

BERICHT

zur

***Zertifizierung der Gehalte von
Legierungsbestandteilen und
Verunreinigungen in einer
Kupfer-Aluminium-Zink-Zinn-Legierung
(CuAl5Zn5Sn, Nordisches Gold)***

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-M388

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-Aluminium-Zink-Zinn-Legierung (CuAl5Zn5Sn) mit der Bezeichnung BAM-M388. 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	89,27	0,17	0,04
Al	4,972	0,05	0,024
Zn	4,81	0,12	0,03
Sn	0,857	0,06	0,011

Element	Massenanteil in $\mu\text{g/g}$	U^* in $\mu\text{g/g}$	$C(95\%)^{**}$ in $\mu\text{g/g}$
Fe	303	15	9
Mn	512	15	6
Ni	73,6	6,9	2,0
Pb	9,69	2,0	0,83

* 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 Analysenverfahren sind im Bericht beschrieben.

Am Zertifizierungs-Ringversuch beteiligten sich 16 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 Analysemethoden	9
6.2 Kurzbeschreibung der Analyseverfahren	9
6.3 Kalibrierung	10
6.4 Analyseergebnisse und statistische Betrachtung	19
7. Hinweise für den Benutzer	28
8. Literatur	28
9. Information und Probenvertrieb	29
10. Anhang	29

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-M388 (CuAl5Zn5Sn) sowie BAM-M387 (CuZn20Ni5) [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 Inter-elementeffekte auszuschließen. Für derartige Zwecke ist das zertifizierte Referenzmaterial BAM-M388 gedacht. Es handelt sich bei diesem Material um ein aluminiumhaltiges Messing mit folgender Spezifikation:

Al:	4,5 – 5,5 %
Zn:	4,5 – 5,5 %
Sn:	0,5 – 1,5 %
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 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 „Guide-lines for the production and certification of BAM reference materials“ [5].

Nachfolgend beschrieben ist die Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-M388.

2. Beteiligte Laboratorien

Herstellung des Materials:

- Gießen des Materials, Herausarbeiten von Stangen aus einem Block: Sundwiger Messingwerk, Hemer
- Zersägen der Stangen in Zylinder: Werkstatt der BAM (S.32)

Homogenitätstest:

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
- KM Europa Metal AG, Osnabrück

Chemische Analysen zur Zertifizierung:

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
 - Labor I.11 (Metallanalytik);
 - Labor I.43 (Aktivierungsanalyse, Gasanalytik)
- Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG, Pforzheim
- 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
- KM Europa Metal AG, Osnabrück
- Krupp VDM GmbH, Werdohl
- Norddeutsche Affinerie AG, Hamburg
- Ridsdale & Co Ltd., Middlesbrough (GB)
- Sundwiger Messingwerk, Hemer
- Tréfontaux S. A., Sérifontaine (F)
- Wieland-Werke AG, Ulm

Statistische Auswertung:

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

3. Probenpräparation

3.1 Ausgangsmaterial

Als Rohmaterial diente ein Block der für die Herstellung von Münzen verwendeten Legierung aus der laufenden Produktion der Firma Sundwiger Messingwerk, Hemer. Aus diesem Block wurden 12 Stangen (Länge ca. 700 mm) herausgetrennt.

3.2 Referenzmaterial

In der Zentralwerkstatt der BAM wurden diese Stangen (Durchmesser: ca. 42 mm) zu Zylindern mit einer Höhe von 32 mm zerschnitten. Pro Stange wurden 18 – 19 Zylinder erhalten, so dass insgesamt 225 Zylinder vorliegen. Diese Zylinder wurden so gekennzeichnet, dass eine Zuordnung eines jeden Zylinders zu einer Stange möglich ist.

An den einzelnen Zylinder wurde in der BAM-Werkstatt Adlershof die Außenhaut abgedreht (ca. 0,2 mm), deren Schnittflächen plan abgedreht und gestempelt (BAM-M388). 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.

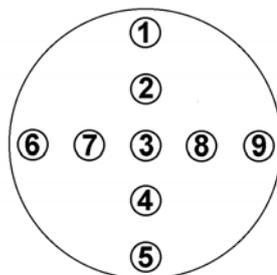
4. Homogenitätsuntersuchungen

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, Al, Sn, Fe, Mn, Ni und Pb (radial, KME Osnabrück) bzw. die Elemente Zn, Fe, Mn, Ni 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 19 Probenzylinder aus allen Stangen (1 - 2 Zylinder pro Stange) entnommen. Dieses entspricht 8,4 % 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 acht Proben aus den Stangen 3, 6, 7, 8, 11, 12, 13 und 14 wurde die kreisförmige Deckfläche auf eine homogene radiale Verteilung der interessierenden Elemente Cu (berechnet), Zn, Al, Sn, Fe, Mn, Ni und Pb 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 19 Probenzylinder (je zwei Zylinder aus den Stangen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13 und 14, je ein Zylinder aus den Stangen 10, 11 und 12) ausgewählt, funkenemissionsspektrometrisch untersucht und die Massenanteile der Elemente Cu, Zn, Ni, Fe, Mn und Pb für die Homogenitätsprüfung herangezogen. Aluminium und Zinn waren 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 Stangen Proben analysiert wurden, um evtl. nicht erkannte Unterschiede zwischen den einzelnen Stangen im Ringversuchsergebnis einzuschließen. Tab. 1 gibt einen Überblick über die versandten Proben:

Tabelle 1: Versandte Proben

Labor	Nr. der Stange
1	8
2	7
3	12
4	3
5	14
6	12
7	7
8	11
9	13
10	6
11	6
14	5
16	14
17	13
18	11

5. Stabilität

Da bei dem zertifizierten Material (Kompaktprobe aus Kupferlegierung) 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 16 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.

In den Proben wurden die Massenanteile der Elemente Cu, Zn, Al, 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 Analysenverfahren, die die Laboratorien für die Bestimmung eingesetzt haben, sind für die einzelnen Elemente in den Tabellen 2 bis 9 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	1 g	Lösen in HNO ₃	Elektrogravimetrie, Restkupferbest. im Elektrolysat mit ICP-OES
E	4	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF	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 ICP-OES
I	7	1 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	9	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF	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 HCl/H ₂ O ₂	Elektrogravimetrie
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	Titration, EDTA mit visueller Endpunkterkennung
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
I	4	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten Standards
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	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, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
A	10	4 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Sn 99,9999; Al 99,999) Standards
I	11	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES
PAA	14	-	Herstellung von Ronden (Ø = 20 mm, h = 0,4 mm)	Instrumentelle Photonenaktivierungsanalyse
A	17	0,1 g	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
A	18	1 g	HBF ₄	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS

Tabelle 4: Analysenverfahren für die Bestimmung von Aluminium

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
P	1	0,5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	Photometrie mit Eriochromcyanin nach Abtrennung von der Matrix am Kationentauscher
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
I	4	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten Standards
A	6	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
A	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	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
A	10	0,2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Sn 99,9999; Zn 99,9999) Standards
I	11	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES
A	17	0,1 g	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	18	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (Y)

Tabelle 5: 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	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
I	4	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (In), Kalibrierung mit matrixangepassten Standards
A	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	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	11	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES
PAA	14	-	Herstellung von Ronden (Ø = 20 mm, h = 0,4 mm)	Instrumentelle Photonenaktivierungsanalyse
A	17	0,1 g	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	18	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (Y)

Tabelle 6: 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; Al 99,999; Sn 99,9995) 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	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten Standards
A	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	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	9	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu, Rein-Zn) Standards
A	10	4 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Sn 99,9999; Al 99,999; Zn 99,9999) Standards
I	11	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES
A	17	0,1 g	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	18	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES mit int. Standard (Y)

Tabelle 7: 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; Al 99,999; Sn 99,9995) 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	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten Standards
A	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	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	9	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu, Rein-Zn) Standards
A	10	4 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Sn 99,9999; Al 99,999; Zn 99,9999) Standards
I	11	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES
A	17	0,1 g	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, 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 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
A	4	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten Standards
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	8	1 g	Lösen in HNO ₃ /HF, Zugabe von H ₃ BO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
I	9	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	ICP-OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu, Rein-Zn) Standards
A	10	4 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Cu 99,9999; Sn 99,9999; Al 99,999; Zn 99,9999) Standards
I	11	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES
PAA	14	-	Herstellung von Ronden (Ø = 20 mm, h = 0,4 mm)	Instrumentelle Photonenaktivierungsanalyse
A	16	0,1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS
MS	17	0,1	Lösen in HCl/HNO ₃ /HF (Mikrowellenaufschluss)	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung ICP-MS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards

Tabelle 9: 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; Al 99,999; Sn 99,9995) 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	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten Standards
A	6	1 g	Lösen in HCl/HNO ₃	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Rein-Cu) Standards
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 /HF	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, Kalibrierung mit matrixangepassten (Zn 99,9999; Al 99,999; Sn 99,9999) Standards
I	11	1 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP-OES
A	16	2 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung F AAS, Kalibrierung mit matrixangepassten (Reinst-Cu) Standards
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)

6.4 Analyseergebnisse und statistische Betrachtung

Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches sind in den Tabellen 11 bis 19 aufgelistet. Die Tabellen zeigen neben den Einzelwerten der Laboratorien (Messreihen) die jeweiligen Messreihen-Mittelwerte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen.

In den Abbildungen 1 bis 8 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.

Ein Messwert für Eisen wurde eliminiert, da es sich dabei sowohl um einen Grubbs-Ausreißer (90 %) als auch um einen Cochran-Ausreißer (99 %) handelte. Ansonsten wurde auf die Durchführung des Cochran-Testes (Prüfung der Varianzen auf Homogenität) 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 10 dargestellt. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte der Messreihen-Mittelwerte.

Tabelle 10: Zertifizierte Werte der Probe BAM-M388

Element	Massenanteil in %	U^* in %	$C(95\%)^{**}$ in %
Cu	89,27	0,17	0,04
Al	4,972	0,05	0,024
Zn	4,81	0,12	0,03
Sn	0,857	0,06	0,011

Element	Massenanteil in $\mu\text{g/g}$	U^* in $\mu\text{g/g}$	$C(95\%)^{**}$ in $\mu\text{g/g}$
Fe	303	15	9
Mn	512	15	6
Ni	73,6	6,9	2,0
Pb	9,69	2,0	0,83

*Anmerkungen siehe S.3;

** Anmerkungen siehe S.3

Lab./Verf.	16/E	11/E	10/E	3/E	18/E	6/E	8/E	7/I®	5/E	9/E	4/E	1/E	2/E		Ges.
EW[%]	89,05	89,13	89,21	89,24	89,257	89,25	89,24	89,30	89,28	89,28	89,33	89,438	89,36		N 13
	89,12	89,13	89,25	89,22	89,229	89,24	89,23	89,22	89,28	89,34	89,33	89,393	89,33		
	89,21	89,11	89,22	89,25	89,246	89,27	89,23	89,30	89,32	89,30	89,30	89,290	89,40		
	89,23	89,14	89,24	89,24	89,265	89,22	89,33	89,28	89,28	89,29	89,29	89,314	89,49		
	89,03	89,21	89,26	89,24		89,26		89,28	89,32	89,32	89,29	89,411	89,39		
	89,01	89,11	89,22	89,22		89,30		89,31	89,31	89,30	89,34	89,363	89,42		
MW [%]	89,108	89,138	89,233	89,235	89,249	89,257	89,258	89,282	89,298	89,305	89,313	89,368	89,399		89,265
s[%]	0,094	0,037	0,020	0,012	0,016	0,027	0,049	0,033	0,020	0,022	0,023	0,057	0,055		0,080
mw(s)															0,04
VK	0,0011	0,0004	0,0002	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,0004	0,0002	0,0002	0,0003	0,0006	0,0006		0,0009

(Grubbs Pair 90 %)

Verfahren:

© nachanalyisierte Werte

E: Elektrogravimetrie
I: ICP-OES

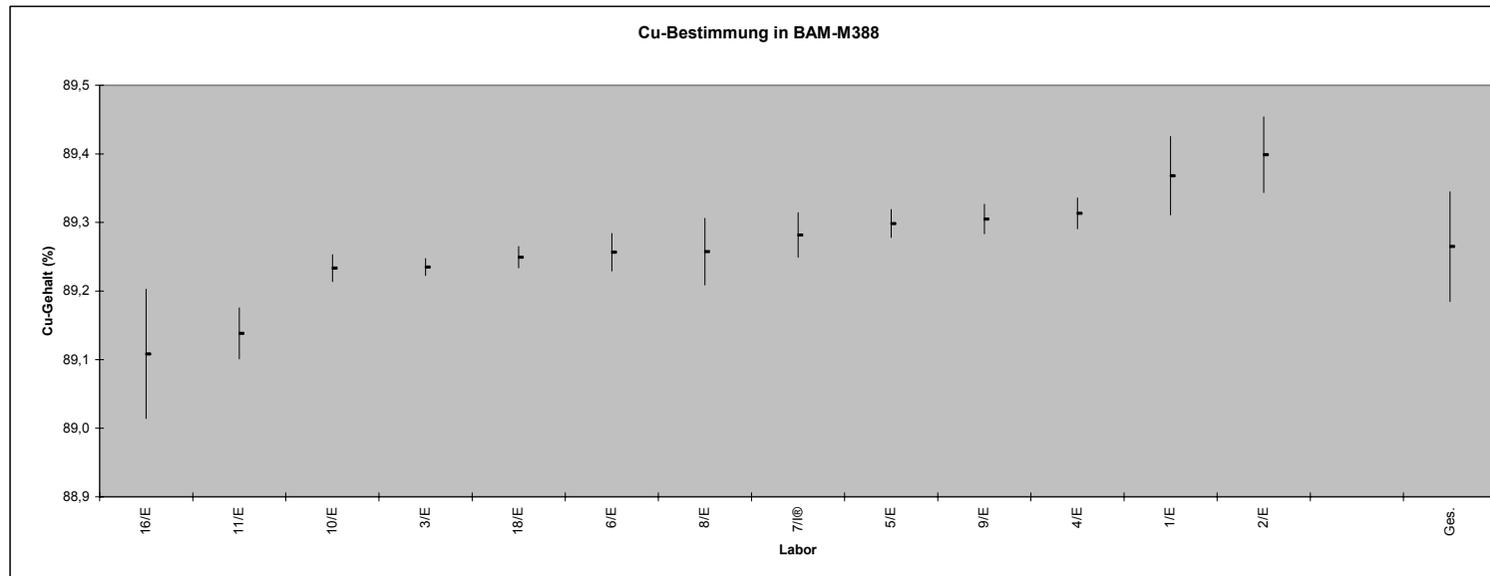


Tabelle 11, Abbildung 2: Cu in BAM-M388

Lab./Verf.	5/I	9/I	10/A	4/I	3/I	18/A	7/I®	2/I	16/A	11/I	6/A	8/I	1/P	17/A		Ges.
EW[%]	4,93	4,924	4,929	4,95	4,943	4,931	4,988	4,923	5,020	5,026	5,013	4,992	4,985	5,046		N
	4,92	4,898	4,933	4,97	4,955	4,979	4,973	4,967	5,010	5,016	5,018	4,978	5,026	5,066		14
	4,90	4,907	4,950	4,95	4,963	4,905	4,970	4,961	4,946	4,998	4,968	4,966	5,038	5,080		
	4,89	4,895	4,951	4,95	4,969	5,052	4,963	4,979	4,964	4,971	4,994	5,021	5,048	5,060		
	4,88	4,917	4,940	4,95	4,966		4,962	5,058	4,965	4,998	4,955	5,019	4,965	5,044		
	4,91	4,908	4,925	4,94	4,970		4,968	4,942	4,940	4,934	4,999	5,027	5,061	5,065		
MW [%]	4,905	4,908	4,938	4,952	4,961	4,967	4,971	4,972	4,974	4,991	4,991	5,001	5,021	5,060		4,972
s[%]	0,019	0,011	0,011	0,010	0,010	0,065	0,009	0,047	0,033	0,033	0,025	0,025	0,038	0,014		0,041
mw(s)																0,02
VK	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,013	0,002	0,009	0,007	0,007	0,005	0,005	0,007	0,003		0,008

Verfahren:

® nachanalysierte Werte

I: ICP-OES
A: FAAS
P: Photometrie

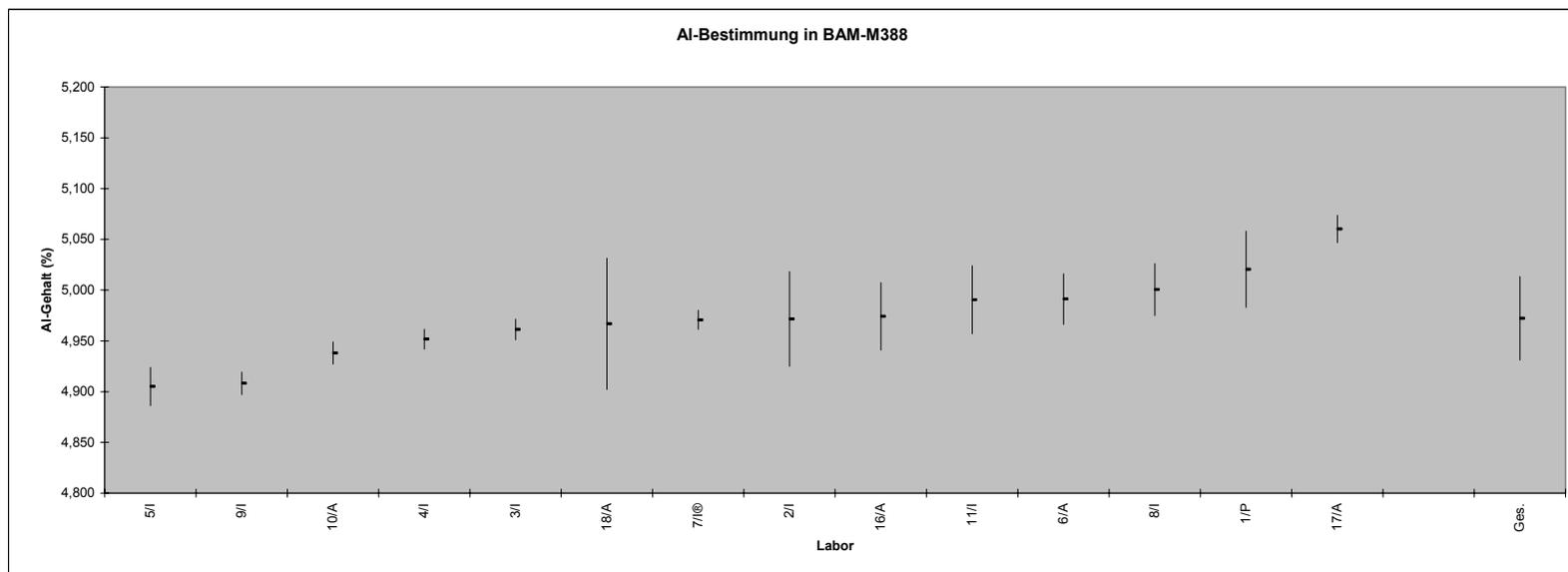


Tabelle 12, Abbildung 3: Al in BAM-M388

Lab./Verf.	17/A	8/I	18/A	4/I	16/A	3/I	9/I	7/I	10/A	2/I	6/A	11/I	5/I		Ges.
EW[%]	4,716	4,776	4,743	4,81	4,740	4,833	4,830	4,858	4,860	4,830	4,793	4,822	4,85		N
	4,707	4,659	4,761	4,80	4,730	4,816	4,805	4,829	4,852	4,859	4,853	4,791	4,84		13
	4,718	4,677	4,754	4,80	4,875	4,817	4,836	4,826	4,851	4,882	4,859	4,820	4,89		
	4,716	4,751	4,772	4,79	4,781	4,823	4,821	4,827	4,829	4,863	4,867	4,926	4,90		
	4,696	4,749		4,80	4,840	4,825	4,842	4,855	4,839	4,882	4,903	4,954	4,90		
	4,708	4,783		4,81	4,851	4,818	4,835	4,852	4,824	4,841	4,909	4,900	4,96		
MW [%]	4,710	4,733	4,758	4,802	4,803	4,822	4,828	4,841	4,843	4,860	4,864	4,869	4,890		4,817
s[%]	0,008	0,052	0,012	0,008	0,061	0,007	0,013	0,015	0,014	0,021	0,042	0,067	0,043		0,055
mw(s)															0,03
VK	0,002	0,011	0,003	0,002	0,013	0,001	0,003	0,003	0,003	0,004	0,009	0,014	0,009		0,011

Verfahren:

© nachanalyisierte Werte

I: ICP-OES
A: FAAS

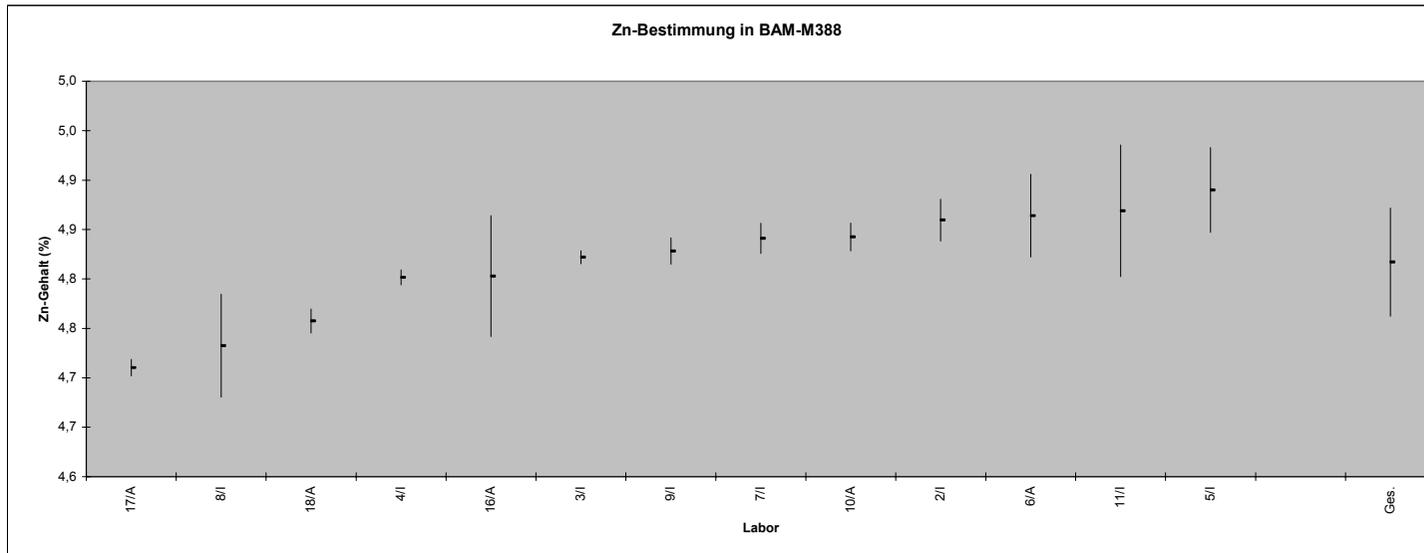


Tabelle 13, Abbildung 4: Zn in BAM-M388

Lab./Verf.	16/A	1/P	3/I	7/I®	9/I	5/I	8/I	6/A	10/A	4/I	2/I	11/I	18/I	17/A		Ges.
EW[%]	0,856 0,854 0,858 0,871 0,750 0,780	0,834 0,826 0,819 0,835 0,832 0,828	0,8346 0,8344 0,8357 0,8361 0,8357 0,8346	0,834 0,847 0,843 0,845 0,855 0,847	0,8494 0,8384 0,8578 0,8445 0,8497 0,8449	0,848 0,847 0,853 0,852 0,854 0,851	0,8546 0,8478 0,8460 0,8505 0,8595 0,8517	0,8677 0,8522 0,8460 0,8629 0,8485 0,8507	0,860 0,859 0,857 0,853 0,862 0,849	0,87 0,85 0,87 0,87 0,87 0,86	0,8592 0,8668 0,8673 0,8647 0,8826 0,8585	0,878 0,867 0,873 0,873 0,876 0,878	0,8693 0,8670 0,8947 0,8690 0,876 0,878	0,8711 0,8853 0,8940 0,8862 0,8882 0,8794		N 14
MW [%]	0,8282	0,8290	0,8352	0,8452	0,8475	0,8508	0,8517	0,8553	0,8567	0,8650	0,8665	0,8742	0,8750	0,8840		0,8546
s[%]	0,050	0,006	0,001	0,007	0,007	0,003	0,005	0,008	0,005	0,008	0,009	0,004	0,013	0,008		0,017
mw(s)																0,01
VK	0,061	0,007	0,001	0,008	0,008	0,003	0,006	0,009	0,006	0,010	0,010	0,005	0,015	0,009		0,020

Verfahren: ® nachanalytierte Werte

I: ICP-OES
A: FAAS
P: Photometrie

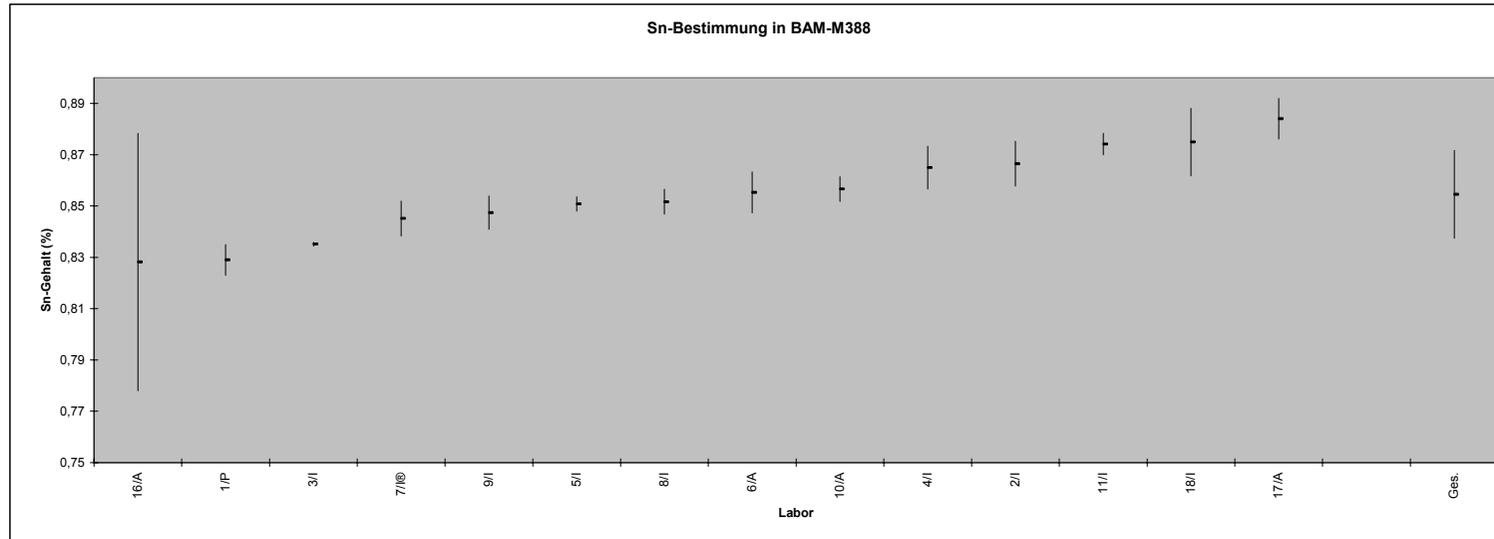


Tabelle 14, Abbildung 5: Sn in BAM-M388

Lab./Verf.	18/I	8/I	1/P	10/A	17/A	5/I	3/I	9/I	11/I	4/A	2/I	6/A	16/A	7/I		Ges.
EW[$\mu\text{g/g}$]	307	283,2	284,1	295	291,8	299	305,1	309,8	317,9	320	317,6	331	350	350		N
	276	283,3	293,6	295	297,8	301	301,6	309,2	312,2	310	315,8	326	360	351		14
	272	282,4	299,1	293	293,4	300	302,2	308,8	308,8	320	323,2	338	400	350		
	276	283,4	292,2	292	296,1	299	302,1	308,8	311,8	320	316,8	335	330	350		
		283,0	291,6	292	299,6	300	304,0	309,2	308,6	310	323,9	333	330	350		
	282,7	283,4	296	300,9	299	303,1	308,1	317,3	320	318,3	334	330	352			
MW [$\mu\text{g/g}$]	282,750	283,000	290,657	293,833	296,600	299,667	302,997	308,983	312,767	316,667	319,267	332,833	350,000	350,500		310,037
s[$\mu\text{g/g}$]	16,276	0,385	6,001	1,722	3,534	0,816	1,309	0,567	4,031	5,164	3,428	4,070	27,568	0,837		22,089
mw(s)																5,41
VK	0,058	0,001	0,021	0,006	0,012	0,003	0,004	0,002	0,013	0,016	0,011	0,012	0,079	0,002		0,071

Verfahren:

I: ICP-OES
A: FAAS
P: Photometrie

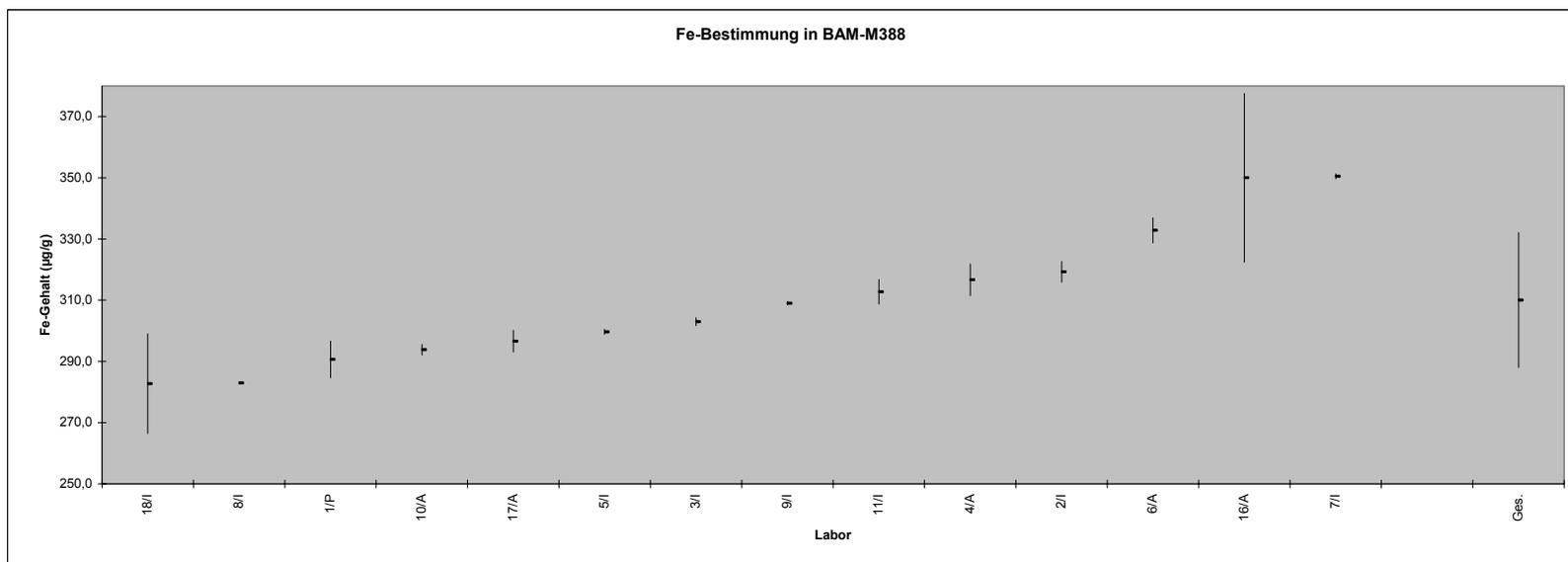


Tabelle 15, Abbildung 6: Fe in BAM-M388

Lab./Verf.	18/I	5/I®	4/A	10/A	3/I	9/I	1/P	17/A	8/I	2/I	16/A	6/A	11/I	7/I		Ges.
EW[µg/g]	492	503	500	504	512,2	514,2	512,5	509,7	514,4	516,7	500	521	531,4	578		N
	494	502	500	503	510,0	510,4	514,5	511,1	513,5	513,5	510	525	528,9	579		13
	495	502	500	505	509,9	510,3	510,5	513,5	514,1	516,9	510	529	526,9	585		
	497	502	500	503	510,5	507,9	513,3	517,7	514,3	519,8	550	527	534,0	580		
		504	510	502	510,7	513,8	510,2	514,6	514,2	518,5	520	522	528,3	579		
	506	510	503	509,9	508,8	510,2	509,0	512,4	517,1	520	531	534,6	579			
MW [µg/g]	494,50	503,17	503,33	503,33	510,52	510,90	511,87	512,60	513,82	517,08	518,33	525,83	530,68	580,00		512,00
s[µg/g]	2,082	1,602	5,164	1,033	0,880	2,581	1,834	3,300	0,763	2,117	17,224	3,920	3,163	2,530		9,781
mw(s)																3,51
VK	0,004	0,003	0,010	0,002	0,002	0,005	0,004	0,006	0,001	0,004	0,033	0,007	0,006	0,004		0,019

Verfahren:

® nachanalyisierte Werte

Grubbs 99,9%

I: ICP-OES
A: FAAS
P: Photometrie

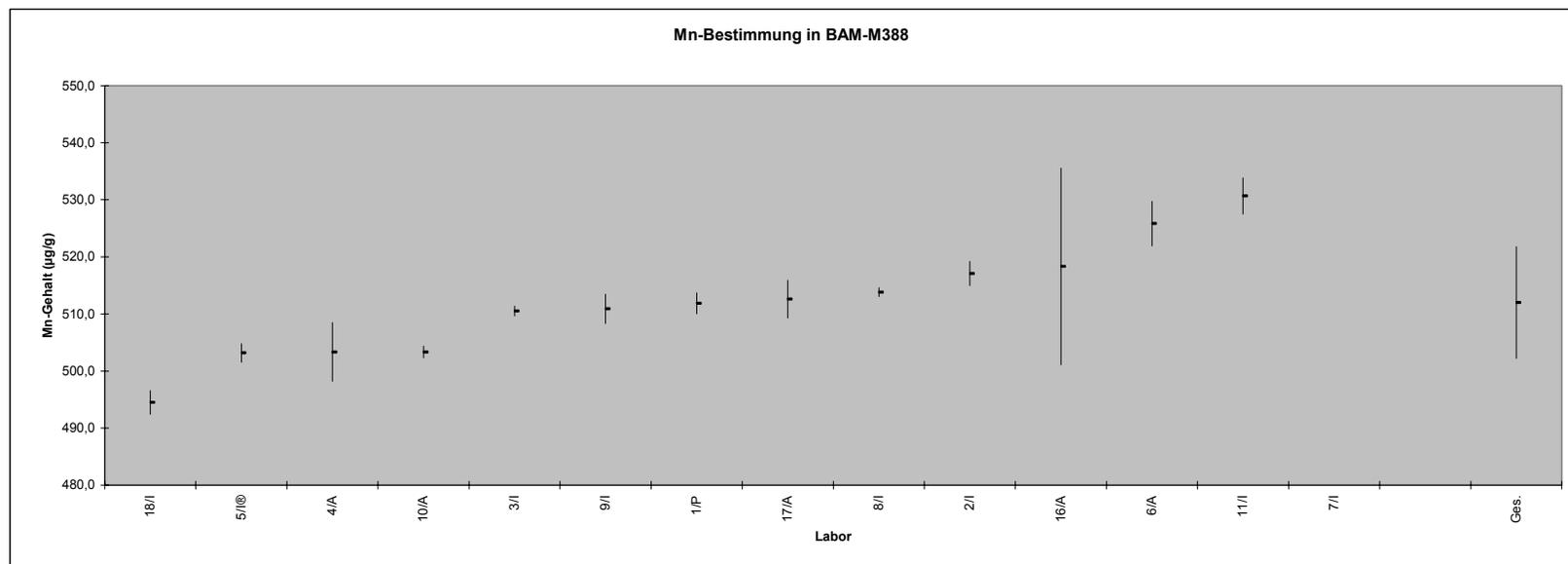


Tabelle 16, Abbildung 7: Mn in BAM-M388

Lab./Verf.	5/I	10/A®	4/G	18/I	6/A	8/I	9/I	2/I	11/I	1/A	3/I	16/A	17/MS	5/I®	7/I		Ges.
EW[µg/g]	64 67 68 62 62 63	68 68 69 68 69 68	70 70 70 70 60 70	72 70 71 71	71,27 71,94 70,80 70,77 71,94 72,91	72,13 71,91 71,85 72,03 71,84 71,85	73,31 72,99 73,04 72,75 74,39 72,45	73,09 73,75 73,05 73,39 73,11 73,18	73,83 73,65 72,91 74,18 73,36 74,51	75,40 74,91 75,39 73,91 72,85	74,58 75,20 75,13 74,94 75,53 75,78	80 80 90 80 70 60	76,61 77,04 78,10 77,87 76,64 77,22	87 87 88 88 90 89	89 88 89 88 89 87		N 15
MW [µg/g]	64,333	68,333	68,333	71,000	71,605	71,935	73,155	73,262	73,740	74,492	75,194	76,667	77,247	88,167	88,333		74,087
s[µg/g]	2,582	0,516	4,082	0,816	0,823	0,119	0,671	0,268	0,572	1,100	0,426	10,328	0,622	1,169	0,816		5,037
mw(s)																	1,65
VK	0,04	0,01	0,06	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,13	0,01	0,01	0,01		0,07

Grubbs 95%

Grubbs 99,5%

Verfahren: © nachanalytierte Werte

zurückgezogen

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

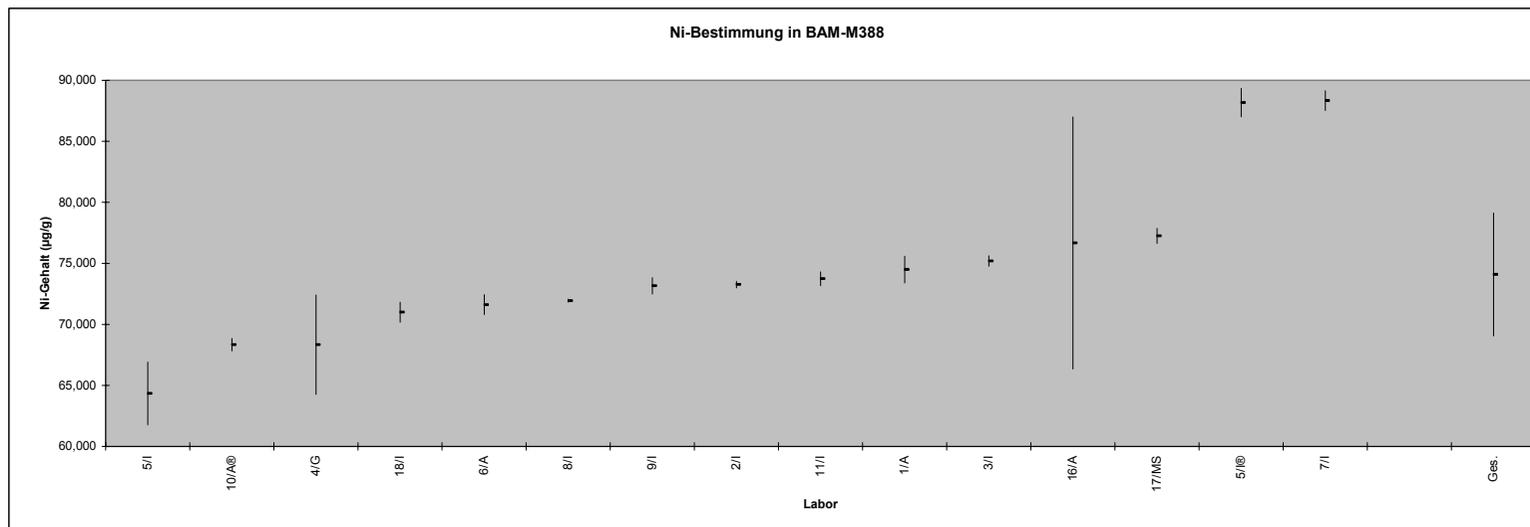


Tabelle 17, Abbildung 8: Ni in BAM-M388

Lab./Verf.	18/I	8/I	17/MS	9/EA	3/I	10/A	4/A	6/A	2/I	16/A	11/I	7/I		Ges.
EW[µg/g]	<4	7,82	8,50	9,04	8,89	10,3	10	10,61	12,65	12	15,32	34		N
	<4	7,41	7,94	8,96	9,27	10,6	10	10,55	11,85	11	15,00	33		10
	<4	7,79	7,94	8,53	9,60	9,7	10	10,92	8,90	7	14,99	33		
	<4	7,98	8,15	9,26	8,92	10,6	10	11,03	9,30	8	15,01	34		
		7,97	7,98	8,89	9,29	10,3	11	10,59	10,95	15	14,80	33		
		7,78	8,07	9,27	9,09	10,0	11	10,86	13,25	18	15,26	34		
MW [µg/g]	<4	7,792	8,097	8,992	9,175	10,250	10,333	10,760	11,150	11,833	15,063	33,500		10,344
s[µg/g]		0,207	0,214	0,274	0,267	0,351	0,516	0,202	1,771	4,167	0,193	0,548		2,110
mw(s)														0,82
VK		0,027	0,026	0,031	0,029	0,034	0,050	0,019	0,159	0,352	0,013	0,016		0,204

Grubbs 99,9 %

Verfahren:

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

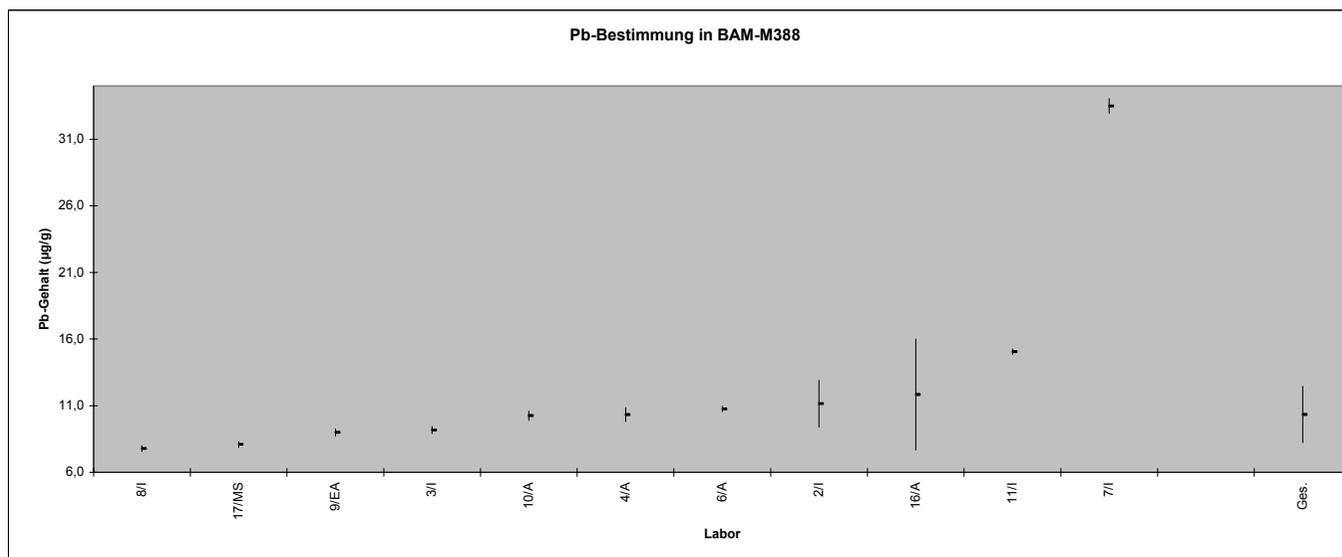


Tabelle 18, Abbildung 9: Pb in BAM-M388

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-M387, 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.

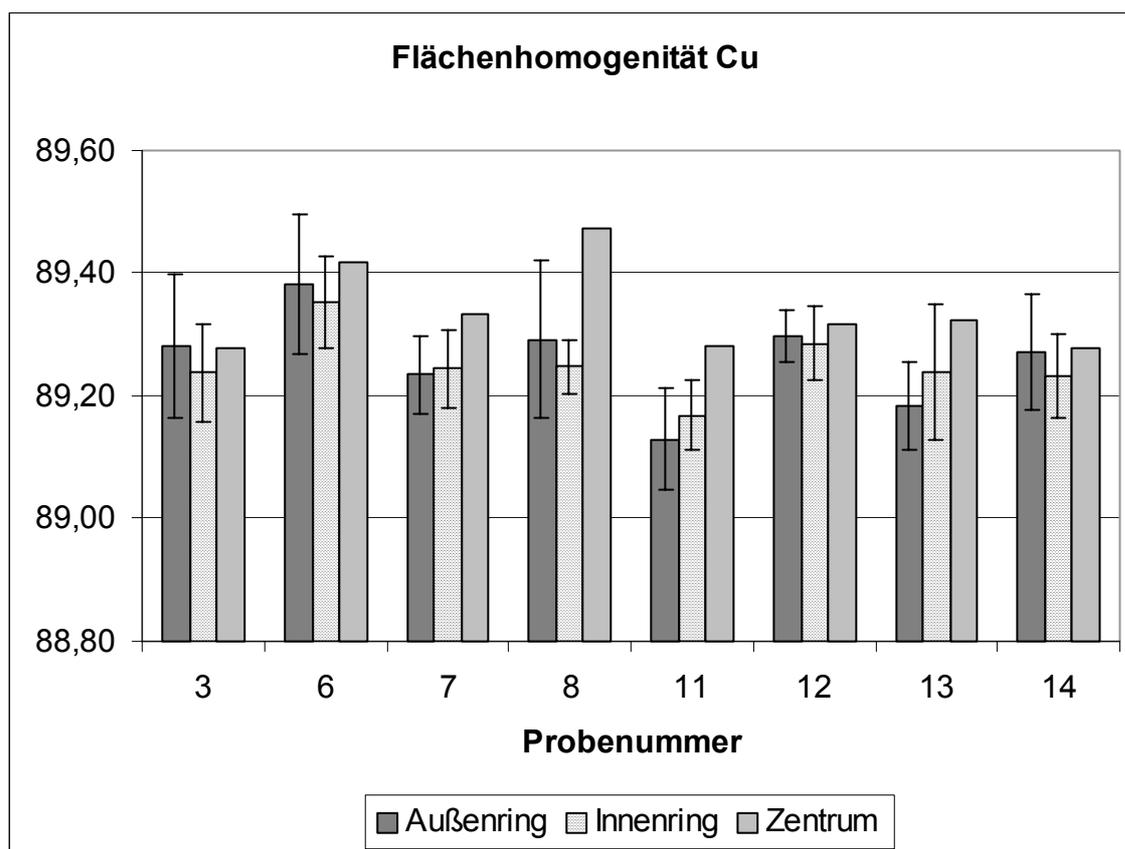
Auskünfte und Beratung zu den zertifizierten Referenzmaterialien können unter (030) 8104 1111 eingeholt werden.

10. Anhang

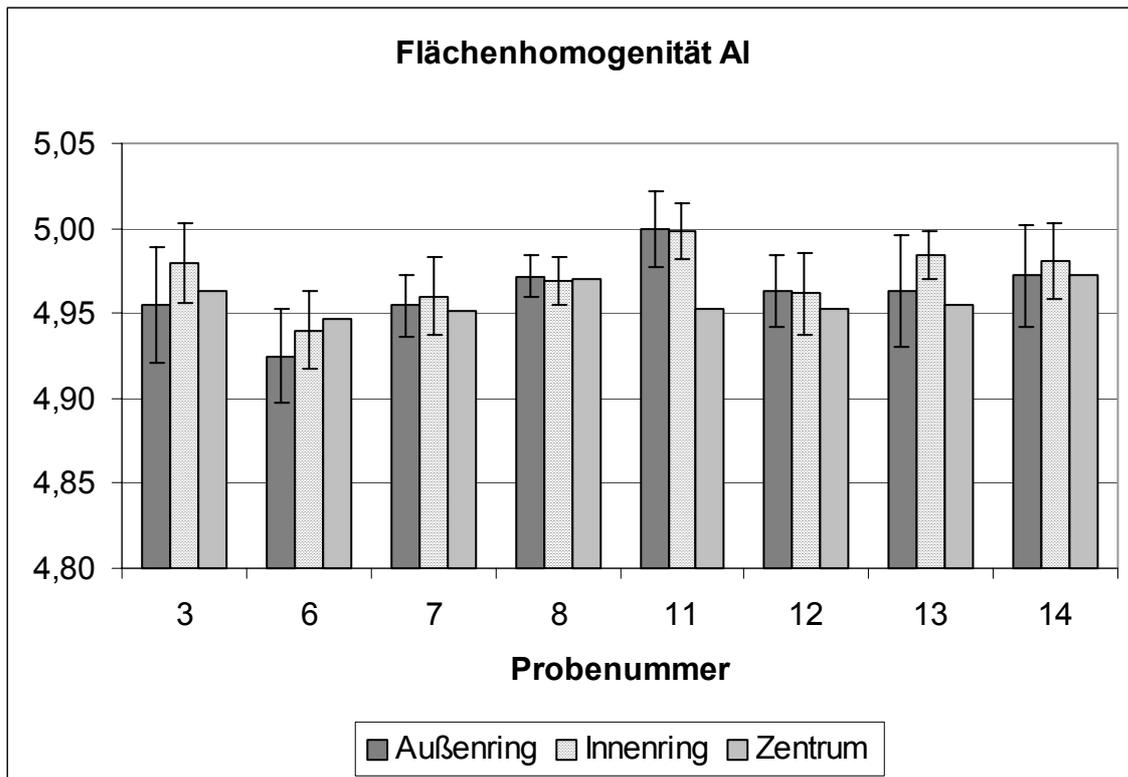
- 1 Homogenitätstest über die Fläche
Tabellen der Messwerte und graphische Darstellung
- 2 Homogenitätstest über die Länge
Tabellen der Messwertmittelwerte und statistische Auswertung

Homogenitätstest über die Fläche

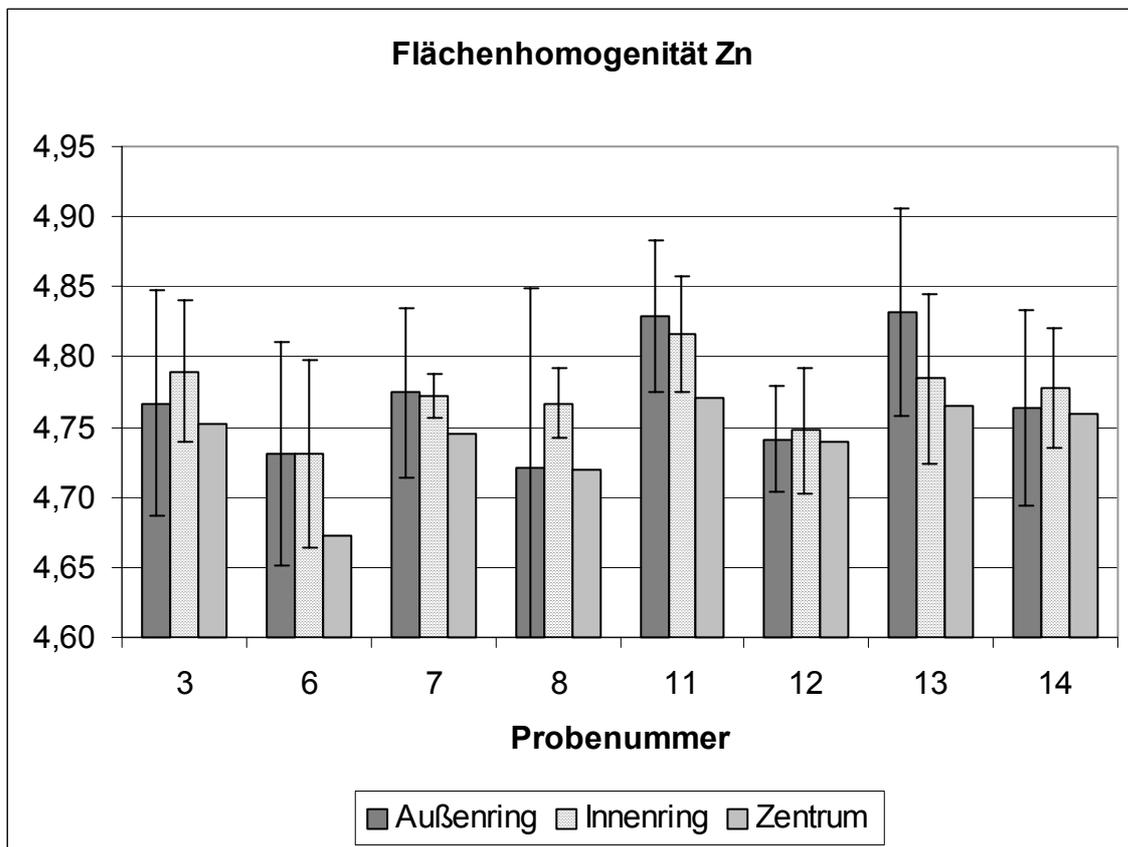
Cu	Probe	3	6	7	8	11	12	13	14
Abfunktung	1	89,45	89,54	89,33	89,48	89,25	89,35	89,28	89,41
	2	89,34	89,40	89,21	89,23	89,23	89,33	89,36	89,31
	3	89,28	89,42	89,33	89,47	89,28	89,32	89,32	89,28
	4	89,23	89,32	89,21	89,31	89,21	89,25	89,27	89,24
	5	89,18	89,35	89,18	89,28	89,13	89,26	89,14	89,26
	6	89,23	89,27	89,22	89,22	89,06	89,27	89,19	89,20
	7	89,24	89,26	89,34	89,24	89,13	89,22	89,23	89,15
	8	89,15	89,42	89,21	89,21	89,11	89,34	89,10	89,23
	9	89,27	89,37	89,21	89,19	89,08	89,31	89,13	89,21
Mittelwert		89,26	89,37	89,25	89,29	89,16	89,29	89,22	89,25
Std.-Abw. (zwischen)									0,060
Std.-Abw. (innerhalb)		0,090	0,086	0,063	0,110	0,079	0,046	0,093	0,074
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)									0,080
rel. Std.-Abw.		0,10	0,10	0,07	0,12	0,09	0,05	0,10	0,08



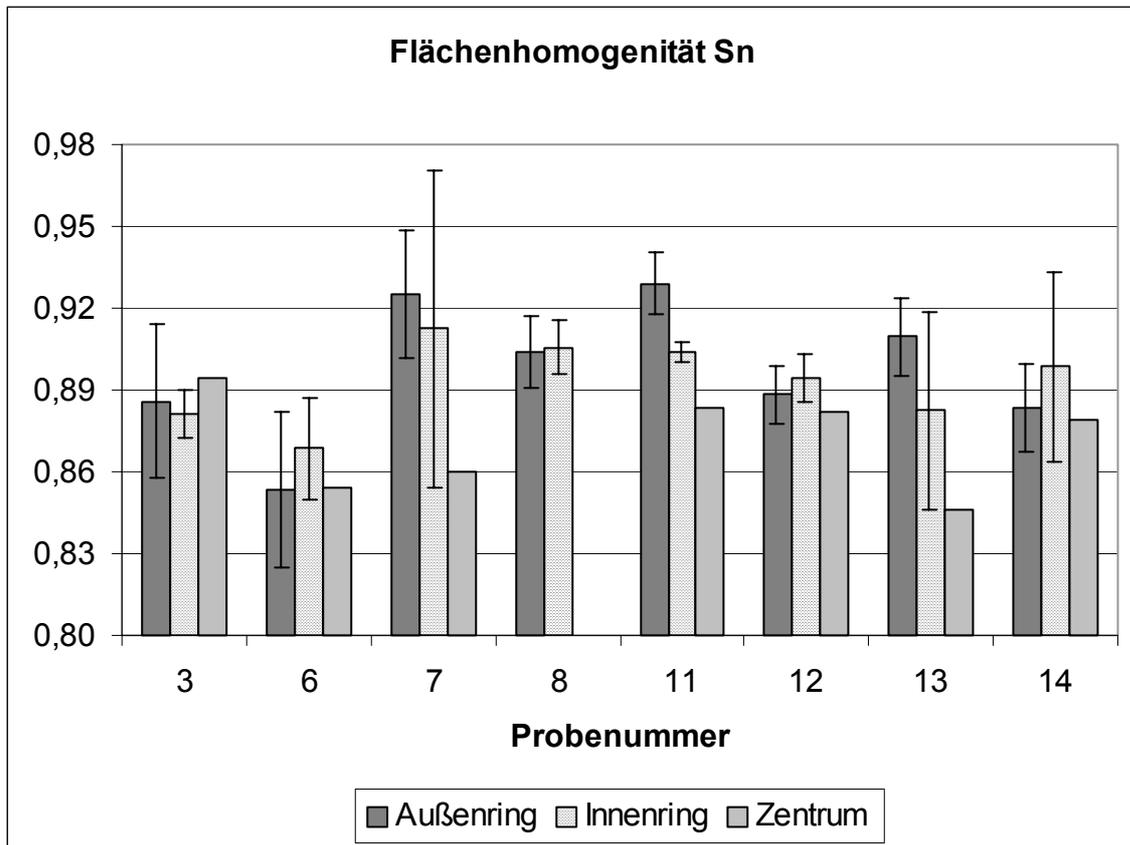
AI	Probe	3	6	7	8	11	12	13	14
Abfunktung	1	4,91	4,91	4,93	4,99	4,97	4,95	4,95	4,95
	2	4,95	4,95	4,94	4,98	4,98	4,96	4,97	4,95
	3	4,96	4,95	4,95	4,97	4,95	4,95	4,96	4,97
	4	4,99	4,96	4,96	4,95	4,99	4,97	4,98	4,98
	5	4,99	4,91	4,97	4,96	4,99	4,99	4,92	4,94
	6	4,96	4,97	4,96	4,98	5,01	4,97	4,98	4,98
	7	4,98	4,93	4,94	4,97	5,01	4,99	4,99	4,98
	8	5,00	4,91	4,99	4,98	5,02	4,93	5,00	5,01
	9	4,97	4,92	4,96	4,96	5,03	4,94	5,00	5,01
Mittelwert		4,97	4,93	4,96	4,97	4,99	4,96	4,97	4,98
Std.-Abw. (zwischen)									0,017
Std.-Abw. (innerhalb)		0,028	0,024	0,018	0,011	0,023	0,020	0,025	0,024
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)									0,022
rel. Std.-Abw.		0,57	0,48	0,37	0,23	0,46	0,40	0,50	0,48



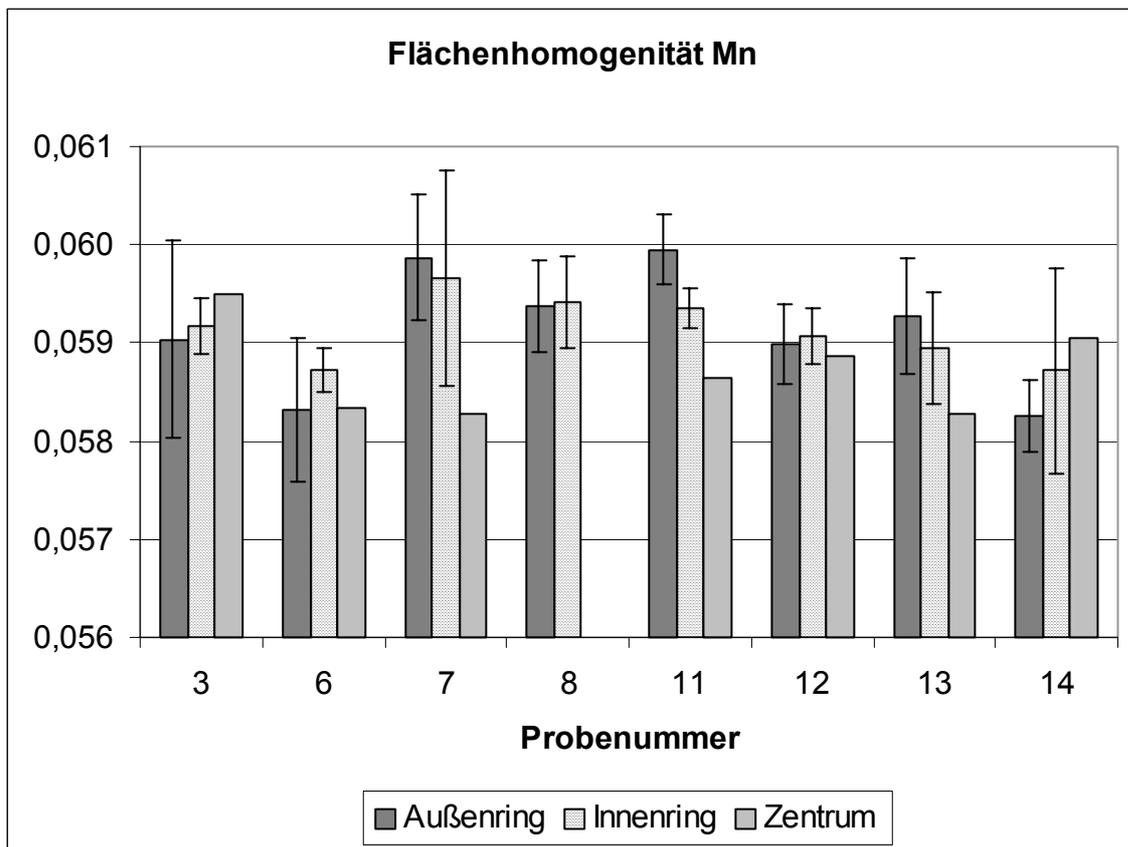
Zn	Probe	3	6	7	8	11	12	13	14
Abfunktung	1	4,65	4,62	4,70	4,54	4,75	4,68	4,74	4,66
	2	4,72	4,69	4,77	4,77	4,78	4,71	4,71	4,72
	3	4,75	4,67	4,74	4,72	4,77	4,74	4,77	4,76
	4	4,79	4,74	4,76	4,73	4,79	4,78	4,78	4,77
	5	4,79	4,80	4,82	4,73	4,83	4,76	4,92	4,80
	6	4,82	4,78	4,75	4,78	4,88	4,76	4,83	4,80
	7	4,80	4,82	4,77	4,78	4,85	4,80	4,78	4,82
	8	4,85	4,67	4,79	4,79	4,86	4,71	4,86	4,80
	9	4,80	4,72	4,82	4,83	4,84	4,76	4,84	4,80
Mittelwert		4,78	4,72	4,77	4,74	4,82	4,74	4,80	4,77
Std.-Abw. (zwischen)									0,031
Std.-Abw. (innerhalb)		0,060	0,066	0,039	0,084	0,045	0,036	0,065	0,050
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)									0,056
rel. Std.-Abw.		1,25	1,41	0,83	1,76	0,94	0,76	1,35	1,06



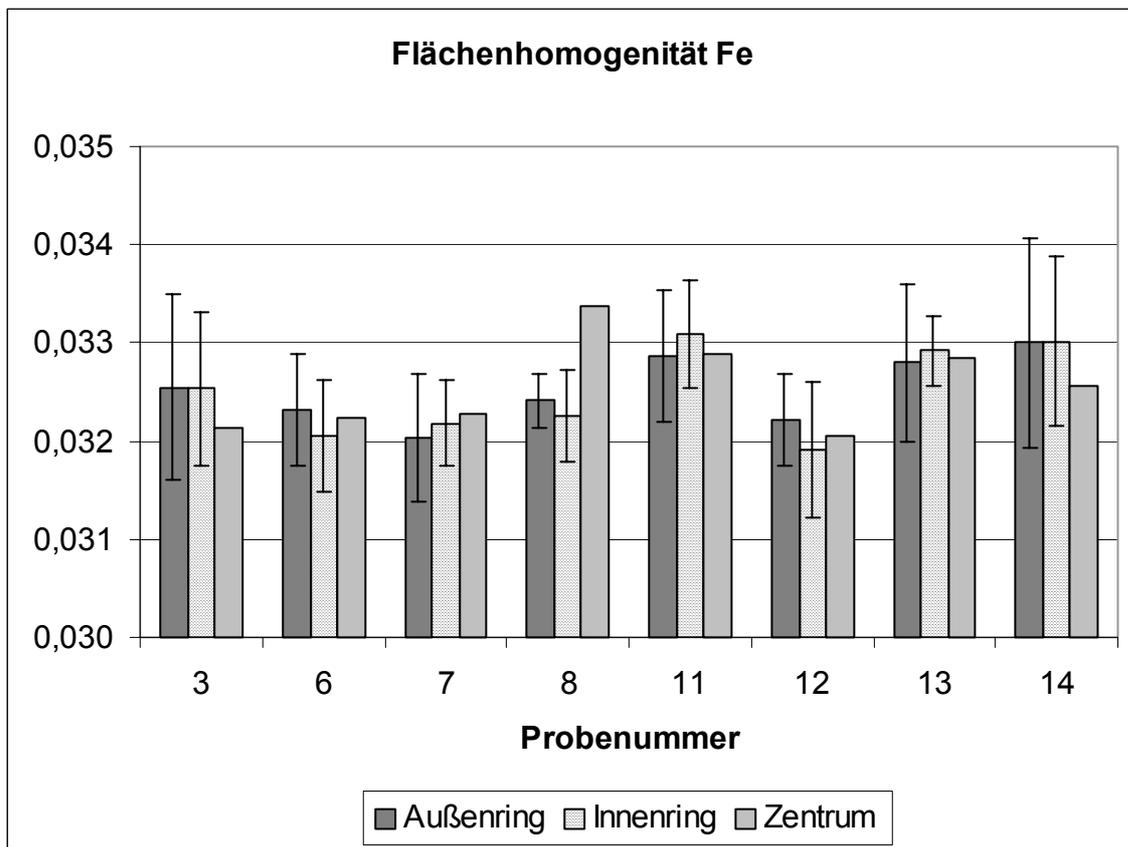
Sn	Probe	3	6	7	8	11	12	13	14
Abfunktung									
	1	0,885	0,823	0,935	0,885	0,914	0,898	0,913	0,869
	2	0,880	0,845	0,961	0,919	0,908	0,892	0,840	0,909
	3	0,894	0,854	0,860	0,730	0,884	0,882	0,846	0,879
	4	0,879	0,861	0,959	0,895	0,900	0,895	0,870	0,891
	5	0,923	0,836	0,911	0,915	0,927	0,874	0,905	0,891
	6	0,878	0,871	0,953	0,909	0,938	0,893	0,893	0,903
	7	0,873	0,882	0,841	0,902	0,901	0,885	0,894	0,939
	8	0,893	0,885	0,889	0,907	0,905	0,906	0,925	0,856
	9	0,856	0,884	0,901	0,908	0,937	0,888	0,927	0,871
Mittelwert		0,885	0,860	0,912	0,885	0,913	0,890	0,890	0,890
Std.-Abw. (zwischen)									0,017
Std.-Abw. (innerhalb)		0,019	0,022	0,044	0,059	0,018	0,009	0,032	0,025
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)									0,029
rel. Std.-Abw.		2,09	2,60	4,77	6,70	1,99	1,05	3,60	2,81



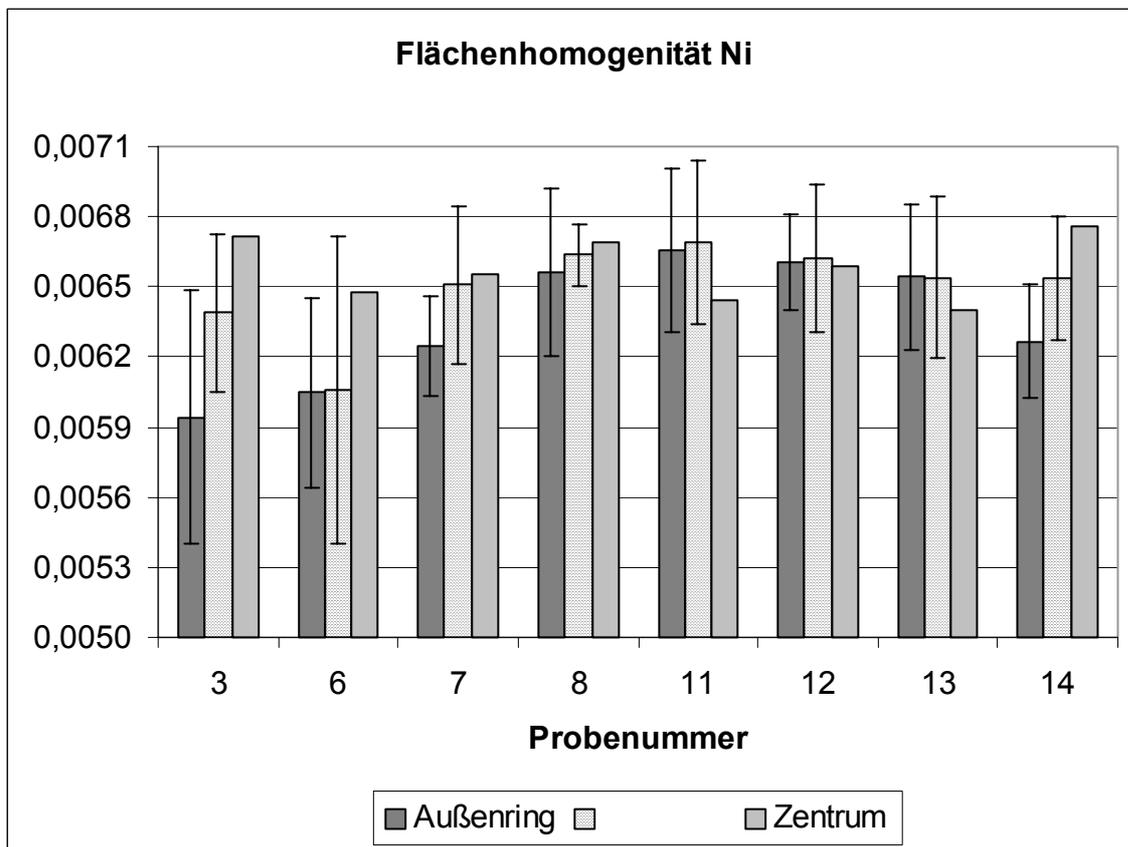
Mn	Probe	3	6	7	8	11	12	13	14
Abfunktung	1	0,0593	0,0576	0,0600	0,0600	0,0601	0,0590	0,0599	0,0584
	2	0,0593	0,0585	0,0606	0,0601	0,0596	0,0590	0,0585	0,0596
	3	0,0595	0,0583	0,0583	0,0558	0,0586	0,0589	0,0583	0,0590
	4	0,0595	0,0590	0,0602	0,0593	0,0594	0,0589	0,0588	0,0588
	5	0,0601	0,0579	0,0592	0,0594	0,0596	0,0585	0,0596	0,0584
	6	0,0591	0,0587	0,0607	0,0590	0,0604	0,0590	0,0587	0,0585
	7	0,0589	0,0586	0,0581	0,0593	0,0591	0,0590	0,0588	0,0593
	8	0,0590	0,0588	0,0598	0,0590	0,0593	0,0595	0,0598	0,0572
	9	0,0577	0,0591	0,0597	0,0591	0,0597	0,0595	0,0589	0,0577
Mittelwert		0,0591	0,0585	0,0596	0,0590	0,0595	0,0590	0,0590	0,0585
Std.-Abw. (zwischen)									0,00040
Std.-Abw. (innerhalb)		0,0007	0,0005	0,0009	0,0013	0,0005	0,0003	0,0006	0,0007
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)									0,0007
rel. Std.-Abw.		1,11	0,88	1,56	2,17	0,87	0,53	1,00	1,27



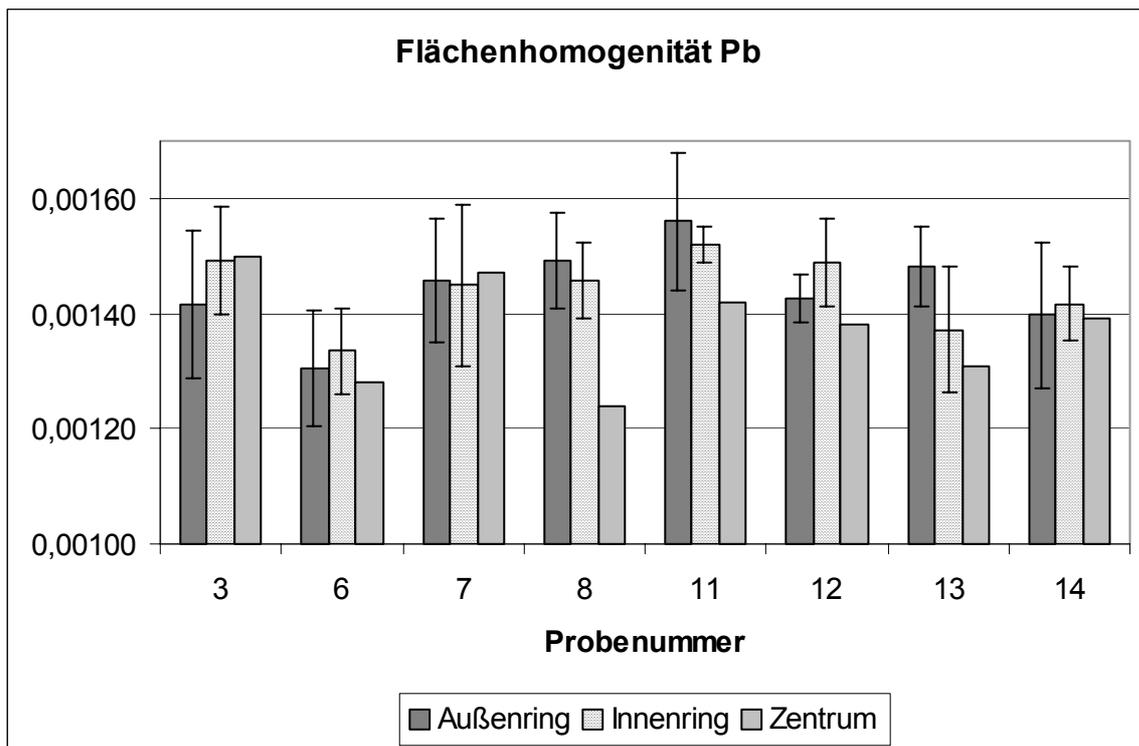
Fe	Probe	3	6	7	8	11	12	13	14
Abfunktung	1	0,0313	0,0316	0,0313	0,0324	0,0320	0,0317	0,0316	0,0316
	2	0,0317	0,0319	0,0316	0,0321	0,0323	0,0317	0,0324	0,0320
	3	0,0321	0,0322	0,0323	0,0334	0,0329	0,0321	0,0328	0,0326
	4	0,0321	0,0322	0,0321	0,0317	0,0331	0,0326	0,0329	0,0328
	5	0,0325	0,0330	0,0325	0,0321	0,0329	0,0328	0,0331	0,0332
	6	0,0329	0,0325	0,0317	0,0323	0,0330	0,0323	0,0331	0,0331
	7	0,0329	0,0328	0,0326	0,0325	0,0334	0,0324	0,0332	0,0332
	8	0,0335	0,0314	0,0324	0,0327	0,0335	0,0310	0,0331	0,0341
	9	0,0335	0,0322	0,0327	0,0328	0,0336	0,0320	0,0334	0,0341
Mittelwert		0,0325	0,0322	0,0321	0,0324	0,0330	0,0321	0,0329	0,0330
Std.-Abw. (zwischen)									0,00038
Std.-Abw. (innerhalb)		0,0008	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0009
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)									0,0006
rel. Std.-Abw.		2,36	1,60	1,54	1,49	1,63	1,65	1,65	2,59



Ni	Probe	3	6	7	8	11	12	13	14
Abfunktung	1	0,00587	0,00644	0,00625	0,00697	0,00704	0,00679	0,00694	0,00649
	2	0,00680	0,00664	0,00658	0,00676	0,00692	0,00702	0,00696	0,00678
	3	0,00672	0,00648	0,00655	0,00669	0,00644	0,00659	0,00640	0,00676
	4	0,00650	0,00662	0,00634	0,00668	0,00705	0,00673	0,00668	0,00672
	5	0,00671	0,00562	0,00636	0,00652	0,00675	0,00676	0,00658	0,00599
	6	0,00574	0,00634	0,00595	0,00665	0,00663	0,00652	0,00647	0,00645
	7	0,00603	0,00546	0,00617	0,00645	0,00647	0,00641	0,00620	0,00622
	8	0,00622	0,00552	0,00695	0,00665	0,00632	0,00633	0,00632	0,00642
	9	0,00545	0,00579	0,00643	0,00610	0,00620	0,00636	0,00618	0,00613
Mittelwert		0,0062	0,0061	0,0064	0,0066	0,0066	0,0066	0,0065	0,0064
Std.-Abw. (zwischen)									0,00020
Std.-Abw. (innerhalb)		0,00049	0,00049	0,00028	0,00024	0,00031	0,00023	0,00029	0,00028
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)									0,00033
rel. Std.-Abw.		7,80	8,10	4,43	3,63	4,71	3,49	4,45	4,41



Pb	Probe	3	6	7	8	11	12	13	14
Abfunktung	1	0,00127	0,00126	0,00142	0,00143	0,00138	0,00138	0,00138	0,00128
	2	0,00144	0,00125	0,00159	0,00136	0,00149	0,00141	0,00123	0,00141
	3	0,00150	0,00128	0,00147	0,00124	0,00142	0,00138	0,00131	0,00139
	4	0,00140	0,00133	0,00155	0,00148	0,00150	0,00159	0,00140	0,00139
	5	0,00158	0,00128	0,00161	0,00144	0,00162	0,00146	0,00150	0,00143
	6	0,00139	0,00145	0,00136	0,00149	0,00162	0,00146	0,00150	0,00156
	7	0,00152	0,00143	0,00131	0,00151	0,00153	0,00149	0,00137	0,00151
	8	0,00161	0,00133	0,00135	0,00148	0,00156	0,00146	0,00149	0,00136
	9	0,00142	0,00123	0,00144	0,00161	0,00162	0,00140	0,00154	0,00132
Mittelwert		0,00146	0,00132	0,00146	0,00145	0,00153	0,00145	0,00141	0,00141
Std.-Abw. (zwischen)									0,00006
Std.-Abw. (innerhalb)		0,00011	0,00008	0,00011	0,00010	0,00009	0,00007	0,00010	0,00009
Mittelwert der Std.-Abw. (innerhalb)									0,00009
rel. Std.-Abw.		7,22	5,94	7,45	7,13	5,78	4,59	7,27	6,21



Homogenitätstest über die Länge

