

BERICHT

***zur
Zertifizierung der Massenanteile von
Phosphor und Eisen in drei
Reinkupferproben***

Zertifizierte Referenzmaterialien

BAM-M390

BAM-M391

BAM-M392

April 2010

Koordinator: Dr. Sebastian Recknagel
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Straße 11
12489 Berlin
Tel.: 030 8104 1111
Fax.: 030 8104 1117

Arbeitsgruppe „Metallanalytik; anorganische Referenzmaterialien“

ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Bericht beschreibt die Probenpräparation, die Analyse und die Zertifizierung von drei Reinkupfer-Materialien mit der Bezeichnung BAM-M390, BAM-M391 und BAM-M392.

Die zertifizierten Referenzmaterialien sind für die Funken-Emissionsspektrometrie (F-OES) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) vorgesehen. Sie sind erhältlich in Form von ca. 30 mm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 40 mm.

Folgende Massenanteile und Unsicherheiten sind zertifiziert:

BAM-M390

Element	Massenanteil in mg/kg	Unsicherheit in mg/kg
Fe	0,79	0,20
P	1,3	0,4

BAM-M391

Element	Massenanteil in mg/kg	Unsicherheit in mg/kg
Fe	0,90	0,21
P	3,3	0,5

BAM-M392

Element	Massenanteil in mg/kg	Unsicherheit in mg/kg
Fe	0,80	0,17
P	7,0	0,5

Die zertifizierten Werte basieren auf den Ergebnissen von 8 am Zertifizierungsringversuch beteiligten Laboratorien.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung.....	5
1.1 Anwendungsbereich	5
1.2 Herstellung von Referenzmaterialien.....	5
2. Beteiligte Firmen/Laboratorien	5
3. Ausgangsmaterial, Probenpräparation.....	6
4. Homogenitätsuntersuchungen	6
5. Berechnung der Gesamtunsicherheit in Anlehnung an ISO-Guide 35.....	7
6. Stabilität.....	8
7. Zertifizierung.....	8
7.1 Verwendete Analysenverfahren.....	8
7.2 Kalibrierung.....	10
7.3 Analyseergebnisse und statistische Auswertung.....	10
8. Hinweise für den Benutzer	21
9. Literatur	21
10. Information und Probenvertrieb.....	21
Anhang.....	22
Anhang 1: Homogenitätsuntersuchung Phosphor, Ergebnisse	22
Anhang 2: Zweifaktorielle ANOVA (Homogenität Phosphor).....	23
Anhang 3: Homogenitätsuntersuchung Eisen, Ergebnisse	24
Anhang 4: Einfaktorielle ANOVA (Homogenität Eisen)	25

1. Einleitung

1.1 Anwendungsbereich

In der metallverarbeitenden Industrie werden bei der Eingangskontrolle von Rohmaterialien wie Schrotten, bei der Produktionsüberwachung (z.B. Kontrolle der chemischen Zusammensetzung von Schmelzen, der Einstellung von Legierungen) und bei der abschließenden Qualitätskontrolle der Produkte wegen des geringen Arbeits- und Zeitaufwandes bevorzugt Funken-Emissionsspektrometrie (F-OES) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) eingesetzt.

Für die Kalibrierung und zur Driftkontrolle bzw. -korrektur der Geräte sind geeignete Kalibrier- und Rekalibrierproben erforderlich. Bei den Reinkupfer-ZRM BAM-M390, -M391 und -M392 handelt es sich um Ergänzungsproben zum Kalibrationssatz Reinkupfer (ERM[®]-EB383, -EB384, -EB385 und -EB-386 sowie BAM-M381 und -M382 [1,2]).

1.2 Herstellung von Referenzmaterialien

Die Herstellung zertifizierter Referenzmaterialien erfolgt entsprechend dem Bedarf der potentiellen Kunden. Für neue Materialien werden nach einer Marktanalyse die gewünschten Massengehalte der einzelnen Elemente in der geplanten Probe in den beteiligten Gremien (European Committee for Standardisation (CEN), Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (GDMB) etc.) diskutiert und festgelegt. Die Herstellung der Referenzmaterialien für die Analyse von Kupfer und Kupferlegierungen erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss „Kupfer“ des Chemikerausschusses der GDMB.

Das Kandidatenmaterial wird entsprechend den Vorgaben bzgl. des Gehaltes der interessierenden Elemente ausgewählt und analysenfertig präpariert. Nach einem Homogenitätstest werden die Massenanteile der interessierenden Elemente in einem Zertifizierungsringversuch ermittelt. Für den Ringversuch werden Laboratorien ausgewählt, die ihre Befähigung zur Analyse der zu bestimmenden Elemente gezeigt haben. So kann auf einen Qualifizierungsringversuch dann verzichtet werden, wenn die am Zertifizierungsringversuch beteiligten Laboratorien ihre Kompetenz z.B. durch Teilnahme an vorausgegangenen Ringversuchen oder durch eine Laborakkreditierung nachgewiesen haben. Alle hier beteiligten Labs hatten bereits früher an Zertifizierungsanalysen teilgenommen, zwei Labs verfügten über eine Akkreditierung nach ISO 17025, zwei weitere nach ISO 9001.

Grundlage für die Zertifizierung sind die relevanten ISO-Guides [3-5] sowie der „Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien“ [6].

Nachfolgend beschrieben ist die Zertifizierung der Referenzmaterialien BAM-M390, -M391 und -M392.

2. Beteiligte Firmen/Laboratorien

Bereitstellung des Materials:

- Montanwerke Brixlegg, Österreich

Materialpräparation:

- Wieland-Werke AG, Vöhringen

Homogenitätstest:

- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
 - Arbeitsgruppe I.46 (Anorganische Prozessanalytik - Röntgenfluoreszenzanalyse)

Chemische Analysen zur Zertifizierung:

- Aurubis AG, Hamburg
- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
 - Arbeitsgruppe I.11 (Metallanalytik, anorganische Referenzmaterialien)
 - Arbeitsgruppe I.15 (Primärkalibriersubstanzen, Elementspurenanalytik)
- Dr. J. Hassler, Durach
- Horiba Jobin Yvon, Gelsenkirchen
- KM Europa Metal AG, Osnabrück
- Montanwerke Brixlegg AG, Brixlegg (Österreich)
- Wieland-Werke AG, Ulm

Statistische Auswertung:

- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
 - Arbeitsgruppe I.11 (Metallanalytik, anorganische Referenzmaterialien)
 - Arbeitsgruppe I.43 (Chemometrie, Metrologie)

3. Ausgangsmaterial, Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial dienten drei Rundbarren aus Elektrolytkupfer (je ca. 200 kg) der Firma Montanwerke Brixlegg, Österreich. Diese wurden von der Firma Wieland Werke AG, Vöhringen zu je einer Stange mit einem Durchmesser von ca. 40 mm verpresst. Jede Stange wurde in Stangenabschnitte von je ca. 1 m Länge zerschnitten. Von jedem Material lagen 10 Stangenabschnitte vor.

In der Zentralwerkstatt der BAM wurden einzelne Stangenabschnitte zu Zylindern mit einer Höhe von je ca. 33 mm zersägt. An den einzelnen Zylindern wurde in der BAM-Werkstatt Adlershof die Außenhaut abgedreht (ca. 0,2 mm), deren Schnittflächen plan abgedreht und gestempelt (BAM-M39x). Die Versandschachteln werden mit fortlaufenden Probennummern gekennzeichnet. Die Referenzmaterialien sind erhältlich in Form von ca. 30 mm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 40 mm.

4. Homogenitätsuntersuchungen

Aufgrund der niedrigen Phosphorgehalte in BAM-M390 und BAM-M391 wurde die Homogenitätsuntersuchung für Phosphor mit Hilfe der Funken-Emissionsspektrometrie (Spectrolab, Fa. Spectro Ametek, Kleve) nur an BAM-M392 durchgeführt. Dazu wurden zehn Zylinder – je ein Zylinder pro Stangenabschnitt (2.1.1, 2.1.2, 2.1.3, 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.3.3, 2.3.2, 2.3.1, 2.4.1) – in zwei Ringen (10 Abfunkungen außen, 9 Abfunkungen innen) untersucht. Aufgrund der niedrigeren Phosphorgehalte ist nicht mit einer größeren Inhomogenität in den Materialien BAM-M390 und -M391 zu rechnen. Die durch zweifaktorielle ANOVA berechnete Schätzgröße u_{hom} für den Unsicherheitsbeitrag durch mögliche Inhomogenität zur Gesamtunsicherheit wurde für alle drei Materialien verwendet.

Im Anhang 1 sind die Ergebnisse der Abfunkungen für die Homogenitätsuntersuchung an BAM-M392 angegeben, im Anhang 2 die Ergebnisse der zweifaktoriellen ANOVA.

Die Homogenitätsuntersuchung für Eisen wurde an zehn Zylinder der Probe BAM-M391 – je ein Zylinder pro Stangenabschnitt (3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.3.3, 3.3.2, 3.3.1, 3.4.1) durchgeführt. Aufgrund der niedrigen Gehalte wurde dazu die Glimmentladungsmassenspektrometrie (GDMS) verwendet. Die gleiche Herstellungsweise und der ähnliche

Fe-Gehalt aller drei Materialien erlauben die Übertragung der Homogenitätsdaten von BAM-M391 auf die anderen beiden Materialien BAM-M390 und BAM-M392. Jeder Zylinder wurde

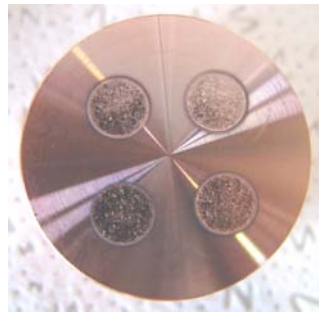


Abb. 1: Kupferzylinder nach GDMS-Untersuchung (beispielhaft)

an fünf Punkten (entsprechend Abb. 1) je zwei- bis dreimal abgesputtert, so dass pro Zylinder 10 - 15 Einzelwerte vorlagen. Die abgesputterte Menge an Kupfer liegt etwa in der Größenordnung, die auch bei der Funkenemission, dem Hauptanwendungsgebiet der drei ZRM, an Material verdampft wird. Die durch einfaktorielle ANOVA berechnete Schätzgröße u_{hom} für den Unsicherheitsbeitrag durch mögliche Inhomogenität zur Gesamtunsicherheit wurde, wie oben bereits erwähnt, für alle drei Materialien verwendet. Methodenbedingt war eine Untersuchung über die Fläche durch Absputtern auf konzentrischen Kreisen mit der GDMS nicht möglich. Deshalb wurde zur Auswertung der Homogenitätsmessungen für Eisen eine einfaktorielle ANOVA durchgeführt.

Im Anhang 3 sind die Ergebnisse der GDMS-Untersuchungen für die Homogenitätsuntersuchung an BAM-M391 angegeben, im Anhang 4 die Ergebnisse der einfaktoriellen ANOVA.

5. Berechnung der Gesamtunsicherheit in Anlehnung an ISO-Guide 35

Die Gesamtunsicherheit der zertifizierten Werte berechnet sich als Summe der Unsicherheitsbeiträge aus dem Zertifizierungsringversuch sowie aus den Unsicherheitsbeiträgen aus der Homogenitätsprüfung nach:

$$u_{\text{gesamt}} = \sqrt{\frac{s_{\text{Ringversuch}}^2}{n} + u_{\text{hom}}^2}$$

wobei $s_{\text{Ringversuch}}$ die aus dem Zertifizierungsringversuch berechnete Standardabweichung der Mittelwerte ist. u_{hom} ist die Schätzgröße aus der zwei- bzw. einfaktoriellen ANOVA. Die erweiterte Unsicherheit ergibt sich dann durch Multiplikation von u_{gesamt} mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$.

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

6. Stabilität

Die Probe ist stabil, solange sie keiner übermäßigen Erhitzung ausgesetzt ist (z.B. bei der Behandlung der Oberfläche oder beim Zerspanen). Auf Stabilitätsuntersuchungen wurde verzichtet, die Angabe eines Verfallsdatums ist nicht notwendig.

7. Zertifizierung

An der chemischen Analyse der Proben im Rahmen des Zertifizierungsringversuches beteiligten sich 8 Laboratorien (siehe Abschnitt 2). Es handelte sich dabei in der Regel um Laboratorien der metallverarbeitenden Industrie sowie verschiedene Laboratorien der BAM, die alle über große Erfahrung auf dem Gebiet der Analytik von Kupfer verfügen. Es wurden Laboratorien ausgewählt, die ihre Befähigung durch die Mitarbeit an vorangegangenen Verfahrensentwicklungen und Ringversuchen für die zu bestimmenden Elemente gezeigt haben. Auf einen Qualifizierungsringversuch vor dem eigentlichen Zertifizierungsringversuch wurde deshalb verzichtet. Fünf Laboratorien bekamen je einen Zylinder pro ZRM, um sich Analysenspäne selbst herzustellen. Drei Laboratorien wurden Späne zur Verfügung gestellt, da diese nicht über Zerspanungskapazitäten verfügten. Die zu analysierenden Zylinder wurden jeweils verschiedenen Stangenabschnitten entnommen (siehe Tab. 1).

Tab. 1: Zur nasschemischen Analyse verwendete Zylinder (angegeben ist der jeweilige Stangenabschnitt, aus dem der Zylinder entnommen wurde):

	BAM-M390	BAM-M391	BAM-M392
Wieland Werke	1.1.3	3.1.3	2.2.3
KME	1.3.2	3.4.2	2.2.1
Montanwerke Brixlegg	1.4.3	3.4.3	2.5.2
Aurubis AG	1.1.2	3.3.1	2.4.1
Jobin Yvon (Späne)	1.4.2	3.2.3	2.4.3
BAM	1.4.2	3.2.3	2.4.3
Hassler (Späne)	1.4.2	3.2.3	2.4.3

In den Proben wurden die Massenanteile der Elemente Fe, P und Sn bestimmt, wobei pro Element jeweils 6 Einzelwerte (in Ausnahmefällen nur 5) aus getrennten Einwaagen ermittelt wurden.

7.1 Verwendete Analyseverfahren

Folgende Analyseverfahren wurden von den einzelnen Laboratorien für alle drei Materialien verwendet:

Phosphor:

a) 1/Photom

Einwaage 2 g, Lösen in HNO₃, Extraktion mit Amylalkohol/Diethylether, photometrische Bestimmung als Molybdatophosphat (Molybdänblau) bei 625 nm (1-cm-Küvette)

b) 1/GDMS

Analyse mit Glimmentladungsmassenspektrometrie, Kalibrierung mit dotierten Cu-Pulver-Presslingen

c) 1/ICPMS

Einwaage 1 g, Lösen in HNO_3/HF , Additionskalibrierung, Endbestimmung mit hochauflösender ICP-MS mit internem Standard (Yttrium)

d) 2/Photom

Einwaage 5 g, Lösen in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ Extraktion mit Methylisobutylketon (MIBK), photometrische Bestimmung

e) 3/Photom

Einwaage 5 g, Lösen in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ Extraktion mit MIBK, photometrische Bestimmung als Phosphorvanadomolybdänsäure bei 405 nm (4-cm-Küvette)

f) 4/Photom

Einwaage 5 g, Lösen in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ Extraktion mit MIBK, photometrische Bestimmung als Phosphorvanadomolybdänsäure bei 436 nm (5-cm-Küvette)

g) 5/Photom

Einwaage 5 g, Lösen in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ Extraktion mit MIBK, photometrische Bestimmung als Phosphorvanadomolybdänsäure bei 436 nm (5-cm-Küvette)

h) 6/l

Einwaage 2 g, Lösen in HNO_3 , Standardaddition, Endbestimmung mit hochauflösender ICP-OES

i) 7/SS-ICP

Einwaage ca. 25 mg, Elementbestimmung mit elektrothermischer Verdampfung (ETV) als Feststoff, gekoppelt an ICP-OES als Elementdetektor, Reaktionsgas CHF_3 , thermische Vorbehandlung der Proben bei 400 °C (30 min) an Luft, Kalibrierung gegen wässrige Standards

Eisen:

a) 1/ICPMS

Einwaage 1 g, Lösen in HNO_3/HF , Additionskalibrierung, Endbestimmung mit hochauflösender ICP-MS mit internem Standard (Yttrium)

b) 1/GDMS

Analyse mit Glimmentladungsmassenspektrometrie, Kalibrierung mit dotierten Cu-Pulver-Presslingen

c) 1/ETAAS

Einwaage 2 g, Lösen in HNO_3/HCl , Additionskalibrierung, Endbestimmung mit ETAAS

d) 4/l

Einwaage 10 g, Lösen in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$, Fällung der Spurenelemente mit $\text{LaCl}_3/\text{NH}_3$, Lösen des Niederschlags in HCl , Endbestimmung mit ICP-OES

e) 6/l

Einwaage 2 g, Lösen in HNO_3 , Standardaddition, Endbestimmung mit hochauflösender ICP-OES

f) 7/SS-ICP

Einwaage ca. 25 mg, Elementbestimmung mit elektrothermischer Verdampfung (ETV) als Feststoff, gekoppelt an ICP-OES als Elementdetektor, Reaktionsgas CHF_3 , thermische Vorbehandlung der Proben bei 400 °C (30 min) an Luft, Kalibrierung gegen wässrige Standards

Zinn:

a) 1/ICPMS

Einwaage 1 g, Lösen in HNO_3/HF , Additionskalibrierung, Endbestimmung mit hochauflösender ICP-MS mit internem Standard (Yttrium)

b) 1/GDMS

Analyse mit Glimmentladungsmassenspektrometrie, Kalibrierung mit dotierten Cu-Pulver-Presslingen

c) 4/1

Einwaage 10 g, Lösen in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$, Fällung der Spurenelemente mit $\text{LaCl}_3/\text{NH}_3$, Lösen des Niederschlags in HCl , Endbestimmung mit ICP-OES

7.2 Kalibrierung

Bei allen Analysenverfahren, für die eine Kalibrierung notwendig ist, wurden Kalibrierverfahren mit Bezugslösungen eingesetzt. Für die Herstellung der Bezugslösungen waren nur reine Metalle und Verbindungen mit exakt bekannter Stöchiometrie und Reinheit zulässig. In Ausnahmefällen wurden auch kommerziell erhältliche Standardlösungen, die zuvor gravimetrisch bzw. mit gravimetrisch erstellten Kalibrierlösungen überprüft wurden, als Arbeitsstandard akzeptiert.

7.3 Analyseergebnisse und statistische Auswertung

Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches sind in den Tabellen in den Abbildungen 2 bis 7 sowie in Tab. 2 bis 4 aufgelistet. Die Tabellen zeigen neben den Einzelwerten (EW) der Laboratorien die jeweiligen Mittelwerte (MW) sowie die dazugehörigen Standardabweichungen (s) und die mittlere Standardabweichung aller Laboratorien (\bar{s}). Zusätzlich sind in entsprechenden Diagrammen die Messreihen-Mittelwerte (durchgezogene Linie) sowie die einfachen Standardabweichungen der Einzelwerte (unterbrochene Linien) graphisch dargestellt.

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe des Programms SoftCRM 1.2.2. [7].
 Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Phosphor:

BAM-M390:

Anzahl der Datensätze	9
Scheffe-Test	Alle Werte kompatibel
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	---
Nalimov (a = 0,01)	---
Grubbs (a = 0,05)	---
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,05)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,01)	normal

BAM-M391:

Anzahl der Datensätze	9
Scheffe-Test	Alle Werte kompatibel
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	---
Nalimov (a = 0,01)	---
Grubbs (a = 0,05)	---
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,05)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,01)	normal

BAM-M392:

Anzahl der Datensätze	9
Scheffe-Test	Alle Werte kompatibel
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	Lab. 1/GDMS
Nalimov (a = 0,01)	---
Grubbs (a = 0,05)	---
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,05)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,01)	normal

Lab.1/GDMS wurde nicht entfernt.

Eisen:

BAM-M390:

Anzahl der Datensätze	6
Scheffe-Test	Alle Werte kompatibel
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	---
Nalimov (a = 0,01)	---
Grubbs (a = 0,05)	---
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,05)	---
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,01)	---

BAM-M391:

Anzahl der Datensätze	6
Scheffe-Test	Alle Werte kompatibel
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	---
Nalimov (a = 0,01)	---
Grubbs (a = 0,05)	---
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,05)	---
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,01)	---

BAM-M392:

Anzahl der Datensätze	6
Scheffe-Test	Alle Werte kompatibel
Snedecor-F-Test und Bartlett-Test	Pooling der Einzelwerte nicht erlaubt.
Dixon (a = 0,05)	---
Dixon (a = 0,01)	---
Nalimov (a = 0,05)	Lab. 4
Nalimov (a = 0,01)	---
Grubbs (a = 0,05)	Lab. 4
Grubbs (a = 0,01)	---
Grubbs Paar (a = 0,05)	---
Grubbs Paar (a = 0,01)	---
Cochran	---
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,05)	normal
Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors Test (a = 0,01)	normal
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,05)	---
Skewness and Kurtosis Test (a = 0,01)	---

Lab. 4 wurde als stat. Ausreißer entfernt.

Die erhaltenen Analysendaten sowie die verwendeten Analyseverfahren mit möglichen Fehlerquellen und die erreichbare Präzision wurden auf verschiedenen Arbeitssitzungen des Arbeitsausschusses „Kupfer“ des Chemikerausschusses der GDMB diskutiert und abschließend für die Zertifizierung akzeptiert.

Die zertifizierten Werte sind auf S. 3 dieses Berichtes angegeben. Es handelt sich dabei um die gemittelten Werte der Labormittelwerte.

Tab. 2: Ringversuchsergebnisse der Phosphor-Bestimmung in BAM-M390

Lab./Meth.	4/Photom.	1/Photom.	2/Photom.	7/ETV-ICP	6/l	1/GDMS	1/ICPMS	5/Photom.	3/Photom.		Ges.
EW [mg/kg]	0,96	1,115	1,20	1,27	1,23	1,376	1,306	1,3	1,3		n
	0,94	1,090	1,31	1,24	1,29	1,287	1,387	1,4	1,5		9
	0,96	1,158	1,25	1,26	1,30	1,262	1,253	1,3	1,7		
	0,95	1,286	1,16	1,29	1,31	1,197	1,239	1,3	1,4		
	0,99	1,162	1,26	1,24	1,24	1,260	1,309	1,4	1,6		
	0,96	1,170	1,23	1,21		1,359	1,332	1,4	1,5		
									1,7	1,7	
								1,7	1,7		
MW [mg/kg]	0,960	1,164	1,235	1,250	1,274	1,290	1,304	1,350	1,567		1,266
s[mg/kg]	0,017	0,068	0,052	0,027	0,036	0,067	0,054	0,055	0,150		0,160
s ²	0,000	0,006	0,003	0,000	0,001	0,004	0,003	0,003	0,025		
\bar{s}											0,0720
s _{rel}	0,017	0,058	0,042	0,021	0,029	0,052	0,041	0,041	0,096		0,126

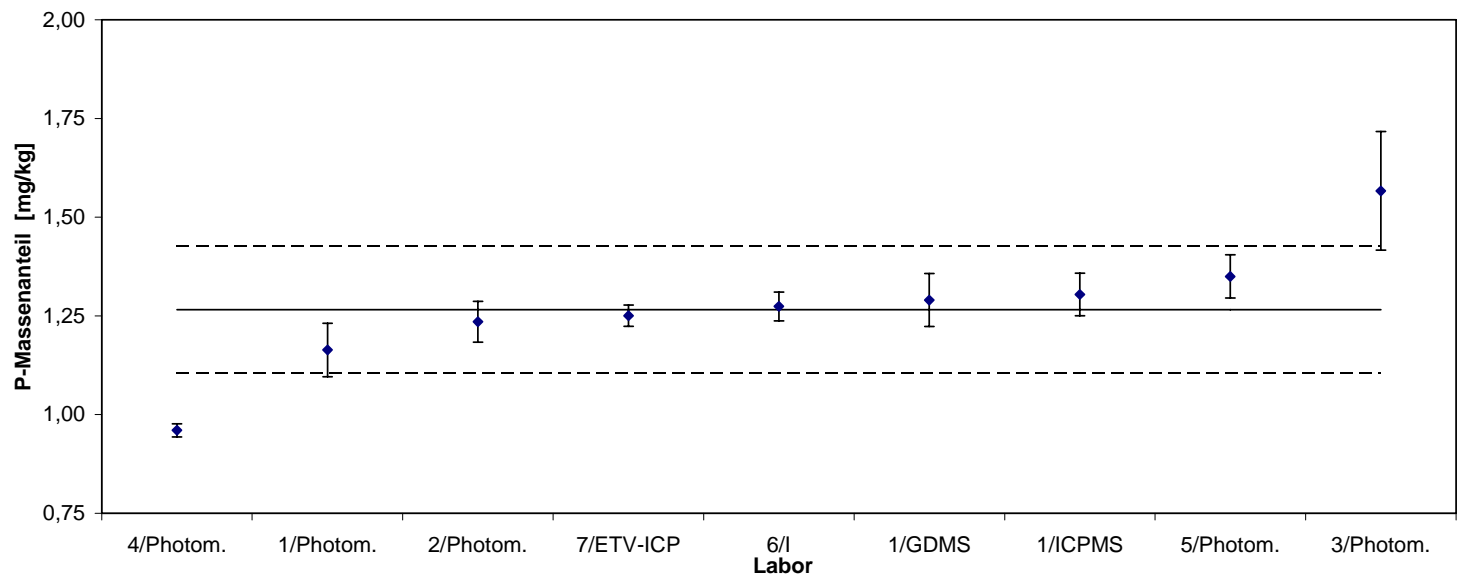


Abb. 2: Ringversuchsergebnisse der Phosphor-Bestimmung in BAM-M390

Tab. 3: Ringversuchsergebnisse der Phosphor-Bestimmung in BAM-M391

Lab./Meth.	4/Photom.	1/Photom.	7/ETV-ICP	1/GDMS	2/Photom.	6/I	1/ICPMS	5/Photom.	3/Photom.		Ges.	
EW [mg/kg]	2,96	2,752	2,992	3,267	3,23	3,37	3,453	3,3	3,2		n	
	2,94	3,131	3,054	3,282	3,41	3,03	3,451	3,4	3,3		9	
	2,91	2,930	3,205	3,112	3,30	3,39	3,394	3,3	4,0			
	2,99	3,241	3,300	3,013	3,19	3,37	3,427	3,9	3,6			
	2,97	3,318	3,211	2,977	3,04	3,27	3,511	3,5	3,7			
	2,93	2,773	3,175	3,376	3,14	3,13	3,468	4,1	3,2	3,7		
									3,8	3,8		
MW [mg/kg]	2,950	3,024	3,156	3,171	3,218	3,260	3,451	3,583	3,589		3,267	
s[mg/kg]	0,029	0,241	0,113	0,161	0,128	0,149	0,039	0,337	0,289		0,229	
s ²	0,001	0,054	0,016	0,020	0,019	0,023	0,002	0,062	0,103			
\bar{s}											0,1822	
s _{rel}	0,010	0,080	0,036	0,051	0,040	0,046	0,011	0,094	0,081		0,070	

15

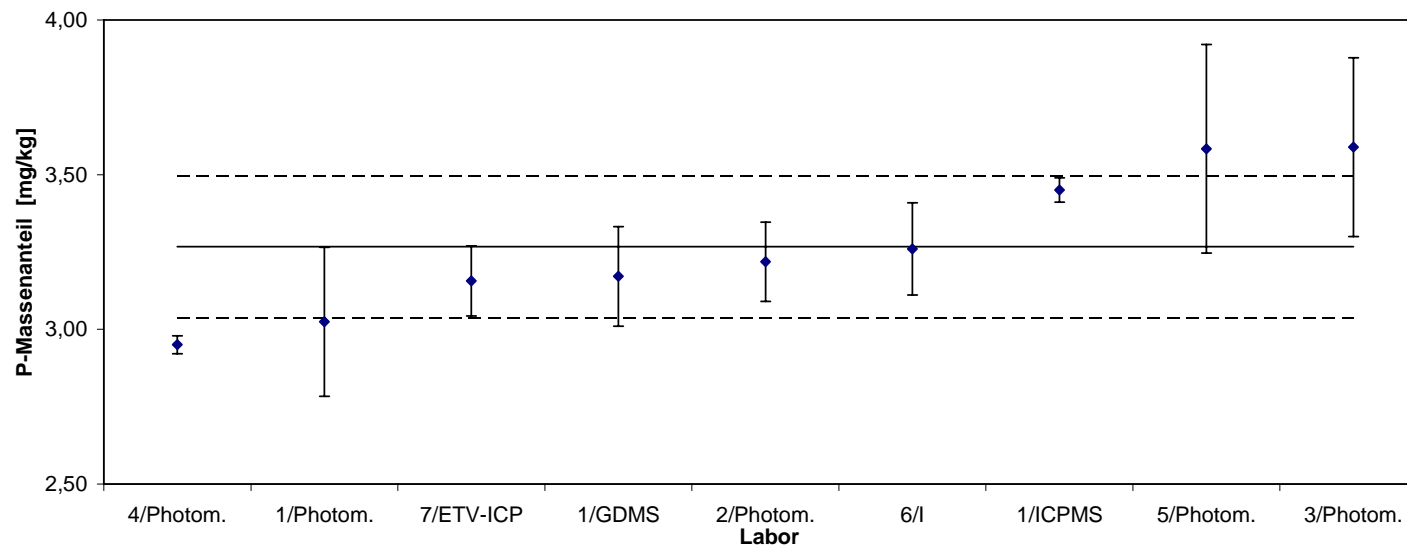


Abb. 3: Ringversuchsergebnisse der Phosphor-Bestimmung in BAM-M391

Tab. 4: Ringversuchsergebnisse der Phosphor-Bestimmung in BAM-M392

Lab./Meth.	1/GDMS	6/I	7/ETV-ICP	2/Photom.	1/Photom.	3/Photom.	5/Photom.	4/Photom.	1/ICPMS		Ges.
EW [mg/kg]	6,486	6,90	6,58	7,07	7,009	6,6	7,2	7,50	7,566		n 9
	6,298	6,78	6,67	7,12	6,702	7,5	6,9	7,36	7,578		
	6,206	6,59	7,00	6,88	6,704	7,0	7,4	7,45	7,622		
	6,432	6,57	6,74	6,89	7,575	7,3	7,5	7,37	7,543		
	6,412	6,62	6,90	7,17	7,021	6,5	7,5	7,38	7,622		
	6,286	6,80	6,99	6,65	6,790	7,7 7,8 7,7	7,6	7,42	7,528		
MW [mg/kg]	6,353	6,710	6,814	6,963	6,967	7,263	7,350	7,413	7,577		7,045
s[mg/kg]	0,106	0,135	0,175	0,194	0,330	0,510	0,259	0,054	0,039		0,390
s ²	0,013	0,020	0,029	0,018	0,169	0,187	0,065	0,004	0,001		
s _i											0,2371
s _{rel}	0,017	0,020	0,026	0,028	0,047	0,070	0,035	0,007	0,005		0,055

16

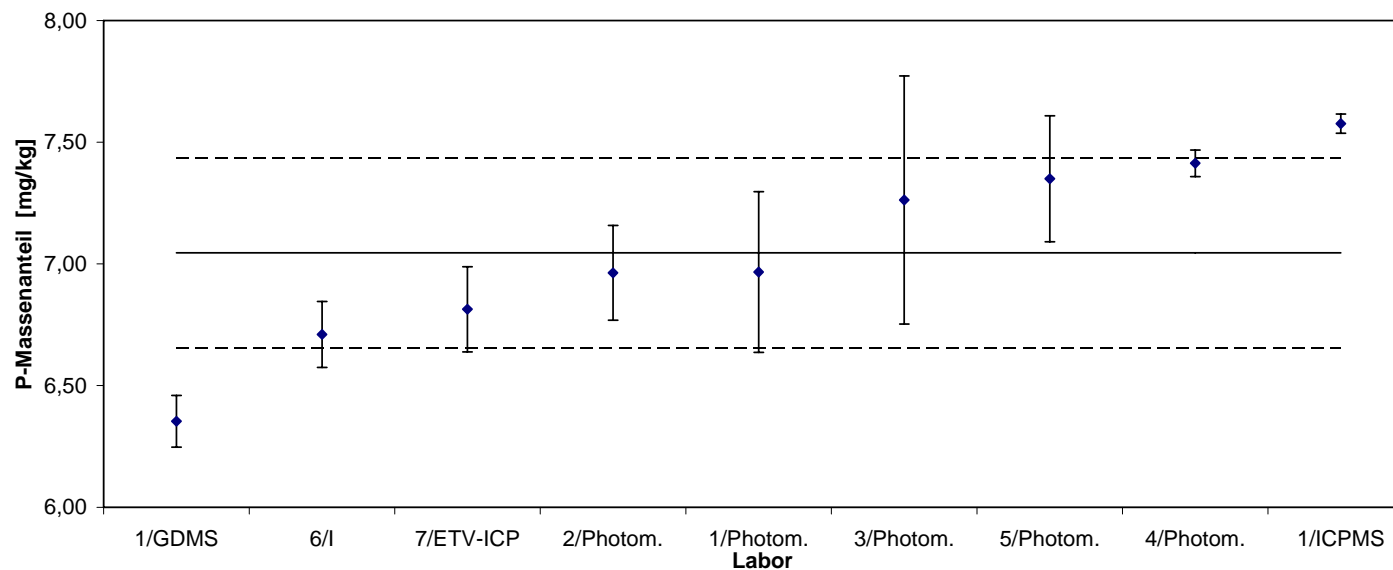


Abb. 4: Ringversuchsergebnisse der Phosphor-Bestimmung in BAM-M392

Tab. 5: Ringversuchsergebnisse der Eisen-Bestimmung in BAM-M390

Lab./Meth.	1/ETAAS	1/ICPMS	1/GDMS	7/ETV-ICP	6/ICP OES	4/(La)		Ges.
EW [mg/kg]	0,676	0,658	0,708	0,720	0,91	0,94		n 6
	0,694	0,676	0,732	0,687	0,88	1,00		
	0,676	0,701	0,707	1,006	0,85	0,96		
	0,670	0,692	0,694	0,804	0,90	0,92		
	0,668	0,669	0,693	1,065	0,91	0,99		
	0,670	0,666	0,714	0,782		0,95		
MW [mg/kg]	0,676	0,677	0,708	0,844	0,890	0,960		0,792
s[mg/kg]	0,010	0,016	0,014	0,155	0,025	0,030		0,122
s ²	0,000	0,000	0,000	0,029	0,001	0,001		
\bar{s}								0,0724
s _{rel}	0,014	0,024	0,020	0,184	0,029	0,032		0,154

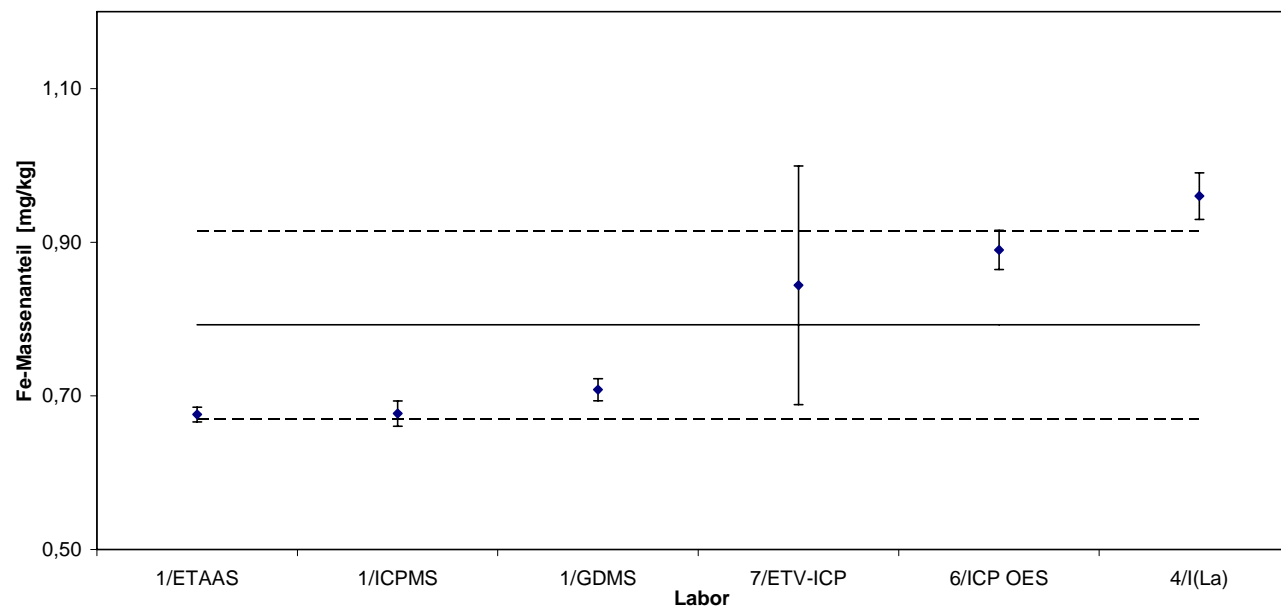


Abb. 5: Ringversuchsergebnisse der Eisen-Bestimmung in BAM-M390

Tab. 6: Ringversuchsergebnisse der Eisen-Bestimmung in BAM-M391

Lab./Meth.	1/ETAAS	7/ETV-ICP	1/ICPMS	1/GDMS	6/ICP OES	4/l(La)		Ges.
EW [mg/kg]	0,784	0,769	0,798	0,897	1,030	1,14		n
	0,763	0,767	0,782	0,897	1,040	1,09		6
	0,770	0,759	0,822	0,879	1,080	1,08		
	0,744	0,771	0,790	0,854	1,050	1,15		
	0,753	0,822	0,821	0,930	1,020	1,12		
	0,749	0,860	0,830	0,913	1,010	1,05		
MW [mg/kg]	0,761	0,791	0,807	0,895	1,038	1,105		0,900
s[mg/kg]	0,015	0,041	0,020	0,026	0,025	0,038		0,142
s ²	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001		
\bar{s}								0,0239
s _{rel}	0,020	0,051	0,024	0,030	0,024	0,035		0,158

18

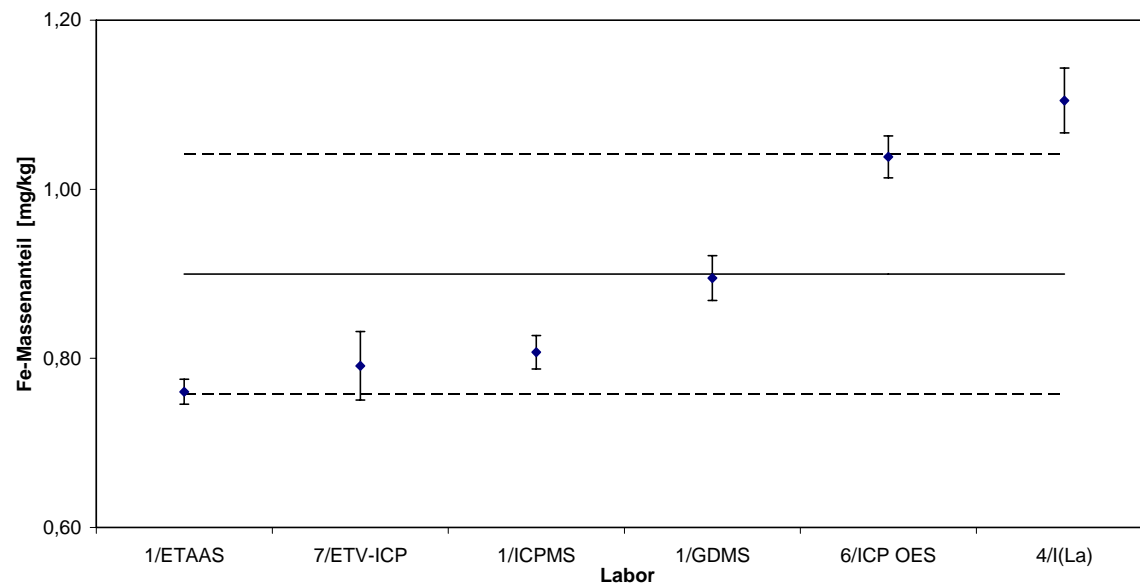


Abb. 6: Ringversuchsergebnisse der Eisen-Bestimmung in BAM-M391

Tab. 7: Ringversuchsergebnisse der Eisen-Bestimmung in BAM-M392

Lab./Meth.	7/ETV-ICP	1/ETAAS	1/ICPMS	1/GDMS	6/ICP OES	4/I(La)		Ges.
EW [mg/kg]	0,683	0,785	0,802	0,797	0,86	1,06		n
	0,663	0,799	0,768	0,796	0,90	1,08		5
	0,753	0,777	0,831	0,807	0,90	1,10		
	0,743	0,803	0,806	0,836	0,85	1,02		
	0,694	0,781	0,789	0,854	0,88	1,12		
	0,662	0,781	0,779	0,853	0,85	1,05		
MW [mg/kg]	0,700	0,788	0,796	0,824	0,873	1,072		0,796
s[mg/kg]	0,040	0,011	0,022	0,027	0,023	0,036		0,063
s ²	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001		
\bar{s}								0,0261
s _{rel}	0,057	0,014	0,028	0,033	0,027	0,034		0,080

Grubbs 95%

19

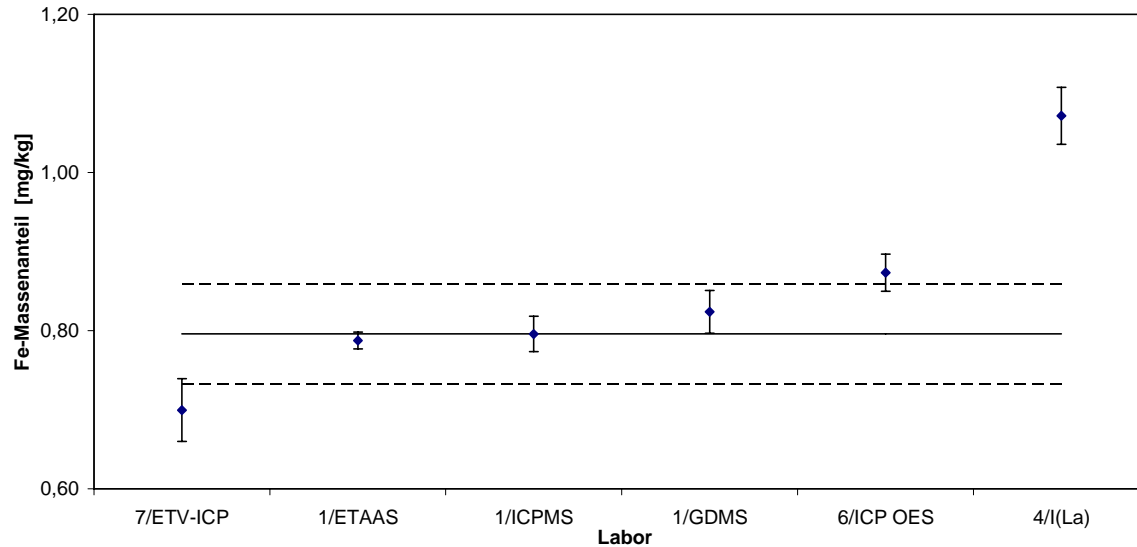


Abb. 7: Ringversuchsergebnisse der Eisen-Bestimmung in BAM-M392

Tab. 8: Ringversuchsergebnisse der Zinn-Bestimmung in BAM-M390

Lab./Meth.	1/ICPMS	1/GDMS	4/l(La)		Ges.
EW [mg/kg]	0,020	0,049	< 0,25		N
	0,019	0,048	< 0,25		3
	0,020	0,049	< 0,25		
	0,021	0,053	< 0,25		
	0,022	0,050	< 0,25		
	0,021	0,050	< 0,25		
MW [mg/kg]	0,021	0,050	< 0,25		0,035
s[mg/kg]	0,001	0,002			0,021
s ²	0,000	0,000			
\bar{s}					0,0013
s _{rel}	0,051	0,035			0,590

Tab. 9: Ringversuchsergebnisse der Zinn-Bestimmung in BAM-M391

Lab./Meth.	1/ICPMS	1/GDMS	4/l(La)		Ges.
EW [mg/kg]	0,015	0,050	< 0,25		N
	0,014	0,055	< 0,25		3
	0,015	0,054	< 0,25		
	0,014	0,057	< 0,25		
	0,015	0,052	< 0,25		
	0,016	0,060	< 0,25		
MW [mg/kg]	0,015	0,055	< 0,25		0,035
s[mg/kg]	0,001	0,004			0,028
s ²	0,000	0,000			
\bar{s}					0,0016
s _{rel}	0,051	0,065			0,811

Tab. 10: Ringversuchsergebnisse der Zinn-Bestimmung in BAM-M392

Lab./Meth.	1/ICPMS	1/GDMS	4/l(La)		Ges.
EW [mg/kg]	0,043	0,061	< 0,25		N
	0,043	0,066	< 0,25		3
	0,043	0,066	< 0,25		
	0,041	0,071	< 0,25		
	0,041	0,065	< 0,25		
	0,041	0,066	< 0,25		
MW [mg/kg]	0,042	0,066	< 0,25		0,054
s[mg/kg]	0,001	0,003			0,017
s ²	0,000	0,000			
\bar{s}					0,0022
s _{rel}	0,026	0,048			0,313

8. Hinweise für den Benutzer

Diese zertifizierten Referenzmaterialien sind für die Kalibrierung und Rekalibrierung von optischen Emissions- und Röntgenfluoreszenzspektrometern bzw. für deren Überprüfung bei der Analyse von Material ähnlicher Zusammensetzung vorgesehen.

Vor der Analyse ist die Oberfläche durch Abdrehen oder durch Abfräsen zu reinigen. Beim Abfunken sollte der äußerste Rand ausgespart werden.

9. Literatur

- [1] Zertifizierungsbericht BAM-M385 und BAM-M386, August 2003, BAM, Berlin
- [2] Zertifizierungsbericht BAM-M381 - BAM-M384, März 2006, BAM, Berlin
- [3] ISO Guide 31, Contents of certificates of reference materials, 1981
- [4] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, 2009
- [5] ISO Guide 35, Reference materials - General and statistical principles for certification. Third edition, 2006
- [6] Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien, 2006
- [7] Bonas G, Zervou M, Papaeoannou T, Lees M: Accred Qual Assur (2003) 8:101-107

10. Information und Probenvertrieb

Information und Probenvertrieb erfolgen durch die

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung

Fachgruppe I.1: Anorganisch-chemische Analytik, Referenzmaterialien

Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin

Telefon +49 (0)30 8104 2061 oder 1119

Fax: +49 (0)30 8104 1117

E-Mail: sales.crm@bam.de

www.webshop.bam.de

Jede Probe wird zusammen mit einem Zertifikat verschickt, in dem die zertifizierten Gehalte, deren Unsicherheiten, die Mittelwerte der akzeptierten Datensätze, mittlere sowie Laborstandardabweichungen, die verwendeten analytischen Verfahren und die an der Zertifizierung beteiligten Laboratorien angegeben sind.

Auskünfte und Beratung zu zertifizierten Referenzmaterialien können unter (030) 8104 1111 eingeholt werden.

Anhang

Anhang 1: Homogenitätsuntersuchung Phosphor, Ergebnisse

(Einzelwerte, Massenanteil in mg/kg)

Zylinder	innerer Ring										
2.1.1	5,886	5,395	5,956	4,413	6,096	5,465	7,779	8,830	7,358		
2.1.2	4,553	6,306	5,325	6,867	5,815	5,184	4,413	7,779	6,306		
2.1.3	9,111	6,446	8,830	7,989	7,007	5,114	5,605	5,675	6,026		
2.2.1	6,937	6,096	7,779	6,797	6,376	8,339	7,779	5,535	5,325		
2.2.2	4,553	5,956	4,764	6,096	6,797	7,779	6,236	6,587	7,708		
2.2.3	7,218	6,446	6,096	6,306	6,096	7,288	6,587	5,535	7,779		
2.3.3	9,181	7,498	6,026	5,255	6,096	5,184	7,288	6,867	4,834		
2.3.2	6,166	6,446	7,288	7,077	5,325	5,184	7,428	5,605	5,395		
2.3.1	6,587	6,236	7,358	6,306	6,867	7,148	5,675	4,974	7,288		
2.4.1	6,867	7,218	7,288	6,937	6,587	6,587	6,867	7,218	7,077		
Zylinder	äußerer Ring										
2.1.1	6,446	6,797	6,867	6,376	7,358	8,269	7,148	7,568	9,672	6,517	7,568
2.1.2	4,553	4,834	7,148	6,166	6,587	5,745	5,605	4,904	6,587	4,764	6,026
2.1.3	5,815	5,465	5,815	6,376	5,605	5,745	5,956	9,111	5,745	5,465	7,288
2.2.1	6,026	4,413	6,446	5,465	6,727	6,727	7,148	6,166	6,026	7,148	6,446
2.2.2	5,886	5,535	4,273	6,657	4,904	7,148	7,007	5,815	7,077	7,568	6,657
2.2.3	5,325	6,376	6,306	6,446	6,446	6,937	6,306	7,568	7,218	5,465	6,517
2.3.3	4,834	5,675	5,745	6,727	4,764	7,779	5,956	6,727	7,077	7,779	6,587
2.3.2	7,148	6,096	5,886	6,166	6,797	5,255	7,849	7,148	6,727	7,849	4,624
2.3.1	7,077	5,815	6,937	6,166	5,675	7,638	6,937	6,306	6,236	7,358	4,343
2.4.1	6,727	7,568	5,395	6,446	5,745	6,376	6,867	5,745	7,708	6,446	4,133

Anhang 2: Zweifaktorielle ANOVA (Homogenität Phosphor)

<i>Streuungsursache</i>	<i>Quadratsummen (SS)</i>	<i>Freiheitsgrade (df)</i>	<i>Mittlere Quadratsumme (MS)</i>	<i>Prüfgröße (F)</i>	<i>P-Wert</i>
Unterschiede					
zwischen den Gruppen	13,738893	9	1,526544	1,509023	0,147606
Innerhalb der Gruppen	0,620532	1	0,620532	0,613410	0,434536
	10,504903	9	1,167211	1,153815	0,327503
Gesamt	182,089923	180	1,011611		

Abschätzungen zwischen den Zylindern sind fast gleich wie im 1-faktoriellen Fall

s_bb 0,160312195
s_bb_min 0,073032242
u_bb 0,160312195

Für die Abschätzungen zwischen den Ringen gilt: MS_between < MS_within

s_bb_min 0,103283187

kombinierte Abschätzung (als worst-case): 0,190702

Anhang 3: Homogenitätsuntersuchung Eisen, Ergebnisse
(Einzelwerte, Massenanteil in mg/kg)

3.1.1	a	b	c	d	e		3.1.2	a	b	c	d	e	
	0,722	0,623	0,651	0,682	0,687			0,716	0,705	0,738	0,671	0,649	
	0,706	0,612	0,647	0,667	0,627			0,725	0,725	0,738	0,677	0,636	
	0,723	0,626	0,667	0,675	0,715			0,732	0,674		0,685	0,643	
MW	0,717	0,620	0,655	0,675	0,676	0,669	MW	0,724	0,701	0,738	0,678	0,643	0,697
3.1.3	a	b	c	d	e		3.2.1	a	b	c	d	e	
	0,624	0,588	0,703	0,653	0,679			0,657	0,641	0,664	0,738	0,664	
	0,613		0,733	0,655	0,655			0,651	0,637	0,667	0,648		
				0,674	0,645								
MW	0,619	0,588	0,718	0,661	0,660	0,649	MW	0,654	0,639	0,666	0,693	0,664	0,663
3.2.2	a	b	c	d	e		3.2.3	a	b	c	d	e	
	0,628	0,597	0,614	0,635	0,654			0,694	0,715	0,714	0,729	0,695	
	0,623	0,583	0,607	0,629	0,638			0,688	0,723	0,74	0,718	0,715	
	0,619	0,59	0,613	0,636				0,7			0,685		
MW	0,623	0,590	0,611	0,633	0,646	0,621	MW	0,694	0,719	0,727	0,711	0,705	0,711
3.3.1	a	b	c	d	e		3.3.2	a	b	c	d	e	
	0,595	0,627	0,661	0,564	0,599			0,641	0,66	0,627	0,688	0,693	
	0,591	0,633	0,656	0,569	0,594			0,636	0,658	0,643	0,702	0,7	
	0,592	0,643	0,661	0,567	0,599				0,675				
MW	0,593	0,634	0,659	0,567	0,597	0,610	MW	0,639	0,664	0,635	0,695	0,697	0,666
3.3.3	a	b	c	d	e		3.4.1	a	b	c	d	e	
	0,658	0,614	0,628	0,636	0,717			0,73	0,729	0,813	0,7768	0,645	
	0,638	0,61	0,612	0,642	0,723			0,733	0,738	0,795	0,7693	0,653	
	0,65		0,626	0,649									
MW	0,649	0,612	0,622	0,642	0,720	0,649	MW	0,732	0,734	0,804	0,773	0,649	0,738

Anhang 4: Einfaktorielle ANOVA (Homogenität Eisen)

<i>Streuungsursache</i>	<i>Quadratsummen (SS)</i>	<i>Freiheitsgrade (df)</i>	<i>Mittlere Quadratsumme (MS)</i>	<i>Prüfgröße (F)</i>	<i>P-Wert</i>
Unterschiede zwischen den Gruppen	0,069751459	9	0,007750162	5,73644472	4,31044E-05
Innerhalb der Gruppen	0,054041571	40	0,001351039		
Gesamt	0,12379303	49			
s_bb	0,035774636			grand mean	0,667261
s_bb_min	0,00777305				
u_bb	0,035774636			u_bb_rel	0,053614157
				s_r, rel	0,05508562
				combined	0,076869392
				combined	expanded
s(RV)/Wurzel(n)	BAM-M390	s(RV) 0,154	0,063	0,0993	0,1986
	BAM-M391	0,158	0,065	0,1003	0,2007
	BAM-M392	0,08	0,036	0,0848	0,1696

s(RV): Standardabweichung (relativ) der Mittelwerte aus dem Zertifizierungsringversuch