

BERICHT

***zur
Zertifizierung der Gehalte von
Verunreinigungen in einem
Reinzink***

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-M601

Juni 2005

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

Arbeitsgruppe I.11 „Metallanalytik; Metallreferenzmaterialien“

Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt die Probenpräparation, die Analyse und die Zertifizierung eines Reinzinks mit der Bezeichnung BAM-M601.

Das zertifizierte Referenzmaterial ist vorgesehen als Kalibrier- sowie als Analysenkontrollprobe für die Röntgenfluoreszenz- und Emissionsspektralanalyse und ist erhältlich in Form von ca. 30 mm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von ca. 45 mm.

Folgende Massenanteile und Unsicherheiten sind zertifiziert:

Element	Massenanteil in µg/g	<i>U</i> in µg/g*
Cd	0,55	0,06
Fe	2,20	0,09
Cu	1,89	0,11
Tl	2,25	0,09
Pb	15,7	0,3
Al	< 0,5	
In	< 0,05	

*Die Unsicherheit *U* wird in Anlehnung an den Entwurf (2005) für den ISO Guide 35 berechnet nach

$$U = k \cdot s_{\text{gesamt}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{s_{\text{Ringversuch}}^2}{n} + u_{\text{bb}}^2}$$

wobei *k* der Erweiterungsfaktor (hier *k* = 2), $s_{\text{Ringversuch}}$ die Standardabweichungen der *n* Messreihenmittelwerte des Zertifizierungsringversuchs und u_{bb} ein Ausdruck für durch die Verfahrensstreuung verdeckte Streuungsanteile, resultierend aus Inhomogenitäten des Probenmaterials ist.

Für Cd wird als Unsicherheit *U* des zertifizierten Wertes angegeben die halbe Breite des Vertrauensbereiches auf dem 95%-Niveau, ermittelt aus den Standardabweichungen der *n* Messreihenmittelwerte des Zertifizierungsringversuchs und dem tabellierten Wert der *t*-Verteilung für *n*-1:

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

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 12 Laboratorien, ein weiteres Labor untersuchte die Kompaktprobe mit Funken-OES. Die so erhaltenen Werte wurden aufgrund der Kalibrierbedürftigkeit des Verfahrens mit ZRM nicht in die Berechnung der zertifizierten Werte einbezogen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Inhaltsverzeichnis.....	4
1. Einleitung.....	5
1.1 Anwendungsbereich	5
1.2 Herstellung von Referenzmaterialien.....	5
2. Beteiligte Laboratorien	5
3. Probenpräparation.....	6
3.1 Ausgangsmaterial	6
3.2 Referenzmaterial	6
4. Homogenitätsuntersuchungen	6
4.1 Allgemeines	7
4.2 Axiale Inhomogenitäten	8
4.3 Radiale Inhomogenitäten.....	8
5. Stabilität.....	11
6. Zertifizierung.....	11
6.1 Verwendete Abkürzungen der Analysemethoden	12
6.2 Kurzbeschreibung der Analyseverfahren.....	12
6.3 Kalibrierung.....	13
6.4 Analyseergebnisse und statistische Betrachtung	28
7. Hinweise für den Benutzer	28
8. Literatur	29
9. Information und Probenvertrieb.....	30
10. Anhang.....	30

1. Einleitung

1.1 Anwendungsbereich

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 unterschiedliche Zusammensetzung der verschiedenen Legierungstypen und spektrale Inter-elementeffekte auszuschließen. Für derartige Zwecke ist das zertifizierte Referenzmaterial BAM-M601 gedacht. Es handelt sich bei diesem Material um ein besonders sauberes Zink, welches als Niedrigprobe bzw. Nullprobe für die Kalibrierung verwendet werden kann.

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 Massenanteile der einzelnen Elemente in der geplanten Probe diskutiert und festgelegt. Die Herstellung dieses Referenzmaterials auf Zink-Basis erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss „Zink“ des Chemikerausschusses der GDMB sowie mit dem europäischen Normungsgremium CEN TC 209 WG6.

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 [1-3] und die „Guidelines for the production and certification of BAM reference materials“ [4].

2. Beteiligte Laboratorien

Herstellung des Materials:

- Grillo-Werke AG, Duisburg
- Zersägen der Stangen in Zylinder: Werkstatt der BAM

Homogenitätstest:

- Grillo-Werke AG, Duisburg

Herstellung der Späne für die Zertifizierungsanalyse

- Werkstatt der BAM-Adlershof/Laboratorium I.11

Chemische Analysen zur Zertifizierung:

- Asturiana de Zinc S.A., Avilés-Asturias (Spanien)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
 - Labor I.11 (Metallanalytik);
 - Projektgruppe I.1902 (Hochtechnologiereferenzmaterialien)
- Centre de Développement des Industries de mise en Forme des Matériaux (CTIF), Sèvres (Frankreich)
- Grillo-Werke AG, Goslar
- Korrosions- und Metallforschungsinstitutet AB (KIMAB), Stockholm (SE)
- Metaleurope Weserblei, Nordenham
- Metalllabor Duisburg, Duisburg
- Norzink AS, Odda (Norwegen)
- Zinifex Budel Zinc, Budel (Niederlande)
- ThyssenKrupp Stahl AG, Duisburg
- Umicore, Auby (Frankreich)
- Umicore, Olen (Belgien)
- Umicore, Overpelt (Belgien)

Statistische Auswertung:

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

3. Probenpräparation

3.1 Ausgangsmaterial

Als Rohmaterial dienten Reinzinkplatten (Gewicht je Platte: ca. 20 kg) die in einem zuvor mehrfach gespülten Tiegel aufgeschmolzen und dann zu Stangen mit einem Durchmesser von 55 mm und einer Höhe von 175 mm vergossen wurden.

3.2 Referenzmaterial

In der Werkstatt der BAM-Adlershof wurden 21 Stangen zu Zylindern mit einer Höhe von je 30 mm zersägt, die Gesamtzahl der Zylinder beträgt 225. Das zur nasschemischen Analyse verwendete Spanmaterial (siehe Abschnitt 6) wurde aus drei weiteren Stangen gewonnen. An den einzelnen Zylindern wurde in der BAM-Werkstatt Adlershof die Außenhaut abgedreht (ca. 5 mm), deren Schnittflächen plan abgedreht und gestempelt (BAM-M601). Die Versandschachteln werden mit fortlaufenden Probennummern gekennzeichnet. Das Referenzmaterial ist erhältlich in Form von ca. 30 mm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 45 mm.

4. Homogenitätsuntersuchungen

Bei dem in Form von zylindrischen Stangen vorliegenden Basismaterial sind grundsätzlich Inhomogenitäten sowohl in axialer Richtung (Abb. 1) als auch in radialer Richtung (Abb. 2) möglich. Inhomogenitätseffekte bei metallischen Materialien sind vor allem durch das nicht gleichmäßige Erstarren der Metallschmelze bei der Herstellung bedingt, wodurch es zu Seigerungserscheinungen und damit zu Konzentrationsgradienten der Elemente kommen kann.

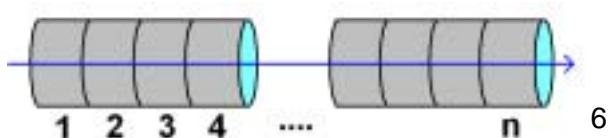


Abb. 1: Konzentrationsgradienten bei axialen Inhomogenitäten

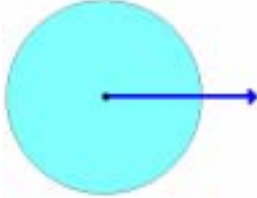


Abb. 2: Konzentrationsgradienten bei radialen Inhomogenitäten

4.1 Allgemeines

Die Homogenitäts-Untersuchungen für das zu zertifizierende Material wurden an insgesamt 21 zylindrischen Proben (entsprechend 9,3 % der Proben-Gesamtmenge) durch Funken-Emissionsspektralanalyse (OES) durchgeführt. Die funkenspektrometrischen Analysen wurden von der Firma Grillo-Werke AG in Duisburg vorgenommen. Bestimmt wurden die Elemente Pb, Cd, Sn (wurde im Zertifizierungsringversuch nicht bestimmt), Cu, Fe, Tl und In. Für Zinn und Cadmium lagen allerdings die Ergebnisse im Bereich der Bestimmungsgrenze, so dass keine sinnvollen Aussagen zur Homogenität daraus abzuleiten waren.

Jede der 21 untersuchten Proben wurde an insgesamt 9 Positionen „abgefunkt“, entsprechend Abb. 3.

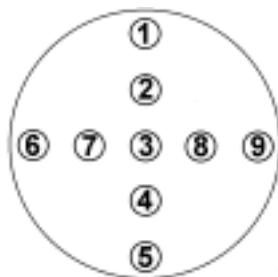


Abb. 3: Position der Abfunkflecke bei der Ermittlung axialer und radialer Inhomogenitäten

Weder konnten signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Zylindern festgestellt werden, noch gab es Hinweise auf Inhomogenitäten (beispielsweise Seigerung) über die Fläche der einzelnen Zylinder.

4.2 Axiale Inhomogenitäten

Aus den jeweiligen 9 Abfunckergebnissen x_i (Massenanteile des bestimmten Elementes in $\mu\text{g/g}$) der 21 Probenzylinder wurden für die Elemente Blei, Kupfer, Eisen und Thallium folgende Kenngrößen ermittelt:

Mittelwerte:

$$\bar{x} = \frac{1}{9} \cdot \sum_{i=1}^9 x_i$$

Standardabweichungen der 9 Einzelwerte einer Probe

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{9-1}}$$

Gesamtmittel über alle Proben-Mittelwerte:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{21} \cdot \sum_{j=1}^{21} \bar{x}_j$$

Standardabweichung der Proben-Mittelwerte

$$s(\bar{x}_j) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{21} (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}{21-1}}$$

Es wurde geprüft, ob die Gehaltsmittelwerte der einzelnen untersuchten 21 Probenzylinder innerhalb eines Toleranzbereichs von $\pm 3s$ liegen - wobei s die Standardabweichung aller einzelnen Probenmittelwerte ist – und des weiteren, ob auch die Streubereiche $\pm s(x)$ der jeweiligen 9 Probeneinzelwerte diesen Toleranzbereich nicht überschreiten.

Dieses Signifikanzkriterium wurde für die Annahme einer hinreichenden Homogenität (Probenmittelwerte liegen innerhalb des Bereichs Gesamtmittel $\pm 3s$ und Streubereiche der jeweiligen Probeneinzelwerte überschreiten den Toleranzbereich nicht) angesehen.

Eine axiale Inhomogenität konnte nach diesem Kriterium für keines der bestimmten Elemente angenommen werden, da in allen Fällen die Probenmittelwerte innerhalb des Bereichs „Gesamtmittel $\pm 3s$ “ lagen und sich auch die Streubereiche $\pm s(x)$ für die Einzelwerte jeder Probe innerhalb des Toleranzbereichs befanden.

4.3 Radiale Inhomogenitäten

Inhomogenitäten in radialer Richtung würden einen Konzentrationsgradienten vom Rand der zylindrischen Proben zum Zentrum erwarten lassen, da die Schmelzen vom Rand zum Zentrum hin erstarren.

In engen kreisförmigen Bereichen symmetrisch zum Zentrum der Probenzylinder (s. Abb. 4) ist daher mit einer weitgehenden homogenen Verteilung der Elemente zu rechnen. Die beobachteten Streuungen zwischen den jeweiligen 4 Einzelwerten auf dem Außen- bzw. Innenring der Probenzylinder sind daher weitgehend ein Maß für die Verfahrensstreuung.

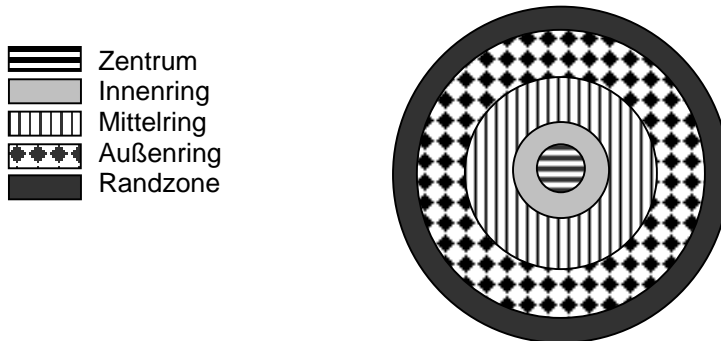


Abb. 4: Bereiche weitgehend homogener Verteilung der Elemente in einem Probenzylinder

Demzufolge kann man davon ausgehen, dass innerhalb der in Abb. 3 dargestellten Abfunkpositionen „2-8-4-7“ bzw. „1-9-5-6“ jeweils eine hinreichende Homogenität vorliegt bzw. relevante Inhomogenitäten nicht zu erwarten sind. Somit sind die erhaltenen Standardabweichungen von Messwerten bzw. Gehaltswerten innerhalb der beiden Abfunkbereiche weitgehend auf verfahrensbedingte Streuungen zurückzuführen. Sie lagen für die vier Elemente Pb, Cu, Fe und Tl jeweils in der Größenordnung der Standardabweichungen der Messreihenmittelwerte des Zertifizierungsringversuchs.

Ein einfacher Varianzenvergleich zwischen den Streuungen innerhalb ringförmiger Bereiche über die Zylinderfläche einer Probe (s. Abb.4) durch einen F – Test sollte daher keine signifikanten Unterschiede erbringen.

Wenn Konzentrationsgradienten vorliegen, unterscheiden sich die Mittelwerte aus den Abfunkungen verschiedener ringförmiger Bereiche signifikant.

Zur Aufdeckung eventueller Konzentrationsgradienten wurde daher eine Varianzanalyse, d.h. eine Streuungserlegung im Hinblick auf folgende Einflussparameter, durchgeführt:

1. Streuungseinflüsse auf Grund von Konzentrationsgradienten
2. Verfahrensbedingte Streuungseinflüsse

Das Maß für die Streuungseinflüsse auf Grund von Konzentrationsgradienten (Maß für die Abweichung der Mittelwerte) ist die Streuung zwischen den Mittelwerten der ringförmigen Abfunkbereiche (s. Abb. 4):

$$S_{\text{zwischen}} = \sqrt{\frac{M \cdot \sum_{L=1}^Z (\bar{x}_L - \bar{\bar{x}})^2}{Z - 1}}$$

M: Anzahl der Abfunkungen innerhalb eines ringförmigen Bereiches (M = 4)

Z: Anzahl der untersuchten ringförmigen Bereiche (Z = 2)

\bar{x}_L : Mittelwert eines ringförmigen Bereiches

$\bar{\bar{x}}$: Gesamtmittel

Die Verfahrensstreuung ergibt sich als Mittelwert aus den Streuungen der beiden untersuchten ringförmigen Bereiche (Innenring: Abfunkpositionen „2-8-4-7“; Außenring: Abfunkpositionen „1-9-5-6“):

$$S_{\text{Verfahren}} = \sqrt{S_{\text{Innenring}}^2 + S_{\text{Außenring}}^2}$$

Die varianzanalytische Prüfgröße lautet dann:

$$D = s_{\text{zwischen}}^2 / s_{\text{Verfahren}}^2$$

wobei $D > 1$ sein muss. Dies war, wie Tabelle 1 zeigt, nicht der Fall.

Tab. 1: Vergleich der Streuungen

	Pb	Cu	Fe	Tl
S_{Verfahren}	0,4728 %	0,0356 %	0,1968 %	0,1077 %
S_{zwischen}	0,2576 %	0,0130 %	0,1968 %	0,0647 %

Der durch die vergleichsweise große Verfahrensstreuung möglicherweise verdeckte Streuungsanteil, der aus realen Inhomogenitäten herrührt, wird durch die Größe u_{bb} berücksichtigt

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{S_{\text{Verfahren}}^2}{p}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{v \cdot S_{\text{Verfahren}}^2}}$$

wobei p die Anzahl der Einzelmessungen (hier $21 \times 8 = 168$) und v die Anzahl der Freiheitsgrade (hier 167) ist.

Die Gesamtunsicherheit des zertifizierten Wertes berechnet sich dann nach

$$U = 2 \cdot s_{\text{gesamt}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{S_{\text{Ringversuch}}^2}{n} + u_{bb}^2}$$

n = Anzahl der zur Berechnung des zertifizierten Wertes verwendeten Datensätze.

Da für Cadmium aufgrund der mangelnden Empfindlichkeit der Funken-OES die Berechnung der zu obiger Unsicherheitsermittlung benötigten statistischen Daten nicht möglich war, wird als Unsicherheitsangabe im Zertifikat für dieses Element die halbe Breite $C(95\%)$ des Vertrauensbereiches (Vertrauensgrad 95%) angegeben, ermittelt aus den Standardabweichungen der n Messreihenmittelwerte des Zertifizierungsringversuchs.

5. Stabilität

Da bei dem zertifizierten Material (Kompaktprobe aus Zink) 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 12 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 Untersuchungen am Kompaktmaterial mit Hilfe der Funken-OES vor. Aufgrund der Kalibrierbedürftigkeit der Methode, zu der ZRM verwendet werden, wurden diese Werte bei der Berechnung der zertifizierten Massenanteile nicht berücksichtigt.

Zur nasschemischen Analytik erhielten die teilnehmenden Labors Spanmaterial. Dieses wurde in der Werkstatt der BAM-Adlershof durch Fräsen erhalten (siehe Abbildungen).





Es wurden aus vier Stangen Späne hergestellt. Jedes Labor erhielt eine Flasche mit Spanmaterial, die gekennzeichnet war, um zu sehen, aus welcher der vier Stangen das Material stammte. Auf eine Vermischung der Späne aus den unterschiedlichen Stangen wurde bewusst verzichtet. So wären Unterschiede im Spurenelementgehalt zwischen den Stangen aus den Ringversuchsdaten ablesbar gewesen. Hinweise auf Unterschiede (Inhomogenitäten) ergaben sich nicht.

Zum Fräsen wurde mit Wolframcarbid beschichtetes Werkzeug verwendet, um Verunreinigungen des Zinks mit Elementen, die später bestimmt wurden, zu vermeiden. Ferner wurde, um Verunreinigungen auszuschließen, die Fräsmaschine mit Plastikfolie verhüllt. Die erzeugten Frässpäne wurden in einem Messinggefäß gesammelt und von dort direkt in vorgereinigte Glasflaschen abgefüllt.

Die Ergebnisse des Ringversuchs lieferten keine Hinweise, dass bei der Zerspanung Kontaminationen des Probematerials stattgefunden haben.

In den Proben wurden die Massenanteile der Elemente Pb, Cd, Cu, Fe, Tl, In und Al 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)
E	Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung (ET AAS)
I	Emissionsspektrometrie nach Anregung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES)
IMS	Massenspektrometrie nach Anregung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
P	Photometrie
Vo	Voltammetrie
Sp	Funken-OES (nicht einbezogen in den zertifizierten Wert, in Tab. 9 – 16 farbig unterlegt)

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 8 aufgelistet.

Die Tabellen definieren für jede Methode die Abkürzung, die in den Ergebnistabellen (Tabelle 9 bis 16) 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 oder mit Standardaddition eingesetzt. Für die Herstellung der Bezugslösungen wurde den Labors vorgegeben, nur reine Metalle oder Verbindungen mit exakt bekannter Stöchiometrie und Reinheit zu verwenden. 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 Feinzink (99,9999 % oder ZnCl_2).

Tabelle 2: Analysenverfahren für die Bestimmung von Blei

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	1	5 g	Lösen in 20 ml HCl + 5 ml HNO ₃	FAAS, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
I	1	4 g	Lösen in 20 ml HNO ₃ + 4 ml Weinsäure (25 g/l)	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
I	2	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP OES
IMS	3			ICP-MS
I	4	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	5	10 g	Lösen in H ₂ O/HNO ₃	ICP OES, Kalibrierung mit matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	7 (Werte 1 – 3)	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP OES, Standardaddition
A	7 (Werte 4 – 6)	5 g	Lösen in HNO ₃	FAAS, Standardaddition
Vol	8			Stripping Voltammetrie, Kalibrierung mit Bleinitrat (Standardaddition)
E	9	0,5 g	Lösen in HNO ₃	GFAAS, Standardaddition mit Reinststofflösungen
IMS	9	1 g	Lösen in HNO ₃ nach Beizen der Späne	ICP-MS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
A	10	10 g	Lösen in HCl/HNO ₃	FAAS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrix-angepassten (high purity zinc) Standards
A	11	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	FAAS, Kalibrierung mit matrix-angepassten Standards
I	12	1 g	Lösen in HCl	ICP OES
E	12	1 g	Lösen in HCl	GFAAS
IMS	13	0,1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	ICP-TOFMS

Tabelle 3: Analysenverfahren für die Bestimmung von Cadmium

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	1	5 g	Lösen in 20 ml HCl + 5 ml HNO ₃	FAAS, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
I	1	4 g	Lösen in 20 ml HNO ₃ + 4 ml Weinsäure (25 g/l)	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
I	2	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP-OES
IMS	3			ICP-MS
I	4	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	5	10 g	Lösen in H ₂ O/HNO ₃	ICP OES, Kalibrierung mit matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	7 (Werte 1 – 3)	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP OES, Standardaddition
I	7 (Werte 4 – 6)	100 g	Anlösen in Hg/HCl, Spurenanreicherung	ICP OES
Vol	8			Stripping Voltammetrie, Kalibrierung mit Cadmiumnitrat (Standardaddition)
E	9	0,5 g	Lösen in HNO ₃	GFAAS, Standardaddition mit Reinststofflösungen
IMS	9	1 g	Lösen in HNO ₃ nach Beizen der Späne	ICP-MS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
A	10	10 g	Lösen in HCl/HNO ₃	FAAS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrix-angepassten (high purity zinc) Standards
A	11	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	FAAS, Kalibrierung mit matrix-angepassten Standards
I	12	1 g	Lösen in HCl	ICP OES
E	12	1 g	Lösen in HCl	GFAAS
IMS	13	0,1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	ICP-TOFMS

Tabelle 4: Analysenverfahren für die Bestimmung von Kupfer

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	1	5 g	Lösen in 20 ml HCl + 5 ml HNO ₃	FAAS, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
I	1	4 g	Lösen in 20 ml HNO ₃ + 4 ml Weinsäure (25 g/l)	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
IMS	3			ICP-MS
I	4	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	5	10 g	Lösen in H ₂ O/HNO ₃	ICP OES, Kalibrierung mit matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	7 (Werte 1 – 3)	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP OES, Standardaddition
I	7 (Werte 4 – 6)	100 g	Anlösen in Hg/HCl, Spurenanreicherung	ICP OES
Vol	8			Stripping Voltammetrie, Kalibrierung mit Kupfernitrat (Standardaddition)
E	9	0,5 g	Lösen in HNO ₃	GFAAS, Standardaddition mit Reinststofflösungen
IMS	9	1 g	Lösen in HNO ₃ nach Beizen der Späne	ICP-MS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
A	10	10 g	Lösen in HCl/HNO ₃	FAAS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrix-angepassten (high purity zinc) Standards
A	11	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	FAAS, Kalibrierung mit matrix-angepassten Standards
I	12	1 g	Lösen in HCl	ICP OES
E	13	0,1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	GFAAS

Tabelle 5: Analysenverfahren für die Bestimmung von Eisen

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
A	1	5 g	Lösen in 20 ml HCl + 5 ml HNO ₃	FAAS, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
I	1	4 g	Lösen in 20 ml HNO ₃ + 4 ml Weinsäure (25 g/l)	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
I	2	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP OES
I	3			ICP OES
I	4	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	5	10 g	Lösen in H ₂ O/HNO ₃	ICP OES, Kalibrierung mit matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	7	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP OES, Standardaddition
P	8			Photometrie als Sulfosalicylsäurekomplex, Kalibrierung mit Reineisen
E	9	0,5 g	Lösen in HNO ₃	GFAAS, Standardaddition mit Reinststofflösungen
IMS	9	1 g	Lösen in HNO ₃ nach Beizen der Späne	ICP-MS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
P	10	10 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	Photometrie als Sulfosalicylsäurekomplex, Kalibrierung mit Reineisen
A	11	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	FAAS, Kalibrierung mit matrix-angepassten Standards
I	12	1 g	Lösen in HCl	ICP OES
E	13	0,1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	GFAAS

Tabelle 6: Analysenverfahren für die Bestimmung von Thallium

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
P	1	5 g	Lösen in 20 ml HCl + 5 ml HNO ₃	Photometrie als Rhodamin B - Komplex nach Extraktion mit Isopropylether, Kalibrierung mit matrixangepassten (Reinzink) Standards
I	1	4 g	Lösen in 20 ml HNO ₃ + 4 ml Weinsäure (25 g/l)	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrixangepassten (ZnCl ₂) Standards
I	2	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP-OES
IMS	2	1 g	Lösen in HNO ₃	ICP-MS
IMS	3			ICP-MS
I	4	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrixangepassten (Zn 99,9999 %) Standards
Pol	4	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	Polarographie, Kalibrierung über Standardaddition
I	5	10 g	Lösen in H ₂ O/HNO ₃	ICP OES, Kalibrierung mit matrixangepassten (Zn 99,9999 %) Standards
P	7 (Werte 1 – 3)	5 g		Photometrie als Rhodamin B - Komplex nach Extraktion mit Isopropylether
I	7 (Werte 4 – 6)	100 g	Anlösen in Hg/HCl, Spurenanreicherung	ICP OES
E	9	0,5 g	Lösen in HNO ₃	GFAAS, Standardaddition mit Reinststofflösungen
IMS	9	1 g	Lösen in HNO ₃ nach Beizen der Späne	ICP-MS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrixangepassten (Zn 99,9999 %) Standards
P	10	10 g	Lösen in HBr/Br ₂	Photometrie als Rhodamin B - Komplex nach Extraktion mit Isopropylether, Kalibrierung mit aus Thalliumnitrat hergestellten Standards
A	11	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	FAAS, Kalibrierung mit matrixangepassten Standards
I	12	1 g	Lösen in HCl	ICP OES
IMS	13	0,1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	ICP-TOFMS

Tabelle 7: Analysenverfahren für die Bestimmung von Indium

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
I	1	4 g	Lösen in 20 ml HNO ₃ + 4 ml Weinsäure (25 g/l)	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
IMS	2	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP-MS
IMS	2	1 g	Lösen in HNO ₃	ICP-MS
IMS	3			ICP-MS
I	4	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	5	10 g	Lösen in H ₂ O/HNO ₃	ICP OES, Kalibrierung mit matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	7 (Werte 1 – 3)	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP OES, Standardaddition
I	7 (Werte 4 – 6)	100 g	Anlösen in Hg/HCl, Spurenanreicherung	ICP OES
E	9	0,5 g	Lösen in HNO ₃	GFAAS, Standardaddition mit Reinststofflösungen
IMS	9	1 g	Lösen in HNO ₃ nach Beizen der Späne	ICP-MS, Kalibrierung mit aus Reinstmetall hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	12	1 g	Lösen in HCl	ICP OES
IMS	13	0,1 g	Lösen in HNO ₃ /HCl	ICP-TOFMS

Tabelle 8: Analysenverfahren für die Bestimmung von Aluminium

Methode (Abk.)	Labor-Nr.	Einwaage	Probenvorbereitung	Bestimmungsmethode
I	1	4 g	Lösen in 20 ml HNO ₃ + 4 ml Weinsäure (25 g/l)	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (ZnCl ₂) Standards
I	2	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP-OES
IMS	3			ICP-MS
I	4	5 g	Lösen in HCl/H ₂ O ₂	ICP OES, Kalibrierung mit aus Reinmetallen hergestellten, matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	5	10 g	Lösen in H ₂ O/HNO ₃	ICP OES, Kalibrierung mit matrix-angepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	7	10 g	Lösen in HNO ₃	ICP OES, Standardaddition
E	9	0,5 g	Lösen in HNO ₃	GFAAS, Standardaddition mit Reinststofflösungen
IMS	9	1 g	Lösen in HNO ₃ nach Beizen der Späne	ICP-MS, Kalibrierung mit auf NIST OC 274419 rückgeführter Standardlösung hergestellten, matrixangepassten (Zn 99,9999 %) Standards
I	12	1 g	Lösen in HCl	ICP OES

Tabelle 9: Ergebnisse der Blei-Bestimmung

Lab./Meth.	5/I	1/A	12/E	13/IMS	12/I	3/IMS	4/I	10/A	9/IMS	6/Sp	8/Vo	1/I	11/A	7/I	9/E	2/I	Ges.
EW [µg/g]	12,63	14,76	15,70	15,77	15,70	15,65	15,21	15,53	15,74	16,10	15,81	15,83	15,90	16,26	16,31	16,59	N 14
	12,17	14,82	14,83	15,58	15,47	15,45	15,78	15,75	15,77	16,40	15,99	15,90	15,90	17,08	15,93	16,54	
	12,16	15,02	15,49	15,76	15,89	15,62	15,73	15,58	15,70	15,70	16,01	15,93	16,10	15,39	16,20	16,72	
	13,10	14,90	15,00	15,30	15,75	15,51	15,48	15,84	15,83	15,30	15,68	15,92	16,10	15,90	16,55	16,69	
	11,74	15,30	14,62	15,15	15,44	15,55	15,78	16,01	15,72	15,60	15,83	15,93	16,10	16,30	15,95	16,63	
	12,26		14,36	14,96	14,90	15,42	15,64	15,85	16,04	15,70	15,76	16,05	16,40	16,15	16,29	16,60	
MW [µg/g]	12,34	14,96	15,00	15,42	15,53	15,53	15,60	15,76	15,80	15,80	15,85	15,93	16,08	16,18	16,21	16,63	15,75
s [µg/g]	0,467	0,214	0,512	0,335	0,351	0,091	0,223	0,180	0,126	0,390	0,130	0,071	0,183	0,554	0,236	0,067	0,458
\bar{s} [µg/g]																	0,234
S _{rel}	0,038	0,014	0,034	0,022	0,023	0,006	0,014	0,011	0,008	0,025	0,008	0,004	0,011	0,034	0,015	0,004	0,029
	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	
	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	
	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	

Grubbs

C(95%): 0,264651

I: ICP-OES E: ET AAS IMS: ICP-MS
 Sp: Funkenemissionsspektrometrie A: FAAS Vo: Voltammetrie

18

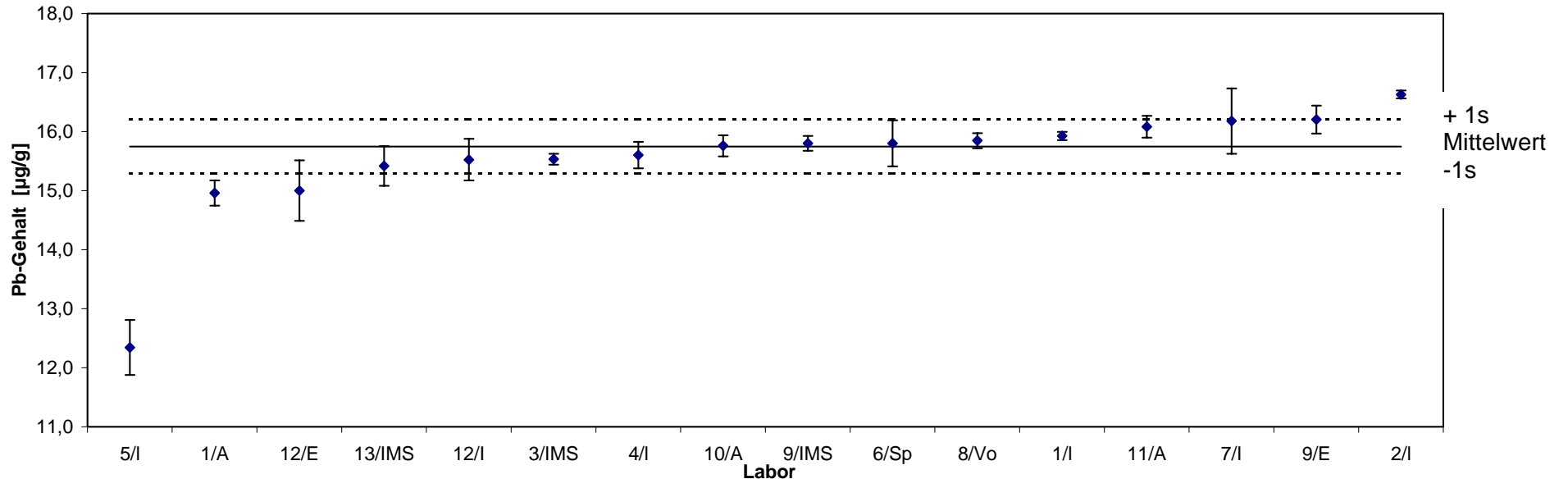


Tabelle 10: Ergebnisse der Cadmium-Bestimmung

Lab./Meth.	5/I	13/IMS	12/I	4/I	3/IMS	10/A	8/Vo	6/Sp	1/A	7/I	9/IMS	2/I	9/E	12/E	11/A	Ges.
EW [µg/g]	0,350	0,509	0,443	0,506	0,548	0,552	0,552	0,6	0,544	0,527	0,572	0,580	0,589	0,673	0,715	N
	0,380	0,427	0,465	0,467	0,542	0,548	0,548	0,6	0,566	0,584	0,579	0,577	0,614	0,673	0,716	14
	0,401	0,517	0,459	0,509	0,543	0,553	0,539	0,5	0,567	0,583	0,575	0,570	0,591	0,617	0,725	
	0,335	0,409	0,470	0,513	0,541	0,544	0,563	0,6		0,506	0,574	0,615	0,587	0,744	0,715	
	0,398	0,423	0,444	0,456	0,543	0,543	0,551	0,5		0,579	0,573	0,556	0,584	0,785	0,715	
	0,373	0,401	0,434	0,5	0,539	0,548	0,540	0,5		0,585	0,569		0,589	0,679	0,704	
MW [µg/g]	0,373	0,448	0,453	0,492	0,543	0,548	0,549	0,550	0,559	0,561	0,574	0,580	0,592	0,695	0,715	0,549
s [µg/g]	0,026	0,052	0,014	0,024	0,003	0,004	0,009	0,055	0,013	0,035	0,003	0,022	0,011	0,060	0,007	0,091
\bar{s} [µg/g]																0,020
s_{rel}	0,070	0,115	0,031	0,049	0,006	0,007	0,02	0,100	0,023	0,062	0,01	0,038	0,018	0,086	0,009	0,165
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

C(95%): 0,0522511

I: ICP-OES
 Sp: Funkenemissionsspektrometrie
 E: ET AAS
 A: FAAS
 IMS: ICP-MS
 Vo: Voltammetrie

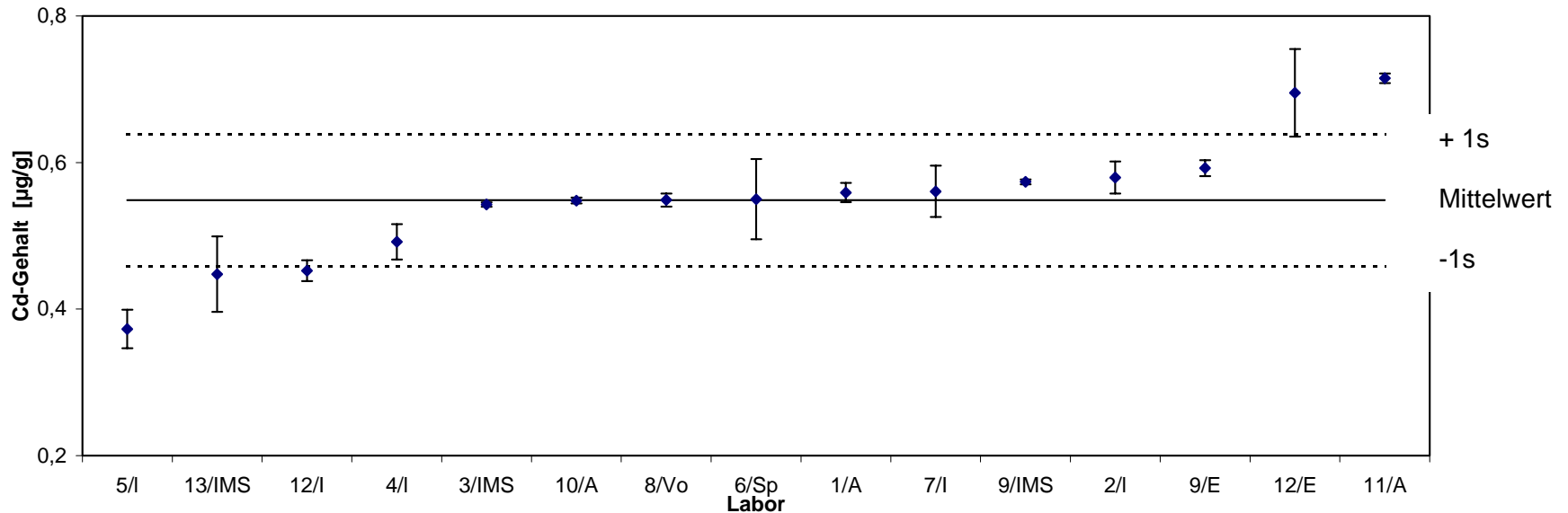


Tabelle 11: Ergebnisse der Kupfer-Bestimmung

Lab./Meth.	13/E	1/I	6/Sp	7/I	12/I	10/A	5/I	3/IMS	1/A	9/IMS	4/I	8/Vo	9/E	11/A	Ges.
EW [$\mu\text{g/g}$]	1,663	1,743	1,60	1,79	1,772	1,818	1,86	1,9	1,859	2,0	1,94	2,01	2,2	2,5	N 13
	1,547	1,716	1,70	1,80	1,740	1,834	1,86	1,8	1,942	1,9	2,00	1,987	2,2	2,38	
	1,675	1,718	2,00	1,80	1,783	1,833	1,83	1,8	1,919	1,9	2,01	2,107	2,2	2,16	
	1,571	1,657	1,60	1,59	1,759	1,817	1,83	1,8		1,9	1,97	1,986	2,2	2,16	
	1,868	1,670	1,60	1,85	1,931	1,780	1,83	1,8		1,9	1,82	1,953	2,1	2,24	
	1,569	1,690	1,90	1,85	1,731	1,771	1,81	1,9		1,9	1,83	1,938	2,1	2,24	
MW [$\mu\text{g/g}$]	1,649	1,699	1,733	1,780	1,786	1,809	1,837	1,839	1,907	1,921	1,928	1,997	2,171	2,280	1,893
s [$\mu\text{g/g}$]	0,12	0,032	0,18	0,10	0,07	0,03	0,02	0,03	0,04	0,042	0,09	0,06	0,060	0,13	0,177
\bar{s} [$\mu\text{g/g}$]															0,064
s_{rel}	0,073	0,019	0,10	0,055	0,041	0,01	0,011	0,018	0,022	0,022	0,04	0,03	0,028	0,059	0,093
	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	
	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	
	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	

C(95%): 0,1068031

I: ICP-OES

E: ET AAS

IMS: ICP-MS

Sp: Funkenemissionsspektrometrie

A: FAAS

Vo: Voltammetrie

20

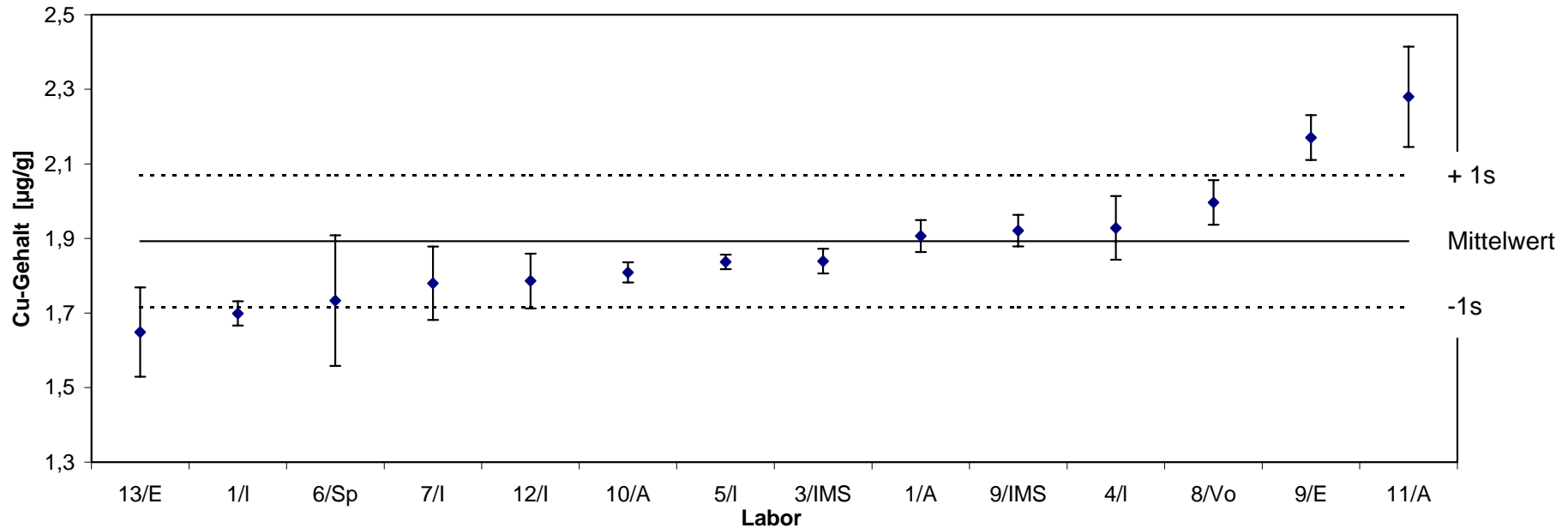


Tabelle 12: Ergebnisse der Eisen-Bestimmung

Lab./Meth.	12/I	7/I	8/P	1/I	9/E	5/I	1/A	2/I	13/E	3/I	4/I	9/IMS	10/P	11/A	6/Sp	Ges.
EW [$\mu\text{g/g}$]	1,466	2,026	2,078	2,4	2,13	2,084	2,1	2,21	2,517	2,222	2,013	2,397	2,318	2,7	3,1	N 14
	1,757	2,071	2,085	2,1	2,05	2,106	2,3	2,19	2,570	2,222	2,405	2,417	2,465	2,6	3,3	
	2,788	2,042	2,062	1,9	2,08	2,123	2,1	2,20	2,166	2,267	2,377	2,319	2,465	2,6	3,4	
	1,940	2,018	2,013	2,1	2,04	2,156		2,18	2,746	2,160	2,354	2,356	2,416	2,5	3,0	
	1,921	2,092	2,099	2,0	2,22	2,148		2,16	1,584	2,214	2,321	2,313	2,22	2,6	3,6	
	1,925	2,003	2,041	2,0	2,03	2,176		2,19	1,651	2,192	2,313	2,344	2,465	2,5	3,0	
MW [$\mu\text{g/g}$]	1,966	2,042	2,063	2,081	2,091	2,132	2,151	2,188	2,206	2,213	2,297	2,358	2,392	2,553	3,237	2,195
s [$\mu\text{g/g}$]	0,41	0,03	0,03	0,15	0,07	0,03	0,1	0,02	0,52	0,04	0,04	0,04	0,10	0,07	0,24	0,159
\bar{s} [$\mu\text{g/g}$]																0,118
S_{rel}	0,209	0,017	0,015	0,072	0,03	0,013	0,045	0,008	0,238	0,018	0,017	0,018	0,042	0,027	0,074	0,072
	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	
	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	

I: ICP-OES

A: FAAS

IMS: ICP-MS

C(95%): 0,0916018

Sp: Funkenemissionsspektrometrie

E: ET AAS

P: Photometrie

21

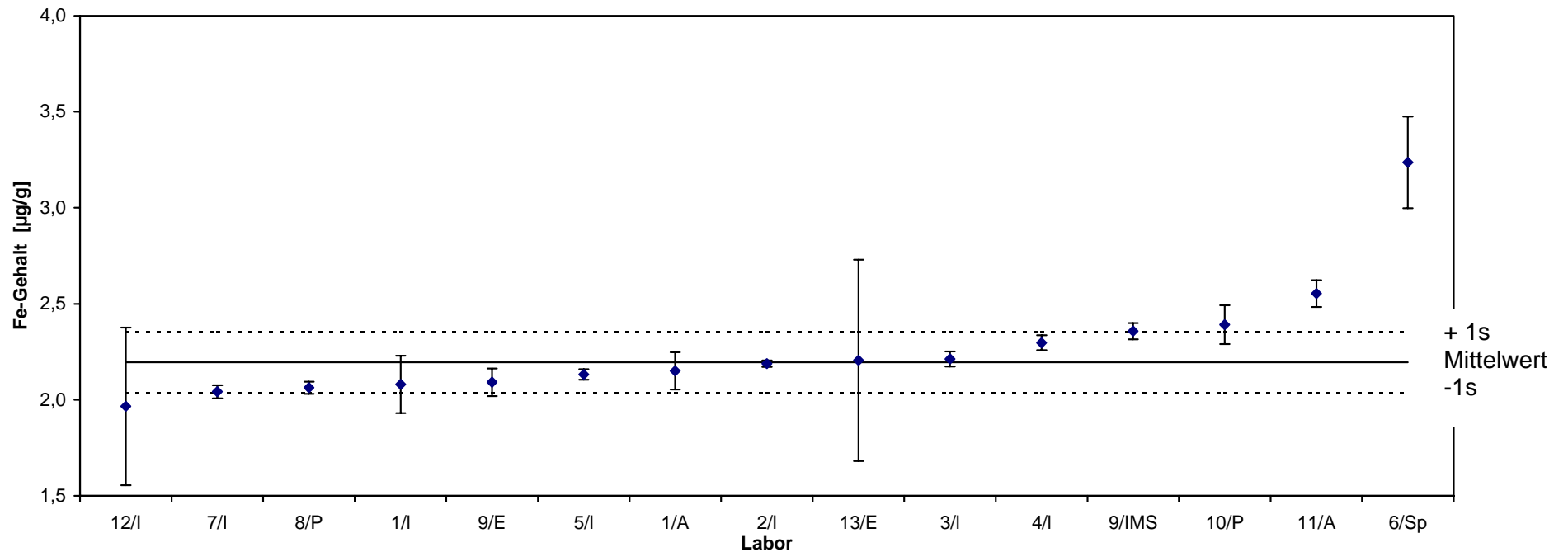


Tabelle 14: Ergebnisse der Indium-Bestimmung

Lab./Meth.	9/IMS	2/IMS	7/I	3/IMS	13/IMS	12/I	4/I	9/E	5/I	1/I	6/Sp	Ges.
EW [µg/g]			<0,1 <0,1 <0,1 0,047 0,005 0,010 0,021								1,3 0,6 0,6 1,4 1,3 0,5	N 10
MW [µg/g]	<0,005	<0,01	0,02	<0,05	<0,1	<0,2	< 0,5	<0,6	<0,8	<1	0,95	
s [µg/g]			0,0								0,42	
\bar{s} [µg/g]			0,903								0,445	
S _{rel}												
	9s	10s		9s	9s	3s	3s	9s	3s	9s		

I: ICP-OES

E: ET AAS

IMS: ICP-MS

Sp: Funkenemissionsspektrometrie

A: FAAS

Volta: Voltammetrie

23

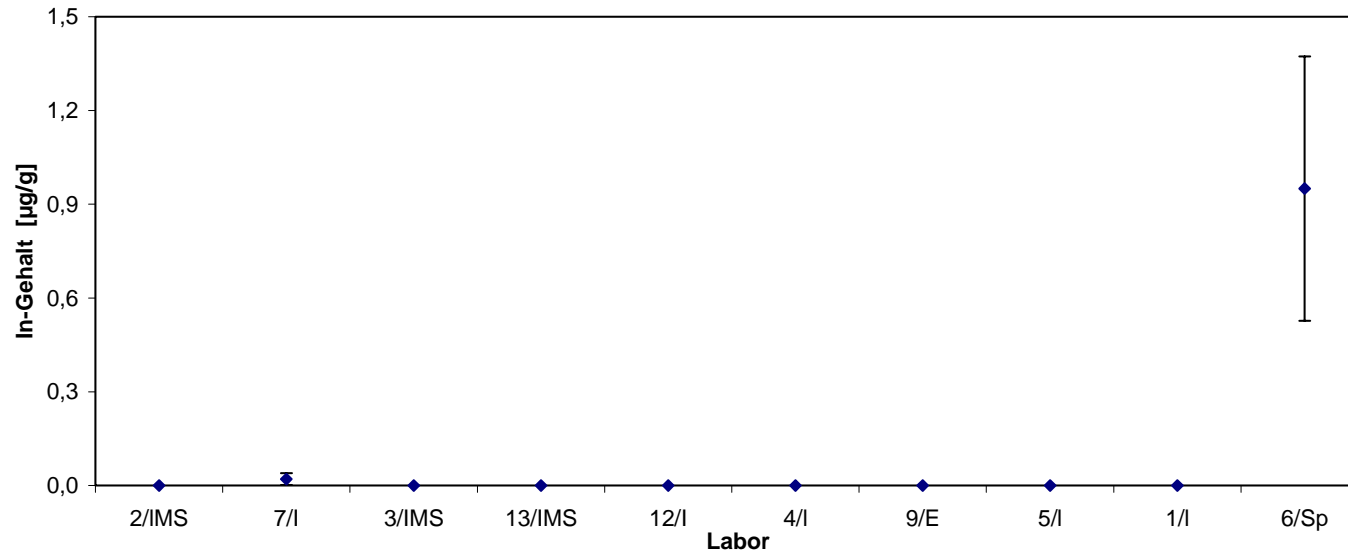
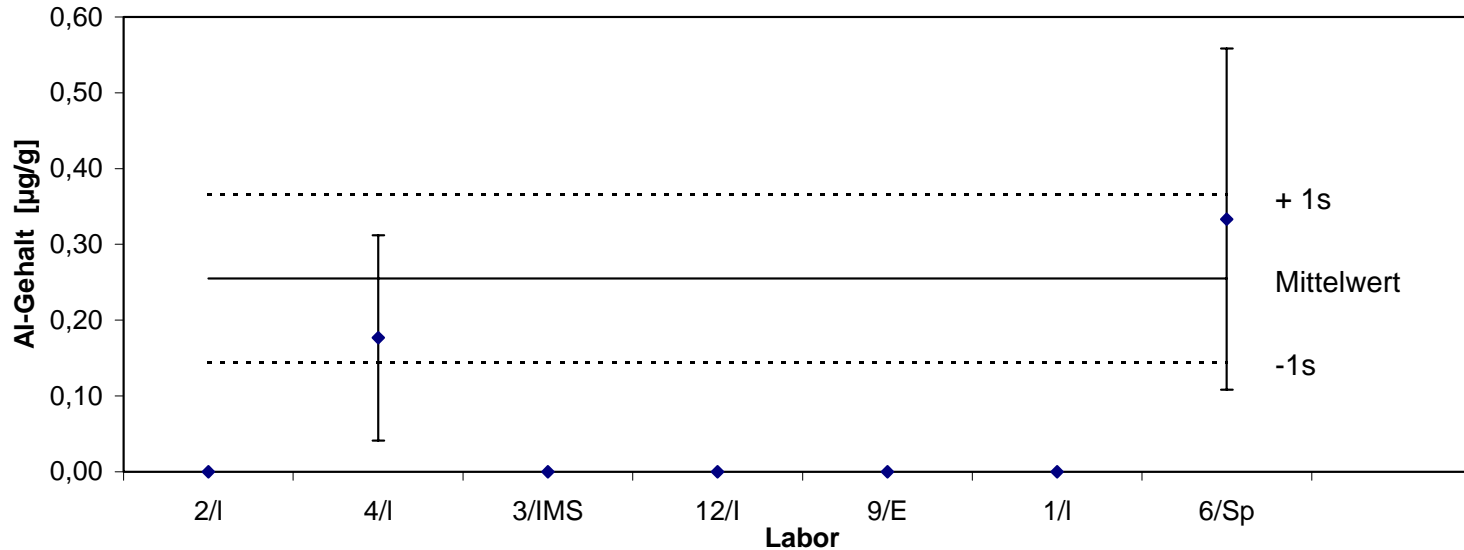


Tabelle 15: Ergebnisse der Aluminium-Bestimmung

Lab./Meth.	7/I	5/I	9/IMS	2/I	4/I	3/IMS	12/I	9/E	1/I	6/Sp	Ges.
EW [$\mu\text{g/g}$]	0,063 0,023 0,01 0,016 0,023 0,071				0,02 0,10 0,27 0,11 0,39 0,18					0,10 0,30 0,70 0,50 0,20 0,20	N 10
MW [$\mu\text{g/g}$]	0,03	<0,034	<0,05	<0,1	0,18	<0,5	<0,5	<0,5	<1	0,33	0,26
s [$\mu\text{g/g}$]	0,03				0,14					0,23	0,111
\bar{s} [$\mu\text{g/g}$]											0,180
s_{rel}	0,754				0,77					0,675	0,434
	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	0,3 0,1 0,4	
		3s	9s	10s		9s	9s	3s	9s		

I: ICP-OES A: FAAS IMS: ICP-MS
 Sp: Funkenemissionsspektrometrie E: ET AAS



6.4 Analysenergebnisse und statistische Betrachtung

Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches sind in den Tabellen 9 bis 16 aufgelistet. Die Tabellen zeigen neben den Einzelwerten der Laboratorien (Messreihen) die jeweiligen Messreihen-Mittelwerte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen. Für Al und In ist darüber hinaus angegeben, welche Bedeutung die Angabe „kleiner als“ für das jeweilige Labor hat (Nachweisgrenze 3s, Bestimmungsgrenze 9s oder 10s). Die angegebenen Werte wurden angegeben, wie vom Labor übermittelt, d.h. es erfolgte keine Umrechnung der Werte z.B. einheitlich auf 9s.

Zusätzlich 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 „Zink“ des Chemikerausschusses der GDMB abschließend diskutiert und für die Zertifizierung akzeptiert.

Die zertifizierten Werte sind in Tabelle 16 dargestellt. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte der Messreihen-Mittelwerte.

Tabelle 16: Zertifizierte Werte der Probe BAM-M601

Element	Massenanteil in µg/g	<i>U</i> in µg/g*
Cd	0,55	0,06
Fe	2,20	0,09
Cu	1,89	0,11
Tl	2,25	0,09
Pb	15,7	0,3
Al	< 0,5	
In	< 0,05	

*Angaben zur Ermittlung der Unsicherheit *U* der zertifizierten Massenanteile siehe S. 3 dieses Berichtes

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. Eventuell auftretende Risse im Material sind herstellungsbedingt und nicht vollständig zu vermeiden. Diese Risse sind beim Abfunken 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] ISO Guide 31, Contents of certificates of reference materials, 1981

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

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

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

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

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 (als Unsicherheit des zertifizierten Wertes), 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

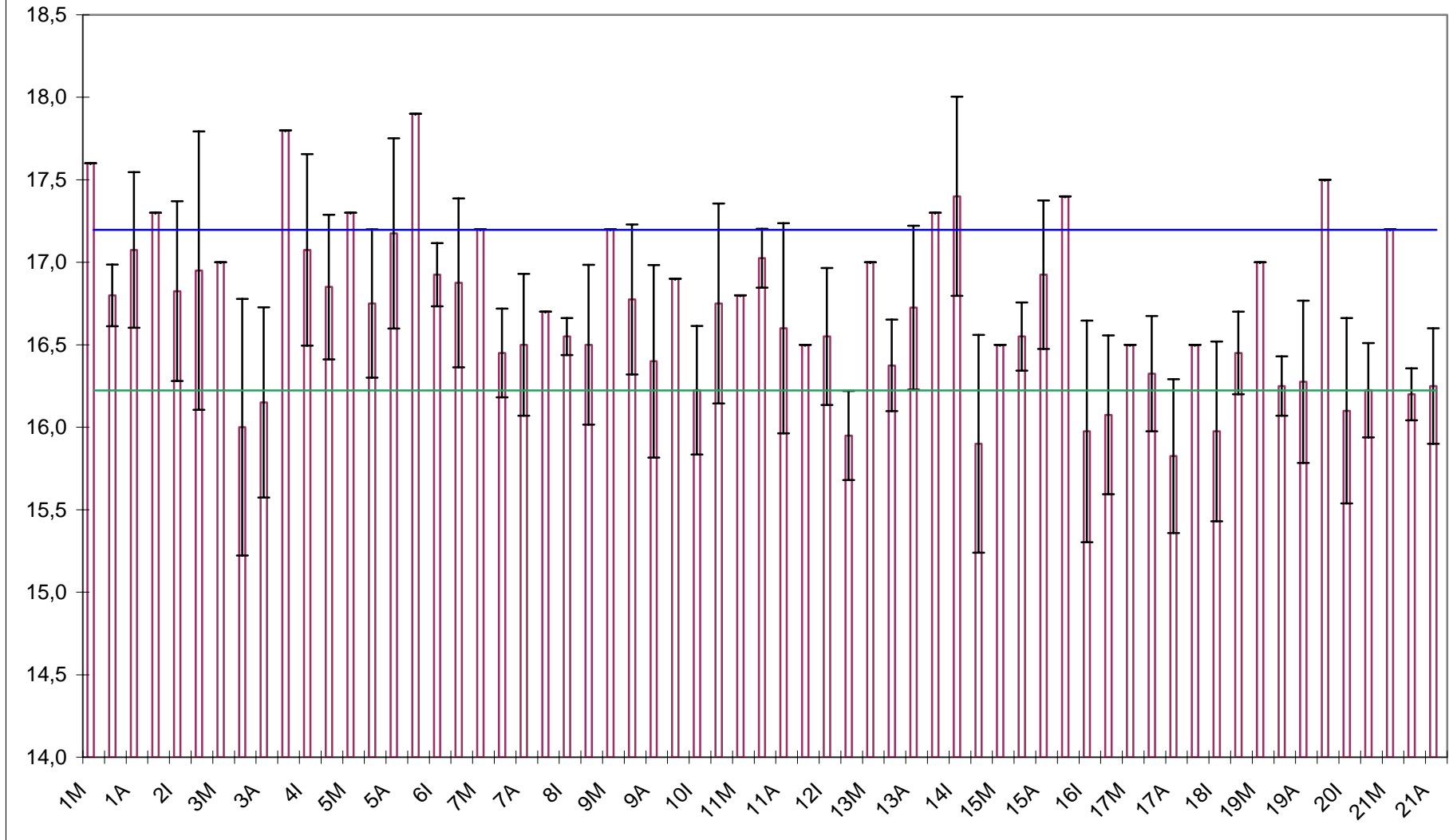
1 Homogenitätstest

Graphische Darstellung:

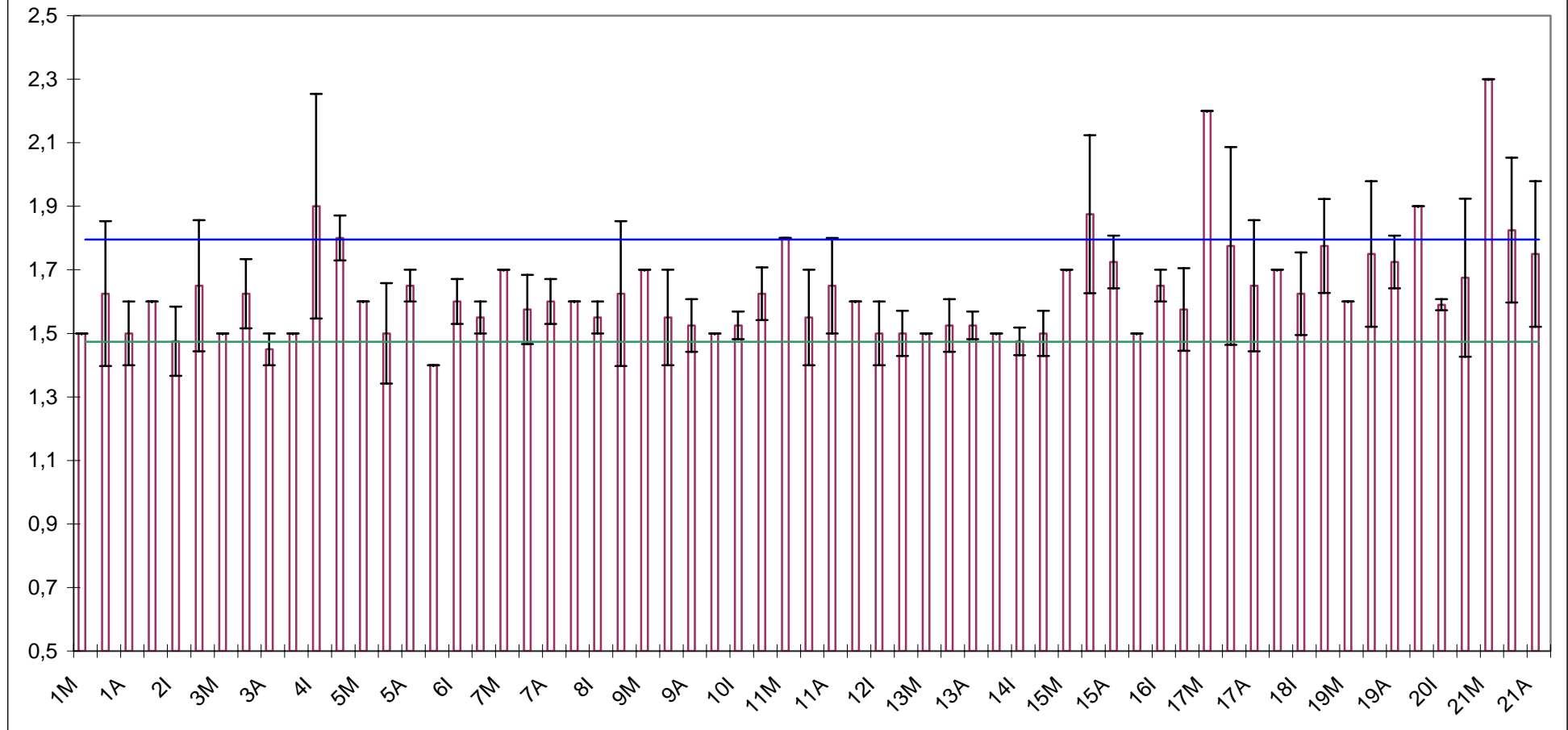
Dargestellt sind die Mittelwerte der Abfunkungen auf dem äußeren Kreis, dem inneren Kreis sowie der Wert aus dem Zentrum der einzelnen Proben. Zusätzlich sind als Schranken $M + s$ und $M - s$ eingezeichnet.

Das Zentrum der Probe sollte beim Abfunken ausgespart werden.

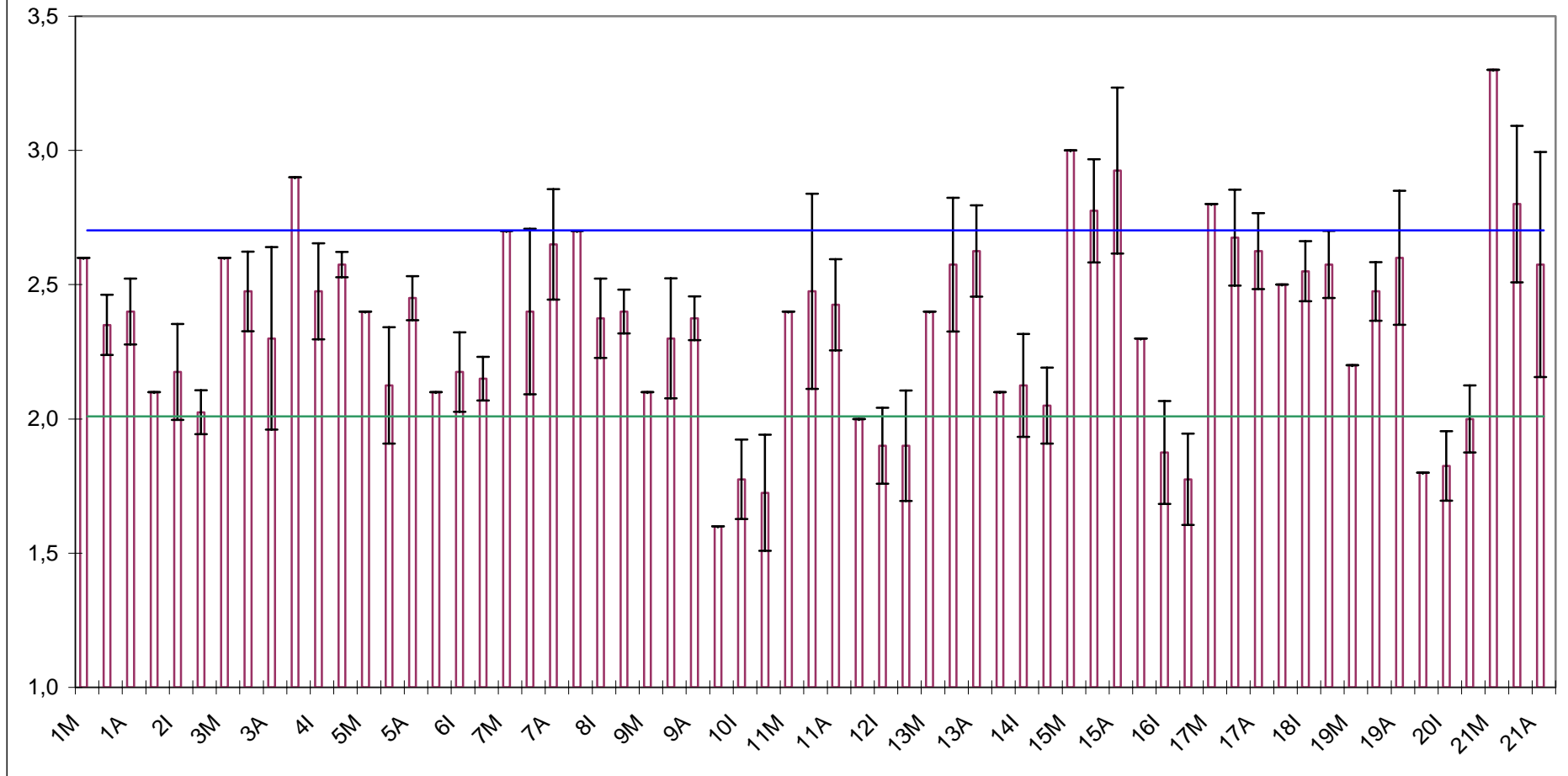
Homogenität Blei



Homogenität Kupfer



Homogenität Eisen



Homogenität Thallium

