

# Bericht

zur Zertifizierung der Massenanteile von Chrom, Brom, Cadmium und Blei  
in Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymerisat (ABS)

Zertifiziertes Referenzmaterial

BAM-H010

Dr. Markus Ostermann  
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
Richard-Willstätter-Str. 11  
12489 Berlin  
Tel.: 030/8104 1143  
Fax.: 030/8104 1147  
E-Mail: [markus.ostermann@bam.de](mailto:markus.ostermann@bam.de)

April 2010

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Zusammenfassung	3
2. Einleitung	4
3. Beteiligte Laboratorien	5
4. Zielsetzung	6
5. Probenmaterial	6
6. Homogenitätsuntersuchungen	7
6.1. Homogenitätsmessungen am Granulat	7
6.2. Homogenitätsmessungen an den Pucks	9
6.3. Statistische Auswertung der Homogenitätsmessungen	9
7. Stabilität	11
7.1. Langzeitstabilität	11
7.2. Stabilität bei RFA Messungen	12
8. Zertifizierung	16
8.1. Kurzbeschreibung der Teilnehmer und Analysenverfahren	16
8.2. Kalibrierlösungen / Rückführbarkeit	18
8.3. Analysenergebnisse und statistische Betrachtung	19
9. Hinweise für den Benutzer	20
10. Information und Probenvertrieb	20

### Anhang : Darstellung der Laboreinzelwerte

Chrom	Anhang Seite 2
Brom	Anhang Seite 3
Cadmium	Anhang Seite 4
Quecksilber	Anhang Seite 5
Blei	Anhang Seite 6

## 1 Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt die Zertifizierungsmessungen, den Homogenitätstest und die Stabilitätsuntersuchungen am Kandidatenreferenzmaterial BAM-H010, dem ersten von insgesamt zehn Kunststoffreferenzmaterialien mit der Bezeichnung BAM-H001 bis BAM-H010. Die Referenzmaterialien bestehen aus einer Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) Matrix, die mit den Elementen Cd, Cr und Hg in oxidischer Form, mit Pb in der Form des Stearats und mit Br in der Form des Decabromphenylethers in unterschiedlichen Gehalten versetzt wurde. Diese Referenzmaterialien sind vorgesehen als Analysenkontroll-, Kalibrier- bzw. Rekalibrierproben hauptsächlich für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), sie sind aber auch für den Einsatz von Messmethoden geeignet, die einen nasschemischen Aufschluss erfordern. Die Proben sind in Form von 100 g Granulat in 250 mL Weithalsgläsern und in Form von 1, 2 und 6 mm dicken Scheiben mit einem Durchmesser von 4 cm erhältlich.

Folgende Massenanteile und Unsicherheiten wurden für BAM-H010 zertifiziert:

Element	Massenanteil in µg/g	Unsicherheit in µg/g ( $k = 2$ )	rel. Unsicherheit in % ( $k = 2$ )
Blei	<b>479</b>	17	3,4
Brom	<b>240</b>	21	8,7
Cadmium	<b>93</b>	5	5,3
Chrom	<b>470</b>	36	7,6

Der Massenanteil des Elementes Quecksilber wurde aufgrund der mangelnden Langzeitstabilität nicht zertifiziert, sondern wird nur als informativer Wert angegeben.

Element	Massenanteil in µg/g
Quecksilber	<b>415</b>

## 2 Einleitung

Für die Anwendung und Durchsetzung der EU Richtlinien „Restriction of Hazardous Substances (RoHS)“ und der Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)“ sowie für Anforderungen aus der Qualitätskontrolle und der Prozessoptimierung sind zertifizierte Kunststoffreferenzmaterialien für die Messung mit z.B. Röntgenfluoreszenzanalyse notwendig.

Entsprechend den o.g. Richtlinien sind die Konzentrationen von polybromierten Biphenylen (PBB) und polybromierten Diphenylethern (PBDE), Blei, Chrom (VI), Quecksilber und Cadmium in elektronischen Geräten mit Wirkung vom 1. Juni 2006 reglementiert. Darüber hinaus müssen alle elektrischen (elektronischen) Geräte und Produkte vom Hersteller zurückgenommen und entsorgt werden. Daher besteht von Seiten der Industrie ein großes Interesse, schnelle und kostengünstige Analysenverfahren vorzuhalten um die Produktqualität und die Konformität der Produkte mit den bestehenden Gesetzen sicherzustellen.

Der verbreitetste Einsatz von z.B. ABS-Kunststoffmaterialien findet sich in der Produktion von Gehäusen jedweder Art, Isolierungen oder bei der Herstellung von Schaltkreisen. Viele heutzutage gängige analytische Verfahren, die zur Bestimmung dieser Elemente in Kunststoffen genutzt werden, beruhen auf einer matrixangepassten Kalibration. Darüber hinaus ist die Entwicklung eines Analysenverfahrens erstrebenswert, das zeitnah und ohne aufwendige Aufschlussverfahren die Charakterisierung von chemischen Elementen in Kunststoffen gestattet. Röntgenfluoreszenzanalyse bietet sich hier im besonderen Maße an und hat signifikante Vorteile gegenüber anderen Analyseverfahren. Der größte Vorteil der RFA ist, dass keine vorhergehende Probenbehandlung erfolgen muss. Nachteil ist (bisher), dass kaum oder keine geeigneten Referenzmaterialien zur Verfügung stehen. Die RFA bedingt aber die Bereitstellung geeigneter zertifizierter Referenzmaterialien zur Kalibrierung und Richtigkeitskontrolle. Oftmals enthalten verfügbare Standards nicht alle erforderlichen Elemente oder decken nicht den erforderlichen Konzentrationsbereich ab. Oder aber die Kunststoffe bestehen aus einer anderen Matrix (z.B. Polyvinylchlorid (PVC) bzw. Polyethylen (PE)) als der, die durch die Industrie verwendet wird. Die Fachhochschule Münster (FH-MS) und die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) haben daher ein Projekt zur Zertifizierung von 10 ABS Materialien (BAM-H001 bis BAM-H010) mit unterschiedlichen Elementgehalten für Br, Cr, Cd, Pb und Hg (<0,2 % (w/w)) aufgenommen. Die Entwicklung und Herstellung sowie die Vorcharakterisierung wurde durch die FH-MS geleistet<sup>123</sup>. Die Zertifizierung der Referenzmaterialien erfolgte durch die BAM.

---

<sup>1</sup> C. Mans et al., Spectrochimica Acta, Part B, **2007**; 62B, 116.

<sup>2</sup> C. Mans et al. X-Ray Spectrom., **2008**, accepted for publ. 10/2008

<sup>3</sup> C. Simons et al., JAAS, **2008**, 23, 1038

### **3 Beteiligte Laboratorien**

Herstellung des Materials:

- Fachhochschule Münster Fachbereich Chemieingenieurwesen, Steinfurt

Homogenitätstests:

- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin  
AG Anorganische Prozessanalytik - RFA

Chemische Analysen zur Zertifizierung:

- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin  
AG Anorganische Prozessanalytik - RFA  
AG Metallanalytik, anorganische Referenzmaterialien  
AG Anorganische Umweltanalytik  
AG Primärkalibriersubstanzen, Elementspurenanalytik  
AG Isotopenanalytik
- Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Abteilung Elementanalytik
- Currenta GmbH & Co. OHG Services Analytik Elementanalytik / Kennzahlen  
51368 Leverkusen
- ThyssenKrupp Steel AG Werkstoffkompetenzzentrum  
Prüfung und Analyse, Chemische Analytik  
47161 Duisburg
- California Department of Public Health (CDPH), Environmental Health Laboratory  
Branch  
850 Marina Bay Parkway, G365/EHLB, Richmond, CA

Auswertung und Report:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin  
AG Anorganische Prozessanalytik - RFA

## **4 Zielsetzung**

Ziel der Zertifizierung von BAM-H001 bis BAM-H010 ist es, ABS Kunststoffreferenzmaterialien anzubieten, die verschiedene Gehalte an Br, Cd, Cr, Hg und Pb enthalten und damit zur Überwachung der EU Richtlinien RoHS und WEEE und weiterer Verordnungen dienen können. Die Referenzmaterialien sollen insbesondere für den Einsatz bei der RFA, aber auch für andere Analysenmethoden, die einen nasschemischen Aufschluss des Materials erfordern, geeignet sein. Das fertige Referenzmaterial wird daher in der Form von Granulaten (ca. 100 g Abpackung mit 2 mm hohen Zylindern mit 2 mm Durchmesser) und in der Form von Scheiben (Pucks) verschiedener Dicke (1, 2 und 6 mm) zur Verfügung gestellt. Die verschiedenen Materialstärken ergeben sich aus dem für das Referenzmaterial vorgesehenen Einsatzgebiet der Überwachung der RoHS Richtlinie mit RFA. Die zu überwachenden Gegenstände (z.B. Gehäuse von Elektrogeräten) weisen in der Regel Dicken zwischen 1 bis 6 mm auf.

## **5 Probenmaterial**

Die Herstellung der Kandidaten-Referenzmaterialien erfolgte an der FH Münster. Das Ausgangsmaterial (ABS Rotek 3001) wurde durch die FH Münster bei der Firma Romira in Pinneberg bezogen. Cd, Cr und Hg wurden in oxidischer Form, Pb in der Form des Stearats und Br in der Form des Decabromphenylethers in unterschiedlichen Mengen dem ABS Material zugesetzt. Es wurden 9 verschieden dotierte Materialien hergestellt und um das Rohmaterial als Blindwertprobe ergänzt. Von jedem Material wurden ca. 140 kg Granulat hergestellt. Beim Herstellungsprozess wurde darauf geachtet, dass bei der Dotierung des Kunststoffes mit den entsprechenden Verbindungen nicht einfach eine Verdünnungsreihe hergestellt wurde, sondern dass neun voneinander unabhängige Mischungen angesetzt wurden. Die Konzentrationsbereiche der dotierten Elemente liegen für Hg, Pb, Cr und Br zwischen 0 und 1500 µg/g und für Cd zwischen 0 und 180 µg/g. Die Konzentrationsverhältnisse der Elemente zueinander wurde derart eingestellt, dass für alle Proben ein etwa gleicher Massenschwächungskoeffizient (für RFA Messungen) erreicht wurde. Dies wurde deshalb angestrebt, um eine direkte Vergleichbarkeit bei RFA zu erreichen. Die Elementverbindungen wurden mit einem Additiv (Misch-Hilfsmittel) dem ABS Granulat in einem Extruder der Marke „Brabender Plasticorder“ zugesetzt und homogenisiert. Das Additiv diente der besseren Vermischung der Elementverbindungen mit dem ABS Material und der einfacheren Handhabung beim Extrudieren. Während des Verfahrens zur Herstellung der Kandidatenreferenzmaterialien wurde deutlich, dass es nicht möglich ist, die eingewogenen Gehalte der zu dotierten Elementverbindungen ohne Verlust in den fertigen Kunststoffen wiederzufinden. Daher wurden vor der eigentlichen Zertifizierungsarbeit die nominellen Gehalte an Br, Cd, Cr, Hg und Pb mit Neutronenaktivierungs-

analyse (NAA) und im Fall des Pb mit ICP-OES bestimmt. Die Liste mit den nominellen Gehalten an Br, Cd, Cr, Hg und Pb der Kandidatenreferenzmaterialien BAM-H001 bis BAM-H010 standen zu Beginn der Zertifizierung den Teilnehmern als Richtwerte zur Verfügung.

Die Pucks wurden aus dem fertigen und schon homogenisierten Granulat durch eine weitere Extrusion hergestellt. Von jedem Material wurden je 500 Pucks in der Stärke 1, 2 und 6 mm hergestellt. Insgesamt wurden also pro Material 1500 Pucks in Kunststoffbeutel verpackt und beschriftet. Das detaillierte Verfahren zur Herstellung des Granulats und der Pucks wurde zu einem Patent angemeldet<sup>4</sup>. Die Granulate und die Pucks wurden nach der Fertigstellung von der FH Münster an die BAM überführt. Bis zur Übernahme der 10 ABS Materialien zur Zertifizierung durch die BAM wurden die Proben von der FH Münster mit ABS-0 bis ABS-8 bzw. ABS-QC bezeichnet. An der BAM wurden von jedem Granulat 500 braune 250 mL Weithalsgläser mit je 100 g Material befüllt.

## **6 Homogenitätsuntersuchungen am Kandidatenreferenzmaterial BAM-H010**

Für die Untersuchung der Homogenität des Kandidatenreferenzmaterials BAM-H010 wurde sowohl das Granulat als auch die Pucks herangezogen. Die Untersuchung der Homogenität für die Zertifizierung erfolgte an der BAM mit Hilfe der RFA. In die Unsicherheitsbetrachtung gingen dabei die Homogenitätsmessungen der Pucks ein.

### **6.1 Homogenitätsmessungen am Granulat**

Bei den Messungen des Granulats wurden eine Kunststoffprobe desselben Materials und eine Aluminiumprobe „SUS ALCOA SQ-13-X“ als Driftproben mitgemessen. Die Analysenkontrollprobe „SUS ALCOA SQ-13-X“ diente zur Ermittlung der Verfahrensstreuung und der tatsächlichen Instrumentendrift für Cr, Cd und Pb. Zur Ermittlung der Verfahrensstreuung von Br und Hg wurden empirische Daten (Erfahrungswerte aus alten Messungen) herangezogen, da es nicht möglich war, diese gleichzeitig mit den anderen Werten zu ermitteln. Eine Driftkorrektur durch wiederholte Messung ein und derselben Kunststoffprobe war nicht möglich, da der Kunststoff unter dem Einfluss von intensiven Röntgenstrahlen zu altern beginnt. Dadurch wird die Zusammensetzung der Matrix verändert, was seinerseits zu einem veränderten Massenschwächungskoeffizienten und damit zu driftenden Messergebnissen führt. Eine eingehendere Beschreibung des Problems findet sich im Kapitel Stabilität.

Von dem in 500 Gläser abgefüllten Granulat wurden 40 Gläser (8%) entnommen und deren Inhalt für den Homogenitätstest eingesetzt. Vom Inhalt eines Glases wurden 3 Proben von je 6 g für die RFA Messungen entnommen. Um eine kleinere Streuung bei den RFA-Messungen

---

<sup>4</sup> German Patent Application 10200505443.6 „Standardsatz zur Kalibrierung“

für die Granulate zu erhalten, wurde das Granulat nicht als Schüttgutprobe, sondern als verpresste Probe gemessen. Dazu wurden die 6 g Granulat in einen Aluminiumbecher geschüttet, 30 Minuten bei ca. 100 °C im Trockenschrank getempert und dann im noch warmen Zustand bei 20 kN für 10 Sekunden verpresst.

Weil für nasschemische Untersuchungen Probengrößen von ca. 0,2 g von besonderem Interesse sind, wie z.B. für ICP-MS Messungen, sollten die Ergebnisse der Homogenitätsmessungen auf diese Probengröße anwendbar sein. Daher wurden im Fall des Granulates andere Spektrallinien zur Auswertung als für die Pucks herangezogen. Da die charakteristischen Spektrallinien aus unterschiedlichen, jedoch bekannten Schichtdicken stammen, kann in Verbindung mit der maximal zur Verfügung stehenden messbaren Fläche der Probe, die sich aus der Öffnung des Probenhalters ergibt, das Volumen errechnet werden, für das die Ergebnisse der Homogenitätsmessungen gültig sind. Die verwendeten Spektrallinien und sich daraus ergebenden errechneten Probenmassen findet sich in Tabelle 1. Die nicht auf systematische Einflüsse korrigierten Ergebnisse der Messungen für das verpresste Granulat mit den jeweiligen Wiederholpräzisionen sind in der Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 1** Verwendete Spektrallinien, rechnerische Probenmassen und instrumentelle Einstellungen der MagiX PRO Panalytical für das Granulat BAM-H010

Linie	Kollimator Einstellung	Filter	Blenden- durchmesser	Kristall	Röhren- einstellungen	rechnerische Probenmasse*
Cd-K $\alpha$ 1	150 $\mu$ m	300 $\mu$ m brass	20 mm	LiF 200	60 kV / 60 mA	1,7 g
Cr-K $\alpha$ 1	150 $\mu$ m	none	10 mm	LiF 200	60 kV / 60 mA	0,35 g
Hg-M $\alpha$ 1	550 $\mu$ m	none	20 mm	Ge 111-C	30 kV / 125 mA	0,11 g
Pb-M $\alpha$ 1	550 $\mu$ m	none	20 mm	Ge 111-C	30 kV / 125 mA	0,14 g
Br-L $\alpha$ 1	550 $\mu$ m	none	20 mm	PE 002-C	30 kV / 125 mA	0,04 g

\*die rechnerische Probenmasse ergibt sich aus einer angenommenen Dichte von 1,08 g·cm<sup>-3</sup> für das ABS Material und dem errechneten Austrittsvolumen der jeweiligen Spektrallinien.

**Tabelle 2** Die nicht auf systematische Einflüsse korrigierten Ergebnisse der RFA-Homogenitätsmessungen für das verpresste Granulat, über alle Messungen gemittelt

	Cr ( $\mu$ g/g)	Br ( $\mu$ g/g)	Cd ( $\mu$ g/g)	Hg ( $\mu$ g/g)	Pb ( $\mu$ g/g)
<b>Mittelwert Granulat</b>	505	234	86	428	487
Standardabweichung	2	1	0,5	5	2
rel. Standardabweichung (%)	0,35	0,56	0,54	1,19	0,37



## 6.2 Homogenitätsmessungen an den Pucks

Zusätzlich zum Granulat wurden für BAM-H010 alle 1500 Pucks durchgemessen. Die instrumentellen Daten für die RFA-Messungen der Pucks finden sich in Tabelle 3. Die Ergebnisse der Messungen für die Pucks in den verschiedenen Dicken mit den jeweiligen Wiederholpräzisionen sind in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 3** Verwendete Spektrallinien und instrumentelle Einstellungen der MagiX PRO Panalytical für die Pucks BAM-H010

Linie	Kollimator Einstellung	Filter	Blendendurchmesser	Kristall	Röhreneinstellungen
Cd-K $\alpha$ 1	150 $\mu$ m	300 $\mu$ m brass	37 mm	LiF 200	60 kV / 60 mA
Cr-K $\alpha$ 1	150 $\mu$ m	none	37 mm	LiF 200	60 kV / 60 mA
Hg-L $\alpha$ 1	150 $\mu$ m	none	37 mm	LiF 200	60 kV / 60 mA
Pb-L $\alpha$ 1	150 $\mu$ m	none	37 mm	LiF 200	60 kV / 60 mA
Br-K $\beta$ 1	150 $\mu$ m	none	37 mm	LiF 200	60 kV / 60 mA

**Tabelle 4** .Unkorrigierte Ergebnisse der RFA-Homogenitätsmessungen für die Pucks in den verschiedenen Stärken

	Cr ( $\mu$ g/g)	Br ( $\mu$ g/g)	Cd ( $\mu$ g/g)	Hg ( $\mu$ g/g)	Pb ( $\mu$ g/g)
<b>Mittelwert 6mm</b>	510	234	86	428	483
Standardabweichung	2	1	1	6	2
rel. Standardabweichung (%)	0,49	0,51	0,69	1,37	0,50
<b>Mittelwert 2 mm</b>	510	234	86	434	481
Standardabweichung	2	1	1	6	3
rel. Standardabweichung (%)	0,45	0,49	0,65	1,3	0,53
<b>Mittelwert 1 mm</b>	525	241	89	442	496
Standardabweichung	2	2	1	8	4
rel. Standardabweichung (%)	0,44	0,84	1,0	1,9	0,81

## 6.3 Statistische Betrachtung der Homogenitätsmessungen

Die Unsicherheit der Ergebnisse der Homogenitätsmessungen  $u_{bb}$  setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

- Verfahrensstandardabweichung der Untersuchungsmethode;
- Standardabweichung durch Inhomogenitäten ‚zwischen den Proben‘, durch Analyse verschiedener Proben ermittelt;
- Standardabweichung durch Inhomogenitäten ‚innerhalb der Proben‘, durch mehrere Analysen an verschiedenen Stellen der Messoberfläche einer Probe ermittelt.

Der durch Inhomogenitäten bedingte Unsicherheitsbeitrag zur Gesamtunsicherheit bei der Zertifizierung wird durch Terme bestimmt, welche die Differenzen zwischen den quadrierten, experimentell erhaltenen Standardabweichungen (Varianzen) und der quadrierten Verfahrensstandardabweichung enthalten.

Die Verfahrensstandardabweichung sollte exakt nur durch wiederholte Analyse ein und derselben Probenteilfläche des Kunststoffes, d.h. mit zerstörungsfreien Methoden, oder an einer ideal homogenen Probe bestimmt werden.

Es zeigte sich, dass die Homogenitätsmessung der ABS Kunststoffen mit RFA nicht vollkommen zerstörungsfrei arbeitet, sondern dass der Kunststoff unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen zu altern beginnt. Daher konnte auf diesem Wege keine Verfahrensstandardabweichung der Untersuchungsmethode und keine Instrumentendrift ermittelt werden. Die Verfahrensstandardabweichung wurde deshalb durch die gleichzeitige Messung des Aluminiumstandards „SUS ALCOA SQ-13-X“ für Cr, Cd und Pb ermittelt. Zur Ermittlung der Verfahrensstreuung von Br und Hg wurden empirische Daten (Erfahrungswerte aus alten Messungen) herangezogen.

Es wurden Homogenitätsmessungen sowohl am gepressten Granulat als auch an den Pucks durchgeführt. Zum Erstellen des Unsicherheitsbudgets werden die Homogenitätsmessungen der Pucks herangezogen, da die Zertifizierung für alle Formen des Materials gelten soll und die Unsicherheit für das Material dort am höchsten ist (worst-case-Abschätzung).

Die Ergebnisse der Rechnungen für die einzelnen Elemente in den gepressten Granulatproben zur Ermittlung von  $u_{bb}$  sind in der nachfolgenden Tabelle 5 dargestellt. Die Ergebnisse der Rechnungen für die Pucks finden sich in Tabelle 6.

**Tabelle 5** Ergebnis der Homogenitätsmessung für  $u_{bb}$  in  $\mu\text{g/g}$  für das Granulat

Element	Cr	Br	Cd	Hg	Pb
$u_{bb}$	0,807	0,851	0,197	3,774	1,031

**Tabelle 6** Ergebnis der Homogenitätsmessung für  $u_{bb}$  in  $\mu\text{g/g}$  für die Pucks

Element	Cr	Br	Cd	Hg	Pb
$u_{bb}$ (Pucks 1 mm)	0,0067	0,0100	0,0144	0,0273	0,0104
$u_{bb}$ (Pucks 2 mm)	0,0140	0,0131	0,0146	0,0188	0,0144
$u_{bb}$ (Pucks 6 mm)	0,0062	0,0071	0,0086	0,0207	0,0061

## 7 Stabilität

### 7.1 Langzeitstabilität

Es muss bei dem vorliegenden Material zwischen Langzeitstabilität und der Stabilität während RFA Messungen unterschieden werden. Sowohl das Granulat als auch die Pucks sind nach Herstellerangaben bei normaler Lagerung unter Umgebungsbedingungen in ihrer Matrixzusammensetzung über einen Zeitraum von mindestens 5 Jahren stabil. Normale Lagerung bedeutet nach Herstellerangaben lichtgeschützt bei Raumtemperatur.

Zur Ermittlung der thermischen Langzeitstabilität für die Elementgehalte wurde der Kunststoff 6 Monate bei -18°C, Raumtemperatur (20°C), 40°C und bei 60°C im Trockenschrank bzw. in einem dafür vorgesehenen Gefrierfach gelagert. Es wurden für jede Temperatur 3 Proben des Granulats und 6 Proben (Pucks), also insgesamt 36 Proben eingelagert. Die Proben wurden einmal monatlich mit der WDRFA gemessen. Zur Überprüfung der Gerätestabilität und von Driften wurde zusätzlich zu den Proben die stabile Analysenkontrollprobe „SUS ALCOA SQ-13-X“ mitgemessen. Die Ergebnisse der Langzeituntersuchung sind in Tabelle 7 aufgetragen. Nach rechnerischer Auswertung (2-faktorielle ANOVA) der thermischen Langzeitstabilität hat sich herausgestellt, dass Quecksilber nicht in einer ausreichend thermisch stabilen Pigmentform in dem ABS vorliegt und daher nicht zertifiziert werden kann. Für alle anderen Elemente ergeben sich folgende Unsicherheiten:

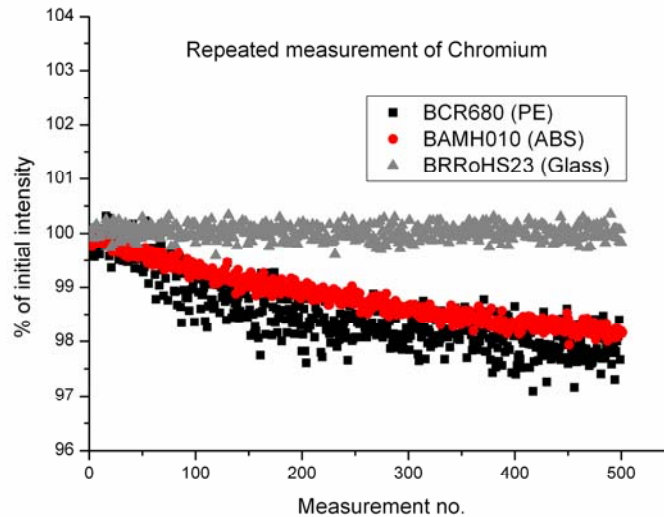
**Tabelle 7** Unsicherheitsbeitrag  $u_{\text{Instabilität}}$  ( $\mu\text{g/g}$ )

Element	Unsicherheitsbeitrag $u_{\text{Instabilität}}$ ( $\mu\text{g/g}$ ) für eine Lagertemperatur von 20°C und 24 Monaten Lagerzeit
Cr	0
Br	0
Cd	1,4
Pb	0

## 7.2 Stabilität bei RFA Messungen

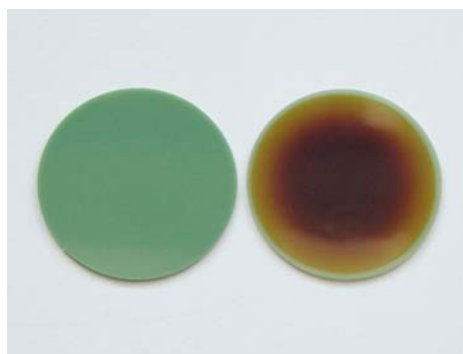
Das Kandidatenreferenzmaterial BAM-H010 ist unter anderem als Kalibriermaterial für RFA-Messungen gedacht. Daher ist zusätzlich zur Langzeitstudie untersucht worden, wie sich das Kunststoffmaterial unter längerer Röntgenbestrahlung verhält und ob sich die gemessenen Elementkonzentrationen bei RFA Messungen verändern. Hintergrund ist, dass Messungen von Kunststoffen mit RFA nicht vollkommen zerstörungsfrei arbeiten, sondern dass der Kunststoff unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen zu altern beginnt. Es wird allgemein angenommen, dass durch intensive Röntgenstrahlung Kohlenstoffketten ‚brechen‘ und sich Kohlenstoff und/oder weitere Abbauprodukte bilden. Dadurch verändert sich die Matrix leicht, besonders an der Oberfläche, was seinerseits Einfluss auf Messintensitäten und die Berechnung der Elementgehalte bei RFA Messungen hat. Man beobachtet nach längeren Messkampagnen mit hoher Strahlungsintensität, dass die Elementgehalte niedriger werden. Für Kunststoffe ist ein solches Verhalten bekannt, jedoch nie eingehend untersucht worden. Es tritt besonders bei RFA-Messungen mit hohen Strahlungsintensitäten auf, wie z.B. bei Messungen mit wellenlängendispersiv arbeitenden Instrumenten. Für die Zertifizierung der Polyethylen-Referenzmaterialien ERM<sup>®</sup>-EC680k und ERM<sup>®</sup>-EC681k sind diese Betrachtungen nicht durchgeführt worden, obwohl für diese Referenzmaterialien die gleiche Problematik gilt, wie Abbildung 1 zeigt.

Um die Veränderungen in den Intensitätsverläufen zu zeigen, hat die FH Münster in einem Langzeitversuch die Stabilität unter Röntgenstrahlung für das Kandidatenreferenzmaterial BAM-H010 (Puck 6 mm), für das ERM<sup>®</sup>-EC680 und ein Glas (BRRoHS23) verglichen. Der Versuch wurde mit einem wellenlängendispersiven RFA-Spektrometer S4 Pioneer, Bruker AXS durchgeführt. Die Untersuchungen unterstützen die oben beschriebenen Beobachtungen, dass die Messintensitäten bezogen auf die anfänglichen Intensitäten für die Elemente im Kunststoff abnehmen. Abbildung 1 zeigt ein Ergebnis der Untersuchung mit 3 kVA am Beispiel des Elements Chrom . Dieser Versuch zeigt den Intensitätsverlauf für Chrom normiert auf die anfängliche Intensität über einen Zeitraum von ca. 54 Stunden. Das ABS-Material und das PE Material ERM<sup>®</sup>-EC680 verhalten sich gleich. Das untersuchte Glasmaterial (BRRoHS23) zeigt den angesprochenen Effekt nicht.



**Abbildung 1** Vergleich der Intensitätsverläufe am Beispiel Cr für das Kandidatenreferenzmaterial BAM-H010 (Puck 6 mm), für das ERM<sup>®</sup>-EC680 und ein Glas (BRRoHS23). Der Versuch wurde an der FH Münster über einen Zeitraum von 54 Stunden durchgeführt.

Für die RFA-Stabilitätsbetrachtung wurden die Messungen der Probenkörper (Pucks in 6, 2 und 1 mm Dicke), die als Driftkorrekturproben während der Homogenitätstestmessungen eingesetzt wurden, herangezogen. Diese Proben wurden 45 mal für ungefähr 20 Minuten bei 3,6 kVA Röhrenleistung gemessen. Das entspricht einer kompletten Messdauer von 900 Minuten oder 15 Stunden. Äußerlich war nach den Messungen an den Pucks zu sehen, dass sich der Kunststoff unter dem Einfluss von intensiver Röntgenstrahlung auf der bestrahlten Oberfläche bräunlich verfärbt hat. Abbildung 2 zeigt einen unbestrahlten und einen bestrahlten Probenkörper mit 1 mm Dicke nach 18 Stunden Bestrahlung.

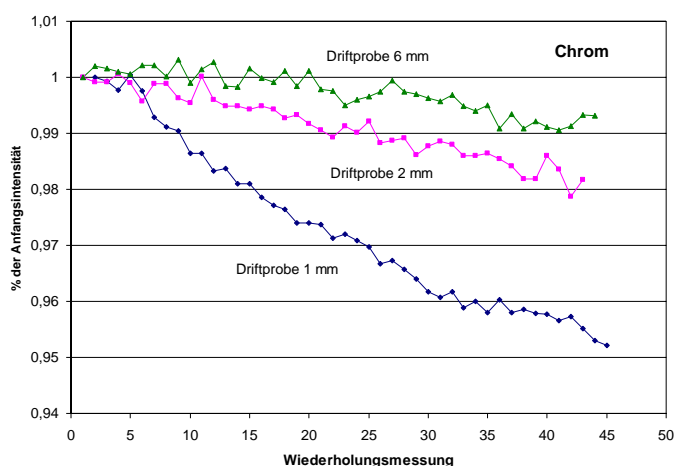


**Abbildung 2** Unbestrahlter und bestrahlter Probenkörper BAM-H010 (Puck 1 mm). Der bestrahlte Probenkörper war ca. 18 Stunden einer Dosisleistung von ~ 380000 Gy/h ausgesetzt. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Intensität und Dauer der Röntgenstrahlung und der Verfärbung der Probe.

Das RFA Gerät (MagiX PRO Panalytical), mit dem die Homogenitätstest durchgeführt wurden, weist nach Herstellerangaben direkt vor der Röntgenröhre bei Vollast eine Energiedosisleistung von ~ 380000 Gy/h auf. Damit liegt es mit der Dosisleistung weit oberhalb der Leistungen, wie sie von z.B. energiedispersiv arbeitenden RFA Geräten normalerweise zu erwarten sind. Bei solchen Geräten liegt die zu erwartende Dosisleistung schätzungsweise (geräteab-

hängig) bei ~ 1/1000 der oben genannten Dosisleistung oder darunter. Bei RFA-Handgeräten liegt die Dosisleistung direkt vor dem Gerät bei nur etwa 2 Gy/h.

In der Abbildung 3 sind die Messergebnisse für die Wiederholungsmessung der Kunststoffdriftproben bei den Homogenitätsmessungen am Beispiel Cr dargestellt. Die gemessenen und rein rechnerischen Abweichungen für alle Elemente und Probendicken sind in Tabelle 8 aufgetragen. Die größte Drift zeigt für alle Elemente der 1-mm-Probekörper mit bis zu 6 % relativer Abweichung (Tab. 8), gefolgt vom 2-mm-Probekörper mit bis zu 1,8 % Abweichung. Die relativen Abweichungen sind für die 6-mm-Probekörper für alle Elemente mit bis zu 0,7 % am kleinsten.



**Abbildung 3** Intensitätsverlauf für die Driftproben über ca. 15 Stunden am Beispiel Cr für das Referenzmaterial BAM-H010. Die Ergebnisse sind für Cr für die drei Materialstärken 1, 2 und 6 mm dargestellt. Die Daten wurden am Panalytical MagiX PRO erzeugt.

**Tabelle 8** Intensitätsverluste in % für die jeweiligen Elemente und Probendicken nach 15 Stunden Bestrahlung am MagiX PRO Panalytical an der BAM. Der Intensitätsverlust ergibt sich aus der Differenz zwischen erstem und letztem Wert der Messreihe in Prozent. Methodenstreuung ist nicht berücksichtigt.

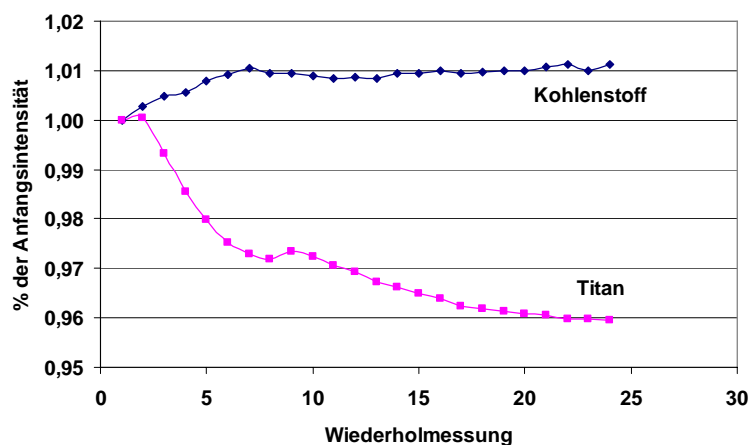
BAM-H010 Pucks / Dicke	Cr	Br	Cd	Hg	Pb
1 mm	4,8 %	4,7 %	3,7 %	6,0 %	3,8 %
2 mm	1,8 %	1,0 %	0,7 %	1,1 %	0,8 %
6 mm	0,7 %	0,6 %	0 %	0 %	0 %

Um herauszufinden, ob es sich wirklich um einen Matrixeffekt handelt, wurde für einen weiteren Versuch eine Probenanordnung gewählt, bei der ein Ti-Metallzylinder auf eine 1-mm-Scheibe gelegt wurde und das Ti durch den Kunststoff gemessen wurde (Abbildung 4). Der Kunststoff enthält selbst kein Ti. Beobachtet man für diesen Fall eine Veränderung der Messintensität für das Ti, kann die Ursache dafür nur eine Veränderung des Kunststoffs unter dem

Einfluss von Röntgenstrahlung sein. Abbildung 5 zeigt die auf den ersten Messwert normierten Intensitätsverläufe für C und Ti.



**Abbildung 4** Darstellung der Probenanordnung, bei der ein Ti-Metallzylinder auf eine 1-mm-ABS-Scheibe gelegt wurde und bei der das Ti durch den Kunststoff gemessen wurde. Links sieht man den Probenhalter für die RFA



**Abbildung 5** Intensitätsverlauf für C und Ti für eine Messanordnung, bei der ein Ti-Zylinder durch eine 1-mm-ABS-Probe gemessen wurde. Die gesamte WDRFA Messung dauerte ca. 18 Stunden.

Man erkennt, dass sich die Intensität des Ti-Signals über einen Zeitraum von 18 Stunden um ca. 4 % (bezogen auf die anfängliche Intensität) verringert. Da das Ti-Signal aber nur aus dem Ti Zylinder kommen kann, der während der Bestrahlung hinter der ABS Scheibe lag und sich nicht verändern kann, kann es sich nur um einen im Kunststoff erzeugten Effekt handeln, der durch Röntgenstrahlung hervorgerufen wird. Dabei könnte es sich z.B. um einen Dichteeffekt handeln. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Strahlenschäden bzw. die Verfärbungen der ABS Proben keinen Einfluss auf die tatsächlichen Elementgehalte in den Probenkörpern haben, sondern dass lediglich die Matrix der ABS Proben verändert wird. Somit täuscht eine wiederholte Messung mit der RFA eine Drift in den Elementgehalten vor. Dafür spricht zudem, dass wieder die anfänglichen Elementgehalte gefunden werden, wenn man die bräunliche Oberflächenschicht z.B. durch spanabnehmende Verfahren (Drehen, Fräsen) vom Material entfernt. Diese Vorgehensweise würde sich aber nur für die 6-mm-Proben eignen.

Der beschriebene Effekt wurde in die Unsicherheitsbetrachtung nicht mit einbezogen, da es sich um ein Phänomen handelt, dass nur bei RFA-Messungen mit hoher Strahlungsintensität auftritt und somit ein ‚Artefakt‘ dieses Verfahrens darstellt. Eine Handlungsanweisung für den Gebrauch der Referenzmaterialien bezogen auf die Stabilität während RFA-Messungen kann aufgrund der angestellten Untersuchungen allerdings nur sehr schwer gegeben werden. Für die meisten für RFA-Messungen der im Einsatz befindlichen Geräte wird sich aufgrund der viel geringeren Dosisleistung das beschriebene Problem der Intensitätsverluste bzw. der Matrixveränderung nur in sehr begrenztem Maße oder gar nicht einstellen. Es wird daher nur empfohlen, die Pucks bei deutlicher Braunfärbung durch neue zu ersetzen.

## **8 Zertifizierung**

An der chemischen Analyse der Proben innerhalb des Zertifizierungsversuches beteiligten sich 9 Laboratorien. Es handelte sich dabei um Laboratorien der chemischen Industrie und öffentlicher Einrichtungen sowie um verschiedene Laboratorien der BAM. Es wurden Laboratorien ausgewählt, die entweder akkreditiert sind, oder ihre Befähigung durch die Mitarbeit an vorangegangenen Verfahrensentwicklungen und Ringversuchen für die zu bestimmenden Elemente gezeigt haben.

In den Proben wurden die Massenanteile der Elemente Cr, Cd, Br, Hg und Pb bestimmt, wobei pro Element jeweils 6 Einzelwerte aus getrennten Einwaagen ermittelt werden sollten. Bei zwei der Analysenverfahren (NAA, ICPMS) wurden jeweils nur zwei Einzelwerte abgegeben.

### **8.1 Ringversuchsteilnehmer und angewendete Analysenverfahren**

Die Analysenverfahren, die die Laboratorien für die Bestimmung der Elementgehalte in dem Kandidatenreferenzmaterial eingesetzt haben, sind in der folgenden Tabelle 9 anonymisiert aufgelistet. Die Tabelle zeigt die Laboratorien und die eingesetzte Methode, die Einwaagen und die Probenvorbereitung. Die in Tabelle verwendeten Abkürzungen für die Methoden sind der Übersichtlichkeit halber in der folgenden Tabelle 10 dargestellt.



**Tabelle 9** Kurzbeschreibung der Analysenverfahren

Nr.	Methode	Einwaage	Probenvorbereitung	Kalibrierung
1	AMA	0,2 – 0,5 g	keine	Kalibrierung mit synthetischer Hg Lösung im Bereich von 0,5 bis 40 ng und 40 bis 500 ng. Validierung über BCR 143R
2	FI CV AAS	0,2 g	Säurehochdruckaufschluss Ultraclave III	Reinstlösungen von Hg (Alfa Johnson Matthey 99,999995% Hg in 16% HNO <sub>3</sub> )
3	CV-AAS	0,2 g	Säurehochdruckaufschluss Ultraclave III	Standardlösung von Merck Merck/ICP 017 rückführbar auf NIST SRM; validiert mit den QC Proben Sigma-Aldrich 018 und Merck/AAS 019
4	ET AAS	0,2 g	Säurehochdruckaufschluss Ultraclave III	Reinstlösungen von Cd (Alfa Johnson Matthey 99,9999% in 10% HCl/0,2% HNO <sub>3</sub> ) und Pb (Alfa Johnson Matthey 5N5 Pb in 10% HNO <sub>3</sub> )
5	F AAS	1 g	Nassaufschluss H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	F-AAS Kalibrierstandards mit 2,5, 5,0 und 7,5 µg/mL
6	F AAS	1 g	Nassaufschluss H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	F-AAS Kalibrierstandards mit 2,5, 5,0 und 7,5 µg/mL
7	HR ICPMS	0,2 g	Säurehochdruckaufschluss Ultraclave III	Reine Standard Lösungen von Merck; Konzentrationen rückführbar auf das SI über NIST SRMs 682 und 3112a via Komplextometrie. Die Unsicherheiten der Kalibrierlösungen (Konzentration 1mg/mL) liegen bei ± 0,2 % und 0,5 % im Fall von Cr (1s).
8	ICP OES	0,2 g	Säurehochdruckaufschluss Ultraclave III	Reine Standard Lösungen von Merck; Konzentrationen rückführbar auf das SI über NIST SRMs 682 und 3112a via Komplextometrie. Die Unsicherheiten der Kalibrierlösungen (Konzentration 1mg/mL) liegen bei ± 0,2 % und 0,5 % im Fall von Cr (1s).
9	ICP OES	0,2 g	Säurehochdruckaufschluss Ultraclave III mit anschließendem Schmelzaufschluss	Reine Standard Lösungen von Merck; Konzentrationen rückführbar auf das SI über NIST SRMs 682 und 3112a via Komplextometrie. Die Unsicherheiten der Kalibrierlösungen (Konzentration 1mg/mL) liegen bei ± 0,2% und 0,5% im Fall von Cr (1s).
10	IDMS	0,2 g	Aufschluss im Hochdruckverascher mit anschließendem Schmelzaufschluss	„Double IDMS“: Korrektur der Massenfraktionierung mit NBS-981 (Pb); Spike-Charakterisierung mit BAM-Rückspike aus hochreinem Cd, Cr, Hg bzw. Pb. Die Unsicherheiten der Kalibrier (Spike-)lösungen liegen bei: Cd 0,04 %, Cr 0,05 %, Hg 0,29 %, und Pb 0,06 % (1s)
11	NAA	77 – 125 mg	Probe in Quarzampulle einwiegen, Ampulle abschmelzen	Standard Lösungen präpariert aus hoch reinen Materialien, KBrO <sub>3</sub> für Br, elementares Cd, Cr und ein Merck Standard für Hg validiert gegen NIST SRMs. Validierung über ERM <sup>®</sup> -EC680. Die Unsicherheiten der Kalibrierlösungen (Konzentration 1 mg/g) liegen bei ± 0,15 % (1s)
12	ICP OES	0,1 g	Mikrowellenaufschluss	F-AAS Kalibrierstandards 0,2, 1,0, 5,0 10,0 & 20,0 µg/mL
13	F AAS	0,1 g	Mikrowellenaufschluss	F-AAS Kalibrierstandards 0,2, 1,0, 5,0 10,0 & 20,0 µg/mL
14	CV AAS	0,1 g	Aufschluss H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HNO <sub>3</sub> unter Rückfluss	Externe Kalibrierung
15	ICP OES	0,6 g	Nassaufschluss H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>	Externe Kalibrierung mit innerem Standard

16	O <sub>2</sub> Duck	1 g	Verbrennung mit O <sub>2</sub> im Kalorimeter	Merck Standards validiert gegen NIST SRMs
17	NAA	100 mg	Probe in Quarzampulle einwiegen, Ampulle abschmelzen	Standard Lösungen präpariert aus hoch reinen Materialien, KBrO <sub>3</sub> für Br, elementares Cd, Cr und ein Merck Standard für Hg validiert gegen NIST SRMs. Validierung über ERM <sup>®</sup> -EC680
18	ICPMS	0,2 g	Aufschluss im Hochdruckverascher	Standard Lösungen von Merck; Konzentrationen rückführbar auf das SI über NIST SRMs 682 via Komplexometrie. Die Unsicherheiten der Kalibrierlösung (Konzentration 1mg/mL) liegt bei ± 0,2%
19	Pyro IC	0,1 – 0,25 g	Verbrennung mit O <sub>2</sub> bei 1250°C	Kommerzielle Anionenstandards im Bereich 0,1 mg/L bis 1 mg/L Analyse in Anlehnung an DIN 51727
20	ICP-OES	0,25 g	Mikrowellenhochdruckaufschluss mit anschließendem Schmelzaufschluss	Kalibrierung über Reinstmetalle: mit Cd-Metall Puratronic 99,998 %, Cr Metall Puratronic 99,997 % und Pb-Metall 99,9999 %

**Tabelle 10** Verwendete Abkürzungen in Tabelle 9

ICP OES	Plasma-Emissionsspektrometrie
ET AAS	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie
F AAS	Flammen- Atomabsorptionsspektrometrie
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
O <sub>2</sub> Druck	Verbrennung mit Sauerstoff im Kalorimeter
Pyro IC	Pyrohydrolyse mit Ionenchromatographie
IDMS	Isotopenverdünnungsanalyse
HR ICP MS	Massenspektrometrie
AMA	Advanced Mercury Analyser
CV AAS	AAS Kaltdampftechnik
ICP MS	Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie

## 8.2 Kalibrierlösungen / Rückführbarkeit

Die teilnehmenden Laboratorien verwendeten verschiedene Methoden für die Probenvorbereitung. Die Methoden beruhen auf verschiedenen Grundsätzen, die Gefahr von methodenabhängigen Ergebnissen besteht daher nicht. Es wurden verschiedene Kalibrierungen verwendet, die wiederum gegen andere Kalibrierlösungen überprüft worden sind. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist über die individuellen Rückführungsketten sichergestellt. Die Unsicherheiten (1s) für einzelne Kalibrierlösungen sind in der Tabelle 9 angegeben.

Die Rückführung des ZRM erfolgt nicht auf die in den individuellen Ketten vielfach verwendeten NIST SRM 682 und 3112a, sondern für die Elemente Cr, Cd und Pb über die Bestimmung mittels IDMS auf die hochreinen Rückspikes und damit direkt auf das SI. Der Beitrag  $u_{\text{Kalibrierung}}$  der Rückführungskette zur Gesamtunsicherheit des ZRM setzt sich aus der Unsicherheit der Merkmalswerte der Rückspikes und der Hälfte der verbleibenden Differenz zwischen zertifi-

zierten und den mit der IDMS ermittelten Werten zusammen (vgl. Tabelle 11). Für das Element Br bildet die NAA die Grundlage der Rückführung. Die Ermittlung des Beitrages zur Gesamtunsicherheit des ZRM erfolgt in gleicher Weise.

### 8.3 Analysenergebnisse und statistische Betrachtung

Bei den zertifizierten Werten (Tabelle 11) handelt sich um die gerundeten Mittelwerte der ausgewählten Labormittelwerte.

Zur Auswahl der dem jeweiligen zertifizierten Elementgehalt zugrunde liegenden Labormittelwerte wurden die Mittelwerte der Messreihen aller Laboratorien Ausreißertests nach Grubbs, Cochran und Nalimov unterworfen ( $\alpha = 5\%$ ). Fielen Mittelwerte aufgrund dieser Tests heraus, so wurden sie nicht für die Gesamtmittelwertbildung berücksichtigt und sind in den Tabellen im Anhang grau dargestellt.

Die kombinierte Gesamtunsicherheit der jeweiligen Elementgehalte ergibt sich aus:

$$U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot \sqrt{\frac{s_{\text{Ringversuch}}^2}{n} + u_{\text{Inhomogenität}}^2 + u_{\text{Instabilität}}^2 + u_{\text{Kalibrierung}}^2}$$

**Tabelle 11** Ergebnisse der Unsicherheitsbetrachtung für das Referenzmaterial BAM-H010. Der Vollständigkeit halber ist Hg mit aufgeführt.

Element	( $\mu\text{g/g}$ )	Pb	Br	Cd	Cr	Hg
Mittelwert Ringversuch (RV)	Massenanteil in $\mu\text{g/g}$	<b>479</b>	<b>240</b>	<b>93</b>	<b>470</b>	<b>415</b>
Anzahl der berücksichtigten Mittelwerte	n	10	4	11	8	10
Unsicherheitsbeitrag RV	$s_{\text{Ringversuch}}/n$	4,4	9,0	1,4	15,9	6,2
Unsicherheitsbeitrag Homogenität	$u_{\text{Inhomogenität}}$	6,9	3,1	1,4	6,6	11,1
Unsicherheitsbeitrag Stabilität	$u_{\text{Instabilität}}$	0	0	1,4	0	0
Unsicherheitsbeitrag Kalibrierung	$u_{\text{Kalibrierung}}$	0,6	4,1	0,5	5,2	4,4
Kombinierte Unsicherheit	$u_c$	8,2	10,4	2,4	18,0	13,5
Erweiterte Unsicherheit ( $k = 2$ )	$U$	<b>17</b>	<b>21</b>	<b>5</b>	<b>36</b>	<b>27</b>
	$U_{\text{rel}}$ in %	3,4	8,7	5,3	7,6	6,5

## **9 Hinweise für den Benutzer**

Diese zertifizierten Referenzmaterialien sind u.a. für die Überprüfung der Kalibrierung von Röntgenfluoreszenzspektrometern bei der Analyse von ABS Material geeignet, aber auch für andere Analysemethoden, die einen nasschemischen Aufschluss des Materials erfordern. Ein Anfassen der Oberflächen mit den Händen ist zu vermeiden. Ist dies dennoch eingetreten, kann die Oberfläche mit einem in Ethanol getränkten fusselfreien Tuch abgewischt werden. Werden zur röntgenfluoreszenzanalytischen Untersuchung der Proben Röntgenröhren hoher Leistung eingesetzt, wie sie z.B. bei wellenlängendispersiven Geräten zum Einsatz kommen, kann sich die Probe mit der Zeit bräunlich verfärben. Bei deutlich sichtbar eintretender Dunkel-färbung der Proben sollte die Probe nicht mehr verwendet, bzw. ausgetauscht werden.

## **10 Information und Probenvertrieb**

Information und Probenvertrieb erfolgen durch die

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

Telefon: 030-8104 2061  
030-8104 1149  
Fax: 030-8104 1117

E-Mail: [sales.crm@bam.de](mailto:sales.crm@bam.de)  
Webshop: <http://www.webshop.bam.de>

Jede Probe wird zusammen mit einem Zertifikat verschickt, in dem die zertifizierten Gehalte mit Unsicherheiten, 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 dem zertifizierten Referenzmaterial können unter (030) 8104 1143 (Dr. Ostermann) eingeholt werden.

## **Anhang**

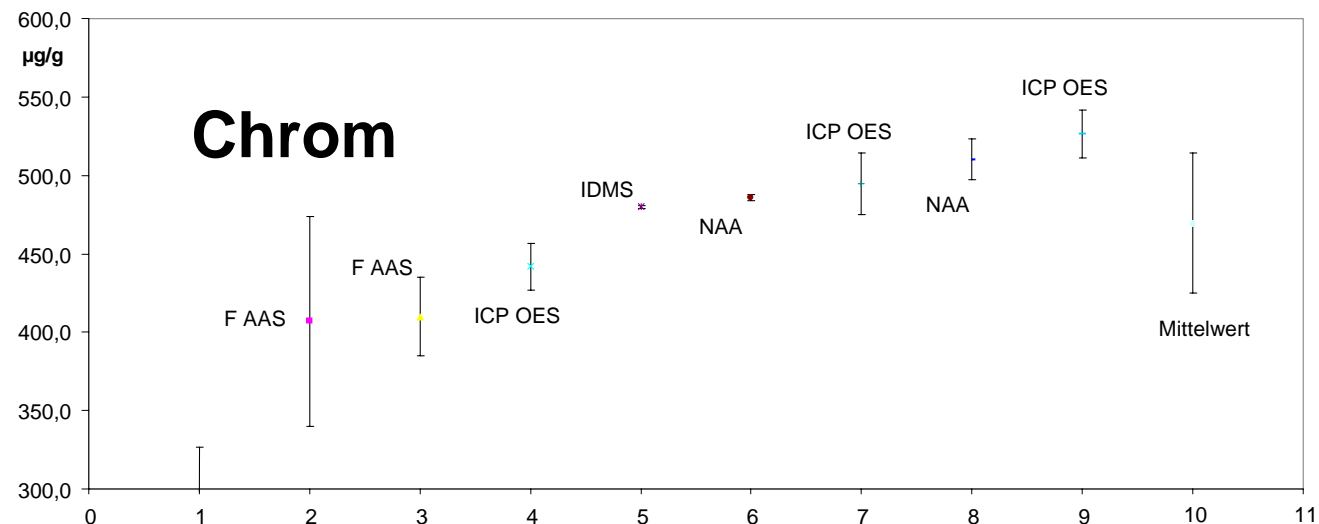
Alle im Zertifizierungs-Ringversuch ermittelten Gehalte sind auf den folgenden Seiten für die einzelnen Elemente dargestellt. Die Tabellen A1 bis A5 zeigen die Einzelwerte der Laboratorien mit den dazugehörigen Standardabweichungen, die Labormittelwerte sowie den Mittelwert der Labormittelwerte (Gehalt in  $\mu\text{g/g}$ ). In den Abbildungen A1 bis A5 sind die Labormittelwerte graphisch dargestellt.

Zusätzlich werden in den Darstellungen und in den Tabellen die angewendeten Analysemethoden aufgeführt.

**Tabelle A1 Ergebnisse der Chromgehaltsbestimmung in µg/g**

Cr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	ICP OES	F AAS	F AAS	ICP OES	IDMS	NAA	ICP OES	NAA	ICP OES	
										<b>Mittelwert Auswahl</b>
	293,0	490,6	377,5	446,0	479,8	485,0	504,6	500,8	515,4	nach Ausreißer Test
	242,0	450,9	385,3	460,0	480,1	483,7	516,7	519,2	524,5	
	175,0	451,4	402,6	439,0	480,9	488,0	512,3		526,3	
	340,0	378,7	442,4	454,0	479,1	488,1	490,5		539,6	
	295,0	319,8	424,4	418,0	478,9	486,8	474,0		505,4	
	200,0	351,6	427,9	435,0	481,3	483,4	470,8		547,8	
	312,0									
<b>Mittelwert (µg/g)</b>	<b>265,3</b>	<b>407,1</b>	<b>410,0</b>	<b>442,0</b>	<b>480,0</b>	<b>485,8</b>	<b>494,8</b>	<b>510,0</b>	<b>526,5</b>	<b>469,5</b>
<b>Standardabweichung (µg/g)</b>	61,1	66,9	25,0	15,0	1,0	2,1	19,5	13,0	15,5	<b>44,9</b>
<b>rel. Standardabweichung in %</b>										<b>9,6</b>

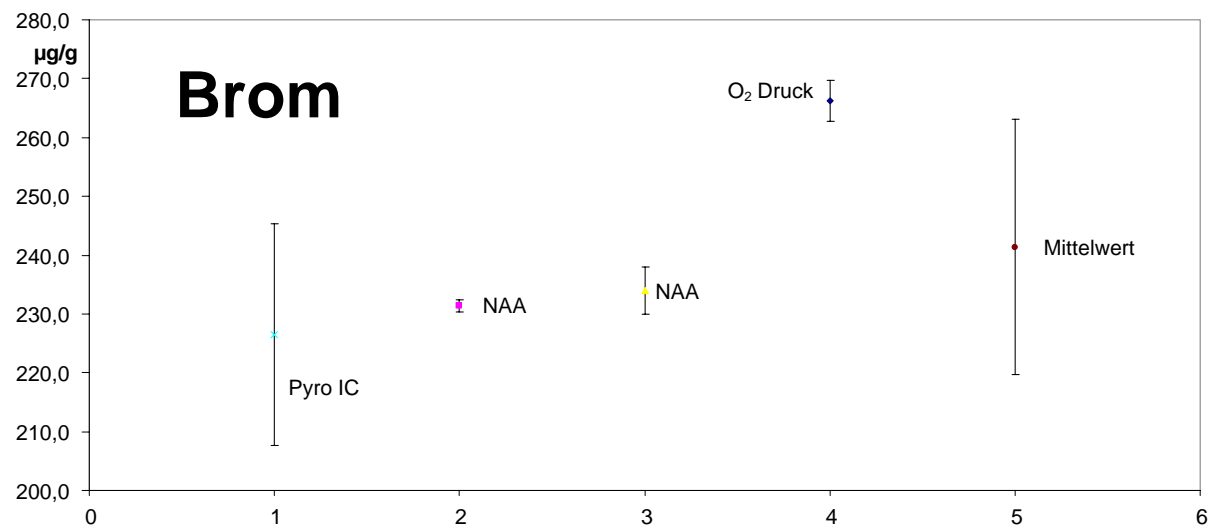
(grau: Ausreißer)



**Abbildung A1 Graphische Darstellung der Labormittelwerte für Chrom**

**Tabelle A2 Ergebnisse der Bromgehaltsbestimmung in µg/g**

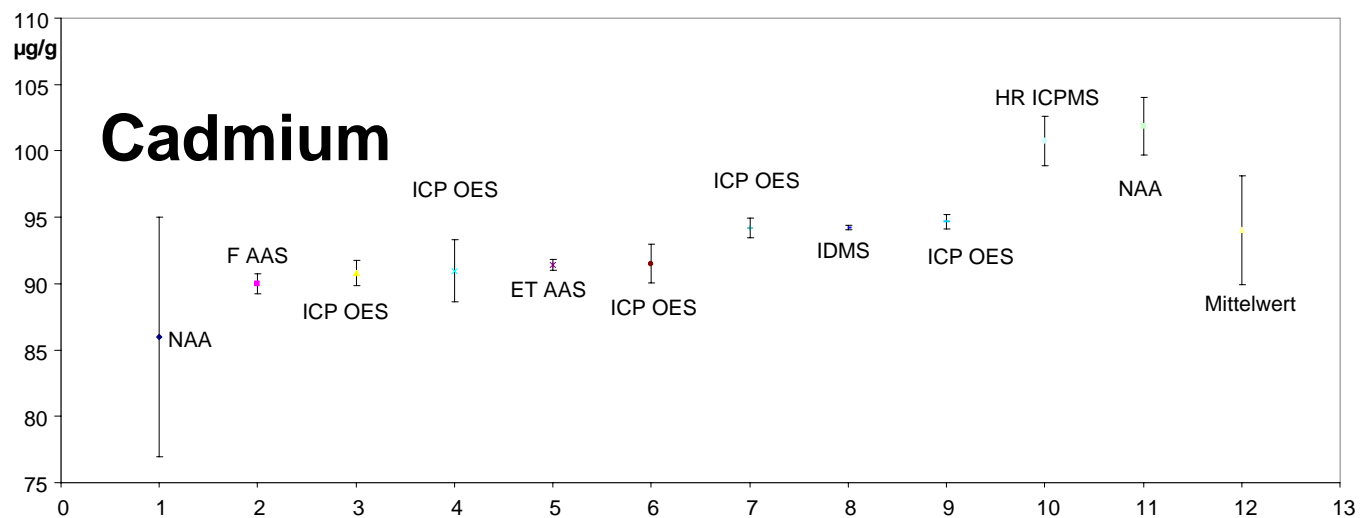
Br	1	2	3	4	5
	Pyro IC	NAA	NAA	O <sub>2</sub> Druck	
					<b>Mittelwert</b>
	242	232,9	231,2	266,9	
	252	232,0	236,8	271,2	
	225	230,7		262,5	
	213	230,4		262,5	
	200	230,2		268,7	
	227	231,9		265,5	
<b>Mittelwert (µg/g)</b>	<b>226,50</b>	<b>231,35</b>	<b>234</b>	<b>266,2</b>	<b>239,5</b>
<b>Standardabweichung (µg/g)</b>	18,85	1,07	4	3,5	<b>18,1</b>
<b>rel. Standardabweichung in %</b>					<b>7,5</b>



**Abbildung A2 Graphische Darstellung der Labormittelwerte für Brom**

**Tabelle A3 Ergebnisse der Cadmiumgehaltsbestimmung in µg/g**

Cd	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	NAA	F AAS	ICP OES	ICP OES	ET AAS	ICP OES	ICP OES	IDMS	ICP OES	HR ICPMS	NAA	
												<b>Mittelwert</b>
	79,6	90,4	89,9	93,2	91,3	91,5	95,0	94,3	95,2	102,4	102,0	nach Ausreißer Test
	92,4	91,0	89,6	92,1	90,8	90,3	95,0	94,1	94,3	99,3	99,9	
		89,6	91,9	94,0	92,0	91,9	94,0	94,3	94,8	100,4	102,1	
		89,4	91,5	90,7	91,3	93,1	94,0	94,4	94,4	98,0	100,6	
		89,1	90,6	88,5	91,3	89,3	94,0	94,1	95,3	102,8	105,9	
		90,5	91,3	87,6	91,8	92,9	93,0	94,0	94,1	101,6	100,6	
				90,6								
<b>Mittelwert (µg/g)</b>	<b>86</b>	<b>90,0</b>	<b>90,8</b>	<b>91,0</b>	<b>91,4</b>	<b>91,5</b>	<b>94,2</b>	<b>94,2</b>	<b>94,7</b>	<b>100,8</b>	<b>101,9</b>	<b>93,3</b>
<b>Standardabweichung (µg/g)</b>	<b>9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>2,3</b>	<b>0,4</b>	<b>1,5</b>	<b>0,8</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>1,9</b>	<b>2,2</b>	<b>4,6</b>
<b>rel. Standardabweichung in %</b>												<b>5,0</b>



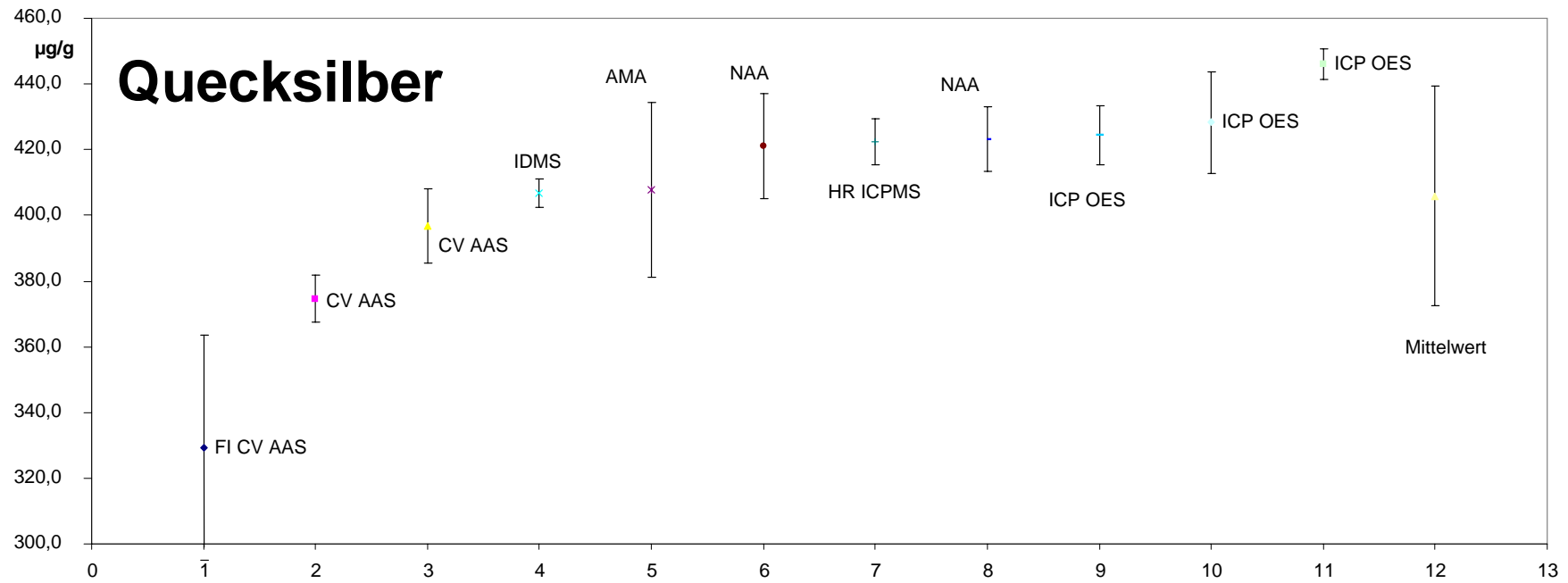
**Abbildung A3 Graphische Darstellung der Labormittelwerte für Cadmium**



**Tabelle A4 Ergebnisse der Quecksilbergehaltsbestimmung in µg/g**

Hg	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	FI CV AAS	CV AAS	CV AAS	IDMS	AMA	NAA	HR ICPMS	NAA	ICP OES	ICP OES	ICP OES	
												<b>Mittelwert</b>
	336,1	380,4	396,3	407,9	466,4	409,7	426,1	435,6	411,0	411,1	451,6	nach Ausreißertest
	374,1	377,6	377,9	407,5	363,8	432,3	420,6	427,8	423,0	406,2	441,7	
	359,3	384,2	383,9	407,5	373,0		418,2	413,8	422,0	437,7	443,3	
	280,8	366,5	402,6	406,7	397,8		412,1	410,4	435,0	435,0	452,1	
	315,6	371,2	413,1	405,5	412,4		432,5	420,7	422,0	436,0	445,6	
	309,6	367,8	394,6	405,0	422,0		424,5	430,8	434,0	443,6	442,5	
			401,0		423,4							
			404,0		402,4							
					412,3							
					424,3							
					404,8							
					390,5							
<b>Mittelwert (µg/g)</b>	<b>329,3</b>	<b>374,6</b>	<b>396,7</b>	<b>406,7</b>	<b>407,8</b>	<b>421,0</b>	<b>422,3</b>	<b>423,2</b>	<b>424,5</b>	<b>428,3</b>	<b>446,1</b>	<b>415,1</b>
<b>Standardabweichung (µg/g)</b>	34,3	7,2	11,3	4,4	26,6	16,0	7,0	9,9	8,9	15,6	4,6	<b>19,7</b>
<b>rel. Standardabweichung in %</b>												<b>4,7</b>

(grau: Ausreißer)

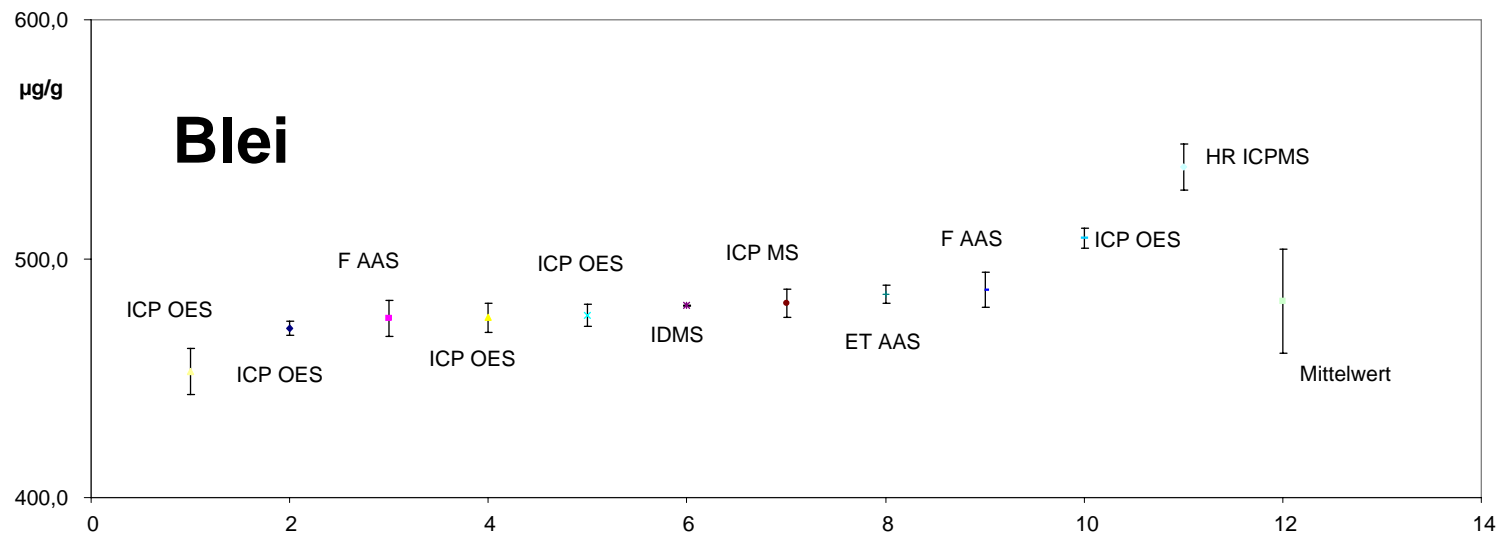


**Abbildung A4 Graphische Darstellung der Labormittelwerte für Quecksilber**

**Tabelle A5 Ergebnisse der Bleigehaltsbestimmung in µg/g**

Pb	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	ICP OES	ICP OES	F AAS	ICP OES	ICP OES	IDMS	ICP MS	ET AAS	F AAS	ICP OES	HR ICPMS	
												<b>Mittelwert</b>
	448	476,0	481,0	476,9	470,0	480,7	477,1	491,4	492,7	512,0	547,2	nach Ausreißer Test
	444	471,0	480,0	473,3	477,1	480,0	485,4	487,3	495,2	506,4	538,3	
	468	472,0	476,0	475,7	480,5	480,2		482,2	486,3	509,7	535,6	
	461	470,0	481,0	483,0	480,7	480,6		481,4	483,6	507,5	522,7	
	447	467,0	463,0	464,9	470,8	480,1		485,0	476,3	513,8	549,9	
	443	469,0	466,0	478,8	478,6	480,2		483,8		502,3	537,6	
	458		478,0									
<b>Mittelwert (µg/g)</b>	<b>452,7</b>	<b>470,8</b>	<b>475,0</b>	<b>475,4</b>	<b>476,3</b>	<b>480,3</b>	<b>481,2</b>	<b>485,2</b>	<b>487,0</b>	<b>508,6</b>	<b>538,6</b>	<b>479,3</b>
<b>Standardabweichung (µg/g)</b>	9,6	3,1	7,4	6,1	4,8	0,3	5,9	3,7	7,5	4,1	9,6	<b>14,1</b>
<b>rel. Standardabweichung in %</b>												<b>2,9</b>

(grau: Ausreißer)



**Abbildung A5 Graphische Darstellung der Labormittelwerte für Blei**