

## REFERENZMATERIALIEN IN DER BAM

### INHALT

1. **Bedeutung von Referenzmaterialien**
2. **Historische Entwicklung und internationale Zusammenarbeit**
3. **Anwendung von Referenzmaterialien**
4. **Herstellung von Referenzmaterialien in der BAM**
5. **Referenzmaterialprogramm der BAM**
6. **Literatur**

#### 1. **Bedeutung von Referenzmaterialien**

Die regelmäßige und korrekte Verwendung von Referenzmaterialien (RM)<sup>1</sup> und zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM)<sup>2</sup> und die damit gewährleistete Rückführung der Messergebnisse auf anerkannte Bezugsgrößen (Standards) setzt sich, nicht zuletzt durch die Anforderungen der ISO/IEC 17025 [6], zunehmend durch. Die Zuverlässigkeit und Richtigkeit von Messergebnissen hängt wesentlich von der Verfügbarkeit von Referenzmaterialien ab. Das gilt im besonderen Maße für Messungen, bei denen es um die quantitative Bestimmung von Stoffen [7]. Fehlerhafte Messungen führen zu erheblichen, jedoch vermeidbaren Kosten, die Wirtschaft und Staat aufzubringen haben. ZRM besitzen, nicht zuletzt durch ihre Multiplikatorfunktion, einen hohen volkswirtschaftlichen Nutzen [8]. Die Normen für Qualitätssicherung und Akkreditierung von Prüf- und Kalibrierlaboratorien schreiben die Verwendung von anerkannten Referenzmaterialien vor. Für die ebenfalls geforderte Ermittlung der Messunsicherheit ist die Verwendung von (zertifizierten) Referenzmaterialien eine der bevorzugten Methoden. Trotzdem ist es nach wie vor wichtig, den Einsatz von ZRM als eine wichtige qualitätssichernde Maßnahme zur Vermeidung von Fehlmessungen zu propagieren.

Die technische Sicherheit und die Bewahrung der Schutzgüter Gesundheit, Umwelt und Ressourcen hängen in hohem Maße von zuverlässigen Messungen ab. Damit nimmt die Bedeutung von Referenzmaterialien in Wirtschaft und Gesellschaft weiter zu. Die Entwicklung von Referenzmaterialien ist deshalb eine überaus wichtige Aufgabe [9 - 11].

#### 2. **Historische Entwicklung und internationale Zusammenarbeit**

---

<sup>1</sup> Ein Referenzmaterial ist ein Material oder eine Substanz von ausreichender Homogenität, von dem bzw. der ein oder mehrere Merkmalwerte so genau festgelegt sind, dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Beurteilung von Messverfahren oder zur Zuweisung von Stoffwerten verwendet werden können.

<sup>2</sup> Ein zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM) ist ein Referenzmaterial mit einem Zertifikat, in dem unter Angabe der Unsicherheit und des zugehörigen Vertrauensniveaus ein oder mehrere Merkmalswerte auf Grund eines Ermittlungsverfahrens zertifiziert sind, mit dem die Rückführbarkeit der Werte auf eine genaue Realisierung der Einheit erreicht wird (Definitionen in Anlehnung an ISO-Guide 30 [1, 2], weitere Definitionen siehe [3 - 5]).

Bereits im Jahr 1912 begann das königliche Materialprüfungsamt als Vorgängerinstitution der BAM mit der Herstellung von Referenzmaterialien. Die ersten Materialien waren „Normalstähle“ zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes. Heute hat die BAM den gesetzlichen Auftrag zur Bereitstellung von Referenzmaterialien und Referenzverfahren (Sprengstoffgesetz § 45). Sie trägt mit ihren Referenzmaterialaktivitäten dazu bei, den Bedarf, der sich aus der Umsetzung von Gesetzen, Verordnungen, Richtlinien und technischen Regeln, aus der Nachfrage ihrer Kunden sowie aus nationalen und internationalen Verpflichtungen ergibt, zu decken. Darüber hinaus stellt die BAM zertifizierte Referenzmaterialien für das nationale Rückführsystem der chemischen Analytik zur Verfügung. Das aktuelle Referenzmaterialprogramm der BAM umfasst inzwischen ca. 300 Materialien aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen (siehe Kapitel 5).

Seit den 50iger Jahren des 20. Jahrhunderts kooperiert die BAM bei der Herstellung von Referenzmaterialien mit anderen Institutionen, zunächst mit regionalen Materialprüfinstituten und ab 1957 auch mit der Industrie. 1968 begann die Zusammenarbeit mit französischen RM-Produzenten im Rahmen der EURONORM-ZRM-Gruppe zur Herstellung von Eisen- und Stahl-Referenzmaterialien. Diese Zusammenarbeit wurde später auf RM-Hersteller aus dem Vereinigten Königreich und Schweden ausgeweitet.

Angesichts der Bedeutung von Referenzmaterialien hat die Europäische Kommission 1973 das Bureau Communautaire de Références (BCR) eingerichtet mit dem Mandat, die Zertifizierung und den Vertrieb zertifizierter Referenzmaterialien zu organisieren. Dazu wurde auf existierende Institutionen in den EU-Mitgliedsstaaten zurückgegriffen. Von Beginn an hat auch die BAM an der Entwicklung und Zertifizierung von Materialien nach strengen BCR-Qualitätsvorschriften mitgewirkt. Zwischen 1976 und 1987 (BCR-Programme 1 bis 3) sowie im 3. bis 5. Rahmenprogramm „Measurements and Testing“ wurden über 500 verschiedene BCR-Referenzmaterialien entwickelt. Seit 1994 ist das IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) für die Lagerung und den Vertrieb aller BCR-Materialien sowie für den Ersatz ausverkaufter ZRM verantwortlich.

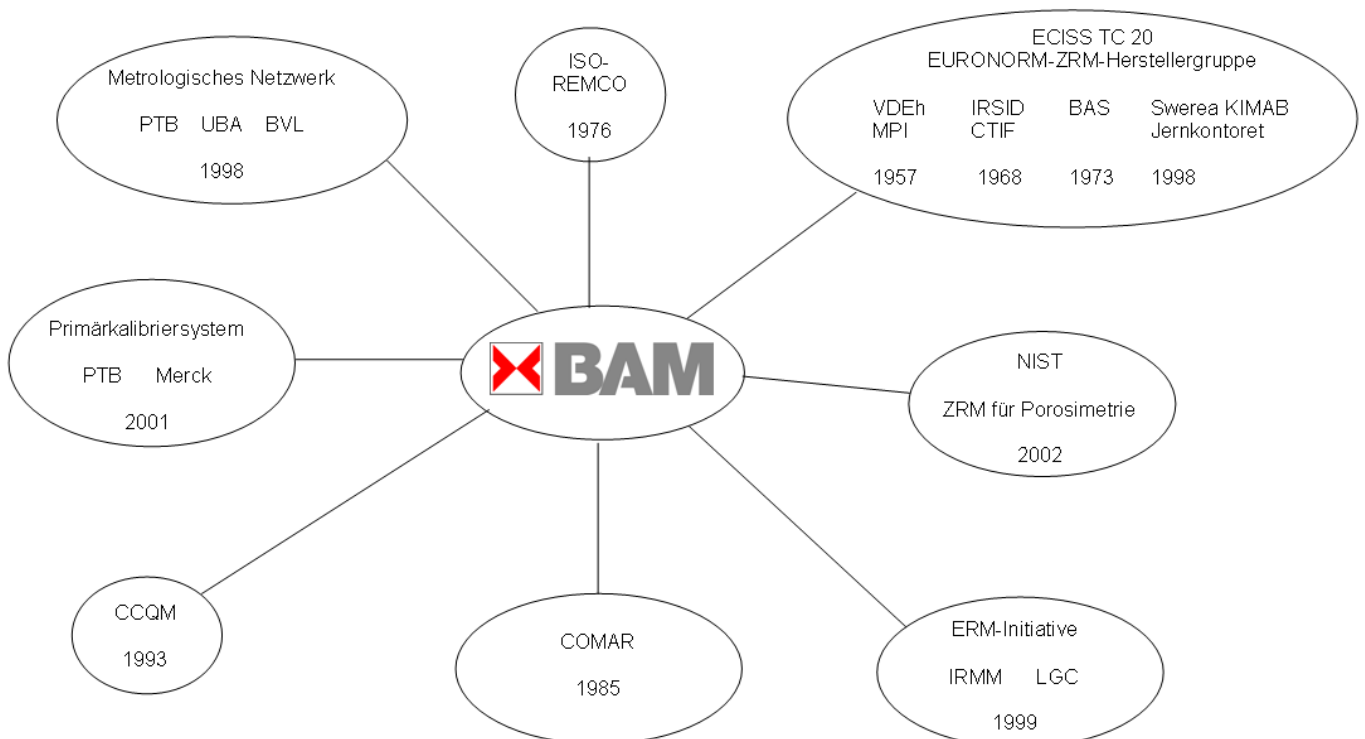


Abb. 1: ZRM-Netzwerk der BAM

1999 hat die BAM ihre Zusammenarbeit bei der Entwicklung und Zertifizierung von Referenzmaterialien mit zwei führenden Referenzmaterialproduzenten in Europa, dem LGC und dem IRMM, intensiviert. Gemeinsam haben diese drei Einrichtungen die „Europäische Referenzmaterialinitiative“ ins Leben gerufen. Ziel der Initiative ist die Herausgabe europäischer Referenzmaterialien (ERM<sup>®</sup>), die besonders hohen Qualitätsanforderungen unterliegen. Sie sollen unter anderem die europäische Position hinsichtlich der Anerkennung von Messungen und Standards stärken.

Die Aktivitäten des CIPM (Meterkonvention, CIPM = Comité International des Poids et Mesures) spielen für die BAM als Staatsinstitut in Hinblick auf die internationale Vernetzung eine wesentliche Rolle. Am 14. Oktober 1999 haben die Direktoren der nationalen Metrologieinstitute (NMI) von 38 Mitgliedsstaaten der Meterkonvention sowie zweier internationaler Organisationen (IRMM, IAEA) ein Abkommen über die gegenseitige Anerkennung (MRA) nationaler Messstandards sowie Kalibrier- und Messzertifikate unterzeichnet. Heute zählen 45 Mitgliedsstaaten und 27 assoziierte Länder zu den Unterzeichnern des MRA. Für das Gebiet des chemischen Messens (Metrologie in der Chemie) nimmt die BAM in Abstimmung mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) die Funktion eines NMI wahr.

Im Anhang C des Abkommens werden die „Calibration and Measurement Capabilities“ (CMC) der benannten Institute aufgelistet. Darin enthalten sind auch diejenigen Referenzmaterialien und Referenzverfahren, die von den NMI und weiteren benannten Instituten für chemisches Messen zur Verfügung gestellt werden.

Die Einträge erfolgen unter der Leitung des CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière), in dem die BAM seit dessen Gründung mitarbeitet und durch die Ausrichtung von und Teilnahme an Vergleichsversuchen (Key Comparisons) ihre Kompetenz unter Beweis gestellt hat.

Für die BAM sind bisher ca. 450 Einträge (Einträge nach Analyten, nicht nach RM) in die CMC-Listen auf dem Gebiet des chemischen Messens für die Bereiche Gasanalyse, Anorganische Analyse und Organische Analyse erfolgt. Die CMC-Einträge stehen in der betreffenden Datenbank auf der Webseite des BIPM ([www.bipm.org](http://www.bipm.org)).

Neben der eigentlichen Charakterisierung und Zertifizierung von Referenzmaterialien hat die BAM schon sehr früh auch in Normungsgremien wie ISO-REMCO, dem 1976 gegründeten Komitee für Referenzmaterialien der Internationalen Organisation für Normung (ISO), mitgearbeitet [12]. In diesem Gremium wurden die grundlegenden Leitfäden für Referenzmaterialien entwickelt [1, 3, 13 - 16].

Als wichtige Informationsquelle für Nutzer von Referenzmaterialien dienen Kataloge und Datenbanken. Die BAM hat deshalb Angaben über ihre Materialien in die entsprechenden Datenbanken eingestellt (z.B. VIRM, [www.virm.net](http://www.virm.net)). Besondere Bedeutung hat die von RM-produzierenden Staatsinstituten und privaten RM-Anbietern unterhaltene internationale Datenbank für Referenzmaterialien (COMAR), in der ca. 10200 RM erfasst sind und die von der BAM federführend betreut wird ([www.comar.bam.de](http://www.comar.bam.de)).

Die internationale Vernetzung der BAM führt zu Synergieeffekten, insbesondere zur Vermeidung von Doppelarbeit und zur Erhöhung der weltweiten Akzeptanz von BAM-ZRM.

### 3. Anwendung von Referenzmaterialien

Referenzmaterialien werden verwendet für

- die **Kalibrierung von Messgeräten und -systemen sowie Rückführung der Messergebnisse**

Referenzmaterialien sind Normale, die die Rückführung der Messwerte innerhalb der angegebenen Unsicherheitsgrenzen sichern [17]. RM werden entweder direkt zur Kalibrierung eingesetzt oder dienen zur Kontrolle der Kalibrierung sowie zur Funktionsprüfung von Instrumenten. Sie stellen damit in bestimmten Grenzen die Vergleichbarkeit und Richtigkeit einer Messung sicher.

- die **Entwicklung und Validierung von Messverfahren**  
Die Richtigkeitskontrolle wird im Allgemeinen als ein Element der Validierung angesehen. Es kommen jedoch andere Elemente dazu, wie Erfassungsgrenzen, Selektivität, Empfindlichkeit, Robustheit. Alle diese Elemente stehen in engem Zusammenhang mit der Messunsicherheit und lassen sich mit Hilfe von geeigneten Referenzmaterialien überprüfen bzw. quantifizieren.
- die **ständige Qualitätskontrolle**  
Das Referenzmaterial kann als Analysenkontrollprobe zur Überprüfung der Richtigkeit einer einzelnen Messung oder zur Überprüfung der Langzeitstabilität eines Messverfahrens (Kontrollkarte) verwendet werden.
- die **Ermittlung der Messunsicherheit**  
Das Referenzmaterial kann zur Abschätzung der Messunsicherheit verwendet werden.
- die **Definition von Messskalen**  
Härteskalen (Vickers, Rockwell, Mohs) sind Beispiele für auf Referenzmaterialien basierende Messskalen.
- **Vergleichsmessungen zwischen Laboratorien (Eignungsprüfung)**  
Referenzmaterialien werden häufig bei Vergleichsmessungen zwischen Laboratorien eingesetzt. In diesem Fall müssen die Merkmalswerte nur so genau bekannt sein, wie das für den Kompetenznachweis des zu kontrollierenden Laboratoriums erforderlich ist.
- die **Identifizierung und qualitative Analyse**  
Wenngleich für diese Anwendung keine Messwerte zertifiziert werden müssen, so muss in vielen Fällen, insbesondere bei biologischen Referenzmaterialien, ein Wahrscheinlichkeitswert für die Identität bzw. das Vorhandensein einer oder mehrerer Spezies angegeben werden.

Generell gilt, dass das verwendete Referenzmaterial dem Messobjekt so ähnlich wie möglich sein sollte.

#### 4. Herstellung von Referenzmaterialien in der BAM

Bei der Zertifizierung von Referenzmaterialien orientiert sich die BAM an den relevanten internationalen Dokumenten (ISO-Guides 34 und 35). Die BAM unterhält ein Qualitätsmanagementsystem gemäß ISO/IEC 17025 [5]; einige Bereiche sind darüber hinaus nach dieser Norm als Prüflabor akkreditiert.

Strategische Fragen, wie z.B. die Ausarbeitung von Kriterien für die Referenzmaterialentwicklung werden im Arbeitskreis Referenzmaterialien der BAM abgestimmt. Das BAM-Zertifizierungskomitee überprüft die Einhaltung der Richtlinien zur ZRM-Herstellung und gibt jedes BAM-Referenzmaterial frei. Darüber hinaus werden hier neue ZRM-Projekte vor Aufnahme der Arbeiten diskutiert.

Die Vorgehensweise bei der Zertifizierung von RM ist im Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien [18] beschrieben. Danach umfasst die Zertifizierung eines Referenzmaterials folgende Schritte:

##### **A – Planung und Vorbereitung**

- Festlegung der Anforderungen an das ZRM
- Machbarkeitsprüfung
- Durchführungsplanung

- Auswahl von Partnern
- Vorstellung beim Zertifizierungskomitee
- Entscheidung: BAM-ZRM oder ERM
- Genehmigung
- Bereitstellung der Mittel

#### **B – Durchführung**

- Herstellung / Beschaffung des Ausgangsmaterials
- Aufbereitung und Konfektionierung
- Homogenitätsprüfung
- Stabilitätsprüfung
- Zertifizierungsmessungen
- Auswertung der Messergebnisse
- Festlegung der zertifizierten Werte

#### **C – Dokumentation und Freigabe**

- Anfertigen von Zertifizierungsbericht und Zertifikat
- Abschließende Diskussion im Zertifizierungskomitee
- Freigabe zum Verkauf
- Metrologische Verwertung (CMC-Einträge)

#### **D – Lagerung und Vertrieb**

- Lagerung
- Stabilitätsüberwachung
- Vertrieb (z.B. über [www.webshop.bam.de](http://www.webshop.bam.de))

### ***BAM-Zertifizierungsstrategien***

Für die Zertifizierung der Merkmalswerte von Materialien werden in der BAM unterschiedliche Strategien genutzt:

- **Ringvergleich mit externen Partnern**  
Die Zertifizierung des Referenzmaterials erfolgt in einem Ringversuch mit qualifizierten und erfahrenen Laboratorien, die nach Möglichkeit mehrere voneinander unabhängige validierte Verfahren anwenden (außer bei verfahrensspezifischen Kenngrößen). Die Ergebnisse werden statistisch ausgewertet, u.a. werden Ausreißer identifiziert und diese mit den betroffenen Teilnehmern diskutiert. Durch Beteiligung hinreichend vieler Laboratorien, die möglichst verschiedene Analysenverfahren mit unterschiedlichen physikalisch/chemischen Messprinzipien anwenden, sollen systematische Abweichungen erkannt und minimiert werden.
- **Einsatz eines besonders qualifizierten Messverfahrens innerhalb der BAM**  
Die Zertifizierung des RM erfolgt in der BAM unter Verwendung einer besonders qualifizierten Messmethode, ggf. einer Primärmethode (CCQM-Definition).
- **Anwendung mehrerer unabhängiger, validierter Verfahren (außer bei verfahrensspezifischen Kenngrößen) innerhalb der BAM**  
Die Zertifizierung des Referenzmaterials erfolgt in einem hausinternen Ringversuch an einigen Messplätzen, die unabhängig voneinander die erforderlichen Bestimmungen durchführen.

Die meisten BAM-Referenzmaterialien werden auf der Grundlage von Messergebnissen zertifiziert, die im Rahmen von Ringvergleichen mit externen Laboratorien (Interlaboratory Cooperation Approach) erhalten werden.

## 5. Referenzmaterialprogramm der BAM

Die BAM bietet Referenzmaterialien für verschiedene Einsatzgebiete an (<http://www.bam.de/de/fachthemen/referenzmaterialien/index.htm>):

### ***BAM zertifizierte gasförmige Referenzmaterialien***

Amtliche Zertifizierung von Gasmischungen (Referenzgase für die Automobil-Abgasuntersuchung und Kalibrierung von Prozess-Gaschromatographen sowie für die Bestimmung des Brennwertes von Brenngasen)

### ***EURONORM – ZRM***

Zertifizierung der Massenanteile von Haupt-, Neben- und Spurenbestandteilen von unlegierten und legierten Stählen, Gusseisen, Ferrolegierungen, Erzen, Schlacken und Hilfsstoffen, hergestellt und herausgegeben im Rahmen der EURONORM-ZRM-Herstellergruppe und in Zusammenarbeit mit der europäischen Stahlindustrie

### ***ZRM für Nichteisenmetalle und Spezialwerkstoffe***

Zertifizierung der Massenanteile von Haupt-, Neben- und Spurenbestandteilen von Nichteisenmetallen und ihren Legierungen, Hochleistungskeramiken und Hochtemperaturwerkstoffen in Kooperation mit der europäischen Nichteisenmetallindustrie im Rahmen der Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik GDMB

### ***Anorganische Materialien zertifizierter Reinheit***

Zertifizierung der Reinheit sowie der chemischen Zusammensetzung anorganischer Materialien, z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  in Zusammenarbeit mit dem Stahlinstitut VDEh

### ***Kalibrierstandards***

Zertifizierung des Massenanteils der Hauptkomponente in Ursubstanz sowie Anionenstandardlösungen (in Zusammenarbeit mit der Firma Sigma-Aldrich), Herstellung des Referenzmaterials „Alkohol in Wasser“ für die Kalibrierung von Atemalkohol-Messgeräten

### ***Poröse ZRM***

Zertifizierung der spezifischen Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößenverteilung von porösen Materialien (z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

### ***Matrixreferenzmaterialien für die Umweltanalytik***

Zertifizierung der Massenanteile verschiedener organischer Verunreinigungen, z. B. Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), polyzyklischer Aromaten, Organochlorpestiziden in Boden, PCB in Altöl, Schwefel in Öl, Herstellung von Kalibrierstandards für die Bestimmung von MKW mittels GC/FID, Zertifizierung der Massenanteile anorganischer Verunreinigungen in Umweltmatrices, z.B. in belasteten Böden für die Bestimmung von Elementverunreinigungen nach der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV), Herstellung von Qualitätskontrollproben (Rückstellproben aus Eignungstests)

### ***Matrixreferenzmaterialien für die Lebensmittelanalytik***

Zertifizierung der Massenanteile von Acrylamid und Mykotoxinen in Lebensmitteln

### ***Primäre Element-Normale***

Zertifizierung des Massenanteils der Hauptkomponenten verschiedener Reinstelemente oder Reinstsalze als nationale Normale für die Stoffmenge (Mol) (in Zusammenarbeit mit der PTB; Weitergabe nur an Staatsinstitute)

**Referenzmaterialien für die Oberflächen- und Schichtanalytik**

Zertifizierung

- a) der Dicke von Schichten und Mehrschichtsystemen,
- b) definierter Gehalte an Hydroxylgruppen in Gläsern

**Referenzmaterialien für die Polymeranalytik**

Zertifizierung der Molmasse und der inhärenten Viskosität von Polymermaterialien

**Elastomer-Referenzmaterialien**

Zertifizierung vulkanisierter Kautschukproben mit definierter Härte zur Bestimmung der Abrasion sowie des Quellverhaltens

**Referenzmaterialien für optische Eigenschaften**

Herstellung von Testfarbensätzen für die Farbmessung zur Überprüfung der Farbwiedergabe sowie von

Materialien für spezielle optische Eigenschaften wie Spiegelglanz, Reflexionsvermögen und

Materialien für die Röntgenfilmcharakterisierung

**Fluoreszenzstandards**

Zertifizierung der Emissionsspektren verschiedener Farbstoffe zur rückführbaren Charakterisierung von Fluoreszenzmessungen

**Isotopen-Referenzmaterialien**

Zertifizierung der Isotopenzusammensetzung unterschiedlicher Materialien

**6. Literatur**

- [1] ISO Guide 30 (1992) Terms and definitions used in connection with reference materials
- [2] ISO GUIDE 30:1992(E)/Amd.1:2008
- [3] H. Emons A. Fajgelj, A. M. H. van der Veen, R. Watters  
New definitions on reference materials  
Accred Qual Assur (2006) 10: 576–578
- [4] ISO-Guide 35 (2006) Reference materials – General and statistical principles for certification
- [5] ISO-Guide 99 (2007) International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- [6] ISO/IEC 17025 (2005) Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien
- [7] R. S. Davis (1998)  
CCQM/98-9 Brief review of quantities describing composition of mixtures
- [8] siehe z. B. NIST economic impact studies:  
[http://www.nist.gov/director/planning/impact\\_assessment.cfm](http://www.nist.gov/director/planning/impact_assessment.cfm)
- [9] A. Zschunke (Ed.) Reference Materials in Analytical Chemistry  
Springer-Verlag Berlin 2000
- [10] J. Pauwels, A. Lamberty  
CRMs for the 21st century new demands and challenges  
Fresenius J. Anal. Chem. (2001) 370: 111-114

- [11] S. D. Rasberry: Certified reference materials in analytical chemistry – A century of NIST contribution  
ACQUAL (2001) 6: 95 – 99
- [12] M. Parkany, H. Klich, S. D. Rasberry  
REMCO, the ISO Council Committee on Reference Materials – its first 25 years  
ACQUAL (2001) 6: 226 – 235
- [13] ISO-Guide 31 (2000) Reference materials – Contents of certificates and labels
- [14] ISO-Guide 32 (1997) Calibration of chemical analysis and use certified reference materials
- [15] ISO-Guide 33 (2000) Use of certified reference materials
- [16] ISO-Guide 34 (2000) General requirements for the competence of reference materials producers
- [17] S. Wood (2008)  
Using Reference Materials to Establish Metrological Traceability  
[http://www.erm-crm.org/ERM\\_products/application\\_notes/application\\_note\\_3/erm\\_application\\_note\\_3\\_mar08\\_4.pdf](http://www.erm-crm.org/ERM_products/application_notes/application_note_3/erm_application_note_3_mar08_4.pdf)
- [18] Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien (April 2010)  
[http://www.bam.de/de/fachthemen/referenzmaterialien/referenzmaterialien\\_medien/bam\\_rm\\_leitfaden.pdf](http://www.bam.de/de/fachthemen/referenzmaterialien/referenzmaterialien_medien/bam_rm_leitfaden.pdf)



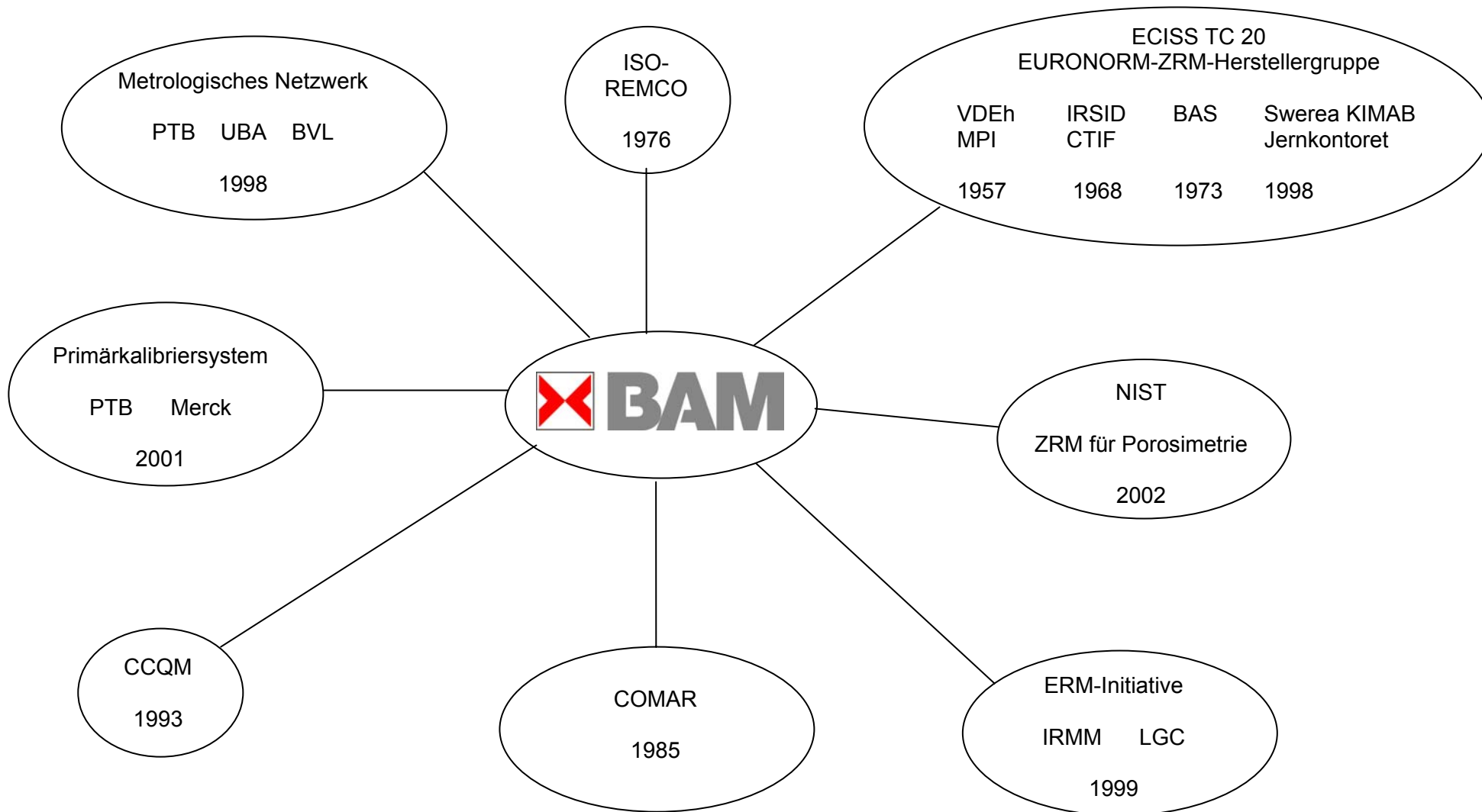


Abb.1: ZRM-Netzwerk der BAM