

Bericht

zur

**Zertifizierung der mittels Laserstreulichtverfahren
gemäß ISO 13320:2009 bestimmten Kennwerte
 d_{10} , d_{50} und d_{90} der Volumenverteilungssummenkurve
einer SiC-Pulverprobe**

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-D001

Petra Kuchenbecker, Dr. Marion Gemeinert

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Fachbereich 5.5: Technische Keramik

Unter den Eichen 44-46

12203 Berlin

Februar 2012

Zusammenfassung

Dieser Bericht beschreibt die Herstellung, Charakterisierung und Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-D001, bei dem es sich um ein SiC-Pulver handelt.

Die zertifizierten Werte für die mittels Laserstreulichtverfahren gemäß ISO 13320:2009 [1] bestimmten Durchgangswerte der Volumenverteilungssummenkurve (Q_3) d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie deren Unsicherheit sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Übersicht der zertifizierten Werte und ihrer Unsicherheit

Kennwert	Äquivalentdurchmesser in μm	Erweiterte Unsicherheit U^* in μm
d_{10}	7,02	0,25
d_{50}	12,48	0,21
d_{90}	20,8	1,1

* U ist die mit dem Faktor $k = 2$ erweiterte kombinierte Unsicherheit u_c , ermittelt nach:

$$U = k \times u_c = 2 \times \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2}$$

mit u_{char} aus den Ergebnissen des Zertifizierungsringversuchs ermittelter Unsicherheitsbeitrag

u_{hom} durch Inhomogenität nach der Probenteilung bedingter Unsicherheitsbeitrag.

Das zertifizierte Referenzmaterial wird als Pulver in Glasflaschen mit Schraubdeckel mit jeweils 10 g Inhalt angeboten.

Die zertifizierten Werte gelten unter Einhaltung der in Punkt 6 beschriebenen Vorschriften zur Probenvorbereitung und Durchführung der Messung sowie einer Auswertung der Ergebnisse nach Mie-Rechnung. Die optischen Kennwerte des Referenzmaterials für die Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ lauten:

Brechungsindex n_p : 2,645
Imaginärteil des Brechungsindex k_p (Absorption): 0,1

Die Partikelform ist irregulär.

Die Feststoffdichte des Materials, bestimmt mittels He-Pyknometrie nach DIN 66137-2:2004, beträgt $3,205 \text{ g/cm}^3$.

Bei sachgemäßer Handhabung und trockener Lagerung der konfektionierten Probe endet die zugesicherte Mindesthaltbarkeit fünf Jahre nach Erwerb des Referenzmaterials vom Hersteller.

Inhalt

1. Motivation für das Zertifizierungsprojekt
2. Beschreibung der Probe
 - 2.1 Ausgangsmaterial
 - 2.2 Probenteilung
3. Homogenitätsprüfung
4. Stabilität des Referenzmaterials
5. Zertifizierung
 - 5.1 Durchführung des Zertifizierungsringversuchs
 - 5.2 Statistische Auswertung
 - 5.3 Verifizierung
 - 5.4 Rückführung
 - 5.5 Zertifizierte Werte mit Angabe ihrer Unsicherheit
6. Anweisung zur Probenvorbereitung und Durchführung der Messung
7. Literatur

Anlage 1: Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

Anlage 2: Ergebnisse des Stabilitätstests

Anlage 3: Zusammenstellung der individuellen Ergebnisse und Berechnungen
des Zertifizierungs-Ringversuchs

1. Motivation für das Zertifizierungsprojekt

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ist eine grundlegende Prüfung überall dort, wo pulverförmige Materialien hergestellt oder eingesetzt werden; beispielsweise im Bereich der Keramik- und Baustoffindustrie, der Lebensmitteltechnik und Pharmazie sowie der Biotechnologie. In den letzten zehn Jahren hat sich die Lasergranulometrie zum führenden Verfahren der Partikelgrößenbestimmung im Mikrometerbereich entwickelt. Insbesondere die kurze Messdauer und der breite Messbereich der modernen Laserstreulichtgeräte sowie auch die Möglichkeit der in-line-Partikelgrößenbestimmung waren dafür maßgebend.

Nicht schrittgehalten mit dieser Entwicklung hat das Angebot an zertifizierten Referenzmaterialien. Oft werden zu diesem Zweck Latexprouben eingesetzt. Sie sind sphärisch, transparent und monomodal und entsprechen damit meist den tatsächlich zu messenden Proben nicht. Insbesondere kann mit ihrer Hilfe das iterative Verfahren der Berechnung der Häufigkeitsverteilung aus den unter verschiedenen Winkeln aufgezeichneten Intensitäten des Laserlichts nicht validiert werden.

Mit der im vorliegenden Bericht beschriebenen Zertifizierung eines keramischen Pulvers soll ein Beitrag zur Erweiterung des Angebots an ZRM geleistet werden. Dieses aus einer Mahlung hervorgegangene Material ist mit seiner Verteilungsbreite repräsentativ für viele der o.g. Anwendungsfälle.

2. Beschreibung der Probe

2.1 Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial diente eine 6 kg-Charge eines kommerziell erhältlichen SiC-Pulvers mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 12,5 μm . Folgende Eigenschaften des Materials wurden im Vorfeld der Zertifizierung ermittelt:

Feststoffdichte (g/cm^3)	3,205
Phasengehalt	SiC,hexagonal, Spuren von α -SiC und Si
Spezifische Oberfläche (m^2/g)	0,62
Isoelektrischer Punkt (bei pH)	3,3
Brechungsindex (bei 633 nm)	2,645
Absorption	0,1
Partikelform	irregulär

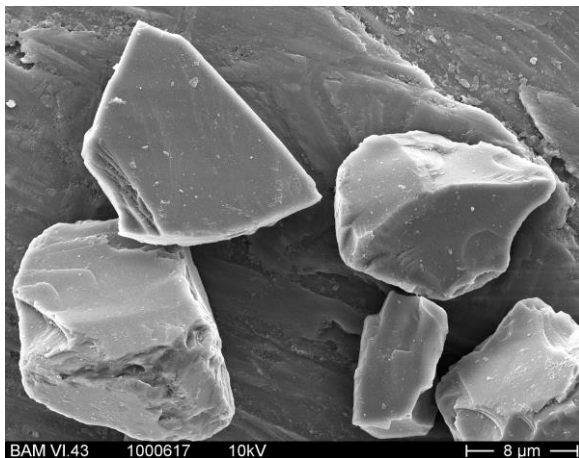


Bild 1: REM-Aufnahme des SiC-Pulvers

2.2. Probenpräparation

Die Probenteilung erfolgte grundsätzlich 1:8 mittels Rotationskegelprobenteiler (Laborette 27; Fritsch) und Rüttelrinne. Lediglich der erste Teilungsschritt musste per Kegelteilung erfolgen, da das größtmögliche Aufnahmevolumen der Auffangflaschen 500 ml betrug. Um den Fehler möglichst klein zu halten, wurden in Schritt 3 (vgl. Skizze in Bild 2) je eine Flasche aus Kegelteil A und B wieder zusammengeführt.

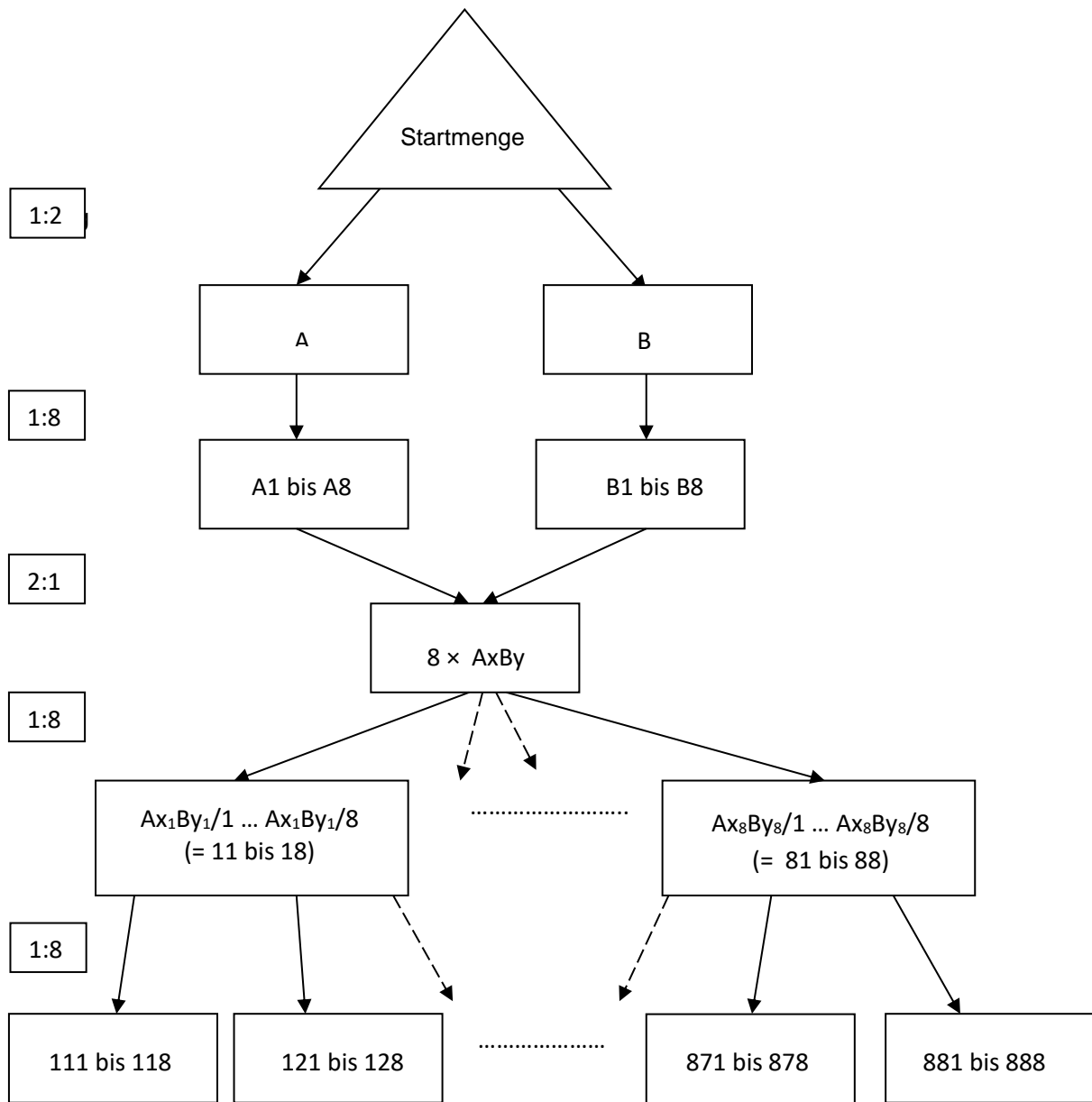


Bild 2: Schema der Probenentteilung

Im Ergebnis der Probenentteilung wurden 512 Einheiten ≥ 10 g in 30 ml-Glasflaschen erstellt und mit einem Schraubdeckel mit Dichtung verschlossen.

3. Homogenitätsprüfung

Die Homogenitätsprüfung des Materials BAM-D001 erfolgte an 24 ($\sqrt{n} = 22,6$) zufällig ausgewählten konfektionierten Einheiten. Je Probenflasche wurden drei Messungen mit jeweils neuer Probenahme und neuem Ansatz gemäß ISO 13320:2009 durchgeführt.

Die statistische Auswertung erfolgte mittels einfaktorieller Varianzanalyse (ANOVA) unter Nutzung der Software SoftCRM [2]. Anlage 1 enthält einen Ausdruck des mittels SoftCRM erzeugten Berichtes mit allen Einzelwerten des Homogenitätstests. Dabei ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Einheiten für $\alpha = 0,05$.

Der Unsicherheitsbeitrag u_{hom} wurde gemäß ISO Guide 35 [3] bestimmt, so dass der betragsmäßig größere Wert aus dem Vergleich zwischen s_{bb} und u_{bb} zur Anwendung kam. Tabelle 2 enthält die entsprechenden Werte.

Tabelle 2: Übersicht der Unsicherheitsbeiträge aus der Probenteilung

Kennwert	s_{bb} in μm	u_{bb} in μm	u_{hom} in μm
d ₁₀	0,003	0,004	0,004
d ₅₀	0,008	0,022	0,022
d ₉₀	0,022	0,017	0,022

s_{bb} : Standardabweichung zwischen den Flaschen

u_{bb} : Unsicherheitsbeitrag unter Berücksichtigung der Wiederholgenauigkeit der Methode

4. Stabilität des Referenzmaterials

Ausgehend von den chemischen Eigenschaften des SiC-Pulvers ist eine zeitliche Änderung der zertifizierten Eigenschaften auch bei Temperaturänderungen während Lagerung und Transport im Bereich von -20 °C bis +100 °C ausgeschlossen.

Um den Anforderungen des ISO Guide 35 [3] zu entsprechen, wurde eine andere Charge desselben Materials, die im Rahmen eines Ringversuches 2009 verwendet worden war, genutzt. Nach einer Lagerung von 30 Monaten erfolgten eine erneute Messung und ein Mittelwertvergleich mittels T-Test. Anlage 2 enthält eine Übersicht der Messwerte sowie die Mittelwerte und Standardabweichungen. Wie die Ergebnisse des T-Tests in Tabelle 3 belegen, wurden zwischen den Mittelwerten vor und nach der Lagerung keine signifikanten Unterschiede festgestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse des T-Tests zur Stabilitätsprüfung

T_{krit} (f = 32; p = 0,05)	T_{d10}	T_{d50}	T_{d90}
2,04	0,22	0,82	0,15

T_{krit} : kritischer Wert für den T-Test

T_{d10}, T_{d50}, T_{d90} : berechnete T-Werte für die entsprechenden Merkmale

5. Zertifizierung

5.1 Durchführung des Zertifizierungsringversuchs

Die Analyse des Materials BAM-D001 erfolgte nach einem einheitlichen Messverfahren entsprechend ISO 13320:2009 [1] in wässriger Suspension. Zusätzlich zur zufällig ausgewählten Probe erhielten alle Teilnehmer eine Standardarbeitsanweisung zur detaillierten Probenvorbereitung und Durchführung der Messung, sowie die optischen Kennwerte des Materials zur Auswertung nach der Mie-Rechnung. Jede Probe musste sechs Mal mit jeweiligem Neuansatz der Suspension gemessen werden.

Für die Auswahl der Teilnehmer zum Zertifizierungsringversuch galten folgende Maßgaben:

- zweimalige erfolgreiche *) Teilnahme an von der BAM durchgeführten RV oder
- Akkreditierung und mindestens einmalige erfolgreiche Teilnahme an einem von der BAM durchgeführten RV.

Ein möglichst breites Spektrum an Geräten verschiedener Hersteller war gewünscht, wobei die am häufigsten vertretenen Geräte/ Hersteller gemäß der Erfahrungen aus den RV auch entsprechend gewichtet vertreten sein sollten. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung nach Geräteherstellern.

*) Als erfolgreich wird eine Teilnahme ohne Ausreißerwert im Rahmen der statistischen Auswertung bezeichnet.

Tabelle 4: Übersicht der Geräte im Zertifizierungs-Ringversuch

Gerätehersteller	Anzahl der Teilnehmer
Beckman Coulter	3
Cilas	3
Malvern Instruments	3
Fritsch	1
Horiba	1
Microtrac	1
Sympatec	1

Die folgenden Einrichtungen haben am Zertifizierungsringversuch teilgenommen:

- Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Dresden
- H. C. Starck GmbH, Laufenburg
- H. C. Starck Ceramics GmbH & Co. KG, Selb
- Ivoclar-Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein
- K+S-Forschungsinstitut, Heringen/ Werra
- Nabaltec AG, Schwandorf
- Retsch Technology GmbH, Haan
- TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik
- TU Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
- Voestalpine Stahl GmbH, Linz, Österreich
- W. Haldenwanger, Technische Keramik GmbH & Co. KG, Waldkraiburg
- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, FB 5.4 und 5.5, Berlin

5.2 Statistische Auswertung

Die Auswertung der erhaltenen Messergebnisse erfolgte anonym. Alle Teilnehmer erhielten eine Verschlüsselungsnummer.

Anlage 3 enthält eine Zusammenfassung der „Certification Exercise“, erzeugt durch SoftCRM, einschließlich aller erhaltenen 78 Analysendaten.

Ausreißer unter den Mittelwerten wurden mit einer statistischen Sicherheit von 99 % nicht gefunden, weswegen alle Daten für die weiteren Berechnungen erhalten blieben. Die mittels Cochran-Test gefundenen Ausreißer nach Varianz wurden nicht entfernt, da in jedem Fall die Anforderungen der ISO 13320:2009 an die Wiederholgenauigkeit von den Laboren erfüllt wurden.

Die Berechnung der zertifizierten Werte erfolgte auf der Grundlage der Messreihenmittelwerte, für die die Annahme einer Normalverteilung durch den Kolmogorov-Smirnov-Test nicht widerlegt wurde.

Der Unsicherheitsbeitrag aus der Charakterisierung u_{char} ergibt sich aus:

$$u_{char}^2 = \sqrt{u_R^2 + u_r^2}$$

Dabei sind

u_R Standardabweichung des Mittelwertes der Messreihen-MW
(SD/\sqrt{n})

u_r mittlere Wiederholstandardabweichung ($\sqrt{\frac{\sum(SD_i)^2}{6n}}$)

n Anzahl der Labore ($n=13$)

5.3 Verifizierung

Eine Verifizierung erfolgte über die Messung des für das eingesetzte Messverfahren zertifizierten Referenzmaterials SRM 1021 vom NIST. Dieses Material wurde fünfmal entsprechend der Vorschriften des Zertifikats im FB 5.5 der BAM gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Verifizierung mittels SRM 1021 (NIST)

Messung	d ₁₀ in µm	d ₅₀ in µm	d ₉₀ in µm
Zertifikat	2,6 ± 0,53	5,8 ± 0,55	12,9 ± 1,14
N12/25-R6	2,529	5,615	12,457
N12/26-R12	2,462	5,683	13,288
N12/27-R37	2,434	5,669	13,389
N12/28-R43	2,509	5,671	12,912
N12/29-R49	2,421	5,609	12,886

5.4 Rückführung

Es handelt sich um ein methodenbasiertes Verfahren nach ISO 13320:2009.

5.5 Zertifizierte Werte mit Angabe ihrer Unsicherheit

Die zertifizierten Merkmale entsprechen den Mittelwerten der Messreihenmittelwerte aus dem Zertifizierungsringversuch.

Die Berechnung der kombinierten Unsicherheit u_c der zertifizierten Merkmale erfolgte gemäß ISO-Leitfaden GUM [4] nach

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2}$$

U ist die mit dem Faktor $k = 2$ erweiterte kombinierte Unsicherheit u_c , ermittelt nach:

$$U = k \times u_c = 2 \times \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2}$$

Die zertifizierten Werte für die mittels Laserstreulichtverfahren gemäß ISO 13320:2009 bestimmten Durchgangswerte der Volumenverteilungssummenkurve (Q_3) d_{10} , d_{50} und d_{90} , alle Unsicherheitsbeiträge sowie die kombinierte und die erweiterte Unsicherheit sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Zusammenstellung der zertifizierten Werte und ihrer Unsicherheit.

Kennwert	Äquivalent- durchmesser in μm *)	u_{hom} in μm	u_R in μm	u_r in μm	kombinierte Unsicherheit u_c in μm	erweiterte Unsicherheit U in μm *)
d_{10}	7,02	0,004	0,100	0,070	0,123	0,25
d_{50}	12,48	0,022	0,076	0,062	0,101	0,21
d_{90}	20,8	0,022	0,476	0,164	0,504	1,1

*) Rundung der Ergebnisse gemäß DIN 1333:1992 [5]

6. Anweisung zur Probenvorbereitung und Durchführung der Messung

6.1 Probenvorbereitung

Nassdispergierung

Das Pulver ist direkt vor der Messung nass zu dispergieren. Als Dispergiermittel wird eine 0,003 mol/l Tetranatriumdiphosphatlösung verwendet. Hierfür werden 0,798 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in einem Liter destilliertem Wasser gelöst.

Ultraschallbehandlung

Eine Menge von ca. 0,3 g der Probe wird in ein Becherglas gegeben, in dem 80 ml der 0,003 mol/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung vorgelegt wurden. Die Probe ist mittels Ultraschall(US)-Behandlung mindestens 3 Minuten lang zu dispergieren. Dafür ist vorzugsweise ein leistungsstarker (externer) US-Desintegrator zu verwenden.

Nach der US-Behandlung soll die Suspensionen in einem Kaltwasserbad auf Raumtemperatur gekühlt und hierbei bis zur Durchführung der Messung mit einem Magnetrührer bewegt werden.

6.2 Durchführung der Messung

In der Dispergiereinheit des Messgerätes wird 0,003 mol/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung vorgelegt und eine Hintergrundmessung durchgeführt. Danach entnimmt man mit einer Pipette die US-behandelte und gekühlte Suspension und gibt diese zu. Hierbei sind die Empfehlungen der Gerätehersteller für die Probenkonzentration in der Messzelle zu berücksichtigen. Während der Hintergrund- und Probenmessung soll die Suspension gerührt werden.

Insbesondere muss auf Blasenfreiheit der Suspension vor und während der Messung geachtet werden.

Die Berechnung der Partikelgrößenverteilung erfolgt nach Mie [1]. Folgende optische Parameter sind für die Berechnung nach Mie zu verwenden:

Brechungsindex n_p :	2,645
Imaginärteil des Brechungsindex k_p (Absorption):	0,1
Brechungsindex n_m des Dispergiermediums (Wasser):	1,33

Außerdem sollte; wenn möglich, ein Berechnungsmodell angewendet werden, dass eine *irreguläre* Partikelform berücksichtigt.

Die Feststoffdichte der Probe beträgt 3,205 g/cm³.

7. Literatur

- [1] ISO 13320:2009: Particle size analysis — Laser diffraction methods
- [2] Software SoftCRM <http://www.eie.gr/iopc/softcrm/index.html>
- [3] ISO Guide 35:2006: Reference Materials – General and statistical principles for certification
- [4] ISO/IEC Guide 98-3:2008: Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the

expression of uncertainty in measurement (GUM)

[5] DIN 1333:1992: Zahlenangaben

Report of Project

Referenzmaterial SiC Lasergranulometrie

(14-02-2012)

Homogeneity Study - Nested Design

Output for : Homog d10

Data for the Unit: 111

<i>Sub-Units</i>			
Repetitions	111/1	111/2	111/3
1	7,334	7,346	7,349

measurement unit : μm

Data for the Unit: 135

<i>Sub-Units</i>			
Repetitions	135/1	135/2	135/3
1	7,355	7,352	7,364

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 161

Sub-Units

Repetitions	161/1	161/2	161/3
1	7,367	7,356	7,361

measurement unit : μm

Data for the Unit: 236

Sub-Units

Repetitions	236/1	236/2	236/3
1	7,374	7,363	7,317

measurement unit : μm

Data for the Unit: 273

Sub-Units

Repetitions	273/1	273/2	273/3
1	7,372	7,36	7,36

measurement unit : μm

Data for the Unit: 283

Sub-Units

Repetitions	283/1	283/2	283/3
1	7,353	7,353	7,369

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 318

Sub-Units

Repetitions	318/1	318/2	318/3
1	7,355	7,362	7,363

measurement unit : μm

Data for the Unit: 342

Sub-Units

Repetitions	342/1	342/2	342/3
1	7,327	7,389	7,375

measurement unit : μm

Data for the Unit: 365

Sub-Units

Repetitions	365/1	365/2	365/3
1	7,376	7,369	7,373

measurement unit : μm

Data for the Unit: 433

Sub-Units

Repetitions	433/1	433/2	433/3
1	7,363	7,385	7,364

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 434

Sub-Units

Repetitions	434/1	434/2	434/3
1	7,349	7,363	7,366

measurement unit : μm

Data for the Unit: 464

Sub-Units

Repetitions	464/1	464/2	464/3
1	7,375	7,362	7,347

measurement unit : μm

Data for the Unit: 521

Sub-Units

Repetitions	521/1	521/2	521/3
1	7,371	7,334	7,352

measurement unit : μm

Data for the Unit: 573

Sub-Units

Repetitions	573/1	573/2	573/3
1	7,327	7,381	7,368

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 583

Sub-Units

Repetitions	583/1	583/2	583/3
1	7,355	7,376	7,353

measurement unit : μm

Data for the Unit: 645

Sub-Units

Repetitions	645/1	645/2	645/3
1	7,357	7,337	7,354

measurement unit : μm

Data for the Unit: 651

Sub-Units

Repetitions	651/1	651/2	651/3
1	7,352	7,355	7,347

measurement unit : μm

Data for the Unit: 686

Sub-Units

Repetitions	686/1	686/2	686/3
1	7,334	7,338	7,332

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 711

Sub-Units

Repetitions	711/1	711/2	711/3
1	7,289	7,349	7,358

measurement unit : μm

Data for the Unit: 766

Sub-Units

Repetitions	766/1	766/2	766/3
1	7,358	7,366	7,373

measurement unit : μm

Data for the Unit: 787

Sub-Units

Repetitions	787/1	787/2	787/3
1	7,362	7,343	7,356

measurement unit : μm

Data for the Unit: 815

Sub-Units

Repetitions	815/1	815/2	815/3
1	7,346	7,357	7,352

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 833

Sub-Units			
Repetitions	833/1	833/2	833/3
1	7,366	7,34	7,379

measurement unit : μm

Data for the Unit: 844

Sub-Units			
Repetitions	844/1	844/2	844/3
1	7,367	7,352	7,365

measurement unit : μm

ANOVA Table

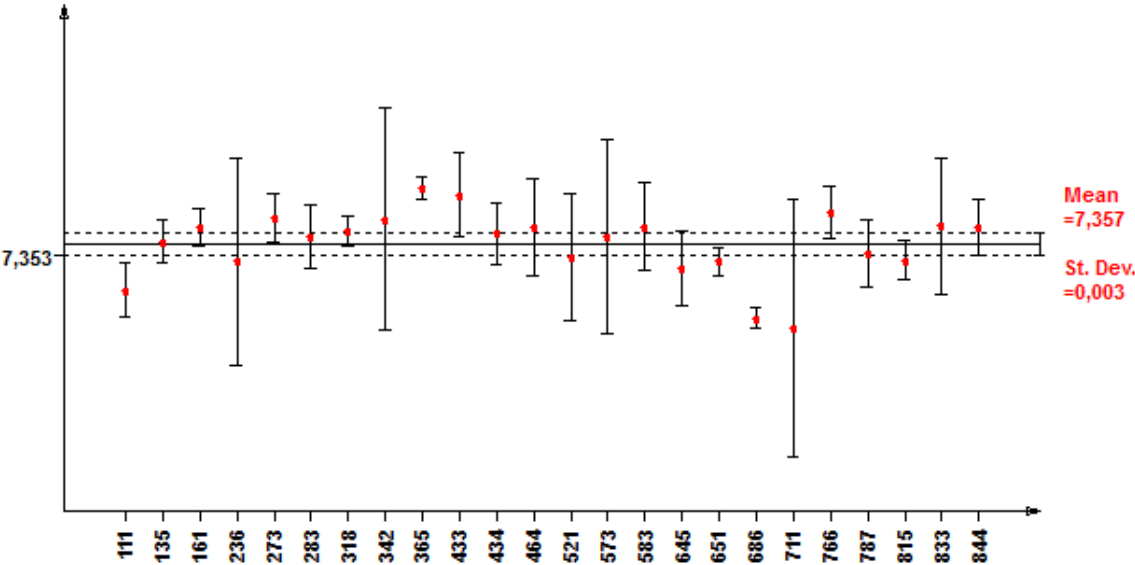
Source of Variation	SS	d.f.	MS	StDev	F	F-crit 95%	F-crit 99%
Between Units	0,007	23	0,000	0,003	1,120	1,757	2,219
Within Units	0,012	48	0,000	0,016			
Total	0,019	71					

Snedecor F-Test

Differences between units statistically significant? ($\alpha=95\%$) :No

Differences between units statistically significant? ($\alpha=99\%$) :No

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001



Homogeneity Study - Nested Design

Output for : Homog d50

Data for the Unit: 111

Sub-Units			
Repetitions	111/1	111/2	111/3
1	12,636	12,642	12,649

measurement unit : μm

Data for the Unit: 135

Sub-Units			
Repetitions	135/1	135/2	135/3
1	12,659	12,652	12,669

measurement unit : μm

Data for the Unit: 161

Sub-Units			
Repetitions	161/1	161/2	161/3
1	12,681	12,672	12,677

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 236

Sub-Units

Repetitions	236/1	236/2	236/3
1	12,683	12,674	12,597

measurement unit : μm

Data for the Unit: 273

Sub-Units

Repetitions	273/1	273/2	273/3
1	12,698	12,679	12,675

measurement unit : μm

Data for the Unit: 283

Sub-Units

Repetitions	283/1	283/2	283/3
1	12,65	12,654	12,685

measurement unit : μm

Data for the Unit: 318

Sub-Units

Repetitions	318/1	318/2	318/3
1	12,651	12,689	12,682

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 342

Sub-Units

Repetitions	342/1	342/2	342/3
1	12,629	12,712	12,706

measurement unit : μm

Data for the Unit: 365

Sub-Units

Repetitions	365/1	365/2	365/3
1	12,703	12,688	12,703

measurement unit : μm

Data for the Unit: 433

Sub-Units

Repetitions	433/1	433/2	433/3
1	12,69	12,723	12,678

measurement unit : μm

Data for the Unit: 434

Sub-Units

Repetitions	434/1	434/2	434/3
1	12,662	12,682	12,7

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 464

Sub-Units

Repetitions	464/1	464/2	464/3
1	12,7	12,676	12,673

measurement unit : μm

Data for the Unit: 521

Sub-Units

Repetitions	521/1	521/2	521/3
1	12,696	12,625	12,668

measurement unit : μm

Data for the Unit: 573

Sub-Units

Repetitions	573/1	573/2	573/3
1	12,636	12,713	12,693

measurement unit : μm

Data for the Unit: 583

Sub-Units

Repetitions	583/1	583/2	583/3
1	12,675	12,708	12,664

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 645

Sub-Units

Repetitions	645/1	645/2	645/3
1	12,682	12,647	12,681

measurement unit : μm

Data for the Unit: 651

Sub-Units

Repetitions	651/1	651/2	651/3
1	12,676	12,665	12,654

measurement unit : μm

Data for the Unit: 686

Sub-Units

Repetitions	686/1	686/2	686/3
1	12,646	12,647	12,642

measurement unit : μm

Data for the Unit: 711

Sub-Units

Repetitions	711/1	711/2	711/3
1	12,554	12,662	12,668

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 766

Sub-Units

Repetitions	766/1	766/2	766/3
1	12,673	12,683	12,701

measurement unit : μm

Data for the Unit: 787

Sub-Units

Repetitions	787/1	787/2	787/3
1	12,682	12,645	12,66

measurement unit : μm

Data for the Unit: 815

Sub-Units

Repetitions	815/1	815/2	815/3
1	12,658	12,667	12,659

measurement unit : μm

Data for the Unit: 833

Sub-Units

Repetitions	833/1	833/2	833/3
1	12,685	12,647	12,703

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 844

Sub-Units			
Repetitions	844/1	844/2	844/3
1	12,691	12,663	12,683

measurement unit : μm

ANOVA Table

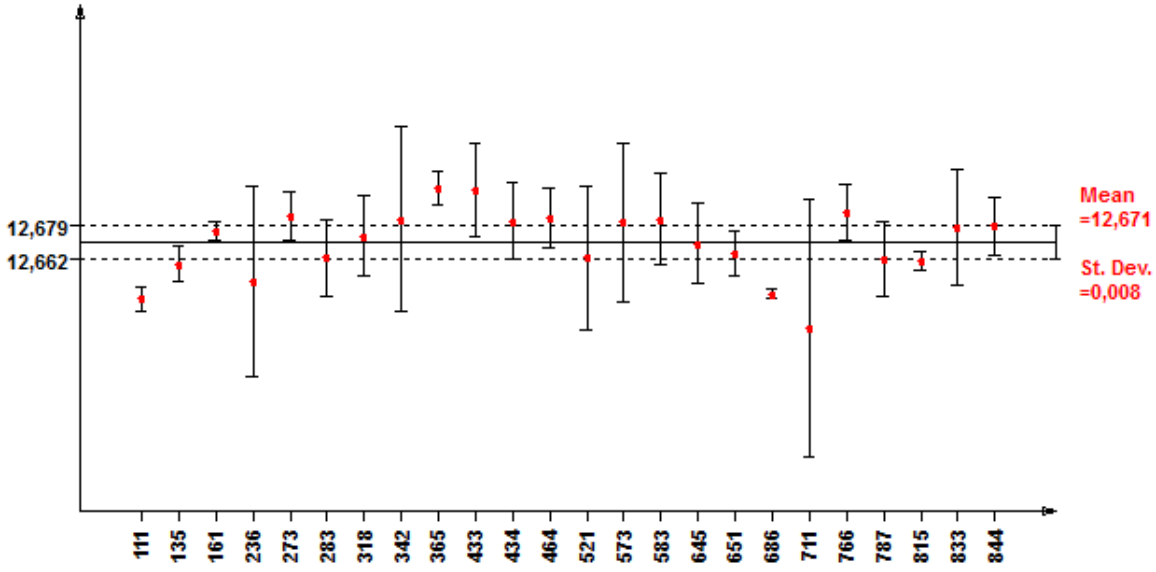
Source of Variation	SS	d.f.	MS	StDev	F	F-crit 95%	F-crit 99%
Between Units	0,020	23	0,001	0,008	1,295	1,757	2,219
Within Units	0,033	48	0,001	0,026			
Total	0,053	71					

Snedecor F-Test

Differences between units statistically significant? ($\alpha=95\%$) :No

Differences between units statistically significant? ($\alpha=99\%$) :No

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001



Homogeneity Study - Nested Design

Output for : Homog d90

Data for the Unit: 111

Sub-Units			
Repetitions	111/1	111/2	111/3
1	21,323	21,311	21,323

measurement unit : μm

Data for the Unit: 135

Sub-Units			
Repetitions	135/1	135/2	135/3
1	21,347	21,321	21,348

measurement unit : μm

Data for the Unit: 161

Sub-Units			
Repetitions	161/1	161/2	161/3
1	21,381	21,389	21,396

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 236

Sub-Units

Repetitions	236/1	236/2	236/3
1	21,375	21,375	21,232

measurement unit : μm

Data for the Unit: 273

Sub-Units

Repetitions	273/1	273/2	273/3
1	21,429	21,397	21,39

measurement unit : μm

Data for the Unit: 283

Sub-Units

Repetitions	283/1	283/2	283/3
1	21,323	21,326	21,394

measurement unit : μm

Data for the Unit: 318

Sub-Units

Repetitions	318/1	318/2	318/3
1	21,315	21,428	21,411

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 342

Sub-Units

Repetitions	342/1	342/2	342/3
1	21,319	21,435	21,456

measurement unit : μm

Data for the Unit: 365

Sub-Units

Repetitions	365/1	365/2	365/3
1	21,442	21,408	21,453

measurement unit : μm

Data for the Unit: 433

Sub-Units

Repetitions	433/1	433/2	433/3
1	21,435	21,488	21,38

measurement unit : μm

Data for the Unit: 434

Sub-Units

Repetitions	434/1	434/2	434/3
1	21,374	21,409	21,463

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 464

Sub-Units

Repetitions	464/1	464/2	464/3
1	21,439	21,382	21,416

measurement unit : μm

Data for the Unit: 521

Sub-Units

Repetitions	521/1	521/2	521/3
1	21,425	21,282	21,379

measurement unit : μm

Data for the Unit: 573

Sub-Units

Repetitions	573/1	573/2	573/3
1	21,34	21,456	21,424

measurement unit : μm

Data for the Unit: 583

Sub-Units

Repetitions	583/1	583/2	583/3
1	21,4	21,456	21,364

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 645

Sub-Units

Repetitions	645/1	645/2	645/3
1	21,413	21,347	21,433

measurement unit : μm

Data for the Unit: 651

Sub-Units

Repetitions	651/1	651/2	651/3
1	21,417	21,356	21,345

measurement unit : μm

Data for the Unit: 686

Sub-Units

Repetitions	686/1	686/2	686/3
1	21,351	21,333	21,349

measurement unit : μm

Data for the Unit: 711

Sub-Units

Repetitions	711/1	711/2	711/3
1	21,161	21,376	21,375

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 766

Sub-Units

Repetitions	766/1	766/2	766/3
1	21,383	21,399	21,466

measurement unit : μm

Data for the Unit: 787

Sub-Units

Repetitions	787/1	787/2	787/3
1	21,408	21,332	21,349

measurement unit : μm

Data for the Unit: 815

Sub-Units

Repetitions	815/1	815/2	815/3
1	21,372	21,369	21,355

measurement unit : μm

Data for the Unit: 833

Sub-Units

Repetitions	833/1	833/2	833/3
1	21,409	21,346	21,437

measurement unit : μm

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Data for the Unit: 844

Sub-Units			
Repetitions	844/1	844/2	844/3
1	21,43	21,372	21,403

measurement unit : μm

ANOVA Table

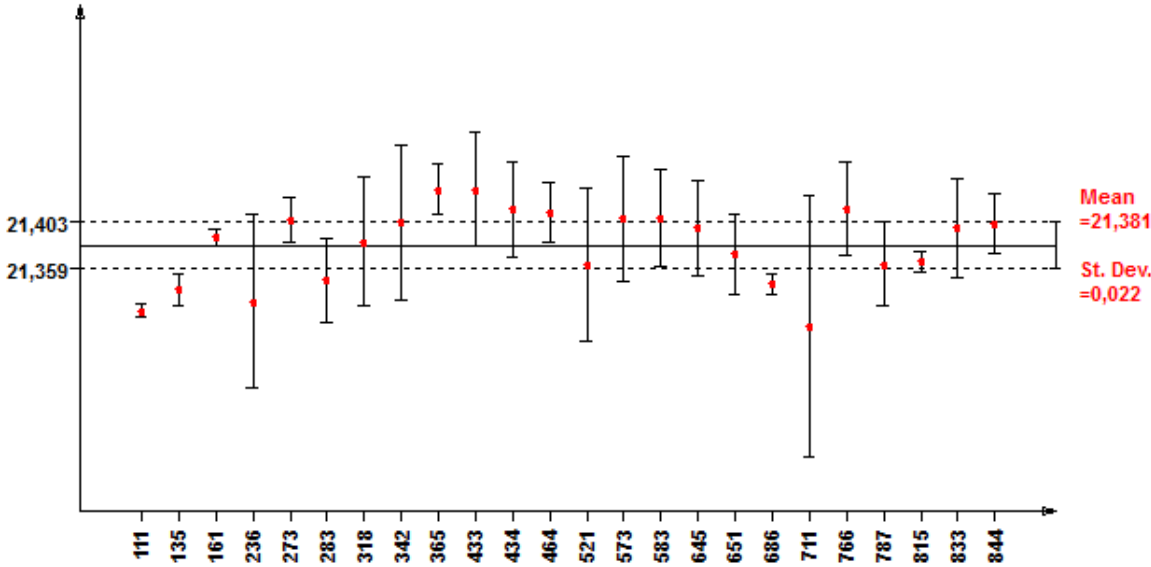
Source of Variation	SS	d.f.	MS	StDev	F	F-crit 95%	F-crit 99%
Between Units	0,091	23	0,004	0,022	1,553	1,757	2,219
Within Units	0,123	48	0,003	0,051			
Total	0,214	71					

Snedecor F-Test

Differences between units statistically significant? ($\alpha=95\%$) :No

Differences between units statistically significant? ($\alpha=99\%$) :No

Anlage 1 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001



Report of Project

Referenzmaterial SiC Lasergranulometrie

(06-03-2012)

Stability Study

Output for : Stab d10

Data for T= 21°C (Reference temperature)

Time in Weeks =>

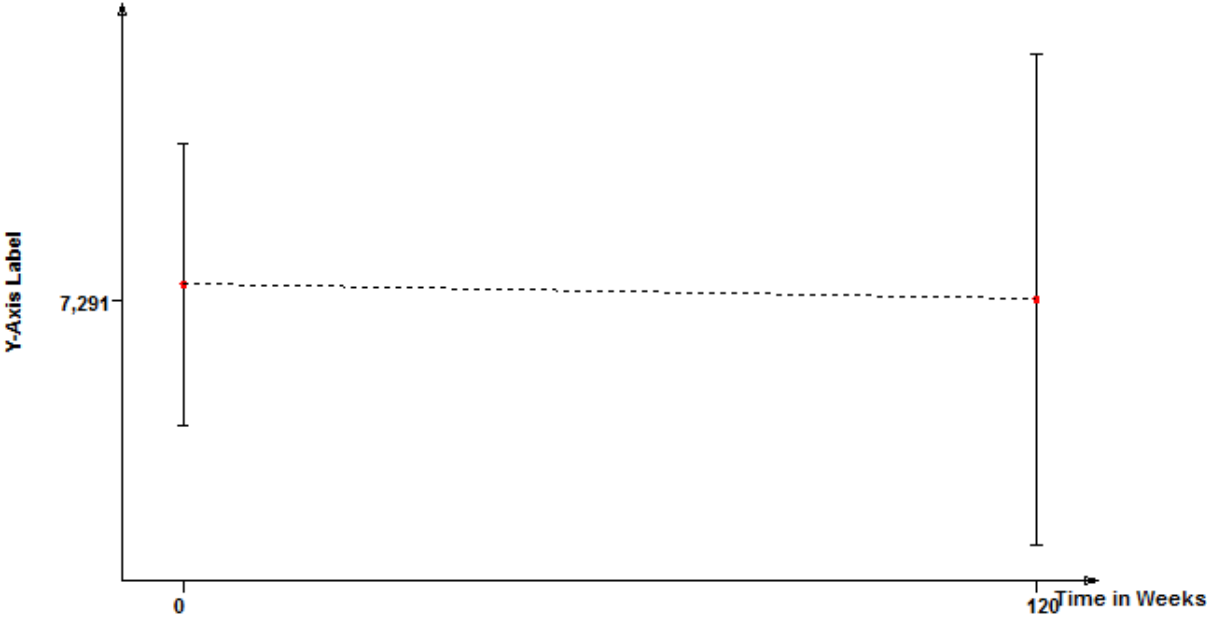
samples	0	120
1	7,248	7,217
2	7,354	7,287
3	7,271	7,319
4	7,313	7,285
5	7,245	7,216
6	7,258	7,585
7	7,352	7,218
8	7,272	7,313
9	7,285	7,299
10	7,306	7,302
11	7,32	7,289
12	7,328	7,239
13	7,327	7,254
14	7,384	7,286
15	7,265	7,322
16	7,213	7,245
17		7,267
18		7,299

measurement unit : μm

Table of mean values for T= 21°C

Mean	7,296	7,291
STDev	0,047	0,081
CV(%)	0,640	1,114

Graph of absolute values for T=21°C



Stability Study

Output for : Stab d50

Data for T= 21°C (Reference temperature)

Time in Weeks =>

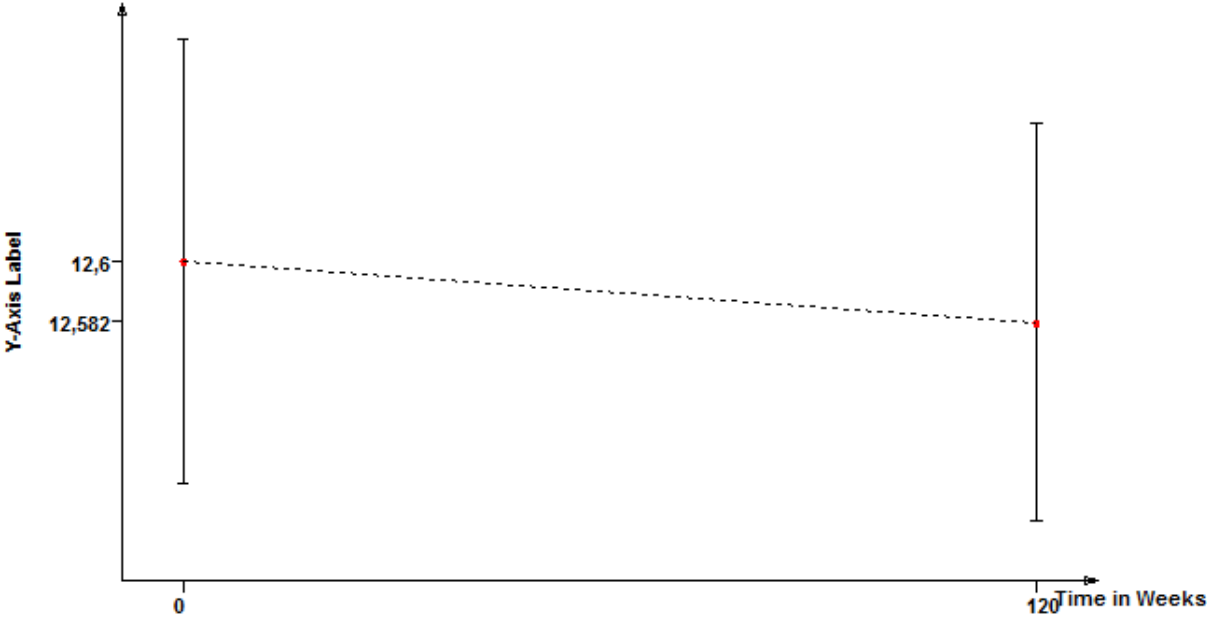
samples	0	120
1	12,512	12,534
2	12,683	12,59
3	12,551	12,653
4	12,629	12,531
5	12,525	12,586
6	12,68	12,63
7	12,675	12,53
8	12,551	12,639
9	12,654	12,607
10	12,595	12,628
11	12,629	12,615
12	12,637	12,508
13	12,624	12,469
14	12,64	12,6
15	12,561	12,661
16	12,456	12,598
17		12,471
18		12,622

measurement unit : μm

Table of mean values for T= 21°C

Mean	12,600	12,582
STDev	0,067	0,060
CV(%)	0,532	0,476

Graph of absolute values for T=21°C



Stability Study

Output for : Stab d90

Data for T= 21°C (Reference temperature)

Time in Weeks =>

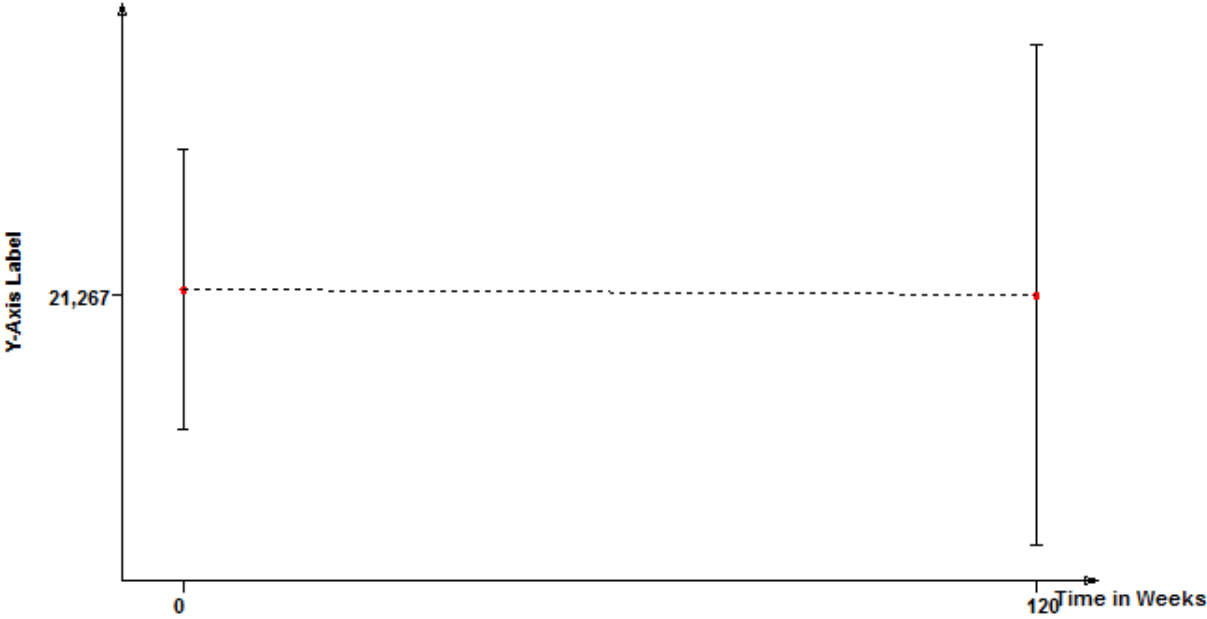
samples	0	120
1	21,138	21,093
2	21,425	21,332
3	21,207	21,462
4	21,338	21,334
5	21,195	21,099
6	21,4	20,675
7	21,401	21,294
8	21,203	21,396
9	21,214	21,327
10	21,259	21,385
11	21,331	21,384
12	21,322	21,164
13	21,295	21,205
14	21,328	21,307
15	21,225	21,423
16	21,053	21,225
17		21,322
18		21,38

measurement unit : µm

Table of mean values for T= 21°C

Mean	21,271	21,267
STDev	0,102	0,182
CV(%)	0,481	0,855

Graph of absolute values for T=21°C



Report of Project

Referenzmaterial SiC Lasergranulometrie

(14-02-2012)

Certification Exercise

Output for : RV d10

Summary Table

Lab	Mean	STDev	H.W. CI (95%)	Sample #1	Sample #2	Sample #3	Sample #4	Sample #5	Sample #6
1	6,420	0,013	0,013	6,430	6,430	6,420	6,410	6,430	6,400
2	6,867	0,005	0,005	6,870	6,860	6,870	6,870	6,860	6,870
3	6,277	0,010	0,011	6,260	6,290	6,280	6,280	6,280	6,270
4	7,401	0,010	0,010	7,396	7,384	7,403	7,411	7,407	7,404
5	7,345	0,011	0,011	7,359	7,357	7,335	7,343	7,342	7,333
6	6,883	0,039	0,041	6,940	6,900	6,860	6,840	6,910	6,850
7	6,906	0,020	0,021	6,876	6,905	6,915	6,887	6,924	6,926
8	7,087	0,029	0,030	7,063	7,055	7,066	7,114	7,111	7,115
9	7,174	0,167	0,175	7,148	7,021	7,107	7,115	7,500	7,150
10	6,910	0,161	0,169	7,235	6,884	6,846	6,850	6,817	6,827
11	7,148	0,010	0,010	7,130	7,160	7,150	7,150	7,150	7,150
12	7,453	0,026	0,027	7,460	7,450	7,470	7,430	7,420	7,490
13	7,349	0,074	0,078	7,389	7,284	7,329	7,257	7,373	7,459

Range [min..max]

[6,260 .. 7,500]

Case of No Pooling

Mean of means

7,017

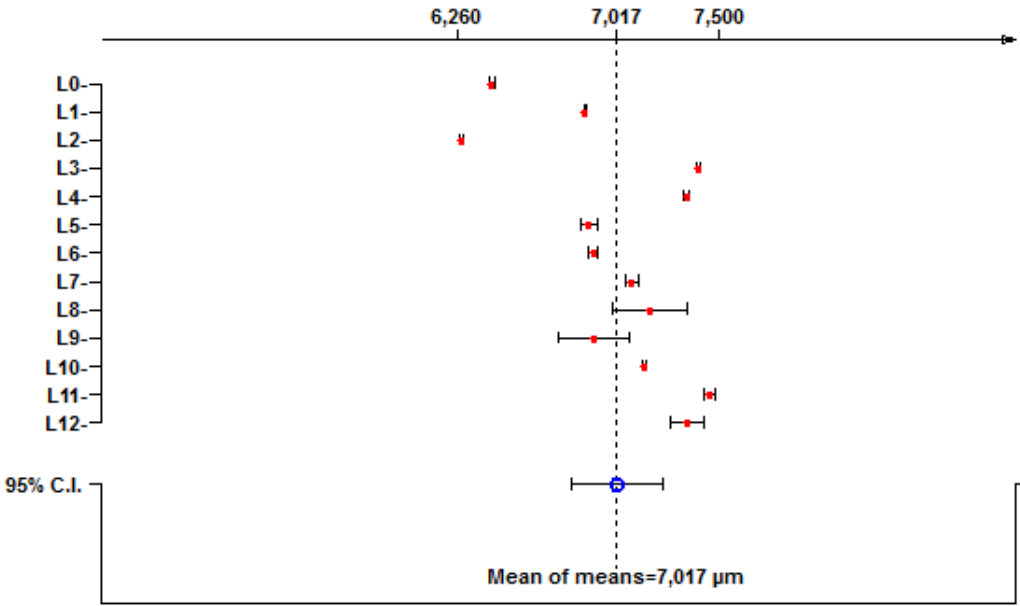
95% H.W. Confidence Interval

0,219

95% H.W. Tolerance Interval

1,115

No Pooling - Lab Means & their C.I. for RV d10



Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

STATISTICAL ANALYSIS FOR RV d10

Number of accepted Data sets (Labs)	13
Number of Individual Data (analysed samples)	78

TESTING FOR OUTLYING LAB MEANS

Dixon Test (a=0.05) Outliers Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Lab L2 is an outlier at a=0.05

Nalimov t-test (a=0.05) Outliers Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Lab L2 is an outlier at a=0.05

Grubbs test (Single) (a=0.05) Outliers NOT Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Grubbs test (Double)* (a=0.05) Outliers NOT Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

* The Double Grubbs Test is valid only when the Single Grubbs Test fails to detect any outlier

Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

TESTING OF VARIANCES

Cochran Test

OutLying Lab variances? (a=0.05) Yes
(a=0.01) Yes

Lab L8 is an outlier at a=0.01

Lab L8 is an outlier at a=0.05

Lab L9 is an outlier at a=0.01

Lab L9 is an outlier at a=0.05

Lab L12 is an outlier at a=0.01

Lab L12 is an outlier at a=0.05

Lab L5 is an outlier at a=0.01

Lab L5 is an outlier at a=0.05

Lab L7 is an outlier at a=0.05

Lab L11 is an outlier at a=0.05

Lab L6 is an outlier at a=0.05

One-way ANOVA

In this case only the variance between labs is determined and evaluated for its significance. The procedure is analog to the two-fold nested ANOVA described above.

Source of Variation	SS	DF	MS	StDev	F	F-cr(a=0.05)	F-cr(a=0.01)
BL	9,424	12	0,785	0,361	161,509	1,904	2,471
WL	0,316	65	0,005	0,070			
Total	9,740	77					

Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

Snedecor F-test

Differences between Labs statistically significant? (a=0.05) Yes

(a=0.01) Yes

Differences within Labs (between samples) statistically significant?(a=0.05) N/A

(a=0.01) N/A

POSSIBILITY TO POOL THE DATA

Snedecor F-test and Bartlett test show that pooling is: Not Allowed

In case of NO POOLING

Normality of Lab means distribution

Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors test (a=0.05) Normal

(a=0.01) Normal

Skewness & Kurtosis test (a=0.05) Normal

(a=0.01) Normal

Mean of Lab means 7,017 μm

StDev of the distribution of Lab means 0,362 μm

Half-width of the 95% CI of the Mean of Lab means 0,219 μm

Half-width of the 95% TI of the Mean of Lab means 1,115 μm

Certification Exercise

Output for : RV d50

Summary Table

Lab	Mean	STDev	H.W. CI (95%)	Sample #1	Sample #2	Sample #3	Sample #4	Sample #5	Sample #6
1	12,185	0,033	0,035	12,230	12,150	12,210	12,200	12,150	12,170
2	12,457	0,010	0,011	12,460	12,450	12,470	12,460	12,440	12,460
3	12,095	0,023	0,024	12,060	12,110	12,120	12,110	12,090	12,080
4	12,703	0,021	0,022	12,691	12,666	12,705	12,720	12,716	12,718
5	12,657	0,016	0,017	12,679	12,673	12,643	12,651	12,659	12,638
6	12,545	0,015	0,016	12,550	12,540	12,540	12,560	12,520	12,560
7	12,587	0,031	0,033	12,550	12,570	12,630	12,560	12,610	12,600
8	12,691	0,038	0,040	12,647	12,665	12,657	12,728	12,720	12,727
9	12,533	0,082	0,086	12,540	12,450	12,500	12,500	12,690	12,520
10	12,868	0,174	0,182	13,203	12,761	12,907	12,815	12,753	12,770
11	12,572	0,026	0,027	12,520	12,580	12,590	12,580	12,580	12,580
12	11,882	0,060	0,063	11,850	11,840	11,980	11,860	11,830	11,930
13	12,478	0,058	0,061	12,480	12,400	12,450	12,510	12,460	12,570

Range [min..max]

[11,830 .. 13,203]

Case of No Pooling

Mean of means

12,481

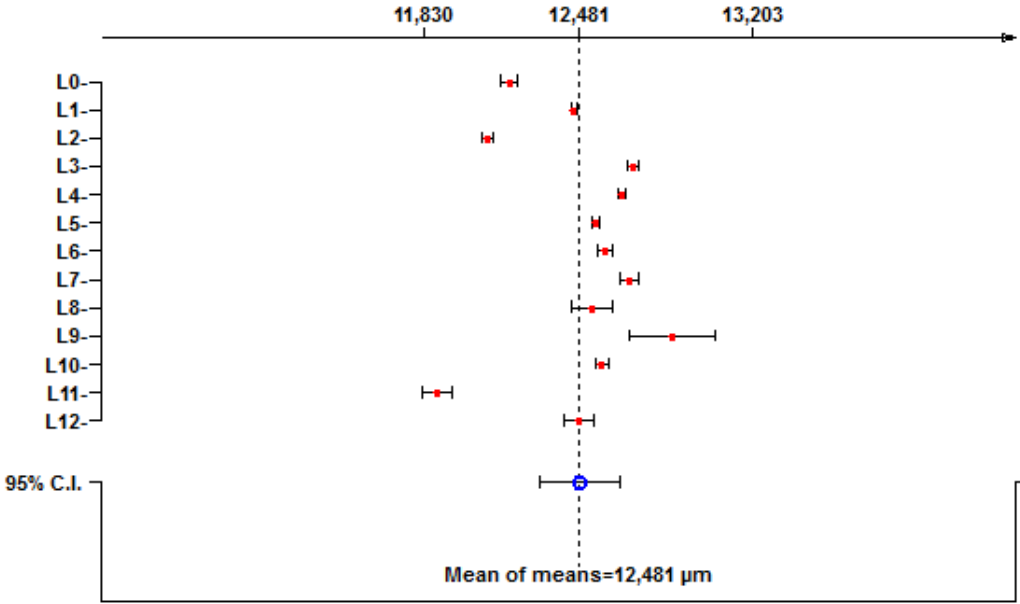
95% H.W. Confidence Interval

0,165

95% H.W. Tolerance Interval

0,842

No Pooling - Lab Means & their C.I. for RV (d50



Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

STATISTICAL ANALYSIS FOR RV d50

Number of accepted Data sets (Labs) 13

Number of Individual Data (analysed samples) 78

TESTING FOR OUTLYING LAB MEANS

Dixon Test (a=0.05) Outliers NOT Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Nalimov t-test (a=0.05) Outliers Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Lab L11 is an outlier at a=0.05

Grubbs test (Single) (a=0.05) Outliers NOT Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Grubbs test (Double)* (a=0.05) Outliers NOT Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

* The Double Grubbs Test is valid only when the Single Grubbs Test
fails to detect any outlier

Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

TESTING OF VARIANCES

Cochran Test

OutLying Lab variances? (a=0.05) Yes
(a=0.01) Yes

Lab L9 is an outlier at a=0.01

Lab L9 is an outlier at a=0.05

Lab L8 is an outlier at a=0.01

Lab L8 is an outlier at a=0.05

Lab L11 is an outlier at a=0.05

Lab L12 is an outlier at a=0.05

One-way ANOVA

In this case only the variance between labs is determined and evaluated for its significance. The procedure is analog to the two-fold nested ANOVA described above.

Source of Variation	SS	DF	MS	StDev	F	F-cr(a=0.05)	F-cr(a=0.01)
BL	5,380	12	0,448	0,272	117,411	1,904	2,471
WL	0,248	65	0,004	0,062			
Total	5,628	77					

Snedecor F-test

Differences between Labs statistically significant? (a=0.05) Yes
(a=0.01) Yes

Differences within Labs (between samples) statistically significant?(a=0.05) N/A

Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

($\alpha=0.01$) N/A

POSSIBILITY TO POOL THE DATA

Snedecor F-test and Bartlett test show that pooling is: Not Allowed

In case of NO POOLING

Normality of Lab means distribution

Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors test ($\alpha=0.05$) Normal

($\alpha=0.01$) Normal

Skewness & Kurtosis test ($\alpha=0.05$) Normal

($\alpha=0.01$) Normal

Certification Exercise

Output for : RV d90

Summary Table

Lab	Mean	STDev	H.W. CI (95%)	Sample #1	Sample #2	Sample #3	Sample #4	Sample #5	Sample #6
1	23,220	0,134	0,140	23,380	23,070	23,320	23,270	23,050	23,230
2	22,132	0,022	0,023	22,130	22,130	22,170	22,130	22,100	22,130
3	23,255	0,080	0,084	23,120	23,290	23,330	23,330	23,240	23,220
4	21,339	0,049	0,052	21,311	21,255	21,345	21,362	21,374	21,389
5	21,360	0,027	0,028	21,393	21,381	21,344	21,345	21,375	21,322
6	21,147	0,077	0,081	21,080	21,130	21,150	21,240	21,050	21,230
7	19,057	0,061	0,064	18,990	19,010	19,140	19,010	19,100	19,090
8	20,086	0,092	0,096	19,998	19,990	20,020	20,163	20,172	20,172
9	19,313	0,219	0,229	19,440	18,960	19,420	19,320	19,170	19,570
10	21,738	0,099	0,104	21,652	21,812	21,904	21,676	21,698	21,684
11	20,262	0,095	0,099	20,160	20,270	20,380	20,140	20,330	20,290
12	17,273	0,145	0,152	17,170	17,150	17,540	17,260	17,200	17,320
13	19,543	0,466	0,489	19,170	19,130	19,550	20,420	19,480	19,510

Range [min..max]

[17,150 .. 23,380]

Case of No Pooling

Mean of means

20,748

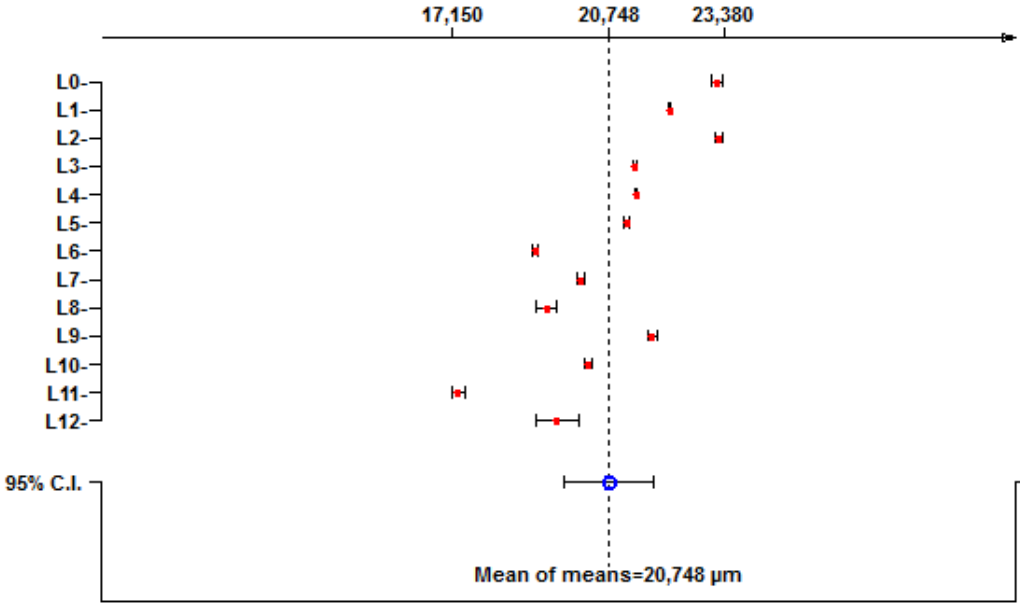
95% H.W. Confidence Interval

1,036

95% H.W. Tolerance Interval

5,284

No Pooling - Lab Means & their C.I. for RV d90



Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

STATISTICAL ANALYSIS FOR RV d90

Number of accepted Data sets (Labs) 13

Number of Individual Data (analysed samples) 78

Scheffe's multiple t-test

All Data Sets compatible two by two? No

TESTING FOR OUTLYING LAB MEANS

Dixon Test (a=0.05) Outliers NOT Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Nalimov t-test (a=0.05) Outliers Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Lab L11 is an outlier at a=0.05

Grubbs test (Single) (a=0.05) Outliers NOT Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

Grubbs test (Double)* (a=0.05) Outliers NOT Detected
(a=0.01) Outliers NOT Detected

* The Double Grubbs Test is valid only when the Single Grubbs Test fails to detect any outlier

Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

TESTING OF VARIANCES

Cochran Test

Outlying Lab variances? (a=0.05) Yes

(a=0.01) Yes

Lab L12 is an outlier at a=0.01

Lab L12 is an outlier at a=0.05

Lab L8 is an outlier at a=0.01

Lab L8 is an outlier at a=0.05

One-way ANOVA

In this case only the variance between labs is determined and evaluated for its significance. The procedure is analog to the two-fold nested ANOVA described above.

Source of Variation	SS	DF	MS	StDev	F	F-cr(a=0.05)	F-cr(a=0.01)
BL	211,748	12	17,646	1,714	654,922	1,904	2,471
WL	1,751	65	0,027	0,164			
Total	213,499	77					

Snedecor F-test

Differences between Labs statistically significant? (a=0.05) Yes

(a=0.01) Yes

Differences within Labs (between samples) statistically significant? (a=0.05) N/A

(a=0.01) N/A

Anlage 3 zum Zertifizierungsbericht BAM-D001

POSSIBILITY TO POOL THE DATA

Snedecor F-test and Bartlett test show that pooling is: Not Allowed

In case of NO POOLING

Normality of Lab means distribution

Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors test (a=0.05) Normal

(a=0.01) Normal

Skewness & Kurtosis test (a=0.05) Normal

(a=0.01) Normal