

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 Röntgenfluoreszenzanalyse (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 Abfunktung).

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 $s_{\text{Verfahren}}$ wird als mittlere Streuung innerhalb der Bereiche „Innenring“ und „Außenring“ definiert:

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

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.

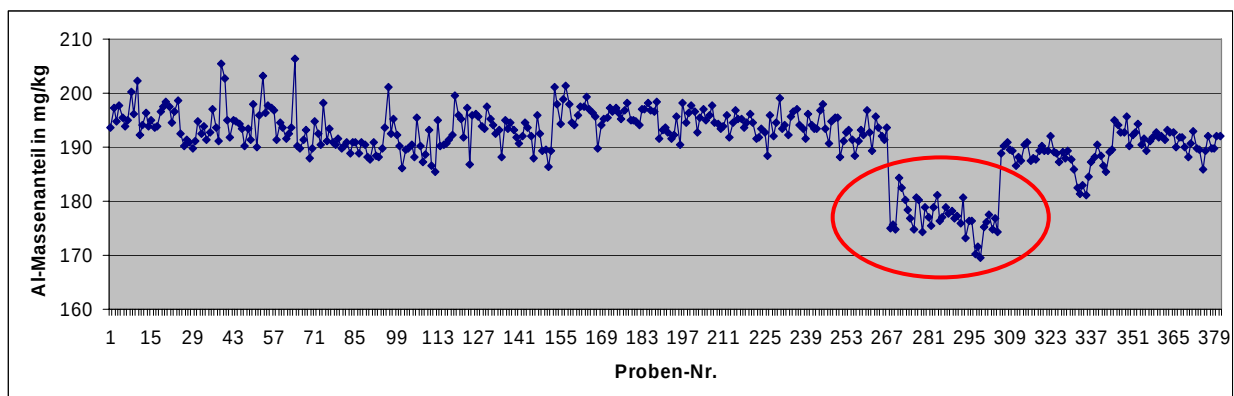


Abb. 1: Bestimmung von Al in der Gesamtcharge ERM®-EB101a (eingekreist sind die Messergebnisse der Charge H)

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:

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

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:

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

Dabei ist p die Anzahl der Messungen bzw. Analysen zur Ermittlung der Verfahrenspräzision und $\nu - 1$ ist der zur Berechnung von $s_{\text{Verfahren}}^2$ 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 ($\sim 2 \dots 10 \mu\text{m}$) 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.

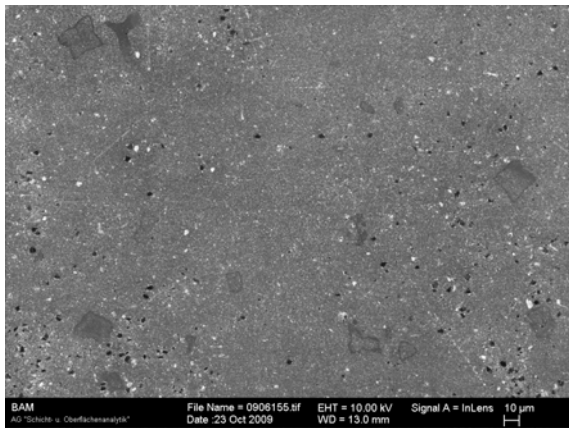


Abb. 2: REM-Aufnahme, V=1000 x

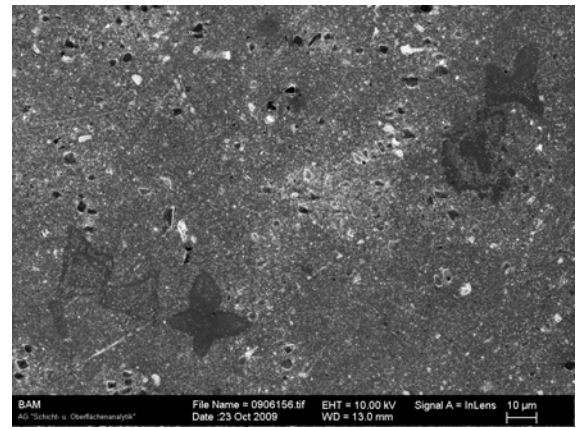


Abb. 3: REM-Aufnahme, V=2000 x

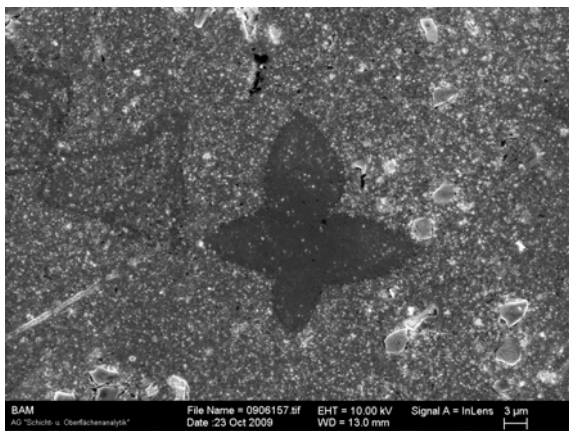


Abb. 4: REM-Aufnahme, V=5000 x

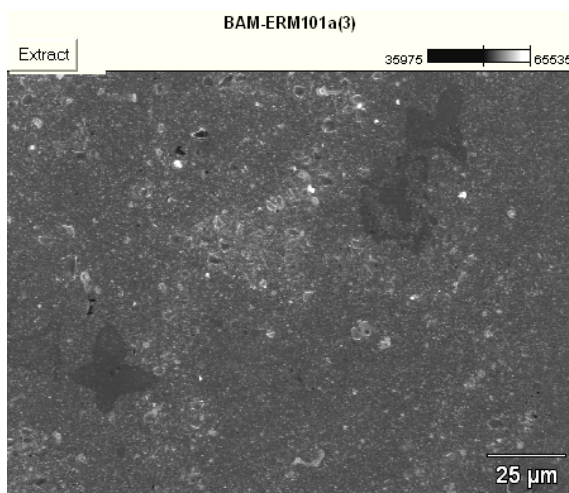


Abb. 5: REM-Aufnahme, Vergrößerung = 2000 x

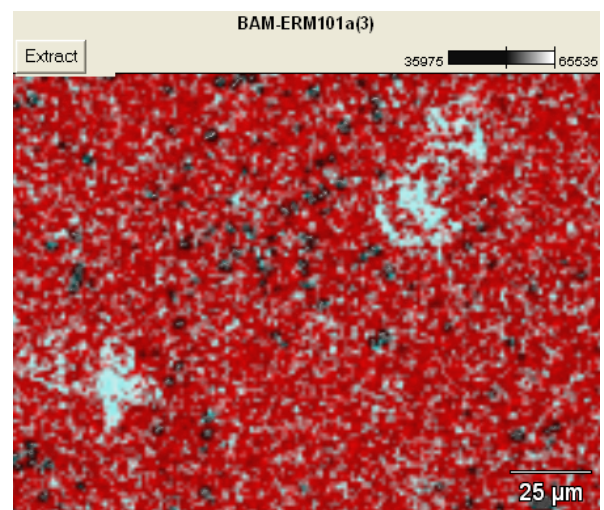


Abb. 6: EDX-Analyse, V=2000 x zu Abb. 5.

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 Unsicherheitsbeiträge aus dem Zertifizierungsringversuch sowie aus den Unsicherheitsbeiträgen aus axialer und radialer Homogenitätsprüfung nach:

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

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

*eigentlich: $s_{\text{radial, eff}} = \sqrt{\frac{s_{\text{radial}}^2 - s_{\text{Verfahren}}^2}{n_0}}$, 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 $k = 2$.

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

Die Berechnung 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, Ti, 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.	Einwaage	Löseprozedur	Bestimmungsmethode	Kalibrierung	Normverfahren
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	Lösen in Weinsäure-HNO ₃ -Gemisch (Sn, Al, Bi, Ag, Cu)	ICP-OES		prEN 13800
	10 g	Lösen mit HNO ₃ , Nitratfällung (Sb, Ni, P, Zn, As)	ICP-OES		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	Lösen in Weinsäure-HNO ₃ -Gemisch (Cu, Bi)	ICP-OES	Aus Metallen angesetzte Stammlösungen, Matrixanpassung mit Pb	prEN 13800
	10 g	Lösen mit HNO ₃ , Nitratfällung (Tl)	ICP-OES		
	0,1 g	Lösen in Weinsäure-HNO ₃ -Gemisch (Cu, Tl, Sb, Ni, Zn, As)	ICP-MS		
	10 g	Lösen mit HNO ₃ , Nitratfällung (Ag)	FAAS	Stammlsg. aus Ag-Metall	
	1 g	Lösen in HBr/Br ₂ , Extraktion (Sn)	FAAS	Stammlsg. aus Sn-Metall	
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

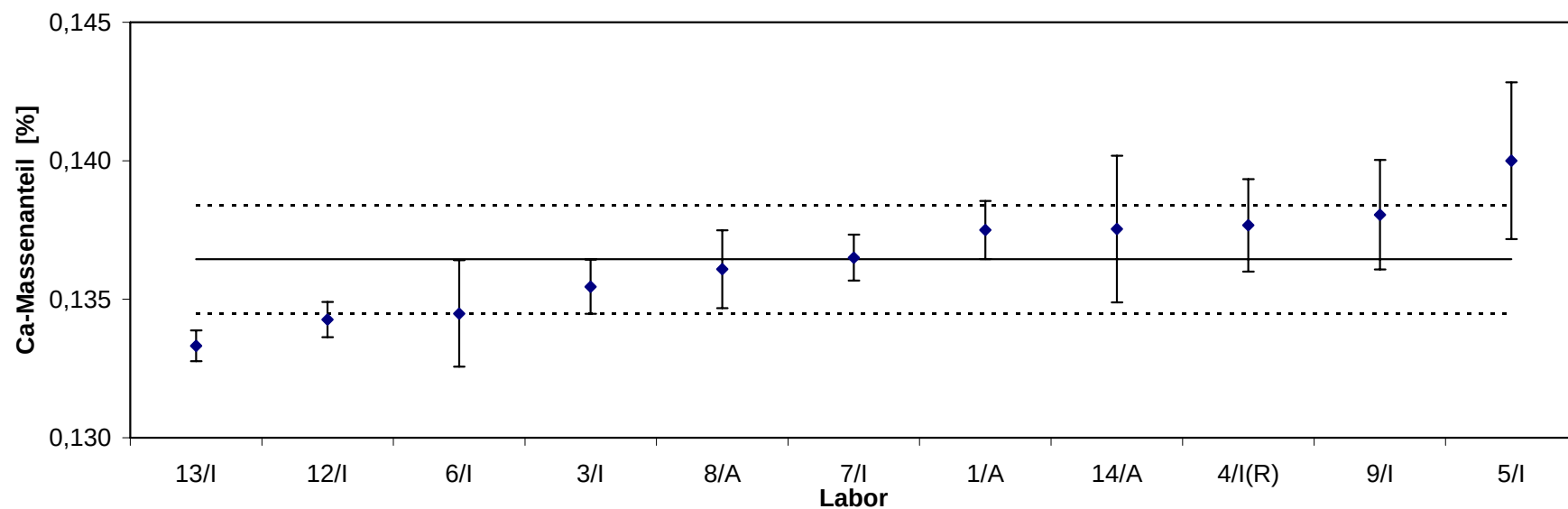


Abb. 2: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Ca

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

Grubbs 99,9%

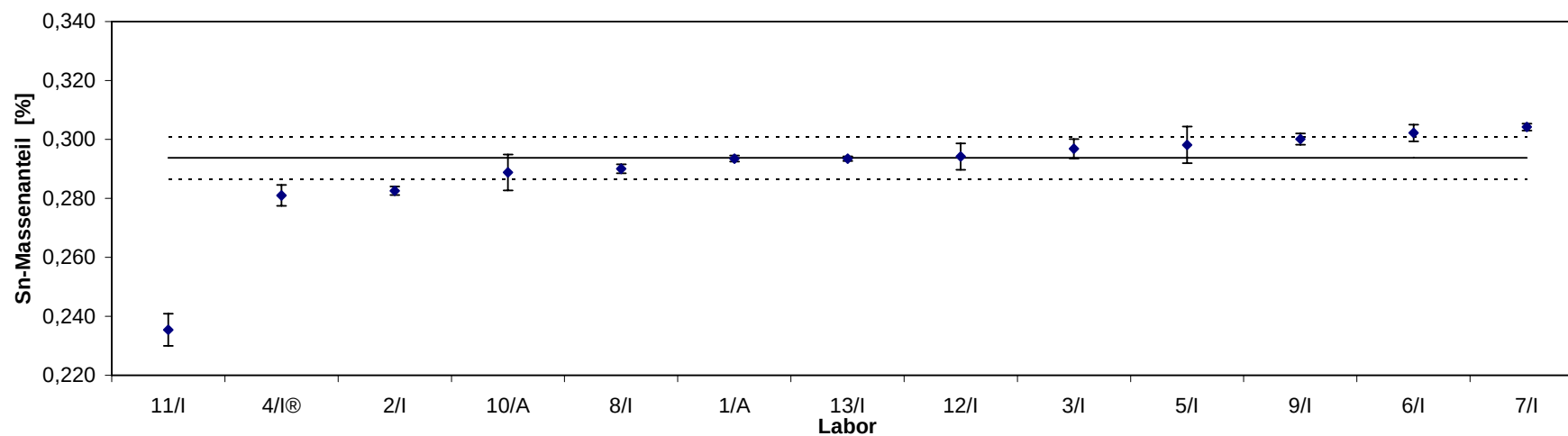


Abb. 3: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Sn

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

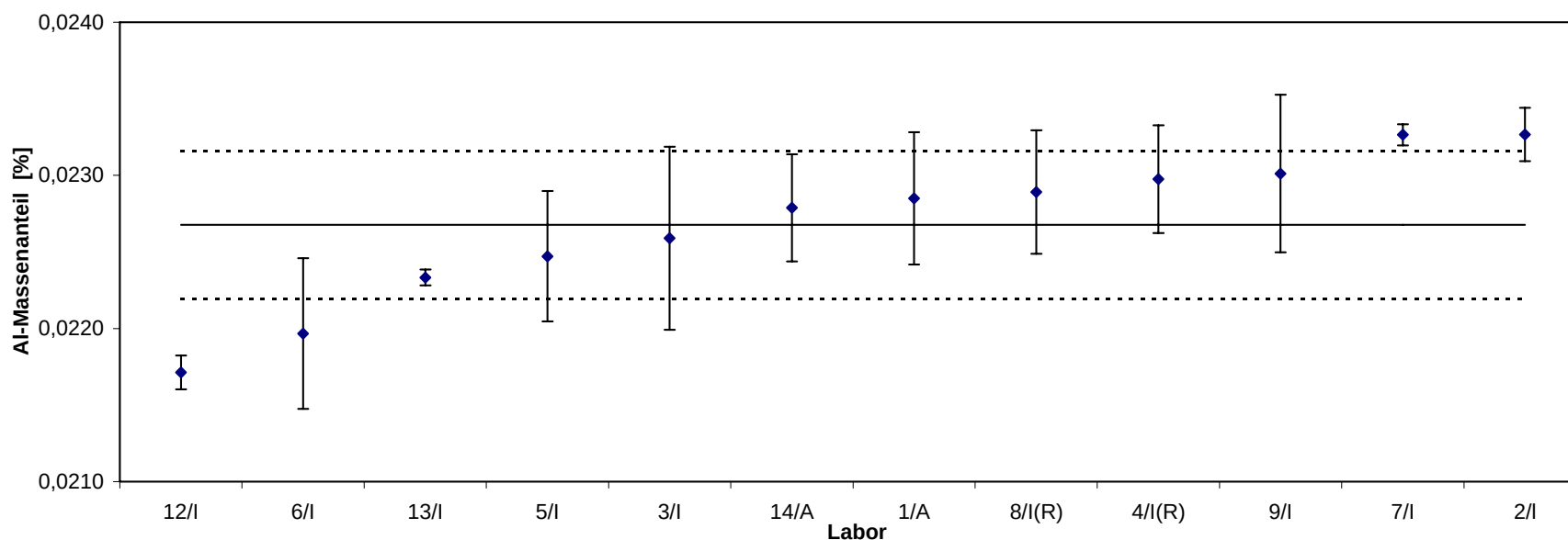


Abb. 4: ERM[®]-EB101a, Ergebnisse für Al

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 13
	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		
	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

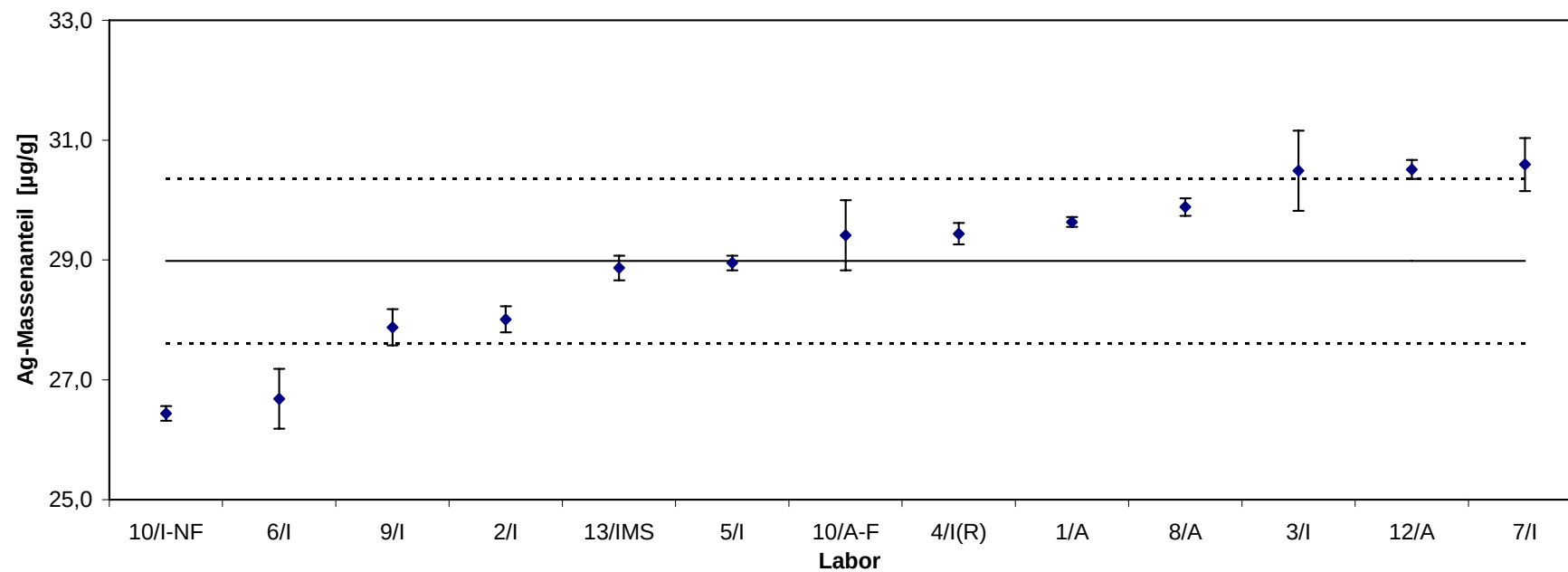


Abb. 5: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Ag

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

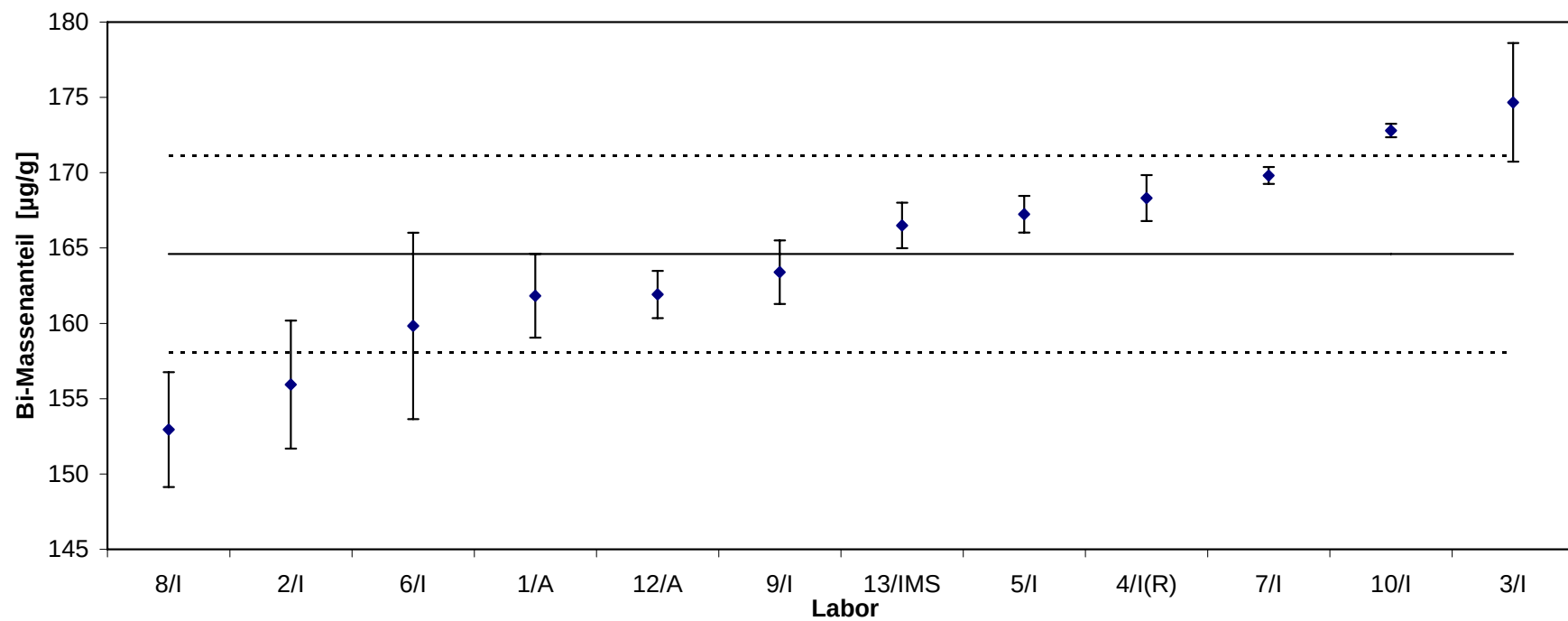


Abb. 6: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Bi

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

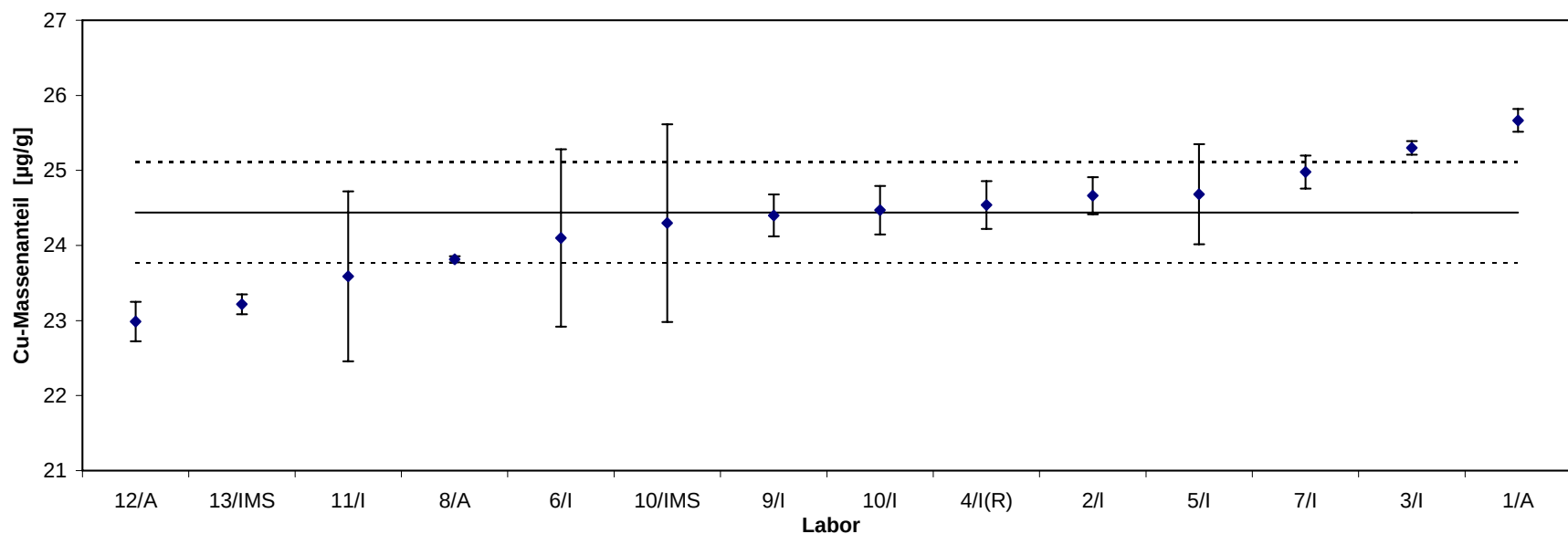


Abb. 7: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Cu

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

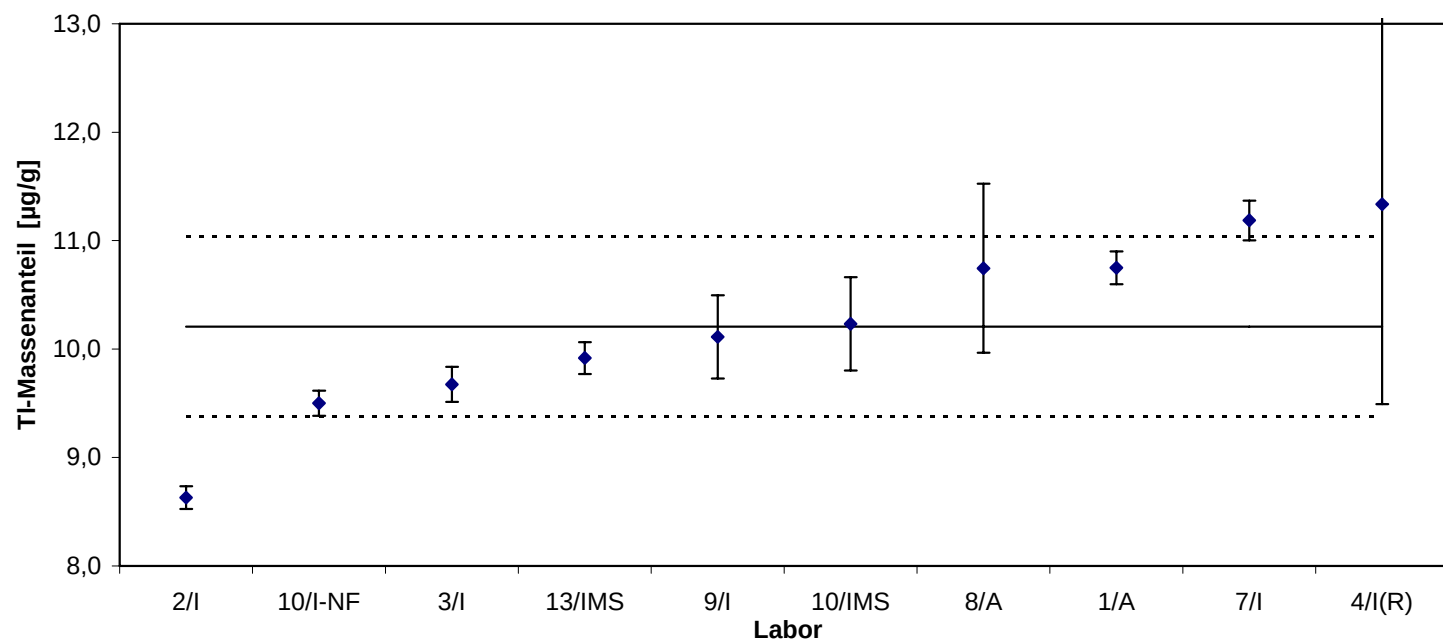


Abb. 8: ERM®-EB101a, Ergebnisse für TI

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

Grubbs 99,5%

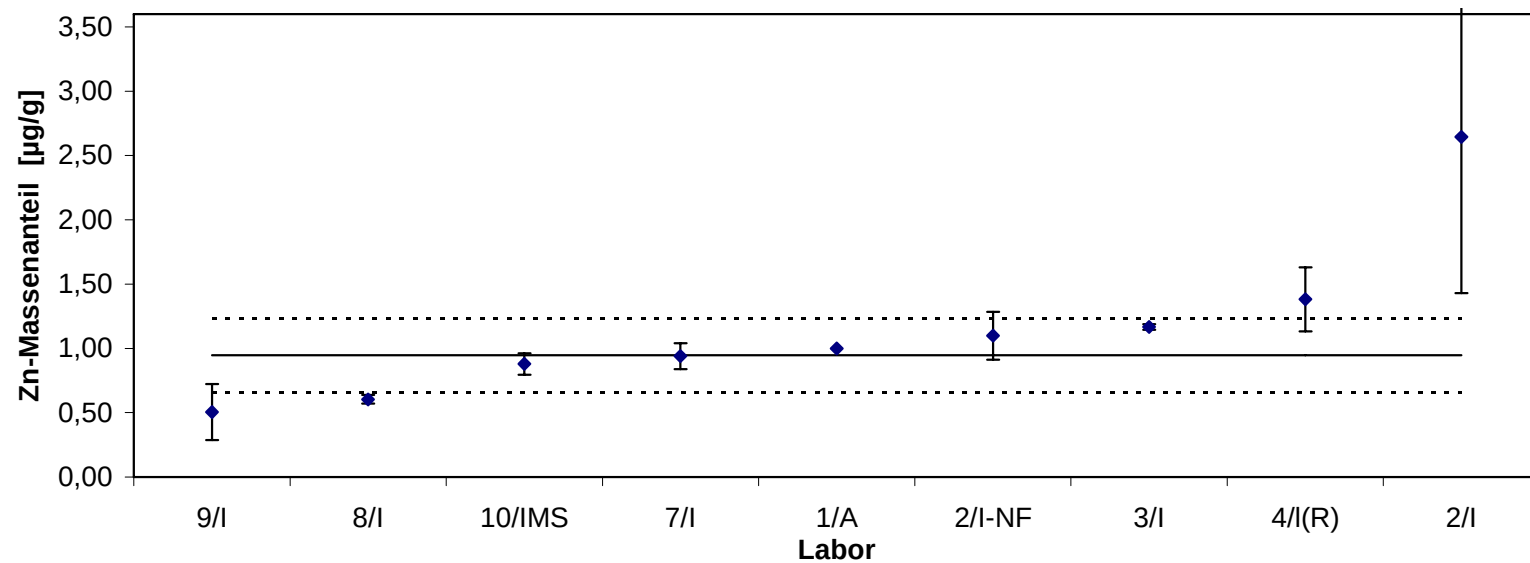


Abb. 9: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Zn

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

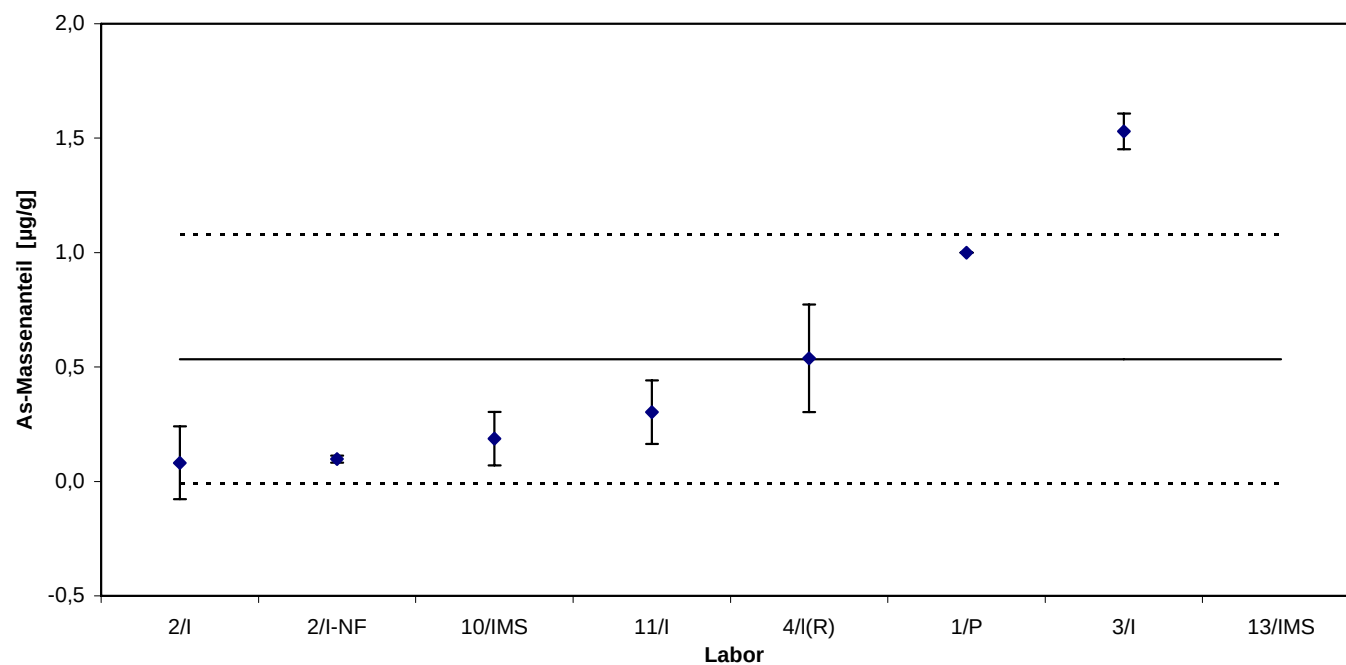


Abb. 10: ERM[®]-EB101a, Ergebnisse für As

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 10
	0,054	0,082	0,167	0,115	0,274	0,379	< 0,5	< 0,5		< 1		
	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

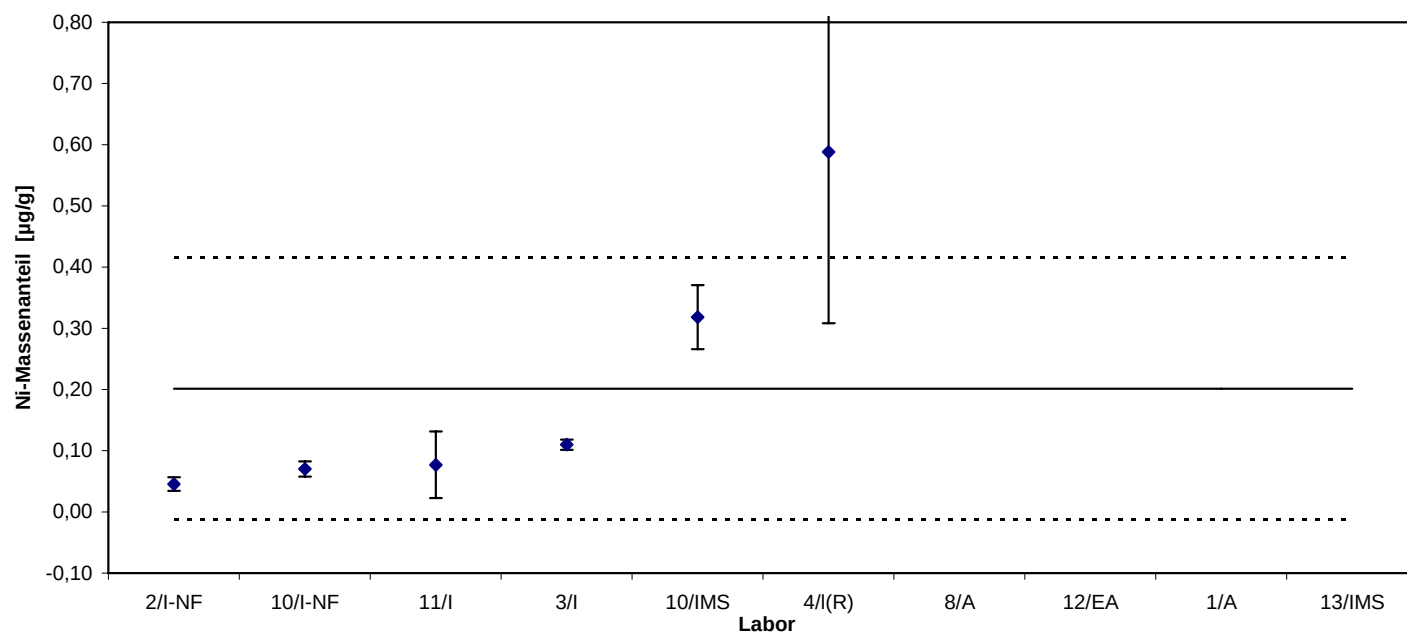


Abb. 11: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Ni

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

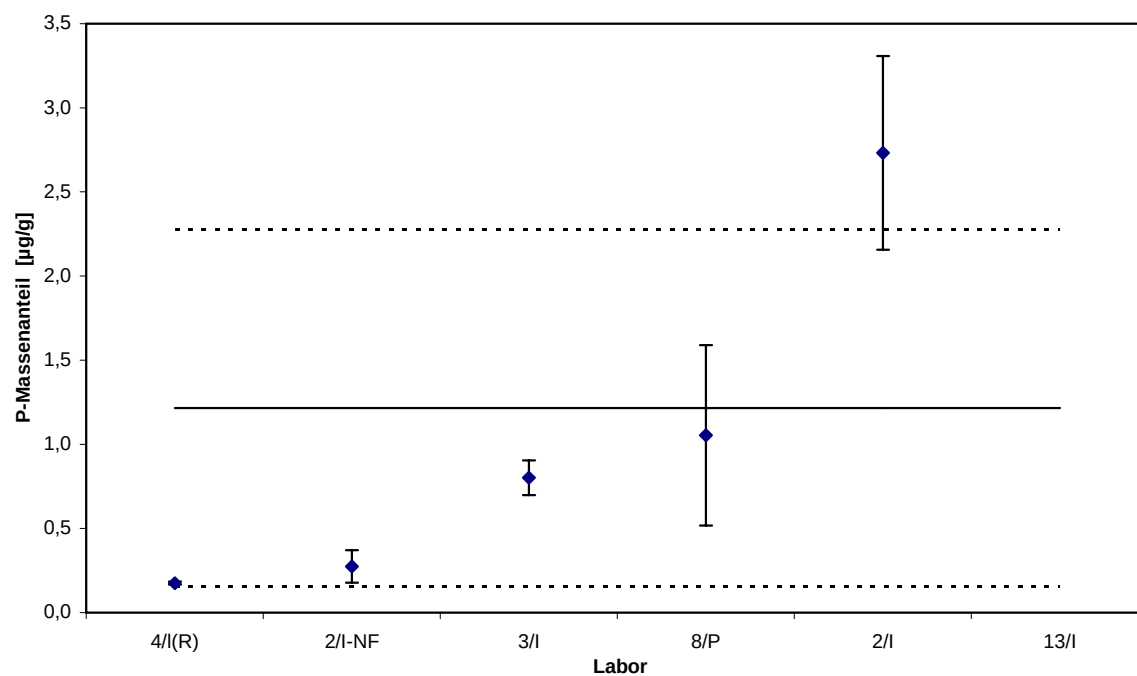


Abb. 12: ERM[®]-EB101a, Ergebnisse für P

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 8
	0,566	0,573	0,68	0,75	0,88	1,2	1,3	2,13	2,42	< 1		
	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

Grubbs Paar 99,9%

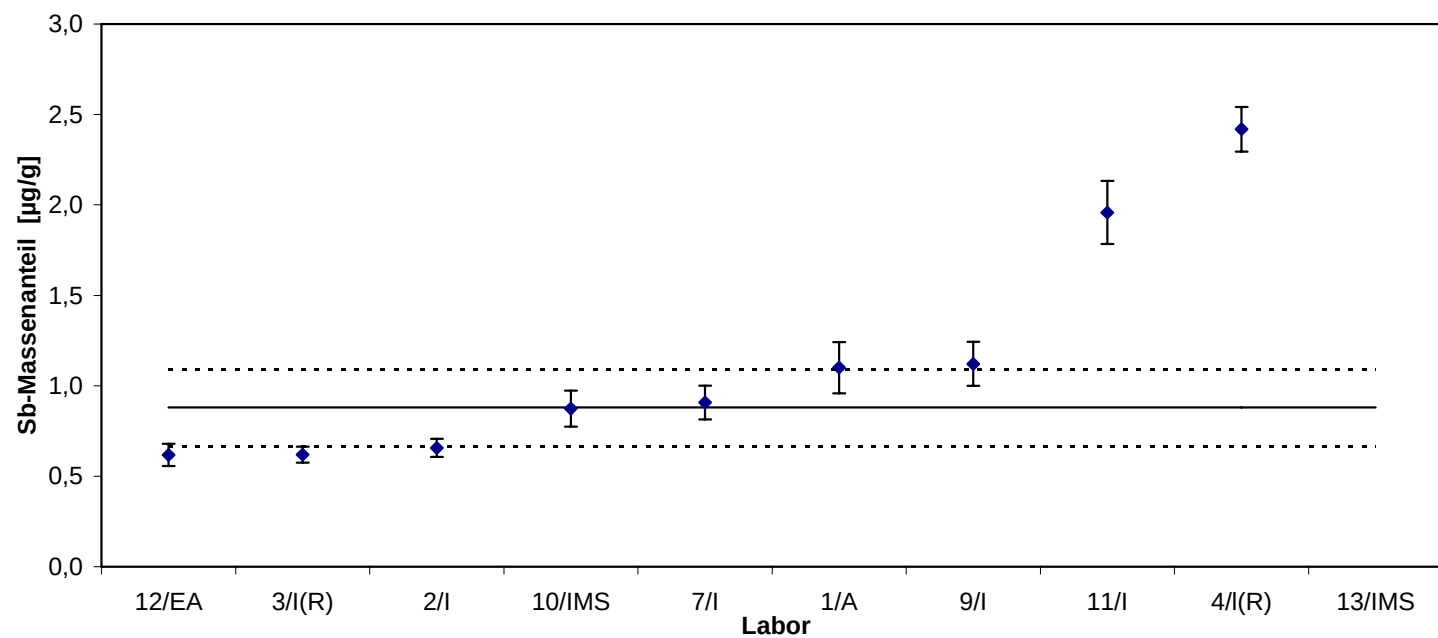


Abb. 13: ERM®-EB101a, Ergebnisse für Sb

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 Homogeneity 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						Unsicherheit		Unsicherheit			
Ringversuch						axial		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									