BERICHT

zur
Zertifizierung der Massenanteile verschiedener Legierungs- und Begleitelemente in einer PbCa-Akkumulator-Legierung

Zertifiziertes Referenzmaterial

ERM®-EB101a

November 2009

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

Arbeitsgruppe I.11 „Metallanalytik; anorganische Referenzmaterialien“

ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Bericht beschreibt die Präparation, die Analyse und die Zertifizierung einer Blei-Akku-Legierung (PbCaSnAl) mit der Bezeichnung Zertifiziertes Referenzmaterial ERM®-EB101a.

Das zertifizierte Referenzmaterial ist für die Funken-Emissionsspektrometrie (F-OES) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) vorgesehen. Es ist erhältlich in Form von ca. 40 mm hohen Zylindern mit einem Durchmesser von etwa 40 mm.

Folgende Massenanteile und Unsicherheiten sind zertifiziert:

Element	**Massenanteil** in %	**Unsicherheit*** in %
Ca	0,136	± 0,007
Sn	0,294	± 0,006
Al	0,0227	± 0,0009
	in mg/kg	in mg/kg
Ag	29,0	± 1,1
Bi	165	± 7
Cu	24,3	± 1,1
Tl	10,2	± 0,6
Zn	1,0	± 0,8

Details zur Herstellung des Referenzmaterials sowie zur Untersuchung der Homogenität und zu den analytischen Methoden sind in diesem Bericht beschrieben.
Am Zertifizierungs-Ringversuch beteiligten sich 14 Laboratorien.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 5
1.1 Anwendungsbereich 5
1.2 Herstellung von Referenzmaterialien 5
2. Probenherstellung 5
3. Beteiligte Laboratorien 6
4. Homogenitätsuntersuchungen 6
4.1 Qualitative Untersuchung der Mikrohomogenität 8
4.2 Berechnung der Gesamtunsicherheit in Anlehnung an ISO-Guide 35 10
5. Zertifizierung 10
5.1 Verwendete Abkürzungen der Analysenverfahren 10
5.2 Kurzbeschreibung der Analysenverfahren 11
5.3 Kalibrierung 11
5.4 F-OES Ringversuch 11
5.5 Analysenergebnisse und statistische Betrachtung 13
6 Hinweise für den Benutzer 26
7. Literatur 26
8. Information und Probenvertrieb 26
9. Anhang 27

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 Röntgen-fluoreszenzanalyse (RFA) eingesetzt.
Für die Kalibrierung und zur Driftkontrolle bzw. -korrektur der Geräte sind geeignete Kalibrier- und Rekalibrierproben notwendig. Beim ZRM ERM®-EB101a handelt es sich um eine Bleilegierung auf Blei-Calcium-Basis. Haupteinsatzgebiet von PbCa-Legierungen ist die Herstellung von Bleigittern für den Einsatz in Blei-Akkumulatoren.

1.2 Herstellung von Referenzmaterialien

Die Produktion zertifizierter Referenzmaterialien erfolgt entsprechend dem Bedarf der Industrie. Das in diesem Bericht beschriebene ZRM ist die Nachfolgeprobe für das ausverkaufte ZRM ERM®-EB101. Aus dessen Absatz kann auf einen vorhandenen Bedarf für diesen Typ von ZRM geschlossen werden. Die gewünschten Massengehalte der einzelnen Elemente in dem geplanten ZRM wurden im Arbeitsausschuss „Blei“ des Chemikerausschusses der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik diskutiert und festgelegt. Im Rahmen dieses Ausschusses wurde auch der Zertifizierungsringversuch für beide ZRM durchgeführt.
Das Ausgangsmaterial wird in einem geeigneten Industriebetrieb entsprechend den Vorgaben hergestellt bzw. aus der laufenden Produktion entnommen und ggf. umgearbeitet. Nach einem Homogenitätstest werden die Massenkonzentrationen der interessierenden Elemente in einem Zertifizierungsringversuch ermittelt. Für den Ringversuch werden Laboratorien ausgewählt, die ihre Befähigung durch die Mitarbeit an vorangegangenen Verfahrensentwicklungen oder Zertifizierungen für die zu bestimmenden Elemente gezeigt haben. Ein Qualifizierungsringversuch wird deshalb vor dem eigentlichen Zertifizierungsringversuch nicht vorgenommen.
Grundlage für die Zertifizierung sind die relevanten ISO-Guides [1-3], der „Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien“ [4] sowie die “Technical Guidelines for the Production and Acceptance of a European Reference Material” [5].
Nachfolgend beschrieben ist die Zertifizierung des zertifizierten Referenzmaterials ERM®-EB101a.

2. Probenherstellung

Als Rohmaterial für ERM®-EB101a diente ein industrielles Produkt der Fa. Muldenhütten Recycling- und Umwelt GmbH, Freiberg. Das Material lag in Form gegossener Barren vor. Bei der Firma SUS Nell, Oberhausen wurden die Barren zerkleinert und in mehreren Chargen gemischt und aufgeschmolzen. Aus den Schmelzen wurden Zylinder gegossen (ca. 350 Stück). Jeder Zylinder wurde mit einem Stempel versehen, aus dem die Charge sowie die Nummer des Gusses ersichtlich ist (Bsp.: Zylinder E25 ist der 25. Zylinder, der aus der 5. Charge gegossen wurde). Die einzelnen Zylinder haben einen Durchmesser von ca. 40 mm und eine Höhe von 40 – 45 mm.

3. Beteiligte Laboratorien

Homogenitätstest:
- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
  AG I.46 Anorganische Prozessanalytik - Röntgenfluoreszenzanalyse
  AG VI.43 Schicht- und Oberflächenanalytik

Chemische Analysen zur Zertifizierung:
- Aurubis AG, Hamburg, Deutschland
- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Deutschland
- BERZELIUS Stolberg GmbH, Stolberg, Deutschland
- BSB Recycling GmbH, Braubach, Deutschland
- Exide Technologies GmbH, Bad Lauterberg, Deutschland
- GfE Fremat GmbH, Freiberg, Deutschland
- Johnson Controls Sachsen-Batterien GmbH & Co. KG, Zwickau, Deutschland
- Johnson Controls Power Solutions Europe, Guardamar del Segura, Spanien
- Johnson Controls, VB Autobatterie GmbH & Co. KGaA, Hannover, Deutschland
- Muldenhütten Recycling und Umwelttechnik GmbH, Freiberg, Deutschland
- Nyrstar, Overpelt, Belgien
- ThyssenKrupp Steel AG, Duisburg, Deutschland
- TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, Deutschland
- WESER-METALL GmbH, Nordenham, Deutschland

Statistische Auswertung:
- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

4. Homogenitätsuntersuchungen

Untersuchungen zur Homogenität des Referenzmaterials wurden an der BAM an ausgewählten zylindrischen Proben mittels F-OES (SpectroMaxx, Fa. Spectro, Kleve) sowie an jeder einzelnen Probe mittels RFA (MagiX Pro, Panalytical, Almelo, Niederlande) durchgeführt, wobei in der Bleimatrix nur die Legierungselemente Ca, Sn und Al mit RFA bestimmbar waren.

Für die Homogenitätsbestimmung des Gesamtbatches (axial) mit Hilfe der F-OES wurden die in Tab. 1 aufgeführten Zylinder ausgewählt (ca. 8 % der Gesamtprobenzahl nach ASTM-Norm E 826-90 [6]).

Tab. 1: Für Homogenitätstest ausgewählte Probenzylinder, ERM®-EB101a:

A1	B1	C1	D1	E2	F1	G1	H1	I1	J1
A21	B20	C20	D20	E21	F20	G21	H20	I21	J20
A39	B40	C41	D41	E40	F41	G39	H38	I39	J40

Jeder Zylinder wurde in sechs Durchgängen je zwei Mal abgefunkt.

Zur Überprüfung der Einzelzylinder auf Inhomogenitäten über die Fläche (radial, mögliche Seigerungen von außen nach innen) sowie über die Höhe des Zylinders (mögliche Seigerungen von oben nach unten) wurden die Zylinder C1, E21, G39 und I1 in der Mitte zerteilt und anschließend am Kopf, am Fuß und in der Mitte ringförmig abgefunkt (Außenring: 18 Abfunkungen, Innenring; 10 Abfunkungen und Mitte: 1 Abfunkung).

Da bei allen durchgeführten Homogenitätsuntersuchungen die erhaltenen Messwerte sowohl durch die Messgerätestreuung (Wiederholbarkeit der Messungen) als auch durch eventuelle Inhomogenitäten beeinflusst werden, muss eine Trennung beider Einflussgrößen erfolgen, um den allein durch Inhomogenitäten bedingten Unsicherheitsbeitrag zu ermitteln. In Ermangelung einer ideal homogenen Probe, bei deren Messung nur die verfahrensbedingte Streuung auftreten dürfte, muss die verfahrensbedingte Streuung anderweitig abgeschätzt werden. Hierfür gibt es verschiedenen Ansätze:

Da das Erstarren des flüssigen Stangenmaterials überwiegend konzentrisch von außen nach innen erfolgt, kann davon ausgegangen werden, dass in konzentrischen ringförmigen Bereichen der Probenzylinder die Massenanteile der Elemente jeweils weitgehend konstant sind, abgesehen von Agglomerationen während des Erstarrens oder Korngrenzenanreicherungen von Spurenelementen. Wenn diese im mg-Bereich auftretenden Inhomogenitäten nicht vorliegen, repräsentieren die Ergebnisstreuungen von Abfunkungen in den jeweiligen ringförmigen Bereichen weitgehend die Messgeräte-Streuung. Es ist daher möglich, diese Verfahrensstreuung näherungsweise zu ermitteln und bei der Berechnung des Unsicherheitsbeitrages durch mögliche Inhomogenitäten zu berücksichtigen.

Die Wiederholbarkeit der Messung $s_{Verfahren}$ wird als mittlere Streuung innerhalb der Bereiche „Innenring“ und „Außenring“ definiert:

$$s_{Verfahren} = \sqrt{\frac{s^2_{Innenring} + s^2_{Außenring}}{2}}$$

Ein anderer Ansatz ist, die kleinste bei einer Messserie eines als Driftkontrollprobe verwendeten ZRMs auftretende Streuung als Maß für die verfahrensbedingte Streuung zu verwenden, auch wenn das ZRM nicht als ideal homogen angesehen werden kann. Zur Berechnung von s_{eff} wurde jeweils der kleinere der beiden Werte verwendet, um nicht mehr als den verfahrensbedingten Anteil zu subtrahieren.

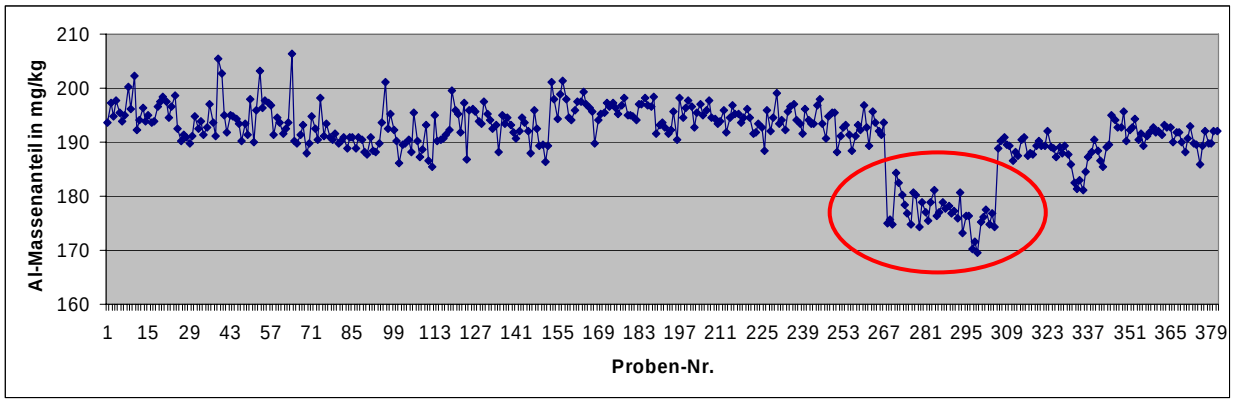

Abb. 1: Bestimmung von Al in der Geamtcharge ERM®-EB101a (eingekreist sind die Messergebnisse der Charge H)

Zur Untersuchung der Homogenität der Gesamtcharge wurden alle Probenzylinder mit der RFA analysiert. Vor der Messung wurden die Proben auf einheitliche Höhe abgedreht und anschließend gefräst. Die Oberflächenbehandlung durch Fräsen führte zu niedrigeren Streuungen als durch Drehen. Die gemessenen Werte wurden driftkorrigiert. Dazu wurde eine Probe als Driftkontrollprobe definiert, die im Verlauf der Messung in regelmäßigen Abständen gemessen wurde. Diese Probe wurde auch am Anfang der Messung zur Ermittlung der verfahrensbedingten Streuung insgesamt 4 mal hintereinander gemessen. Aufgrund der schweren Matrix, die nur ein sehr geringes Eindringen der Röntgenstrahlung in

die Probe erlaubt, und den niedrigen Gehalten der meisten zertifizierten Elemente waren nur die Elemente Ca, Al und Sn mit der RFA bestimmbar.

Da alle Proben einzeln aus jeweils einem Schmelzansatz verschiedener Chargen gegossen wurden, sollte durch RFA-Messungen sichergestellt werden, dass alle Probenserien (Chargen) die gleiche Zusammensetzung haben. Es zeigte sich, dass die Charge H von ERM®-EB101a im Al-Gehalt von den anderen Chargen abwich (siehe Abb. 1). Diese Charge wurde eliminiert. Die aus dem Homogenitätstest mit der RFA erhaltenen Unsicherheitsbeiträge wurden nicht zur Berechnung der Gesamtunsicherheit herangezogen, da dies zusammen mit dem Unsicherheitsbeitrag aus dem Homogenitätstest über den Gesamtbatch mit der F-OES zu einer Überschätzung der Unsicherheit geführt hätte.

Die Unsicherheitsbeiträge aus dem Homogenitätstest innerhalb einer Probe sowie über den Gesamtbatch der Proben werden wie folgt berechnet, wobei $s_{\text{Verfahren}}$ aus wie oben beschrieben abgeschätzt wurde:

$$s_{\text{eff}} = \sqrt{s^2_{\text{Probe}} - s^2_{\text{Verfahren}}} \quad *$$

Wenn die tatsächlichen Inhomogenitätsbeiträge der Proben in der Größenordnung der Verfahrenspräzision liegen, kann der Term unter der Quadratwurzel zufällig negativ sein, so dass die effektiven Standardabweichungen nicht berechnet werden können. Der in diesem Fall „verdeckte“ Inhomogenitätsbeitrag u_{bb} ist dann nach folgender Gleichung aus der Verfahrenspräzision zu ermitteln:

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{Verfahren}}}{p}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{\nu - 1}}$$

Dabei ist p die Anzahl der Messungen bzw. Analysen zur Ermittlung der Verfahrenspräzision und $\nu - 1$ ist der zur Berechnung von $s^2_{\text{Verfahren}}$ zugehörige Freiheitsgrad.

4.1 Qualitative Untersuchung der Mikrohomogenität

Um den Einsatzbereich des ZRMs einzugrenzen wurde die polierte Deckfläche eines Zylinders des Materials einer Mikrobereichs-Analyse mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX) für unterworfen.

Sowohl im REM Bild (Abb. 3) als auch im EDX Verteilungsbild (Abb. 5) kann man die µm-skalierte (~ 2 … 10 µm) Inhomogenität des ZRM bezüglich der Elementzusammensetzung erkennen. Deshalb ist das Referenzmaterial für eine Kalibrierung von Verfahren der Mikrobereichsanalyse wie z.B. EDX, SIMS und AES nicht geeignet.

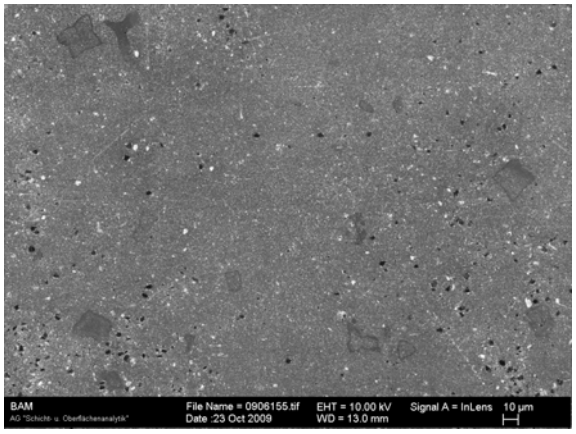

Abb. 2: REM-Aufnahme, V=1000 x

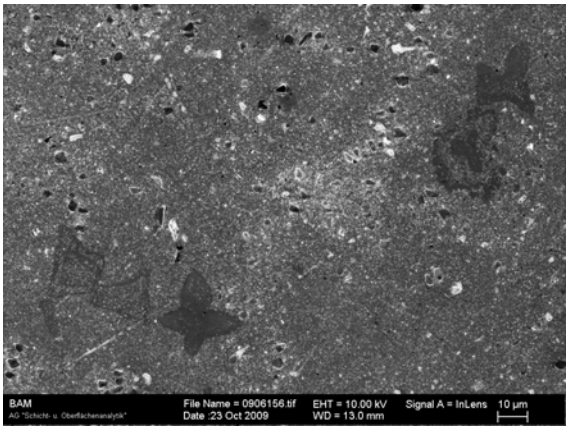

Abb. 3: REM-Aufnahme, V=2000 x

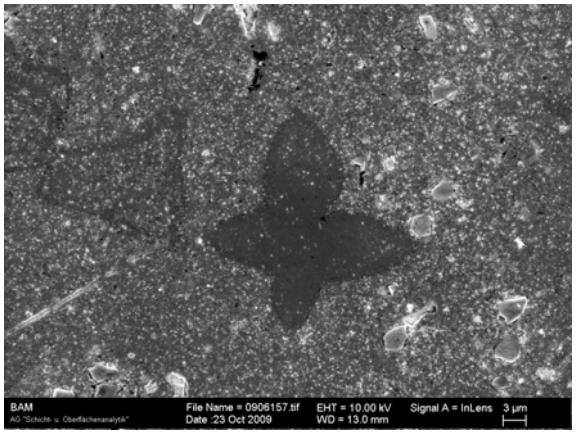

Abb. 4: REM-Aufnahme, V=5000 x

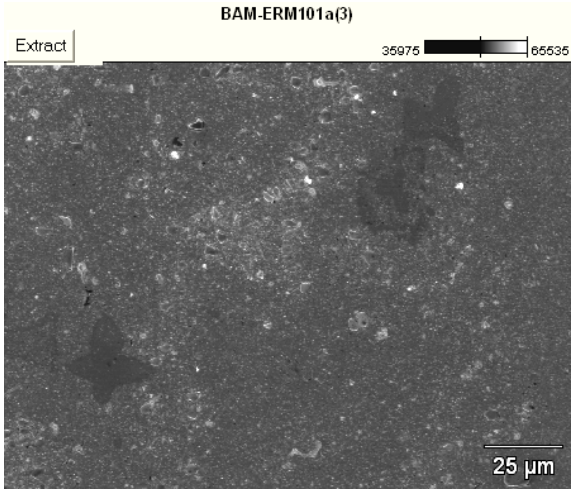

Abb. 5: REM-Aufnahme, Vergrößerung = 2000 x

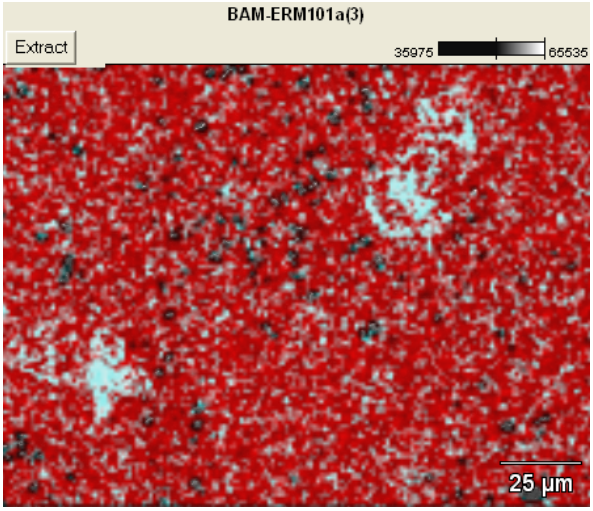

Abb: 6: EDX-Analyse, V=2000 x zu Abb. 5.

Pb **Ca**

4.2 Berechnung der Gesamtunsicherheit in Anlehnung an ISO-Guide 35

Die Gesamtunsicherheit der zertifizierten sowie eines Teils der zur Information angegebenen Werte berechnet sich als Summe der Unsicherheitsbeitrage aus dem Zertifizierungsringversuch sowie aus den Unsicherheitsbeiträgen aus axialer und radialer Homogenitätsprüfung nach:

$$u_{\text{gesamt}} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{Ringversuch}}}{n} + s^2_{\text{axial, eff}} + s^2_{\text{radial, eff}}}$$ bzw.

$$u_{\text{gesamt}} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{Ringversuch}}}{n} + u^2_{\text{bb, axial}} + u^2_{\text{bb, radial}}}$$

---

*eigentlich: $s_{\text{radial,eff}} = \sqrt{\frac{s^2_{\text{radial}} - s^2_{\text{Verfahren}}}{n_0}}$, hier $n_0 = 1$ als „worst-case-Abschätzung ($s_{\text{axial, eff}}$ ebenso)

bzw. Mischformen der Gleichungen mit n = Anzahl der zur Berechnung des Mittelwertes aus dem Zertifizierungsringversuch verwendeten Datensätze. Die erweiterte Unsicherheit ergibt sich dann durch Multiplikation von u_{gesamt} mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$.

$$U = 2 \cdot u_{\text{gesamt}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{s^2_{\text{Ringversuch}}}{n} + s^2_{\text{axial, eff}} + s^2_{\text{radial, eff}}}$$

Die Berechung der einzelnen Unsicherheitsbeiträge (Homogenität, Ringversuch) sowie der Gesamtunsicherheit ist im Anhang /Tabellen) wiedergegeben.

5. Zertifizierung

An der chemischen Analyse der Proben beteiligten sich 14 Laboratorien. Es handelte sich dabei hauptsächlich um Laboratorien der metallverarbeitenden Industrie, die über eine große Erfahrung auf dem Gebiet der Analytik von Blei-Legierungen verfügen.
In der Probe wurden die Massenanteile der Elemente Ca, Sn, Al, Bi, Ag, Cu, Tl, Sb, Ni, P, Zn und As aus jeweils 6 Einzelwerten (in Ausnahmefällen nur 4) aus getrennten Einwaagen ermittelt. Die Labors erhielten je einen Zylinder des ZRM. Die Probenpräparation (Zerspanen) führte jedes Labor selbst durch. Folgende Zylinder aus verschiedenen Gusschargen wurden zur nasschemischen Analytik verschickt:

A40	B4	B28	B39	C4	D6	D12	E39	E41	F8	F9	I10	I40

5.1 Verwendete Abkürzungen der Analysenverfahren

A Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammenatomisierung (F AAS)
I Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
IMS Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

EA Graphitrohr- Atomabsorptionsspektrometrie (ETAAS)
P Spektrophotometrie
-NF Pb-Abtrennung als Nitrat

5.2 Kurzbeschreibung der Analysenverfahren

Die angewandten Analysenverfahren der beteiligten Laboratorien sind in Tabelle 3 aufgelistet. Angegeben sind

- die eingesetzte Probenmenge
- die Probenvorbereitung (Aufschluss etc.)
- Angaben zur Kalibrierung
- die Bestimmungsmethode

5.3 Kalibrierung

Bei allen Analysenverfahren, für die eine Kalibrierung notwendig ist, wird ein Kalibrierverfahren mit Bezugslösungen eingesetzt. Für die Herstellung der Bezugslösungen wurden die Labors aufgefordert, nur reine Metalle und Verbindungen mit exakt bekannter Stöchiometrie und Reinheit oder kommerziell erhältliche Standardlösungen, die zuvor mit gravimetrisch erstellten Kalibrierlösungen überprüft wurden, als Arbeitsstandard zu verwenden. In der Regel erfolgte die Matrixangleichung mit Feinblei. In einigen Fällen erfolgte eine Matrixabtrennung in den Probenlösungen vor der Analytbestimmung.

5.4 F-OES Ringversuch

Unabhängig von der Zertifizierung wurde das ZRM im Rahmen einer Eignungsprüfung für Funken-Emissionsspektrometrie als Testprobe an die teilnehmenden Labors verschickt. Es nahmen insgesamt 17 Labors an dieser Eignungsprüfung teil. Die Ergebnisse dieses Ringversuchs wurden für die Zertifizierung nicht berücksichtigt.
Trotzdem wurden die Massenanteile einiger zusätzlicher Elemente, die nicht Bestandteil der Zertifizierung waren, in diesem Ringversuch ermittelt. Diese werden in der folgenden Tabelle 2 sowie im Zertifikat als zusätzliche Information angegeben.

Tab. 2: Massenanteile in mg/kg von im FOES-Ringversuch zusätzlich bestimmten Elementen in ERM®-EB101a

Element	Te	S	Fe	Cd	Na	Mg
Mittelwert					4	9,0
Std.-Abw.					1	0,5
obere Grenze	< 3	< 3	< 2	< 2		
n	11	12	6	6	7	4

Tab. 3: Analysenverfahren für die Elementbestimmung in ERM®-EB101a

Labor-Nr.	Ein-waage	Löseprozedur	Bestimmungsmethode	Kalibrierung	Norm-verfahren
1	1 g	Lösen mit HNO_3 Lösen mit HCl (Sn) Lösen mit HCl (Ag), HCl-Überschuss	FAAS Spektrophotometrie (As)	Zertifizierte Stammlösungen, Matrixanpassung mit Pb	
2	2 g 10 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch (Sn, Al, Bi, Ag, Cu) Lösen mit HNO_3, Nitratfällung (Sb, Ni, P, Zn, As)	ICP-OES ICP-OES		prEN 13800 prEN 14029
3	2 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch	ICP-OES	Zertifizierte Stammlösungen, Matrixanpassung mit Pb	prEN 13800
4	2 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch	ICP-OES	Zertifizierte Stammlösungen, Matrixanpassung mit Pb	prEN 13800
5	2 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch	ICP-OES	Zertifizierte Stammlösungen (Sn, Al, Ca) bzw. Lösungen aus Metall (Ag, Cu, Bi), Matrixanpassung mit Pb	prEN 13800
6					
7	2 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch	ICP-OES	Zertifizierte Stammlösungen, Matrixanpassung mit Pb	prEN 13800
8	1,5 g 0,5 g (P)	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch P: Lösen in HNO_3/HBr/Br_2	FAAS (Ca, Ag, Cu, Tl, Ni) ICP-OES (Sn, Al, Bi, Zn) Spektrophotometrie (P)	Kommerzielle Standardlösungen	prEN 13800
9	2 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch	ICP-OES	Zertifizierte Stammlösungen, Matrixanpassung mit Pb	prEN 13800
10	2 g 10 g 0,1 g 10 g 1 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch (Cu, Bi) Lösen mit HNO_3, Nitratfällung (Tl) Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch (Cu, Tl, Sb, Ni, Zn, As) Lösen mit HNO_3, Nitratfällung (Ag) Lösen in HBr/Br_2, Extraktion (Sn)	ICP-OES ICP-OES ICP-MS FAAS FAAS	Aus Metallen angesetzte Stamm-lösungen, Matrixanpassung mit Pb Stammlsg. aus Ag-Metall Stammlsg. aus Sn-Metall	prEN 13800
11	2 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch	ICP-OES		prEN 13800
12	2 g	Lösen in Weinsäure-HNO_3-Gemisch	ICP-OES (Ca, Sn, Al) FAAS (Bi, Ag, Cu) GFAAS (Sb, Ni)	Zertifizierte Stammlösungen, Matrixanpassung mit Pb	
13	0,25 g	Lösen mit HNO_3	ICP-OES (Ca, Sn, Al, Ni, P) ICP-MS (Tl, As, Sb, Ag, Cu)	Aus Primärsubstanzen hergestellte Lösungen, Matrixanpassung mit Pb	

5.5 Analysenergebnisse und statistische Betrachtung

Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuches für ERM®-EB101a sind in den Tabellen in Abbildungen 2 bis 13 aufgelistet. Die Tabellen zeigen neben den Einzelwerten der Laboratorien die jeweiligen Mittelwerte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen.
In den dazugehörigen Abbildungen sind als Punkte jeweils die Labormittelwerte gekennzeichnet, der zugehörige Fehlerbalken zeigt die Standardabweichung, berechnet aus den Labor-Einzelwerten. Die durchgezogene Linie markiert den zertifizierten Wert (Mittelwert der Mittelwerte), die gestrichelten Linien jeweils die Standardabweichung, berechnet aus den Labormittelwerten. Die gelb unterlegten Zahlen in den Tabellen markieren als Grubbs-Ausreißer eliminierte Labormittelwerte. Für einige Elemente haben verschiedenen Teilnehmer „kleiner als“ – Werte angegeben. Dabei handelt es sich jeweils um die Bestimmungsgrenzen der Labors.
Die Mittelwerte der Messreihen aller Laboratorien wurden mit Hilfe des Grubbs-Tests auf Ausreißer getestet (Signifikanzniveau 95%). Als Ausreißer erkannte Werte wurden den entsprechenden Laboratorien mitgeteilt und um eine Nachanalyse bzw. Stellungnahme gebeten.
Bei erfolgter Nachanalyse wurden die Ausreißer durch die neuen Analysendaten ersetzt. Analysendaten, die aufgrund von Verfahrensfehlern zurückgezogen wurden, sind in den entsprechenden Tabellen nicht enthalten. Anschließend wurden alle Analysendaten erneut mit dem Grubbs-Test untersucht (Signifikanzniveau 95%). Die sich ergebenden Ausreißer sind in den jeweiligen Tabellen entsprechend gekennzeichnet und wurden bei der Berechnung des zertifizierten Wertes nicht berücksichtigt.
Ein statistischer Test auf Varianzenhomogenität (Cochran-Test) wurde nicht durchgeführt.

Lab./Meth.	13/I	12/I	6/I	3/I	8/A	7/I	1/A	14/A	4/I(R)	9/I	5/I		Ges.
EW [%]	0,1330	0,1332	0,1382	0,1342	0,1370	0,1374	0,137	0,1331	0,1389	0,1369	0,139		N
	0,1328	0,1351	0,1342	0,1351	0,1369	0,1365	0,138	0,1383	0,1394	0,1399	0,137		11
	0,1329	0,1342	0,1346	0,1356	0,1380	0,1368	0,138	0,1387	0,1366	0,1371	0,138		
	0,1343	0,1342	0,1330	0,1347	0,1346	0,1359	0,137	0,1403	0,1391	0,1351	0,141		
	0,1335	0,1347	0,1331	0,1368	0,1353	0,1352	0,139	0,1391	0,1366	0,1396	0,145		
	0,1334	0,1342	0,1338	0,1363	0,1347	0,1372	0,136	0,1357	0,1354	0,1397	0,140		
M [%]	**0,1333**	**0,1343**	**0,1345**	**0,1355**	**0,1361**	**0,1365**	**0,1375**	**0,1375**	**0,1377**	**0,1381**	**0,1400**		**0,1364**
s [%]	0,0006	0,0006	0,0019	0,0010	0,0014	0,0008	0,0010	0,0026	0,0017	0,0020	0,0028		0,0020
$\bar{s}$ [%]													0,002
s_{rel}	0,00417	0,00475	0,01430	0,00724	0,01034	0,00608	0,00763	0,01926	0,01215	0,01430	0,02020		0,01438

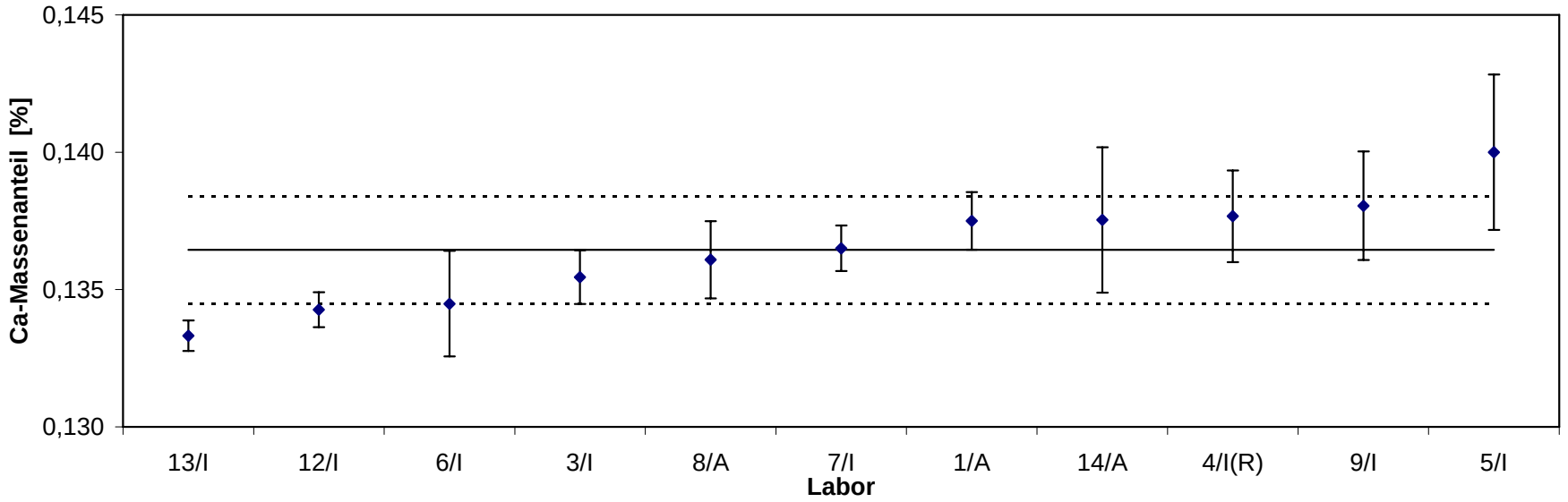

Abb. 2: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Ca

Lab./Meth.	11/I	4/I®	2/I	10/A	8/I	1/A	13/I	12/I	3/I	5/I	9/I	6/I	7/I		Ges.
EW [%]	0,2421	0,2839	0,2845	0,285	0,2898	0,294	0,2940	0,2960	0,291	0,294	0,2988	0,3062	0,3035		N
	0,2392	0,2843	0,2831	0,286	0,2892	0,293	0,2924	0,2960	0,295	0,296	0,3003	0,2999	0,3057		12
	0,2266	0,2782	0,2828	0,281	0,2898	0,293	0,2935	0,2850	0,298	0,294	0,3018	0,3001	0,3043		
	0,2345	0,2846	0,2826	0,289	0,2908	0,292	0,2944	0,2960	0,298	0,300	0,3023	0,3019	0,3051		
	0,2375	0,2772	0,2825	0,296	0,2882	0,294	0,2927	0,2960	0,300	0,295	0,2972	0,3052	0,3024		
	0,2326	0,2780	0,2801	0,296	0,2926	0,295	0,2940	0,2960	0,299	0,310	0,3003	0,2999	0,3042		
M [%]	**0,2354**	**0,2810**	**0,2826**	**0,2888**	**0,2901**	**0,2935**	**0,2935**	**0,2942**	**0,2968**	**0,2982**	**0,3001**	**0,3022**	**0,3042**		**0,2938**
s [%]	0,0055	0,0036	0,0014	0,0061	0,0015	0,0010	0,0008	0,0045	0,0033	0,0062	0,0019	0,0028	0,0012		0,0072
$\bar{s}$ [%]															0,003
s_{rel}	0,02325	0,01268	0,00504	0,02116	0,00519	0,00357	0,00271	0,01527	0,01116	0,02083	0,00631	0,00937	0,00383		0,02459

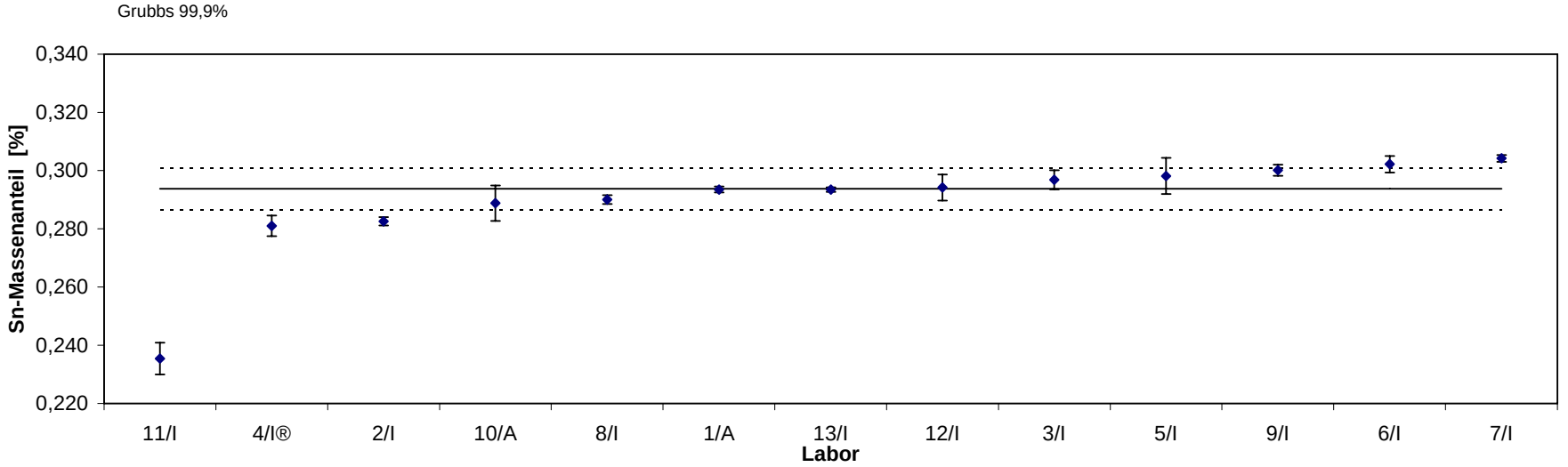

Abb. 3: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Sn

Lab./Meth.	12/I	6/I	13/I	5/I	3/I	14/A	1/A	8/I(R)	4/I(R)	9/I	7/I	2/I		Ges.
EW [%]	0,0217	0,0227	0,0224	0,0224	0,0222	0,0229	0,0231	0,0227	0,0227	0,0228	0,0232	0,0234		N
	0,0219	0,0215	0,0223	0,0223	0,0224	0,0232	0,0231	0,0232	0,0230	0,0239	0,0232	0,0232		12
	0,0218	0,0224	0,0223	0,0233	0,0226	0,0229	0,0234	0,0223	0,0231	0,0230	0,0234	0,0235		
	0,0216	0,0220	0,0224	0,0222	0,0218	0,0225	0,0228	0,0229	0,0225	0,0225	0,0233	0,0231		
	0,0217	0,0216	0,0223	0,0224	0,0232	0,0229	0,0223	0,0235	0,0236	0,0233	0,0233	0,0231		
	0,0216	0,0216	0,0223	0,0222	0,0234	0,0222	0,0224	0,0228	0,0229	0,0226	0,0233	0,0233		
M [%]	**0,0217**	**0,0220**	**0,0223**	**0,0225**	**0,0226**	**0,0228**	**0,0229**	**0,0229**	**0,0230**	**0,0230**	**0,0233**	**0,0233**		**0,0227**
s [%]	0,00011	0,00049	0,00005	0,00043	0,00060	0,00035	0,00043	0,00040	0,00035	0,00051	0,00007	0,00017		0,00048
$\bar{s}$ [%]														0,00033
s_{rel}	0,00511	0,02243	0,00231	0,01895	0,02647	0,01532	0,01892	0,01760	0,01531	0,02236	0,00297	0,00747		0,02137

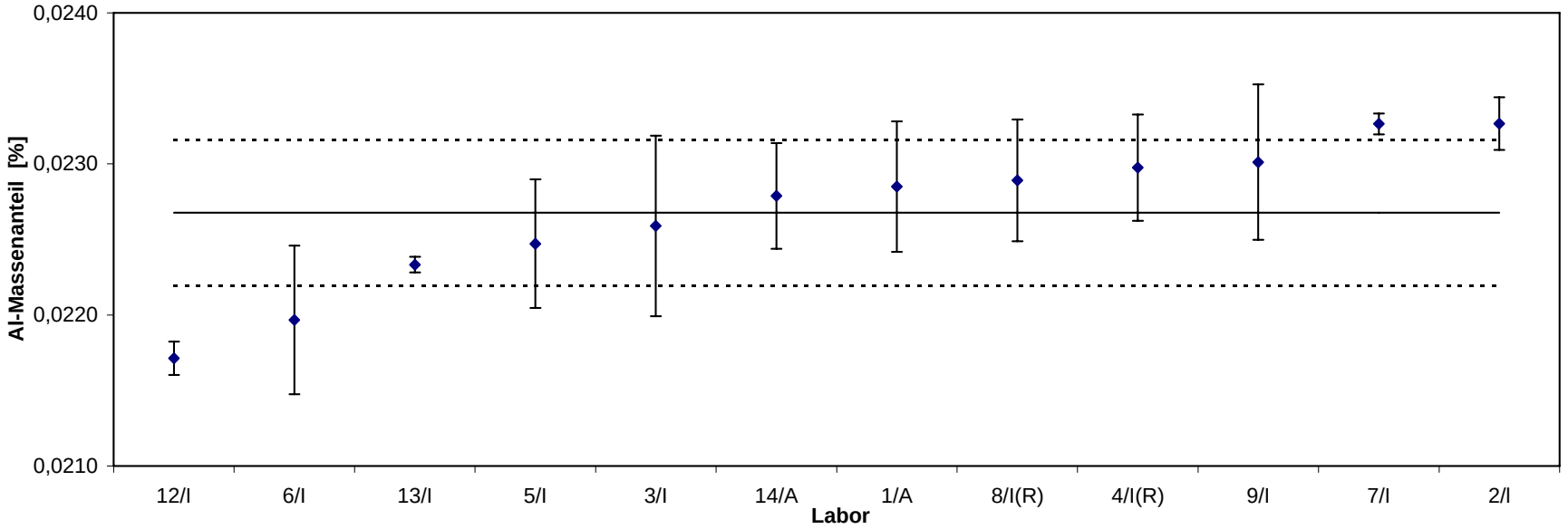

Abb. 4: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Al

Lab./Meth.	10/I-NF	6/I	9/I	2/I	13/IMS	5/I	10/A-F	4/I(R)	1/A	8/A	3/I	12/A	7/I		Ges.
EW [µg/g]	26,4	27,0	27,53	28,28	29,1	28,9	29,1	29,40	29,7	30,1	29,88	30,62	30,11		N
	26,3	27,0	28,26	27,76	28,7	29,1	30,6	29,33	29,6	29,7	30,09	30,75	30,30		13
	26,3	26,2	27,88	28,15	29,1	28,9	29,3	29,17	29,7	29,8	30,47	30,46	30,39		
	26,3	25,9	28,19	27,83	28,6	29,1	29,2	29,50	29,7	30,0	29,90	30,29	30,63		
	26,5	27,0	27,81	27,86	28,8	28,9	29,2	29,56	29,6	29,8	31,12	30,49	30,76		
	26,6	27,0	27,59	28,17	28,9	28,8	29,1	29,67	29,5	29,9	31,47	30,45	31,36		
	26,5														
M [µg/g]	**26,44**	**26,68**	**27,88**	**28,01**	**28,87**	**28,95**	**29,41**	**29,44**	**29,63**	**29,88**	**30,49**	**30,51**	**30,59**		**28,98**
s [µg/g]	0,122	0,500	0,301	0,217	0,207	0,122	0,585	0,177	0,082	0,147	0,669	0,158	0,442		1,377
$\bar{s}$ [µg/g]															0,287
s_{rel}	0,005	0,019	0,011	0,008	0,007	0,004	0,020	0,006	0,003	0,005	0,022	0,005	0,014		0,048

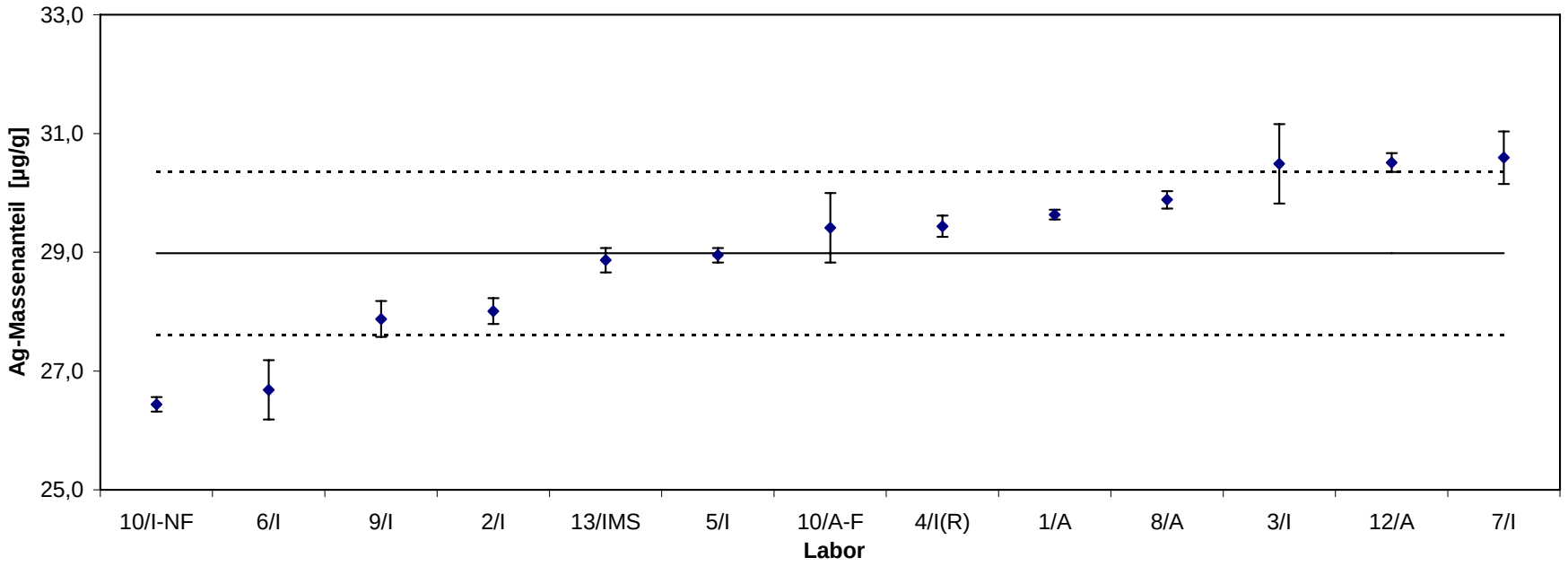

Abb. 5: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Ag

Lab./Meth.	8/I	2/I	6/I	1/A	12/A	9/I	13/IMS	5/I	4/I(R)	7/I	10/I	3/I		Ges.
EW [µg/g]	151,8	159,4	159	163	159,9	160,0	167	167,3	170,3	169,2	173	173		N
	154,0	157,2	159	160	161,5	165,2	165	166,9	169,7	170,1	173	171		12
	160,2	159,9	150	166	163,6	164,8	169	167,9	167,8	170,7	173	172		
	150,2	157,9	158	161	160,4	162,5	165	168,7	168,6	170,0	173	175		
	151,2	150,8	166	158	163,4	165,4	166	165,1	167,3	169,3	172	175		
	150,3	150,4	167	163	162,7	162,5	167	167,6	166,2	169,6		182		
M [µg/g]	**153,0**	**155,9**	**159,8**	**161,8**	**161,9**	**163,4**	**166,5**	**167,3**	**168,3**	**169,8**	**172,8**	**174,7**		**164,6**
s [µg/g]	3,81	4,25	6,18	2,79	1,56	2,12	1,52	1,22	1,53	0,56	0,45	3,93		6,54
$\bar{s}$ [µg/g]														2,49
s_{rel}	0,025	0,027	0,039	0,017	0,010	0,013	0,009	0,007	0,009	0,003	0,003	0,023		0,040

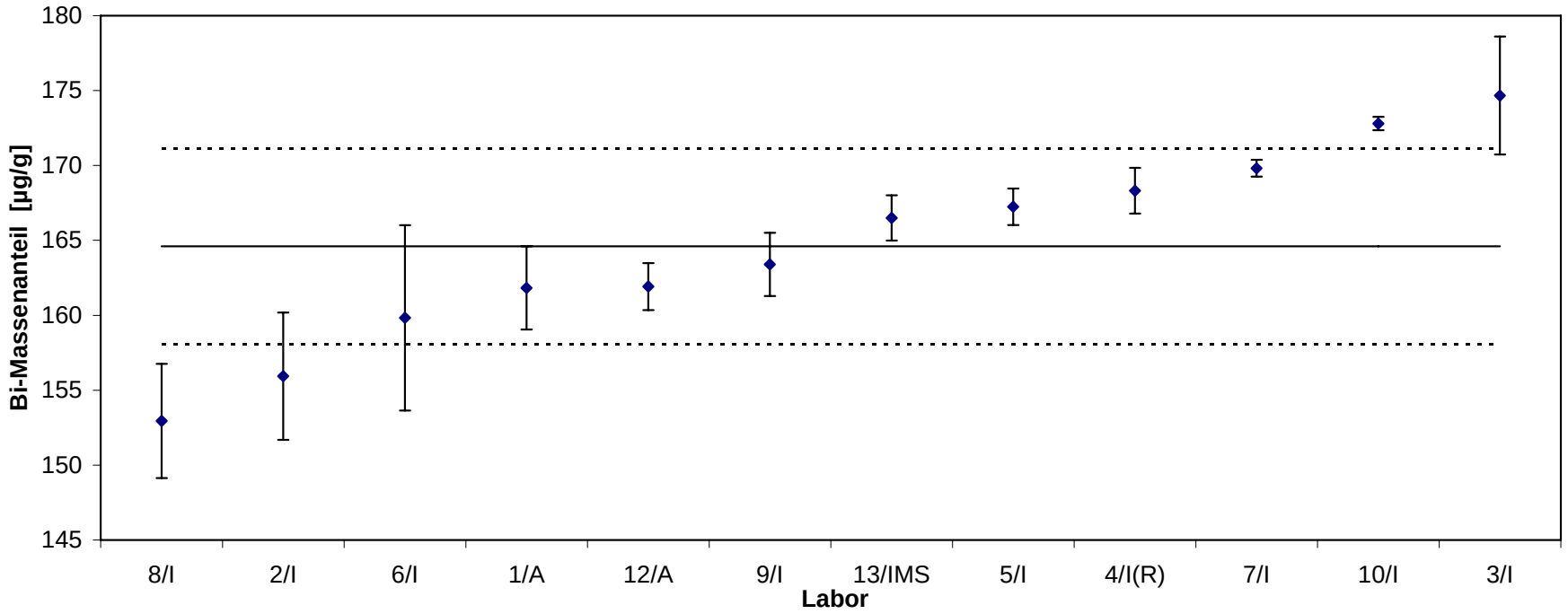

Abb. 6: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Bi

Lab./Meth.	12/A	13/IMS	11/I	8/A	6/I	10/IMS	9/I	10/I	4/I(R)	2/I	5/I	7/I	3/I	1/A		Ges.
EW [µg/g]	23,15	23,2	23,47	23,8	23,0	22,43	24,35	24,55	24,46	24,92	24,2	24,59	25,2	25,7		N
	23,28	23,4	22,95	23,9	23,4	25,21	24,77	24,49	25,01	24,51	24,5	24,99	25,3	25,8		14
	23,21	23,2	21,78	23,8	23,5	23,01	24,39	23,93	24,20	24,98	24,4	24,88	25,4	25,4		
	22,72	23,0	23,89	23,8	24,4	25,73	24,05	24,72	24,77	24,42	24,7	25,10	25,2	25,8		
	22,89	23,2	24,89	23,8	26,3	24,30	24,67	24,83	24,58	24,72	26,0	25,20	25,3	25,6		
	22,67	23,3	24,55	23,8	24,0	25,11	24,17	24,30	24,21	24,43	24,3	25,11	25,4	25,7		
M [µg/g]	**22,99**	**23,22**	**23,59**	**23,82**	**24,10**	**24,30**	**24,40**	**24,47**	**24,54**	**24,66**	**24,68**	**24,98**	**25,30**	**25,67**		**24,44**
s [µg/g]	0,262	0,133	1,132	0,041	1,183	1,318	0,278	0,322	0,318	0,248	0,668	0,220	0,089	0,151		0,671
$\bar{s}$ [µg/g]																0,469
s_{rel}	0,011	0,006	0,048	0,002	0,049	0,054	0,011	0,013	0,013	0,010	0,027	0,009	0,004	0,006		0,027

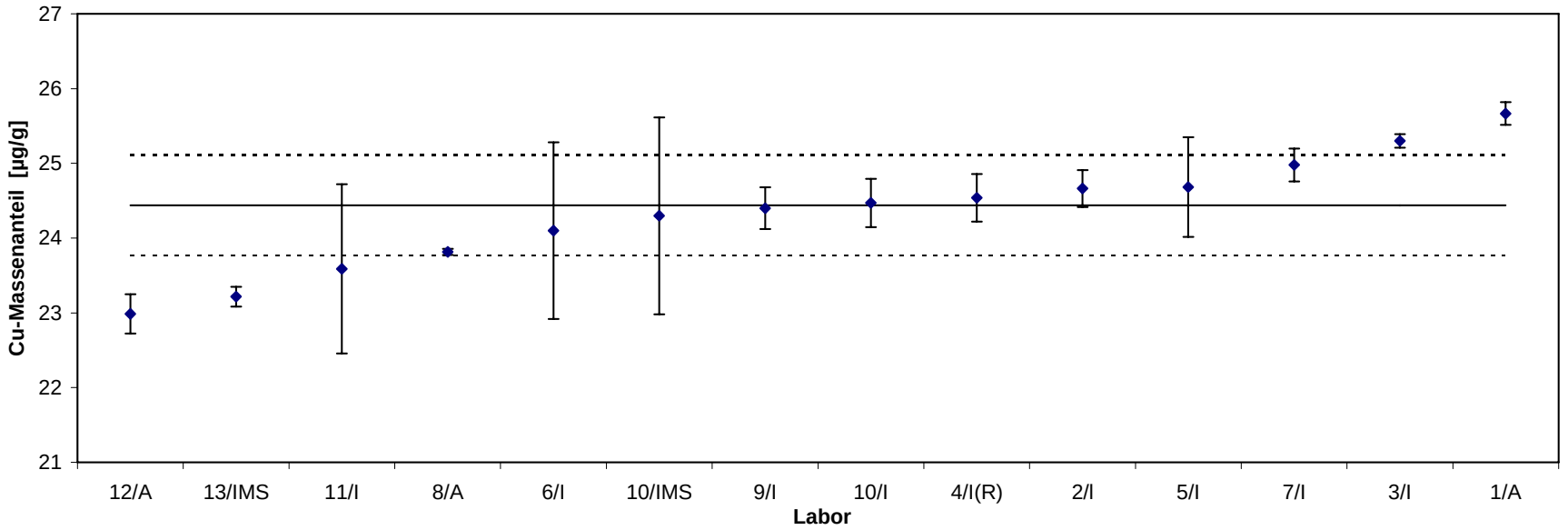

Abb. 7: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Cu

Lab./Meth.	2/I	10/I-NF	3/I	13/IMS	9/I	10/IMS	8/A	1/A	7/I	4/I(R)		Ges.
EW [µg/g]	8,65	9,56	9,72	10,1	10,34	9,80	10,0	10,6	10,93	13,14		N
	8,81	9,45	9,43	9,7	9,68	10,24	11,5	10,8	11,32	10,16		10
	8,61	9,60	9,67	10,0	10,71	10,22	11,1	10,8	11,04	13,55		
	8,50	9,46	9,55	9,9	10,22	9,74	10,1	11,0	11,12	11,58		
	8,56	9,31	9,86	9,8	9,88	10,51	11,7	10,6	11,39	10,93		
	8,65	9,62	9,81	10,0	9,84	10,88	10,1	10,7	11,32	8,65		
M [µg/g]	**8,63**	**9,50**	**9,67**	**9,92**	**10,11**	**10,23**	**10,75**	**10,75**	**11,19**	**11,34**		**10,21**
s [µg/g]	0,105	0,116	0,161	0,147	0,384	0,430	0,780	0,152	0,184	1,842		0,829
$\bar{s}$ [µg/g]												0,430
s_{rel}	0,012	0,012	0,017	0,015	0,038	0,042	0,073	0,014	0,016	0,163		0,081

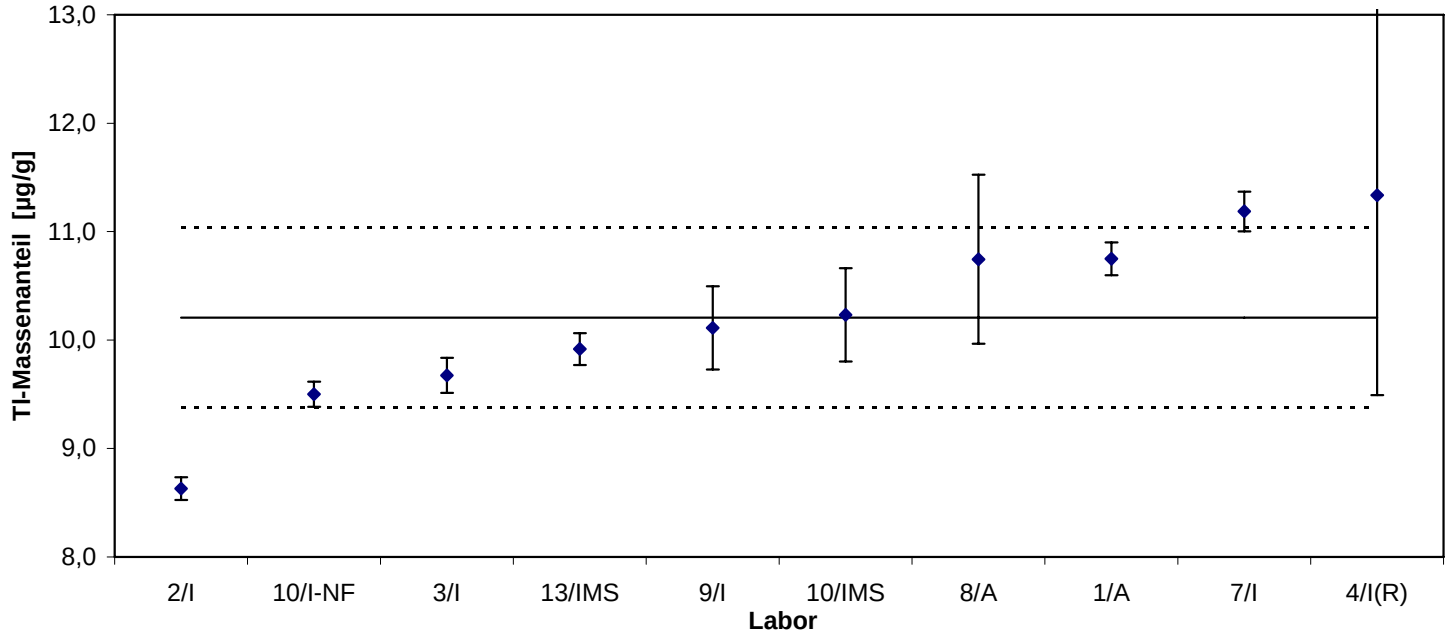

Abb. 8: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Tl

Lab./Meth.	9/I	8/I	10/IMS	7/I	1/A	2/I-NF	3/I	4/I(R)	2/I		Ges.
EW [µg/g]	0,60	0,64	0,878	0,8110	1	1,029	1,169	1,590	4,46		N
	0,90	0,57	0,914	0,9850	< 1	1,340	1,169	1,466	1,83		8
	0,40	0,58	0,815	0,9680	< 1	1,128	1,126	0,929	3,45		
	0,30	0,62	0,751	0,9580	1	0,898	1,175	1,511	3,10		
	0,45	0,57	0,981	0,8320	1		1,193	1,534	1,57		
	0,38	0,64	0,934	1,0820	1		1,167	1,261	1,46		
M [µg/g]	**0,505**	**0,603**	**0,879**	**0,939**	**1,000**	**1,099**	**1,167**	**1,382**	**2,645**		**0,947**
s [µg/g]	0,2176	0,0339	0,0838	0,1016		0,1864	0,0220	0,2490	1,2144		0,2882
$\bar{s}$ [µg/g]											0,128
s_{rel}	0,43089	0,05613	0,09538	0,10815		0,16964	0,01889	0,18017	0,45912		0,30439

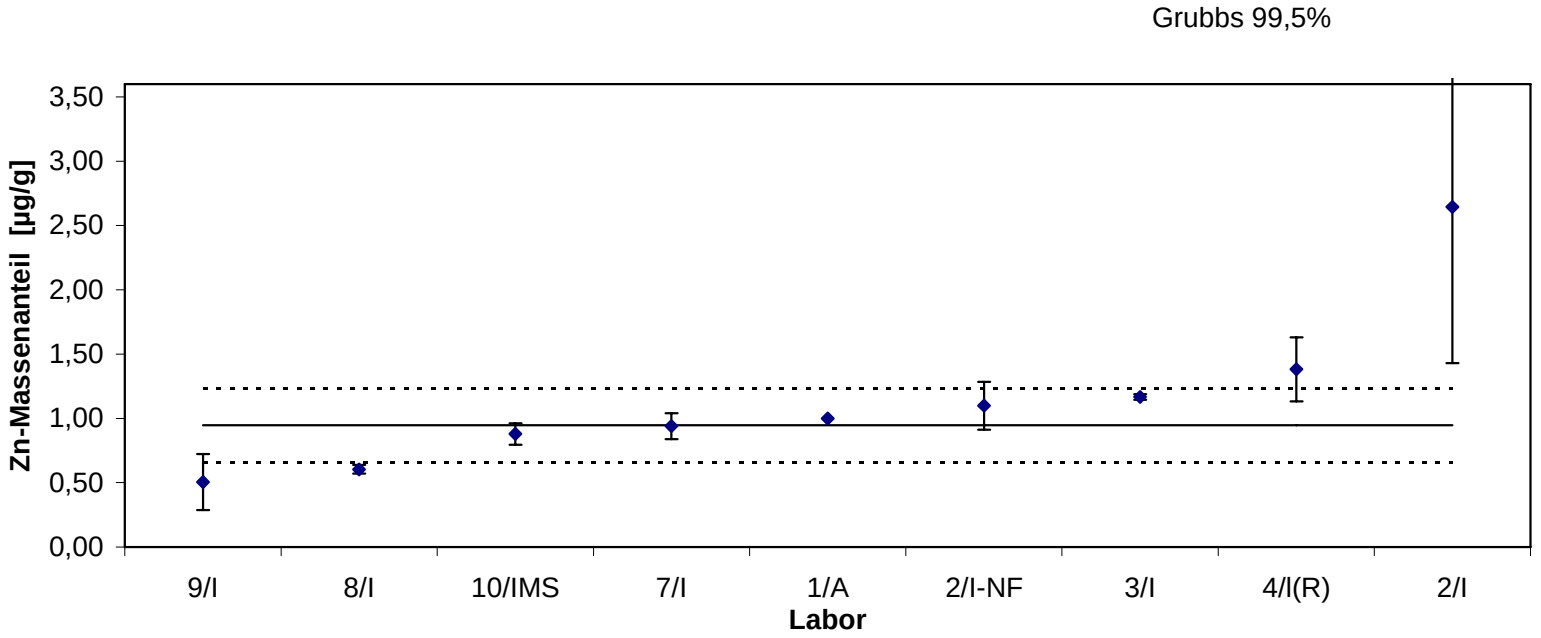

Abb. 9: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Zn

Lab./Meth.	2/I	2/I-NF	10/IMS	11/I	4/I(R)	1/P	3/I	13/IMS		Ges.
EW [µg/g]	0,00	0,090	0,10	0,3541	0,2192	1	1,66	< 1		N
	0,01	0,082	0,26	0,2197	0,6735	1	1,57	< 1		7
	0,08	0,116	0,14	0,1699	0,9136	1	1,51	< 1		
	0,00	0,104	0,39	0,5124	0,4242	1	1,46	< 1		
	0,40		0,13	0,1688	0,5039	1	1,45	< 1		
	0,00		0,11	0,3921	0,4960	1	1,53	< 1		
M [µg/g]	**0,082**	**0,098**	**0,187**	**0,303**	**0,538**	**1,000**	**1,530**	**< 1**		**0,534**
s [µg/g]	0,159	0,015	0,117	0,139	0,235	0,000	0,078			0,544
$\bar{s}$ [µg/g]										0,106
s_{rel}	1,948	0,154	0,623	0,460	0,437	0,000	0,051			1,019

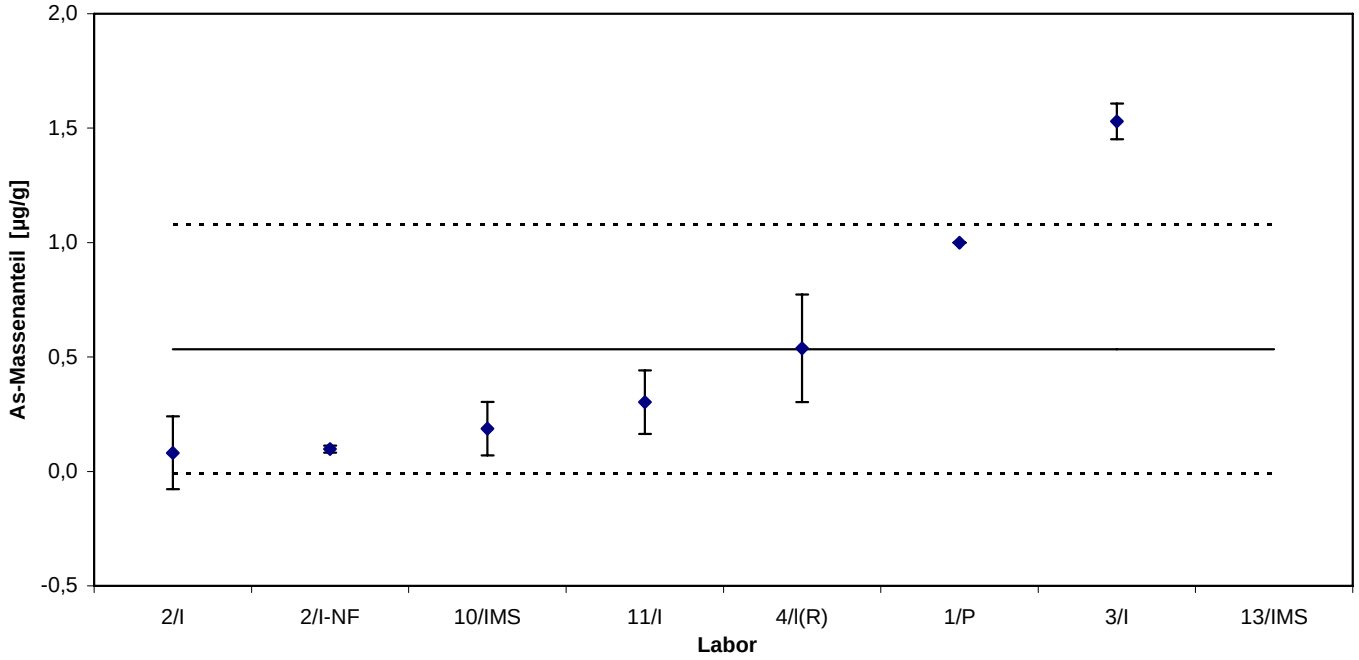

Abb. 10: ERM®-EB101a, Ergebnisse für As

Lab./Meth.	2/I-NF	10/I-NF	11/I	3/I	10/IMS	4/I(R)	8/A	12/EA	1/A	13/IMS		Ges.
EW [µg/g]	0,039	0,053	0,044	0,118	0,264	0,348	< 0,5	< 0,5		< 1		N
	0,054	0,082	0,167	0,115	0,274	0,379	< 0,5	< 0,5		< 1		10
	0,056	0,074	0,081	0,095	0,327	1,005	< 0,5	< 0,5		< 1		
	0,033	0,071	0,004	0,115	0,330	0,741	< 0,5	< 0,5		< 1		
			0,082	0,106	0,305	[2,394]	< 0,5	< 0,5		< 1		
			0,085	0,110	0,410	0,467	< 0,5	< 0,5		< 1		
M [µg/g]	**0,046**	**0,070**	**0,077**	**0,110**	**0,318**	**0,588**	**< 0,5**	**< 0,5**	**< 1**	**< 1**		**0,201**
s [µg/g]	0,011	0,013	0,054	0,008	0,052	0,280						0,214
$\bar{s}$ [µg/g]												0,070
s_{rel}	0,248	0,179	0,706	0,077	0,164	0,476						1,061

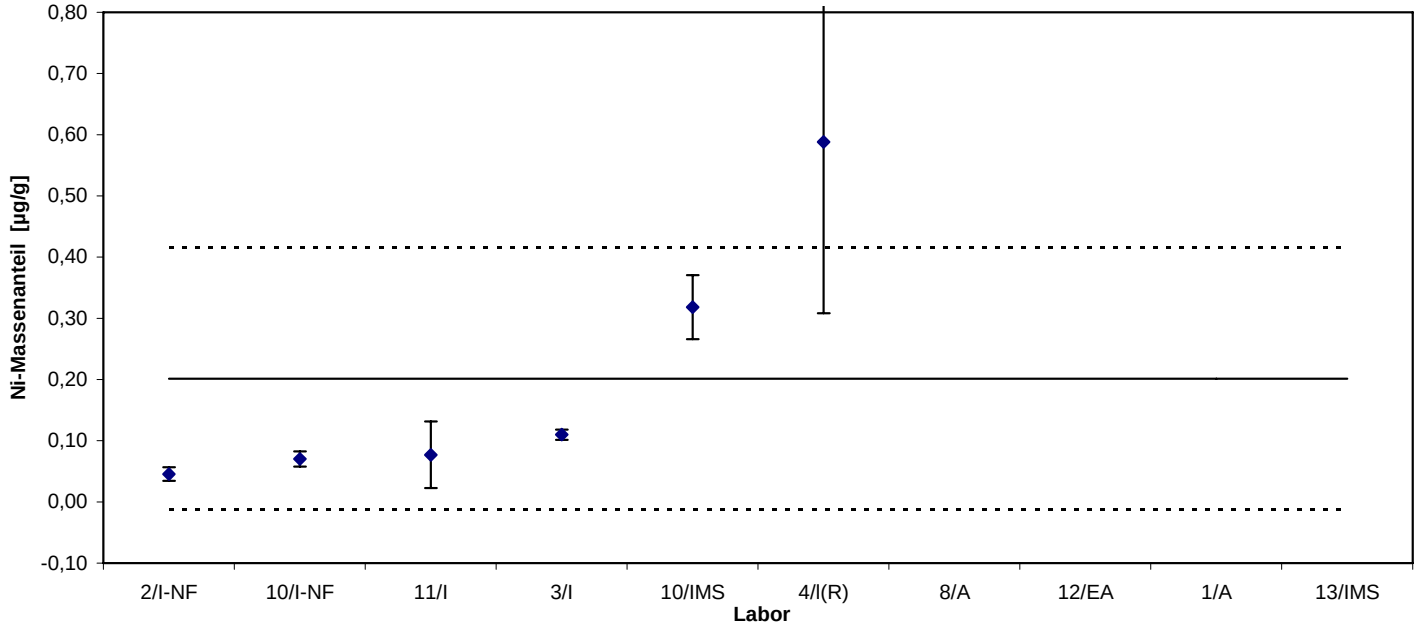

Abb. 11: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Ni

Lab./Meth.	4/I(R)	2/I-NF	3/I	8/P	2/I	13/I		Ges.
EW [µg/g]	0,159	0,188	0,732	0,57	2,27	< 5		N
	0,175	0,194	0,801	1,71	2,68	< 5		5
	0,182	0,371	0,836	0,57	2,42	< 5		
	0,173	0,345	0,645	1,18	2,69	< 5		
	0,179		0,943	1,65	2,47	< 5		
	0,183		0,851	0,64	3,86	< 5		
M [µg/g]	**0,175**	**0,275**	**0,801**	**1,053**	**2,732**	**< 5**		**1,22**
s [µg/g]	0,009	0,097	0,103	0,537	0,576			1,062
$\bar{s}$ [µg/g]								0,328
s_{rel}	0,051	0,353	0,128	0,510	0,211			0,874

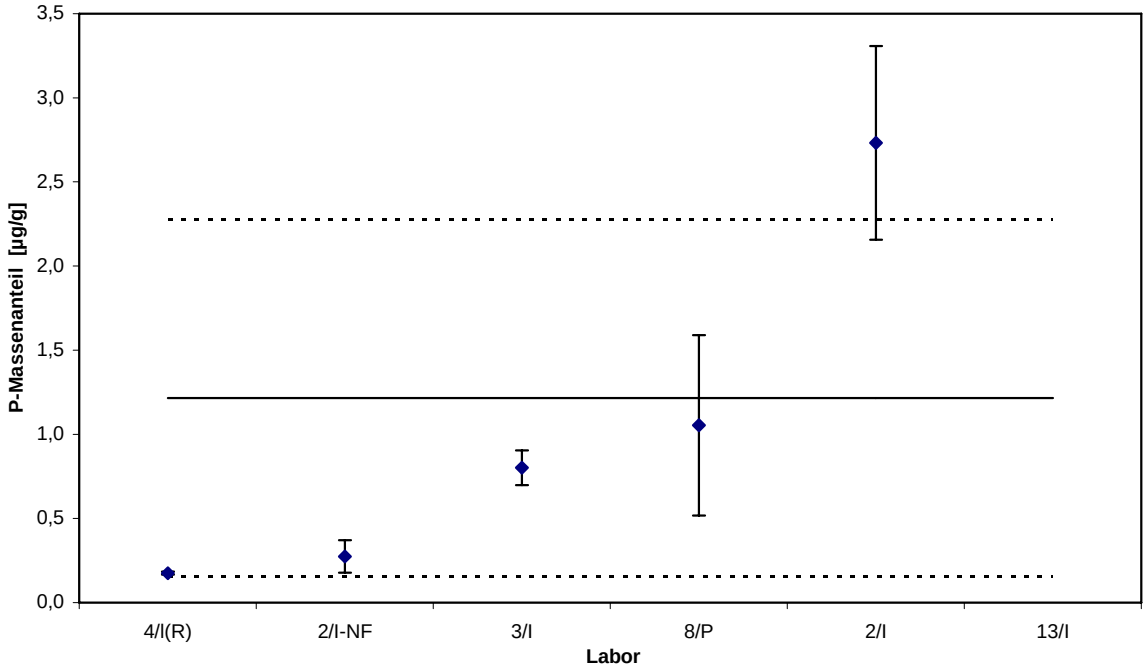

Abb. 12: ERM®-EB101a, Ergebnisse für P

Lab./Meth.	12/EA	3/I(R)	2/I	10/IMS	7/I	1/A	9/I	11/I	4/I(R)	13/IMS		Ges.
EW [µg/g]	0,608	0,639	0,70	0,84	1,07	1,1	1,1	2,14	2,19	< 1		N
	0,566	0,573	0,68	0,75	0,88	1,2	1,3	2,13	2,42	< 1		8
	0,552	0,606	0,61	0,81	0,92	1,3	1,1	2,06	2,51	< 1		
	0,651	0,593	0,69	0,88	0,79	0,9	1,0	1,79	2,39	< 1		
	0,612	0,604	0,58	0,94	0,89	1,1	1,2	1,76	2,48	< 1		
	0,721	0,698	0,68	1,03	0,91	1,0	1,1	1,86	2,52	< 1		
M [µg/g]	**0,62**	**0,62**	**0,66**	**0,87**	**0,91**	**1,10**	**1,12**	**1,96**	**2,42**	**< 1**		**0,8797**
s [µg/g]	0,061	0,044	0,049	0,099	0,093	0,141	0,122	0,174	0,124			0,212
$\bar{s}$ [µg/g]												0,092
s_{rel}	0,099	0,072	0,075	0,114	0,102	0,129	0,109	0,089	0,051			0,241

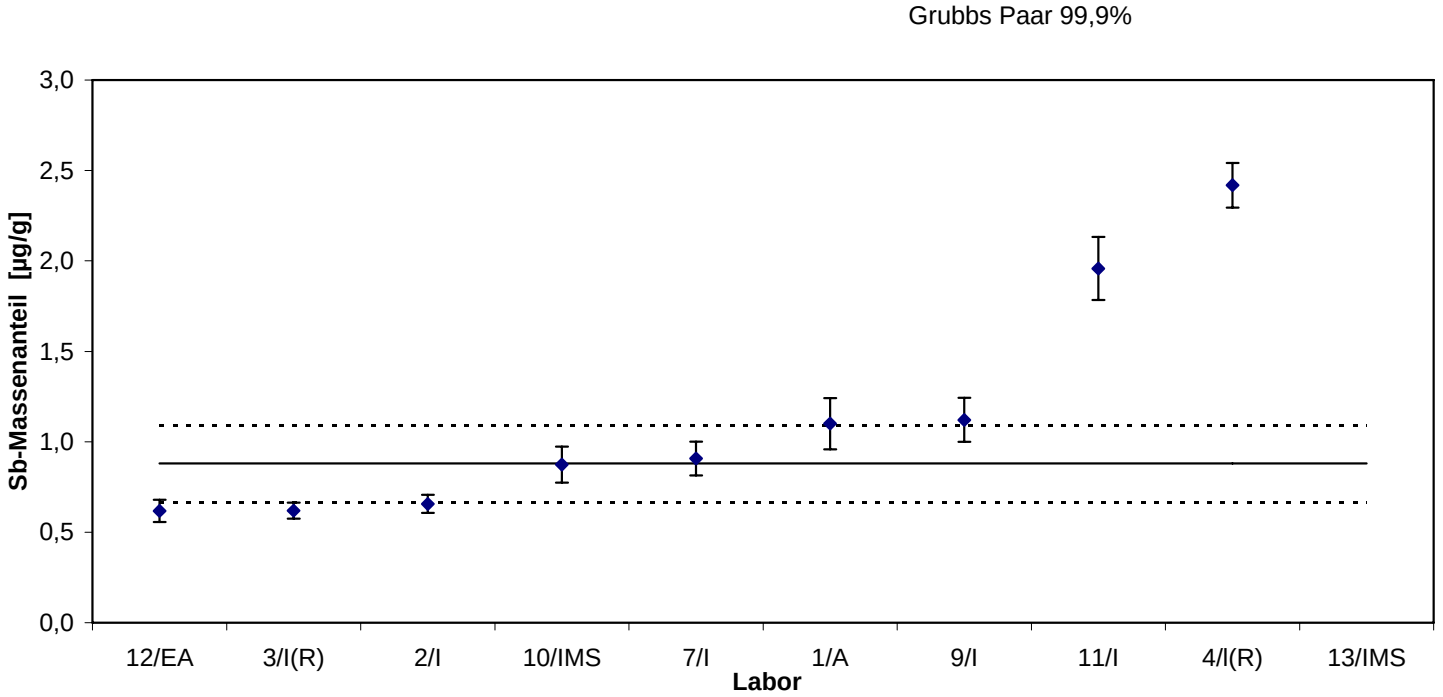

Abb. 13: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Sb

6 Hinweise für den Benutzer

Dieses zertifizierte Referenzmaterial ist gedacht für die Überprüfung der Kalibrierung von optischen Emissions- und Röntgenfluoreszenzspektrometern bei der Analyse von Material ähnlicher Zusammensetzung.
Vor der Analyse ist die Oberfläche durch Abdrehen oder Fräsen zu reinigen.
Bei der Verwendung als Spanmaterial für die nasschemische Analyse ist eine Mindesteinwaage von 0,5 g einzuhalten.
Die Probe ist stabil, solange sie keiner übermäßigen Erhitzung ausgesetzt ist (z.B. bei der Behandlung der Oberfläche oder beim Zerspanen).

7. Literatur

[1] ISO Guide 31, Reference materials - Contents of certificates and labels, 2000

[2] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, 2000

[3] ISO Guide 35, Reference materials - General and statistical principles for certification. Third edition, 2006

[4] Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien, 2006

[5] Technical Guidelines for the Production and Acceptance of a European Reference Material (www.erm-crm.org)

[6] ASTM Designation E 826-90, Standard Practice for Testing Homogenity of Materials for the Development of Reference Materials

8. 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

Jede Probe wird zusammen mit einem Zertifikat verschickt, in dem die zertifizierten Gehalte sowie Richtwerte, 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.

9. Anhang

Unsicherheitsberechnung für ERM®-EB101a

1) Berechnung des radialen Inhomogenitätsbeitrags zur Gesamtunsicherheit

ZRM "ERM-EB101a" PbCaSnAl																
Ergebnis			Unsicherheitsbeiträge												Unsicherheit	
			Homogenität								Ringversuch			radial		
Element	M	Einheit	$s_{Verfahren}$	s_{radial}	s_{radial} rel.%	s_{radial}-$s_{Verfahren}$	100*(s_{radial}-$s_{Verfahren}$)/M	p	u_{bb}	u_{bb} rel.%	s_{Ring}	100*(s_{Ring}/M)	n	$s_{radial,eff}$	$s_{radial,eff}$ rel. %
Ca	0,1360	%	0,00058	0,00300	**2,21**	0,00242	1,78	12	0,000110	**0,08**	0,00200	**1,5**	11	0,00294	**2,16**
Sn	0,2940	%	0,00062	0,00121	**0,41**	0,00059	0,20	12	0,000117	**0,04**	0,00720	**2,4**	12	0,00104	**0,35**
Al	0,0227	%	0,00007	0,00005	**0,22**	-0,00002	-0,09	12	0,000013	**0,06**	0,00049	**2,1**	12	0,00001	**0,06**
Bi	0,0165	%	0,00003	0,00024	**1,48**	0,00021	1,30	12	0,000006	**0,03**	0,00065	**4,0**	12	0,00024	**1,47**
Ag	29,00	µg/g	0,029	0,205	**0,71**	0,17600	0,61	12	0,0055	**0,02**	1,37700	**4,7**	13	0,20294	**0,70**
Cu	24,30	µg/g	0,052	0,100	**0,41**	0,04800	0,20	12	0,0098	**0,04**	0,75300	**3,1**	14	0,08542	**0,35**
Tl	10,20	µg/g	0,002	0,003	**0,03**	0,00113	0,01	12	0,0003	**0,003**	0,83000	**8,1**	10	0,00225	**0,02**
Sb	0,88	µg/g	0,008	0,360	**40,9**	0,35200	40,00	12	0,0015	**0,17**	0,21200	**24,1**	8	0,35991	**40,90**
Ni	< 0,6	µg/g						12							
Zn	0,95	µg/g	0,008	0,155	**16,3**	0,14660	15,43	12	0,0016	**0,17**	0,29000	**30,5**	8	0,15477	**16,29**
As	< 2	µg/g						12							
P	< 3	µg/g						12							

2) Berechnung des axialen Inhomogenitätsbeitrags zur Gesamtunsicherheit

ZRM "ERM-EB101a" PbCaSnAl															
Ergebnis			Unsicherheitsbeiträge											Unsicherheit	
			Homogenität								Ringversuch			radial	
Element	M	Einheit	$s_{Verfahren}$	s_{axial}	s_{axial} rel.%	s_{axial}-$s_{Verfahren}$	100*(s_{axial}-$s_{Verfahren}$)/M	p	u_{bb}	u_{bb} rel.%	s_{Ring}	100*(s_{Ring}/M)	n	$s_{axial,eff}$	$s_{axial,eff}$ rel. %
Ca	0,1360	%	0,00058	0,00192	**1,41**	0,00133	0,98	12	0,000110	**0,08**	0,00200	**1,5**	11	0,00183	**1,34**
Sn	0,2940	%	0,00062	0,00172	**0,59**	0,00110	0,37	12	0,000117	**0,04**	0,00720	**2,4**	12	0,00160	**0,55**
Al	0,0227	%	0,00007	0,00042	**1,87**	0,00035	1,56	12	0,000013	**0,06**	0,00049	**2,1**	12	0,00042	**1,84**
Bi	0,0165	%	0,00003	0,00012	**0,71**	0,00009	0,53	12	0,000006	**0,03**	0,00065	**4,0**	12	0,00011	**0,69**
Ag	29,00	µg/g	0,029	0,286	**0,99**	0,25727	0,89	12	0,0055	**0,02**	1,37700	**4,7**	13	0,28480	**0,98**
Cu	24,30	µg/g	0,052	0,504	**2,07**	0,45159	1,86	12	0,0098	**0,04**	0,75300	**3,1**	14	0,50090	**2,06**
Tl	10,20	µg/g	0,002	0,004	**0,04**	0,00281	0,03	12	0,0003	**0,003**	0,83000	**8,1**	10	0,00415	**0,04**
Sb	0,88	µg/g	0,008	0,252	**28,6**	0,24396	27,72	12	0,0015	**0,17**	0,21200	**24,1**	8	0,25183	**28,62**
Ni	< 0,6	µg/g						12							
Zn	0,95	µg/g	0,008	0,334	**35,1**	0,32548	34,26	12	0,0016	**0,17**	0,29000	**30,5**	8	0,33378	**35,13**
As	< 2	µg/g						12							
P	< 3	µg/g						12							

3) Berechnung der Gesamtunsicherheit

ZRM "ERM-EB101a" PbCaSnAl											
Ergebnis			Ringversuch			Unsicherheit axial		Unsicherheit RV + radial + axial			
Element	M	Einheit	s_{Ring}	$100*(s_{Ring}/M)$	n	u_{axial}	u_{Gesamt} rel. %	u_{Gesamt}	u_{Gesamt} rel. %	u_{radial}	$U_{erweitert}$
Ca	0,1360	%	0,00200	**1,5**	11	0,00183	**1,3**	0,00352	**2,6**	0,00294	**0,0070**
Sn	0,2940	%	0,00720	**2,4**	12	0,00160	**0,5**	0,00282	**1,0**	0,00104	**0,0056**
Al	0,0227	%	0,00049	**2,1**	12	0,00042	**1,8**	0,00044	**1,9**	0,00001	**0,00088**
Bi	0,0165	%	0,00065	**4,0**	12	0,00011	**0,7**	0,00033	**2,0**	0,00024	**0,00065**
Ag	29,00	µg/g	1,37700	**4,7**	13	0,28480	**1,0**	0,51783	**1,8**	0,20294	**1,036**
Cu	24,30	µg/g	0,75300	**3,1**	14	0,50090	**2,1**	0,54653	**2,2**	0,08542	**1,093**
Tl	10,20	µg/g	0,83000	**8,1**	10	0,00415	**0,0**	0,26251	**2,6**	0,00225	**0,525**
Sb	0,88	µg/g	0,21200	**24,1**	8	0,25183	**28,6**	0,44562	**50,6**	0,35991	**0,891**
Ni	< 0,6	µg/g									
Zn	0,95	µg/g	0,29000	**30,5**	8	0,33378	**35,1**	0,38194	**40,2**	0,15477	**0,764**
As	< 2	µg/g									
P	< 3	µg/g									