

ECISS  
 EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR EISEN- UND STAHLNORMUNG  
 COMITE EUROPEEN DE NORMALISATION DU FER ET DE L'ACIER  
 EUROPEAN COMMITTEE FOR IRON AND STEEL STANDARDIZATION

Zertifiziertes europäisches Referenzmaterial (EURONORM-ZRM)  
 Zertifikat über die chemische Analyse

**EURONORM-ZRM Nr. 687-1**  
**(Eisenoxid Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lurgi)**

Laboratoriumsmittelwerte (4 Bestimmungen), Massenanteil in %

Nr.	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	Na	K	Cl	Cr	Cu	Mo	Ni	Sn	Zn	Fe(II)	Cl <sub>ges.</sub>	Co	Pb
1	69,350	0,0133	0,0091	0,00133	0,0317	-----	0,1582	0,0107	-----	0,00060	0,0142	0,0202	0,00218	0,00145	0,0098	0,00041	0,0045	0,0500	0,0011	0,00090	0,00018
2	69,415	0,0137	0,0093	0,00136	0,0322	0,0287	0,1586	0,0112	0,00243	0,00060	0,0143	0,0207	0,00220	0,00157	0,0100	0,00041	0,0046	0,0692	0,0103	0,00105	0,00023
3	69,428	0,0138	0,0095	0,00147	0,0333	0,0293	0,1590	0,0112	0,00248	0,00070	0,0150	0,0216	0,00228	0,00168	0,0107	0,00044	0,0046	0,1075	0,0110	0,00106	0,00023
4	69,454	0,0140	0,0097	0,00153	0,0348	0,0296	0,1622	0,0114	0,00253	0,00073	0,0150	0,0217	0,00240	0,00180	0,0115	0,00048	0,0048			0,00125	0,00033
5	69,498	0,0148	0,0098	0,00155	0,0352	-----	0,1624	0,0114	0,00260	0,00085	0,0153	0,0220	0,00248	0,00185	0,0117	0,00053	0,0048			0,00135	0,00045
6	69,534	0,0150	0,0098	0,00160	0,0352	0,0300	0,1634	0,0119	0,00268	0,00110	0,0163	0,0220	-----	0,00198	0,0120	0,00055	0,0049			0,00150	0,00050
7	69,678	0,0152	0,0104	0,00163	0,0356	0,0300	0,1644	0,0120	0,00270	0,00113	0,0166	0,0221	0,00293	0,00198	0,0120	0,00055	0,0049			0,00150	0,00055
8	69,717	0,0152	0,0111	0,00165	0,0357	0,0303	0,1656	0,0120	0,00291	0,00116	0,0175	0,0228	0,00295	0,00208	0,0122	0,00055	0,0051			0,00153	0,00057
9	69,725	0,0154	0,0112	0,00168	0,0358	0,0303	0,1658	0,0122	0,00300	0,00120	0,0193	0,0231	0,00300	0,00210	0,0123	0,00060	0,0052			0,00153	
10	69,740	0,0170	0,0127	0,00170	0,0364	0,0304	0,1661	0,0122	0,00300	0,00125	0,0201	0,0231	0,00309	0,00215	0,0124	0,00070	0,0053			0,00158	
11	69,743	0,0172	0,0132	0,00170	0,0365	0,0304	0,1664	0,0123	0,00313	0,00130	0,0208	0,0231	0,00318	0,00217	0,0127	0,00070	-----			0,00173	
12	69,785	0,0172	0,0134	0,00170	0,0370	0,0305	0,1668	0,0123	0,00333	0,00130	0,0227	0,0232	0,00323	0,00220	0,0128	0,00078	0,0055			0,00180	
13	70,016	0,0186	0,0142	0,00170	0,0373	0,0309	0,1670	0,0124	0,00365	0,00130		0,0239	0,00325	0,00225	0,0128	0,00080	0,0056			0,00205	
14	70,130	0,0190	0,0147	0,00211	0,0385	0,0310	0,1709	0,0124	0,00370	0,00134		0,0240	0,00333	0,00228	0,0132	-----	0,0057			0,00235	
15				0,00218	0,0386	0,0315	0,1718	0,0125	0,00377	-----		0,0242	0,00335	0,00228	0,0134		0,0059			0,00295	
16				0,00225		0,0315	0,1742	0,0125	0,00383	0,00155		0,0259	0,00375	0,00228	0,0136		-----				
17				0,00233			0,1753	0,0132	-----				0,00390	0,00232	0,0137		-----				
18				0,00243										0,00245			-----				
M(M)	69,658	0,0157	0,0113	0,00177	0,0356	0,0303	0,1658	0,0120	0,00305	0,00107	0,0173	0,0227	0,00297	0,00205	0,0122	0,00058	0,0051				
s(M)	0,229	0,0019	0,0020	0,00034	0,0021	0,0008	0,0051	0,0007	0,00050	0,00031	0,0029	0,0015	0,00053	0,00028	0,0012	0,00014	0,0005				
s(w)	0,076	0,0005	0,0005	0,00007	0,0005	0,0003	0,0016	0,0003	0,00017	0,00011	0,0006	0,0004	0,00008	0,00009	0,0003	0,00006	0,0002				

M(M) : Mittelwert der Laboratoriumsmittelwerte  
 s(M) : Standardabweichung der Laboratoriumsmittelwerte  
 s(w) : Standardabweichung innerhalb der Laboratorien

Die durch "-----" gekennzeichneten Plätze vertreten Laboratoriumsmittelwerte, die mit einem statistischen Test nach Cochran bzw. Grubbs als Ausreißer erkannt und entfernt worden sind. Werte in *Kursiv* sind ausschließlich zur Information.

**ZERTIFIZIERTE WERTE (Massenanteil in %)**

	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	Na	K	Cl	Cr	Cu	Mo	Ni	Sn	Zn
M(M)	69,66	0,0157	0,0113	0,0018	0,0356	0,0303	0,1658	0,0120	0,0030	0,0011	0,0173	0,0227	0,0030	0,0020	0,0122	0,0006	0,0051
C(95%)	0,14	0,0011	0,0012	0,0002	0,0012	0,0005	0,0027	0,0004	0,0003	0,0002	0,0018	0,0008	0,0003	0,0002	0,0006	0,0001	0,0003

C(95%) ist die halbe Breite des Vertrauensbereiches auf dem Vertrauensniveau 95%, t ist der entsprechende Student-Faktor (t-Verteilung) und n die Anzahl der Laboratoriumsmittelwerte. Weitere Informationen siehe ISO ISO Guide 35:2006 sections 6.1 and 10.5.2.

$$C(95\%) = \frac{t \cdot s(M)}{\sqrt{n}}$$

Düsseldorf, April 2009

**Beschreibung der Probe**

Die Probe besteht aus feinen Kügelchen mit einer Teilchengröße von 250 µm - 1000 µm. Die Probe ist in Glasflaschen zu 100 g abgepackt.

Die Probe ist hergestellt und wird herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft "Zertifiziertes Referenzmaterial Eisen und Stahl" in der Bundesrepublik Deutschland in Übereinstimmung mit den Empfehlungen der ISO-Richtlinien 30 – 35 unter der Schirmherrschaft der Koordinierungskommission für die Nomenklatur der Stahlerzeugnisse (COCOR) - Europäisches Komitee für Eisen- und Stahlnormung (ECISS).

Die Arbeitsgemeinschaft wird gebildet aus:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin,  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf, und  
Stahlinstitut VDEh (Chemikerausschuss), Düsseldorf (Geschäftsführung für die Arbeitsgemeinschaft).

Die Zertifizierung erfolgte durch die Herstellergemeinschaft für Europäische Zertifizierte Referenzmaterialien (EURONORM-ZRM) nach Zustimmung ihrer Mitglieder, dem Institut de Recherches de la Sidérurgie Française (IRSID) und dem Centre de Développement des Industries de Mise en Forme des Matériaux (CTIF), Frankreich, dem Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), Großbritannien und der Nordic CRM Working Group (gebildet aus Jernkontoret und Swerea KIMAB) und der obengenannten deutschen Arbeitsgemeinschaft sowie der beteiligten Laboratorien.

Der Vertrieb der Proben für die Arbeitsgemeinschaft erfolgt durch BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin.

### **Vorgesehene Verwendung und Stabilität**

Dieses EZRM ist für die Kontrolle analytischer Methoden vorgesehen, wie sie in den teilnehmenden Laboratorien angewandt wurden, sowie für die Kalibrierung analytischer Geräte in den Fällen, in denen die Kalibrierung mit Primärsubstanzen (reine stöchiometrische Metalle oder Verbindungen) nicht möglich ist. Außerdem ist es vorgesehen für die Produktion von sekundären Referenzmaterialien.

Das Material bleibt stabil, vorausgesetzt, dass die Flaschen verschlossen bleiben und in einer kühlen, trockenen Atmosphäre aufbewahrt werden. Nach dem Öffnen der Flasche sollte der Deckel sofort nach der Entnahme geschlossen werden. Der Inhalt sollte verworfen werden, wenn er sich durch die Einwirkung verunreinigter Luft oder durch Oxidation verfärbt hat.

### **Rückführbarkeit**

**Die Rückführbarkeit von EZRM 687-1 wurde sichergestellt in Übereinstimmung mit den Regularien der ISO Guides 30 – 35 und des Internationalen Wörterbuchs der Metrologie (VIM).**

Die Charakterisierung des Referenzmaterials erfolgte in einem Ringversuch, wobei jedes Laboratorium geeignete Analysenverfahren seiner Wahl verwendet hat. Nähere Angaben zu den Analysenverfahren werden weiter unten gegeben. Diese Verfahren waren entweder stöchiometrische analytische Techniken oder Verfahren, die mit Primärsubstanzen kalibriert wurden. Die meisten der verwendeten Verfahren waren entweder internationale oder nationale Normverfahren oder technisch äquivalent.

### **Teilnehmende Laboratorien**

AG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen/Saar (Bundesrepublik Deutschland)  
ArcelorMittal - Dunkerque, Dunkerque (Frankreich)  
ArcelorMittal, Florange (Frankreich)  
ArcelorMittal, Site de Fos (Frankreich)  
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (Bundesrepublik Deutschland)  
Bayer AG, Krefeld (Bundesrepublik Deutschland)  
Butterworth Laboratories, Teddington (Großbritannien)  
CERAM Research Limited, Stoke-on-Trent (Großbritannien)  
Corus Staal B.V., CA IJmuiden (Niederlande)  
Corus Testing Solutions, Stocksbridge (Großbritannien)  
Forschungs- und Qualitätszentrum Brandenburg GmbH (FQZ), Eisenhüttenstadt (Bundesrepublik Deutschland)  
H.C. Starck GmbH & Co. KG, Goslar (Bundesrepublik Deutschland)  
Institut für zertifizierte Referenzmaterialien, Ekaterinburg (Russland)  
Luxcontrol S.A., Esch-sur-Alzette (Luxemburg)  
Max-Planck Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (Bundesrepublik Deutschland)  
Nordisk Industrielaboratorium AB, Avesta (Schweden)  
Ovako Steel AB, Hofors (Schweden)  
Ridsdale & Co. Ltd., Middlesbrough (Großbritannien)  
SAINT-GOBAIN PAM CRD - Centre de Recherche, Pont-à-Mousson (Frankreich)  
Salzgitter Flachstahl GmbH, Salzgitter (Bundesrepublik Deutschland)  
Swerea KIMAB, Stockholm (Schweden)  
ThyssenKrupp Steel AG, Duisburg (Bundesrepublik Deutschland)  
voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co. KG, Leoben-Donawitz (Österreich)  
voestalpine Stahl GmbH, Linz (Österreich)

## Untersuchungsverfahren

Element	lfd. Nr.	Verfahren
Fe	1, 2, 4, 11, 13	Maßanalyse, Kaliumdichromat-Titration nach Reduktion mit Sn(II)
	3, 6	RFA
	5, 8	Maßanalyse, Kaliumdichromat-Titration nach Reduktion mit Ti(III)
	7	Maßanalyse, Kaliumdichromat-Titration nach Reduktion an Silber
	9	ICP-OES
	10, 12, 14	Maßanalyse, Permanganometrie nach Reduktion mit Sn(II)
Si	1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 11, 12	ICP-OES
	5, 8, 10	Photometrie, Molybdänblau, ohne Extraktion
	13, 14	Photometrie, Molybdänblau, Extraktion
Ca	1, 4, 5, 7, 12	FAAS
	2, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14	ICP-OES
	3	RFA
Mg	1, 4, 8, 9, 15	FAAS
	2, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18	ICP-OES
	3, 5	ICP-MS
Al	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15	ICP-OES
	6, 9	FAAS
Ti	2, 3, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15	ICP-OES
	4	Photometrie, Chromotropsäure, ohne Abtrennung
	8	RFA
	12, 16	Photometrie, Diantipyrylmethan
Mn	1, 4, 6, 14	FAAS
	2	Photometrie, Periodat-Oxidation
	3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 16	ICP-OES
	12, 17	RFA
P	1, 3, 4, 7, 13, 14, 16, 17	ICP-OES
	2	RFA
	5, 11, 15	Photometrie, Vanadatmolybdato-phosphat, Extraktion
	6, 8	Photometrie, Vanadatmolybdato-phosphat, ohne Extraktion
	9	ICP-MS
	10, 12	Photometrie, Molybdänblau ohne Extraktion
Na	2, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16	FAAS
	3, 5	ICP-OES
	10	NAA
K	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16	FAAS
	2, 11	ICP-OES
	13	NAA
Cl	1, 5, 6, 8	Ionenchromatographie
	2, 12	Photometrie, Eisen(III)-thiocyanat
	3, 10	Maßanalyse mit $\text{Ag}^+$ , potentiometrische Endpunkterkennung
	4	Maßanalyse, Indikation mit ionensensitiver Elektrode
	7	Coulometrische Titration
	9	RFA
	11	Fällung mit $\text{Ag}^+$ , Maßanalyse des $\text{Ag}^+$ -Überschusses mit $\text{SCN}^-$ , visuelle Endpunkterkennung

Element	lfd. Nr.	Verfahren
Cr	1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 14, 16	ICP-OES
	4, 8, 10, 15	FAAS
	6	ICP-MS
	12	RFA
Cu	1, 2, 4, 5, 7, 9, 11, 15, 16, 17	ICP-OES
	3, 8, 10, 12, 13	FAAS
	14	ICP-MS
Mo	1, 2, 10	ICP-MS
	3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18	ICP-OES
	9	Photometrie, Thiocyanat - Zinn(II)-chlorid, ohne Extraktion
	11	NAA
Ni	1	ICP-MS
	2, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17	ICP-OES
	3, 7, 14	FAAS
	5	RFA
Sn	1, 4, 7, 10, 11, 12	ICP-OES
	2, 3, 8, 9	ICP-MS
	5	ETAAS
	6, 13	FAAS
Zn	1	RFA
	2, 4, 8, 9, 13, 14, 15	FAAS
	3, 5	ICP-MS
	6, 7, 10, 12	ICP-OES
Fe(II)	1	<i>Maßanalyse mit Mn(VII) nach Auflösung in Salzsäure unter CO<sub>2</sub></i>
	2	<i>Maßanalyse mit Cr(VI) nach Auflösung in Salzsäure unter CO<sub>2</sub></i>
	3	<i>Maßanalyse mit Cr(VI) im Rückstand der Eisen(III)-chlorid-Auflösung</i>
Cl (lösl.)	1	<i>Photometrie, Eisen(III)-thiocyanat</i>
	2, 3	<i>Maßanalyse mit Ag<sup>+</sup>, potentiometrische Endpunkterkennung</i>
Co	1, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 15	ICP-OES
	2, 3, 4, 11, 14	FAAS
	9	ICP-MS
Pb	1, 5, 6	ICP-OES
	2	FAAS
	3, 4, 7, 8	ETAAS

**Abkürzungen:**

ETAAS: Elektrothermale (Graphitrohröfen) Atomabsorptions-Spektrometrie  
FAAS: Flammen Atomabsorptions-Spektrometrie  
ICP-MS: Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie  
ICP-OES: Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektrometrie  
NAA: Neutronenaktivierungsanalyse  
RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse

## Weitere Informationen

Angaben über Herstellung, Zertifizierung und Bezugsmöglichkeiten dieser Europäischen Zertifizierten Referenzmaterialien (EURONORM-ZRM) sowie über die Anwendungen der in diesem Zertifikat enthaltenen statistischen Daten sind erhältlich beim Hersteller dieses zertifizierten Referenzmaterials, dessen Adresse auf diesem Zertifikat angegeben ist oder sie finden sich im CEN-Report CR 10317 und in der Mitteilung Nr. 5 (ECISS), beide zu beziehen durch die nationalen Normenorganisationen oder direkt von CEN, Brüssel (in Deutschland bei der Vertriebsstelle des DIN: Beuth-Verlag GmbH, Burggrafenstraße 4-10, 10787 Berlin).

Weitere Informationen und Hinweise zu diesem oder anderen durch die Arbeitsgemeinschaft "Zertifiziertes Referenzmaterial Eisen und Stahl" hergestellten zertifizierten Referenzmaterialien oder Referenzmaterialien können unter der oben angegebenen Adresse erhalten werden.

Pour disposer d'informations sur la fabrication, la certification et la distribution des Matériaux de Référence Certifiés Européens (EURONORM-MRC) ainsi que sur l'utilisation des informations statistiques données sur ce certificat, se reporter soit au producteur de ce Matériau de Référence Certifié, soit au Rapport CEN CR 10317 et à la circulaire d'information N° 5 (ECISS). On peut se procurer ces deux documents auprès des organismes nationaux de normalisation ou auprès du CEN, Bruxelles. (Pour la France: AFNOR, 11 Av. F. de Pressensé, 93571 - Saint-Denis La Plaine Cedex).

D'autres informations et avis au sujet de ce Matériau de Référence Certifié, ou de tout autre Matériau de Référence Certifié ou Matériau de Référence produits par le Groupe de travail pour les MRC sidérurgiques, peuvent être demandés en contactant l'adresse figurant plus haut dans ce Certificat.

For information regarding the preparation, certification, and supply of these European Certified Reference Materials (EURONORM-CRMs) and the use of the statistical information given on this certificate, please refer either to the producer of this Certified Reference Material at the address given on this Certificate or to CEN-Report CR 10317 and Information Circular No. 5 (ECISS), both of which are available from the national standards body in your country or from CEN, Brussels (in the UK this is the BSI, 389 Chiswick High Road, London W4 4AL).

Further information and advice on this or other Certified Reference Materials or Reference Materials produced by the German CRM working group may be obtained from the address above.

För information angående tillverkning, certifiering och distribuering av dessa europeiska certifierade referensmaterial (EURONORM CRM) och för användning av statistisk information, som angivits i detta certifikat, refereras antingen till producenten av detta certifierade referensmaterial med angiven adress på certifikatet eller till CEN-rapport CR 10317 och Informationscirkulär Nr 5 (ECISS), som kan erhållas från den nationella standardiseringsorganisationen eller från CEN, Bryssel. (Sverige: SIS, S:t Paulsgatan 6, SE-118 80 Stockholm, Finland: SFS, PL. 116, FIN-002 41, Helsingfors, Danmark: DS, Kollegievej 6, DK-Charlottenlund 2920, Norge: NSF, Drammensveien, 145 A, Postboks 353 Skøyen, NO-0213 Oslo, Island: STRI, Holtagardar, IS-104 Reykjavik). Ytterligare information och rådfrågan om detta eller andra Certifierade Referensmaterial/Referensmaterial, producerade av den tyska arbetsgruppen för CRM, kan erhållas från angiven adress på certifikatet enligt ovan.

### **Arbeitsgemeinschaft "Zertifiziertes Referenzmaterial Eisen und Stahl"**

Die Arbeitsgemeinschaft wird gebildet aus:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin,  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf  
Stahlinstitut VDEh (Chemikerausschuss), Düsseldorf (Geschäftsführung für die Arbeitsgemeinschaft).

Dr. Bernd - Josef Schlothmann

Stahlinstitut VDEh (Chemikerausschuss)  
Geschäftsführung für die Arbeitsgemeinschaft

ECISS  
EUROPEAN COMMITTEE FOR IRON AND STEEL STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION DU FER ET DE L'ACIER  
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR EISEN- UND STAHLNORMUNG

European Certified Reference Material (EURONORM-CRM)  
Certificate of Chemical Analysis

**EURONORM-CRM No. 687-1**  
**(Ironoxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lurgi)**

**LABORATORY MEANS** (4 values)  
mass content in %

Line- No.	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	Na	K	Cl	Cr	Cu	Mo	Ni	Sn	Zn	<i>Fe(II)</i>	<i>Cl<sub>tot.</sub></i>	<i>Co</i>	<i>Pb</i>
1	69,350	0,0133	0,0091	0,00133	0,0317	-----	0,1582	0,0107	-----	0,00060	0,0142	0,0202	0,00218	0,00145	0,0098	0,00041	0,0045	<i>0,0500</i>	<i>0,0011</i>	<i>0,00090</i>	<i>0,00018</i>
2	69,415	0,0137	0,0093	0,00136	0,0322	0,0287	0,1586	0,0112	0,00243	0,00060	0,0143	0,0207	0,00220	0,00157	0,0100	0,00041	0,0046	<i>0,0692</i>	<i>0,0103</i>	<i>0,00105</i>	<i>0,00023</i>
3	69,428	0,0138	0,0095	0,00147	0,0333	0,0293	0,1590	0,0112	0,00248	0,00070	0,0150	0,0216	0,00228	0,00168	0,0107	0,00044	0,0046	<i>0,1075</i>	<i>0,0110</i>	<i>0,00106</i>	<i>0,00023</i>
4	69,454	0,0140	0,0097	0,00153	0,0348	0,0296	0,1622	0,0114	0,00253	0,00073	0,0150	0,0217	0,00240	0,00180	0,0115	0,00048	0,0048			<i>0,00125</i>	<i>0,00033</i>
5	69,498	0,0148	0,0098	0,00155	0,0352	-----	0,1624	0,0114	0,00260	0,00085	0,0153	0,0220	0,00248	0,00185	0,0117	0,00053	0,0048			<i>0,00135</i>	<i>0,00045</i>
6	69,534	0,0150	0,0098	0,00160	0,0352	0,0300	0,1634	0,0119	0,00268	0,00110	0,0163	0,0220	-----	0,00198	0,0120	0,00055	0,0049			<i>0,00150</i>	<i>0,00050</i>
7	69,678	0,0152	0,0104	0,00163	0,0356	0,0300	0,1644	0,0120	0,00270	0,00113	0,0166	0,0221	0,00293	0,00198	0,0120	0,00055	0,0049			<i>0,00150</i>	<i>0,00055</i>
8	69,717	0,0152	0,0111	0,00165	0,0357	0,0303	0,1656	0,0120	0,00291	0,00116	0,0175	0,0228	0,00295	0,00208	0,0122	0,00055	0,0051			<i>0,00153</i>	<i>0,00057</i>
9	69,725	0,0154	0,0112	0,00168	0,0358	0,0303	0,1658	0,0122	0,00300	0,00120	0,0193	0,0231	0,00300	0,00210	0,0123	0,00060	0,0052			<i>0,00153</i>	
10	69,740	0,0170	0,0127	0,00170	0,0364	0,0304	0,1661	0,0122	0,00300	0,00125	0,0201	0,0231	0,00309	0,00215	0,0124	0,00070	0,0053			<i>0,00158</i>	
11	69,743	0,0172	0,0132	0,00170	0,0365	0,0304	0,1664	0,0123	0,00313	0,00130	0,0208	0,0231	0,00318	0,00217	0,0127	0,00070	-----			<i>0,00173</i>	
12	69,785	0,0172	0,0134	0,00170	0,0370	0,0305	0,1668	0,0123	0,00333	0,00130	0,0227	0,0232	0,00323	0,00220	0,0128	0,00078	0,0055			<i>0,00180</i>	
13	70,016	0,0186	0,0142	0,00170	0,0373	0,0309	0,1670	0,0124	0,00365	0,00130		0,0239	0,00325	0,00225	0,0128	0,00080	0,0056			<i>0,00205</i>	
14	70,130	0,0190	0,0147	0,00211	0,0385	0,0310	0,1709	0,0124	0,00370	0,00134		0,0240	0,00333	0,00228	0,0132	-----	0,0057			<i>0,00235</i>	
15				0,00218	0,0386	0,0315	0,1718	0,0125	0,00377	-----		0,0242	0,00335	0,00228	0,0134		0,0059			<i>0,00295</i>	
16				0,00225		0,0315	0,1742	0,0125	0,00383	0,00155		0,0259	0,00375	0,00228	0,0136		-----				
17				0,00233			0,1753	0,0132	-----				0,00390	0,00232	0,0137		-----				
18				0,00243										0,00245							
M(M)	69,658	0,0157	0,0113	0,00177	0,0356	0,0303	0,1658	0,0120	0,00305	0,00107	0,0173	0,0227	0,00297	0,00205	0,0122	0,00058	0,0051				
s(M)	0,229	0,0019	0,0020	0,00034	0,0021	0,0008	0,0051	0,0007	0,00050	0,00031	0,0029	0,0015	0,00053	0,00028	0,0012	0,00014	0,0005				
s(w)	0,076	0,0005	0,0005	0,00007	0,0005	0,0003	0,0016	0,0003	0,00017	0,00011	0,0006	0,0004	0,00008	0,00009	0,0003	0,00006	0,0002				

M(M) : Mean of the laboratory means  
s(M) : Standard deviation of the laboratory means  
s(w) : Intralaboratory standard deviation

The laboratory mean values have been examined statistically to eliminate outlying values. Where a "-----" appears in the table it indicates that an outlying value has been omitted by either the Cochran or Grubbs test. Values in *italics* serve the purpose of information only.

**CERTIFIED VALUES**  
mass content in %

	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	Na	K	Cl	Cr	Cu	Mo	Ni	Sn	Zn
M(M)	69,66	0,0157	0,0113	0,0018	0,0356	0,0303	0,1658	0,0120	0,0030	0,0011	0,0173	0,0227	0,0030	0,0020	0,0122	0,0006	0,0051
C(95%)	0,14	0,0011	0,0012	0,0002	0,0012	0,0005	0,0027	0,0004	0,0003	0,0002	0,0018	0,0008	0,0003	0,0002	0,0006	0,0001	0,0003

C(95%) is the half-width confidence interval where t is the appropriate Student's t value and n is the number of acceptable laboratory means. For further information regarding the confidence interval for the certified value see ISO Guide 35:2006 sections 6.1 and 10.5.2.

$$C(95\%) = \frac{t \cdot s(M)}{\sqrt{n}}$$

Düsseldorf, April 2009

**Description of the Sample**

The sample is available in the form of small globules with a particle size between 250 µm and 1000 µm. It is supplied in glass bottles containing 100 g.

This reference material was prepared in accordance with the recommendations set out in ISO Guides 30 – 35 and issued by the German Iron and Steel CRM Working Group on behalf of the Iron and Steel Nomenclature Co-Ordinating Committee (COCOR) and the European Committee for Iron and Steel Standardization (ECISS).

The German Iron and Steel CRM Working Group is composed of  
 BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin  
 Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf  
 Stahlinstitut VDEh (Committee of chemists), Düsseldorf (management for the working group)

The certification was carried out by the association of European Certified Reference Material Producers (EURONORM-CRM) after approval of its members: Institut de Recherches de la Sidérurgie Française (IRSID), Centre de Développement des Industries de Mise en Forme des Matériaux (CTIF), France, Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), UK, Jernkontoret, Swerea KIMAB (Nordic CRM Working Group) and the above mentioned German Iron and Steel CRM Working Group and all participating laboratories.

Sale of the reference material: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin.

### **Intended Use & Stability**

ECRM 687-1 is intended for the verification of analytical methods, such as those used by the participating laboratories, for the calibration of analytical instruments in cases where the calibration with primary substances (pure stoichiometric metals or compounds) is not possible, and for establishing values for secondary reference materials.

It will remain stable, provided that the bottle remains sealed and is stored in a cool and dry atmosphere. When the bottle has been opened the lid should be secured immediately after use. If the contents should become discoloured (eg. oxidised) due to atmospheric contamination they should be discarded.

### **Traceability**

**The traceability of ECRM 687-1 has been established in accordance with principles of ISO Guides 30 – 35 and the International vocabulary of basic and general terms in metrology.**

The characterisation of this material has been achieved by inter-laboratory study, each laboratory using the method of their choice, details of which are given below. These methods are either stoichiometric analytical techniques or methods which are calibrated against pure metals or stoichiometric compounds. Most methods used were either international or national standard methods or methods which are technically equivalent.

### **Participating Laboratories**

AG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen/Saar (Germany)  
 ArcelorMittal - Dunkerque, Dunkerque (France)  
 ArcelorMittal, Florange (France)  
 ArcelorMittal, Site de Fos (France)  
 BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (Germany)  
 Bayer AG, Krefeld (Germany)  
 Butterworth Laboratories, Teddington (United Kingdom)  
 CERAM Research Limited, Stoke-on-Trent (United Kingdom)  
 Corus Staal B.V., CA IJmuiden (the Netherlands)  
 Corus Testing Solutions, Stocksbridge (United Kingdom)  
 Forschungs- und Qualitätszentrum Brandenburg GmbH (FQZ), Eisenhüttenstadt (Germany)  
 H.C. Starck GmbH & Co. KG, Goslar (Germany)  
 Institute for Certified Reference Materials, Ekaterinburg, (Russia)  
 Luxcontrol S.A., Esch-sur-Alzette (Luxembourg)  
 Max-Planck Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (Germany)  
 Nordisk Industrielaboratorium AB, Avesta (Sweden)  
 Ovako Steel AB, Hofors (Sweden)  
 Ridsdale & Co. Ltd., Middlesbrough (United Kingdom)  
 SAINT-GOBAIN PAM CRD - Centre de Recherche, Pont-à-Mousson (France)  
 Salzgitter Flachstahl GmbH, Salzgitter (Germany)  
 Swerea KIMAB, Stockholm (Sweden)  
 ThyssenKrupp Steel AG, Dortmund (Germany)  
 voestalpine Stahl Donawitz GmbH, Leoben-Donawitz (Austria)  
 voestalpine Stahl GmbH, Linz (Austria)

## Methods Used

Element	Line number	Method
Fe	1, 2, 4, 11, 13	Titration with Cr(VI) after reduction with Sn(II)
	3, 6	
	5, 8	XRF
	7	
	9	Titration with Cr(VI) after reduction with Ti(III)
10, 12, 14	Titration with Cr(VI) after silvercolumn reduction	
Si	1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 11, 12	ICP-OES
	5, 8, 10	MAS, molybdenum blue, without extraction
	13, 14	MAS, molybdenum blue, extraction
Ca	1, 4, 5, 7, 12	FAAS
	2, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14	ICP-OES
	3	XRF
Mg	1, 4, 8, 9, 15	FAAS
	2, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18	ICP-OES
	3, 5	ICP-MS
Al	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15	ICP-OES
	6, 9	FAAS
Ti	2, 3, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15	ICP-OES
	4	MAS, chromotropic acid, without separation
	8	XRF
	12, 16	MAS, diantipyrylmethane
Mn	1, 4, 6, 14	FAAS
	2	MAS, periodate oxidation
	3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 16	ICP-OES
	12, 17	XRF
P	1, 3, 4, 7, 13, 14, 16, 17	ICP-OES
	2	RFA
	5, 11, 15	MAS, phosphovanadomolybdate, extraction
	6, 8	MAS, phosphovanadomolybdate, without extraction
	9	ICP-MS
10, 12	MAS, molybdenum blue without extraction	
Na	2, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16	FAAS
	3, 5	ICP-OES
	10	NAA
K	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16	FAAS
	2, 11	ICP-OES
	13	NAA
Cl	1, 5, 6, 8	Ion chromatography
	2, 12	MAS, ferrithiocyanate
	3, 10	Titration with Ag <sup>+</sup> , potentiometric end point
	4	Titration, specific ion electrode end point
	7	Coulometric titration
	9	XRF
11	Precipitation with Ag <sup>+</sup> , titration of excess with SCN <sup>-</sup> , visual end point	



Element	Line number	Method
Cr	1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 14, 16 4, 8, 10, 15 6 12	ICP-OES FAAS ICP-MS RFA
Cu	1, 2, 4, 5, 7, 9, 11, 15, 16, 17 3, 8, 10, 12, 13 14	ICP-OES FAAS ICP-MS
Mo	1, 2, 10 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 9 11	ICP-MS ICP-OES MAS, thiocyanate in presence of Sn(II), without extraction NAA
Ni	1 2, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17 3, 7, 14 5	ICP-MS ICP-OES FAAS XRF
Sn	1, 4, 7, 10, 11, 12 2, 3, 8, 9 5 6, 13	ICP-OES ICP-MS ETAAS FAAS
Zn	1 2, 4, 8, 9, 13, 14, 15 3, 5 6, 7, 10, 12	XRF FAAS ICP-MS ICP-OES
Fe(II)	1 2 3	<i>Titration with Mn(VII) after hydrochloric acid dissolution under CO<sub>2</sub></i> <i>Titration with Cr(VI) after hydrochloric acid dissolution under CO<sub>2</sub></i> <i>Titration with Cr(VI) in the residue of the dissolution in ferric-chloride medium</i>
Cl (sol.)	1 2, 3	<i>MAS, ferrithiocyanate</i> <i>Titration with Ag<sup>+</sup>, potentiometric end point</i>
Co	1, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 15 2, 3, 4, 11, 14 9	ICP-OES FAAS ICP-MS
Pb	1, 5, 6 2 3, 4, 7, 8	ICP-OES FAAS ETAAS

**Abbreviations:**

ETAAS:	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
FAAS:	Flame Atomic Absorption Spectrometry
ICP-MS:	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
ICP-OES:	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
NAA:	Neutron Activation Analysis
MAS:	Molecular Absorption Spectrometry
XRF:	X-ray Fluorescence Spectrometry

## Further Information

For information regarding the preparation, certification, and supply of these European Certified Reference Materials (EURONORM-CRMs) and the use of the statistical information given on this certificate, please refer either to the producer of this Certified Reference Material at the address given on this Certificate or to CEN-Report CR 10317 and Information Circular No. 5 (ECISS), both of which are available from the national standards body in your country or from CEN, Brussels (in the UK this is the BSI, 389 Chiswick High Road, London W4 4AL).

Further information and advice on this or other Certified Reference Materials or Reference Materials produced by the German CRM working group may be obtained from the address above.

Angaben über Herstellung, Zertifizierung und Bezugsmöglichkeiten dieser Europäischen Zertifizierten Referenzmaterialien (EURONORM-ZRM) sowie über die Anwendungen der in diesem Zertifikat enthaltenen statistischen Daten sind erhältlich beim Hersteller dieses zertifizierten Referenzmaterials, dessen Adresse auf diesem Zertifikat angegeben ist oder sie finden sich im CEN-Report CR 10317 und in der Mitteilung Nr. 5 (ECISS), beide zu beziehen durch die nationalen Normenorganisationen oder direkt von CEN, Brüssel (in Deutschland bei der Vertriebsstelle des DIN: Beuth-Verlag GmbH, Burggrafenstraße 4-10, 10787 Berlin).

Weitere Informationen und Hinweise zu diesem oder anderen durch die Arbeitsgemeinschaft "Zertifiziertes Referenzmaterial Eisen und Stahl" hergestellten zertifizierten Referenzmaterialien oder Referenzmaterialien können unter der oben angegebenen Adresse erhalten werden.

Pour disposer d'informations sur la fabrication, la certification et la distribution des Matériaux de Référence Certifiés Européens (EURONORM-MRC) ainsi que sur l'utilisation des informations statistiques données sur ce certificat, se reporter soit au producteur de ce Matériau de Référence Certifié, soit au Rapport CEN CR 10317 et à la circulaire d'information N° 5 (ECISS). On peut se procurer ces deux documents auprès des organismes nationaux de normalisation ou auprès du CEN, Bruxelles. (Pour la France: AFNOR, 11 Av. F. de Pressensé, 93571 - Saint-Denis La Plaine Cedex).

D'autres informations et avis au sujet de ce Matériau de Référence Certifié, ou de tout autre Matériau de Référence Certifié ou Matériau de Référence produits par le Groupe de travail pour les MRC sidérurgiques, peuvent être demandés en contactant l'adresse figurant plus haut dans ce Certificat.

För information angående tillverkning, certifiering och distribuering av dessa europeiska certifierade referensmaterial (EURONORM CRM) och för användning av statistisk information, som angivits i detta certifikat, refereras antingen till producenten av detta certifierade referensmaterial med angiven adress på certifikatet eller till CEN-rapport CR 10317 och Informationscirkulär Nr 5 (ECISS), som kan erhållas från den nationella standardiseringsorganisationen eller från CEN, Bryssel. (Sverige: SIS, S:t Paulsgatan 6, SE-118 80 Stockholm, Finland: SFS, PL. 116, FIN-002 41, Helsingfors, Danmark: DS, Kollegievej 6, DK-Charlottenlund 2920, Norge: NSF, Drammensveien, 145 A, Postboks 353 Skøyen, NO-0213 Oslo, Island: STRI, Holtagardar, IS-104 Reykjavik). Ytterligare information och rådfrågan om detta eller andra Certifierade Referensmaterial/Referensmaterial, producerade av den tyska arbetsgruppen för CRM, kan erhållas från angiven adress på certifikatet enligt ovan.

The German Iron and Steel CRM Working Group  
The Working Group is composed of  
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf  
Stahlindustrie VDEh (Committee of chemists), Düsseldorf (management for the working group)

Dr. Bernd - Josef Schlothmann  
Stahlinstitut VDEh (Committee of chemists)  
management for the working group