021	0,0023	0,0022	0,0022	0,0023	0,0023
	3	0,0025	0,0025	0,0022	0,0021	0,0023	0,0021
	4	0,0023	0,0022	0,0024	0,0024	0,0022	0,0021
	5	0,0025	0,0020	0,0021	0,0023	0,0022	0,0022
	6	0,0021	0,0020	0,0023	0,0022	0,0023	0,0022
	7	0,0025	0,0023	0,0024	0,0022	0,0021	0,0021
	8	0,0024	0,0023	0,0022	0,0022	0,0022	0,0023
	9	0,0022	0,0021	0,0020	0,0021	0,0023	0,0019
Mittelwert		0,0023	0,0023	0,0022	0,0022	0,0022	0,0021
Std.-Abw. (zwischen)							0,0001
Std.-Abw.		0,00016	0,00021	0,00013	0,00010	0,00007	0,00013
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)							0,00013
rel. Std.-Abw.		7,07	9,17	5,92	4,55	3,17	6,20



Anmerkung: Die Ergebnisse für Fe, Mn und Pb streuen nicht (zuwenig signifikante Stellen angegeben), deshalb wurde auf die Darstellung verzichtet. Zur Berechnung der Unsicherheit (Inhomogenitätsanteil) wurde die angegebene Std.-Abw. verwendet.

Homogenitätstest über die Länge

