

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

in Zusammenarbeit mit dem Chemikerausschuss der GDMB
Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-M601

Reinzink

Zertifizierte Werte

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

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

wobei *k* der Erweiterungsfaktor (hier *k* = 2), *s*_{Ringversuch} die Standardabweichungen der *n* Messreihenmittelwerte des Zertifizierungsringsversuchs und *u*_{bb} ein Ausdruck für durch die Verfahrensstreuung verdeckte Streuungsanteile, resultierend aus Inhomogenitäten des Probematerials 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 Zertifizierungsringsversuchs und dem tabellierten Wert der *t*-Verteilung für *n*-1:

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

Das für die Röntgenfluoreszenz- und Emissionsspektralanalyse mit Funkenanregung vorgesehene Referenzmaterial ist erhältlich in Form von Zylindern mit 30 mm Höhe und einem Durchmesser von ca. 45 mm. Eine Fläche von 5 mm Durchmesser im Zentrum der Probe sollte beim Abfunken ausgespart werden. Eventuell auftretende Risse im Material sind herstellungsbedingt und nicht vollständig zu vermeiden. Diese Risse sind beim Abfunken auszusparen.

Messreihenmittelwerte für ein Analysenverfahren in einem Laboratorium

Massenanteil in µg/g

Lfd. Nr.	Cd	Fe	Cu	Tl	Pb	Al	In
1	0,373	1,97	1,65	1,93	---	0,03	< 0,005 ¹⁾
2	0,448	2,04	1,70	1,98	14,96	< 0,034 ³⁾	< 0,01 ²⁾
3	0,453	2,06	1,78	2,12	15,00	< 0,05 ¹⁾	0,021
4	0,492	2,08	1,79	2,18	15,42	< 0,1 ²⁾	< 0,05 ¹⁾
5	0,543	2,09	1,81	2,19	15,53	0,177	< 0,1 ²⁾
6	0,548	2,13	1,84	2,23	15,53	< 0,5 ¹⁾	< 0,2 ³⁾
7	0,549	2,15	1,84	2,26	15,60	< 0,5 ¹⁾	< 0,5 ³⁾
8	0,559	2,19	1,91	2,26	15,76	< 0,5 ³⁾	< 0,6 ¹⁾
9	0,561	2,21	1,92	2,26	15,80	< 1 ¹⁾	< 0,8 ³⁾
10	0,574	2,21	1,93	2,34	15,85		< 1 ¹⁾
11	0,580	2,30	2,00	2,34	15,93		
12	0,592	2,36	2,17	2,37	16,08		
13	0,695	2,39	2,28	2,39	16,18		
14	0,715	2,55		2,44	16,21		
15				2,48	16,63		
16*	0,55	3,24	1,73	1,92	15,80	0,33	0,95
M :	0,549	2,20	1,89	2,25	15,7		
s_M:	0,091	0,16	0,18	0,16	0,5		
s_i:	0,020	0,12	0,07	0,10	0,3		

Der durch " --- " gekennzeichnete Platz vertritt einen Messreihenmittelwert, der nach statistischem Test (Grubbs) als Ausreißer erkannt und eliminiert wurde.

Eine Messreihe umfasst die jeweiligen Einzelwerte eines Laboratoriums (mindestens 3, im Normalfall 6 Einzelwerte)

M: Arithmetisches Mittel der Messreihenmittelwerte

s_M: Standardabweichung der Messreihenmittelwerte

s_i: Arithmetisches Mittel der Messreihenstandardabweichungen unter Wiederholbedingungen

¹⁾ Bestimmungsgrenze (9s)

²⁾ Bestimmungsgrenze (10s)

³⁾ Nachweisgrenze (3s)

*Mit Funkenemissionsspektrometrie ermittelte Werte, zur Berechnung der zertifizierten Werte nicht verwendet

Analysenmethoden

Element	Lfd. Nr.	
Cd	1, 3, 4, 9, 11	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES)
	2, 5, 10	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
	6, 8, 14	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F AAS)
	7	Voltammetrie
	12, 13	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie (ET AAS)
Fe	1, 2, 4, 6, 8, 10, 11	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES)
	3, 13	Photometrie
	5, 9	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie (ET AAS)
	7, 14	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F AAS)
	12	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
Cu	1, 12	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie (ET AAS)
	2, 3, 4, 6, 10	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES)
	5, 8, 13	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F AAS)
	7, 9	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
	11	Voltammetrie
Tl	1, 4, 9, 11	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
	2, 3, 8, 10, 15	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES)
	5, 12, 14	Photometrie
	6	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F AAS)
	7	Polarographie
	13	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie (ET AAS)
Pb	2, 8, 12	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F AAS)
	3, 14	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie (ET AAS)
	4, 6, 9	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
	5, 7, 11, 13, 15	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES)
	9	Voltammetrie
Al	1, 2, 4, 5, 7, 9	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES)
	3, 6	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
	8	Atomabsorptionsspektrometrie (ET AAS)
In	1, 2, 4, 5	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)
	3, 6, 7, 9, 10	Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP OES)
	8	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie (ET AAS)

Beteiligte Laboratorien

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

BAM Berlin
Abteilung I
Analytische Chemie;
Referenzmaterialien

BAM Berlin
Fachgruppe I.1
Anorganisch-chemische Analytik;
Referenzmaterialien

Prof. Dr. U. Panne
(Abteilungsleiter)

Dr. R. Matschat
(Fachgruppenleiter)

Berlin,

Probenvertrieb durch die

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Straße 11, D- 12489 Berlin

Telefon: 030 - 8104 2061
Telefax: 030 - 8104 1117
Email: sales.crm@bam.de

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

in co-operation with the Committee of Chemists of the GDMB
Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik

Certified Reference Material

BAM-M601

Pure zinc

Certified values

Element	Mass fraction 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	

*The uncertainty *U* has been calculated according to draft ISO Guide 35 (2005):

$$U = k \cdot s_{total} = 2 \cdot \sqrt{\frac{s_{roundrobin}^2}{n} + u_{bb}^2}$$

k is the coverage factor (here *k* = 2), *s*_{round robin} the standard deviations of means of *n* data sets from the certification round robin and *u*_{bb} a measure for possible inhomogeneity contributions which were concealed by the variation of the method (spark emission spectrometry)

For Cd the half width of the 95 % confidence interval, calculated from the standard deviations of means of *n* data sets from the certification round robin and the tabled value of the *t*-distribution for *n*-1 degrees of freedom is given as a value of uncertainty of the certified value:

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

The Reference Material is available in the form of discs (approx. 45 mm diameter, 30 mm thickness). It is intended for establishing and checking the calibration of optical emission and X-ray spectrometers for the analysis of samples of similar materials. An area of approx. 5 mm diameter in the centre of the discs should not be used for spark emission spectrometry. Possible cracks in the sample material are conditional of manufacturing and cannot be avoided completely. These cracks should not be used for spark emission spectrometry.

Means of accepted data sets
(for one method at one laboratory, respectively)

Mass fraction in µg/g

Lfd. Nr.	Cd	Fe	Cu	Tl	Pb	Al	In
1	0,373	1,97	1,65	1,93	---	0,03	< 0,005 ¹⁾
2	0,448	2,04	1,70	1,98	14,96	< 0,034 ³⁾	< 0,01 ²⁾
3	0,453	2,06	1,78	2,12	15,00	< 0,05 ¹⁾	0,021
4	0,492	2,08	1,79	2,18	15,42	< 0,1 ²⁾	< 0,05 ¹⁾
5	0,543	2,09	1,81	2,19	15,53	0,177	< 0,1 ²⁾
6	0,548	2,13	1,84	2,23	15,53	< 0,5 ¹⁾	< 0,2 ³⁾
7	0,549	2,15	1,84	2,26	15,60	< 0,5 ¹⁾	< 0,5 ³⁾
8	0,559	2,19	1,91	2,26	15,76	< 0,5 ³⁾	< 0,6 ¹⁾
9	0,561	2,21	1,92	2,26	15,80	< 1 ¹⁾	< 0,8 ³⁾
10	0,574	2,21	1,93	2,34	15,85		< 1 ¹⁾
11	0,580	2,30	2,00	2,34	15,93		
12	0,592	2,36	2,17	2,37	16,08		
13	0,695	2,39	2,28	2,39	16,18		
14	0,715	2,55		2,44	16,21		
15				2,48	16,63		
16*	<i>0,55</i>	<i>3,24</i>	<i>1,73</i>	<i>1,92</i>	<i>15,80</i>	<i>0,33</i>	<i>0,95</i>
M :	0,549	2,20	1,89	2,25	15,7		
s_M:	0,091	0,16	0,18	0,16	0,5		
s_i:	0,020	0,12	0,07	0,10	0,3		

The laboratory mean values have been examined statistically to eliminate outlying values. Where a " --- " appears in the table it indicates that an outlying value has been omitted (Grubbs).

M: mean of means of data sets

s_M: standard deviation of means of data sets*

s_i: mean of standard deviations of data sets

*calculated of at least 3 but usually 6 single values

¹⁾ Limit of determination (9s)

²⁾ Limit of determination (10s)

³⁾ Limit of detection (3s)

*Results determined using spark emission spectrometry, not used for the calculation of certified values.

Methods of analysis

Element	Line No.	
Cd	1, 3, 4, 9, 11	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP OES)
	2, 5, 10	Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
	6, 8, 14	Flame atomic absorption spectrometry (F AAS)
	7	Voltammetry
	12, 13	Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS)
Fe	1, 2, 4, 6, 8, 10, 11	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP OES)
	3, 13	Spectrophotometry
	5, 9	Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS)
	7, 14	Flame atomic absorption spectrometry (F AAS)
	12	Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
Cu	1, 12	Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS)
	2, 3, 4, 6, 10	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP OES)
	5, 8, 13	Flame atomic absorption spectrometry (F AAS)
	7, 9	Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
	11	Voltammetry
Tl	1, 4, 9, 11	Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
	2, 3, 8, 10, 15	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP OES)
	5, 12, 14	Spectrophotometry
	6	Flame atomic absorption spectrometry (F AAS)
	7	Polarography
Pb	13	Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS)
	2, 8, 12	Flame atomic absorption spectrometry (F AAS)
	3, 14	Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS)
	4, 6, 9	Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
	5, 7, 11, 13, 15	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP OES)
10	Voltammetry	
Al	1, 2, 4, 5, 7, 9	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP OES)
	3, 6	Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
	8	Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS)
In	1, 2, 4, 5	Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
	3, 6, 7, 9, 10	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP OES)
	8	Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS)

Participating laboratories

Asturiana de Zinc, S.A., Avilés-Asturias (Spain)
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Laboratory I.11 (Metal analysis)
Project group I.1902 (High technology reference materials)
Centre de Développement des Industries de mise en Forme des Matériaux (CTIF),
Sèvres (France)
Grillo Werke AG, Goslar
Korrosions- och Metallforskningsinstitutet AB, Stockholm (Schweden)
Metaleurope Weserblei, Nordenham
Metalllabor Duisburg
Norzink AS, Odda (Norway)
ThyssenKrupp Stahl AG, Duisburg
Umicore, Auby (France)
Umicore, Olen (Belgium)
Umicore, Overpelt (Belgium)
Zinifex Budel Zinc, Budel (Netherlands)

BAM Berlin
Department I
Analytical Chemistry;
Reference Materials

BAM Berlin
Division I.1
Inorganic-chemical Analysis;
Reference Materials

Prof. Dr. U. Panne
(Head of Department)

Dr. R. Matschat
(Head of Division)

Berlin,

Sale of the reference material

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Straße 11, D- 12489 Berlin

Telefon: 030 - 8104 2061
Telefax: 030 - 8104 1117
Email: sales.crm@bam.de