BERICHT
zum zertifizierten Referenzmaterial

ERM®-EB316
(AlSi12)

Zertifizierung der Massenanteile der Elemente Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, Ti, Cr, Be, Bi, Cd, Ga, Pb, Sr, V und Zr in der Aluminium-Legierung AlSi12

in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss „Aluminium" im Chemikerausschuss der Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff und Umwelttechnik (GDMB)

September 2009

Dr. Sebastian Recknagel

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Str. 11
D - 12489 Berlin
Tel.:030/8104 1111
Fax.:030/8104 1117
E-Mail: sebastian.recknagel@bam.de

Arbeitsgruppe
„Metallanalytik, anorganische Referenzmaterialien“

Inhalt

Seite

1. Technischer Anwendungsbereich und Eigenschaften 3

2. Probenform 3

3. Analytischer Anwendungsbereich 3

4. Hinweise für den Nutzer 3

5. Herstellung des Referenzmaterials 4

6. Homogenitätsuntersuchungen 4
6.1 Allgemeines 4
6.2 Wiederholbarkeit der Messung 5
6.3 Radiale Homogenitätsprüfung (Flächen-Homogenität) 6
6.4 Axiale Homogenitätsprüfung 7
6.4.1 RFA 7
6.4.2 Funken-OES 8
6.5 Berechnung der Gesamtunsicherheit in Anlehnung an ISO-Guide 35 9

7. Stabilität 9

8. Zertifizierungsringversuch 9
8.1 Durchführung 9
8.2 Ergebnisse des Ringversuchs 10

9. Zertifizierte Massenanteile und Werte zur Information 36

10. Information und Probenvertrieb 37

11. Literatur 37

Anhang: Unsicherheitsbeiträge durch Inhomogenitäten und Ringversuch - Gesamtunsicherheit 38

1. Technischer Anwendungsbereich und Eigenschaften

Die Aluminiumlegierung „AlSi12“ ist ein in zahlreichen technischen Bereichen häufig verwendeter Legierungstyp, z. B. als Schweißdraht oder bei Anwendungen, die eine seewasserfeste Legierung bedingen.

2. Probenform

Das zertifizierte Referenzmaterial ist in Form zylindrischer Scheiben (Durchmesser: 60 mm, Höhe 30 mm) erhältlich.

3. Analytischer Anwendungsbereich

Das zertifizierte Referenzmaterial kann zur Kalibrierung oder zur Richtigkeitskontrolle von Analysen verwendet werden. In kompakter Form ist das Referenzmaterial für alle analytischen Methoden geeignet, bei denen die zylindrischen Scheiben direkt analysiert werden können (z. B. optische Emissions-Spektralanalyse mit Funkenanregung [F-OES], Röntgenfluoreszenzanalyse [RFA]). Da der Zertifizierungs-Ringversuch an zerspantem Material durchgeführt wurde, gelten die zertifizierten Elementgehalte auch für zerkleinertes Material, das für lösungsanalytische (nasschemische) Methoden eingesetzt werden kann (z. B. optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung [ICP-OES], Atomabsorptionsspektrometrie [AAS], siehe auch Punkt 4).

4. Hinweise für den Nutzer

Für die analytische Anwendung des Referenzmaterials sind der zentrale Bereich mit einem Durchmesser von 10 mm sowie ein Randbereich von etwa 5 mm aus Gründen möglicher Inhomogenitäten nicht geeignet (s. Abb. 1, grau markierte Bereiche). Funkenspektrometrische Analysen am Kompaktmaterial sollten daher nur in dem weiß markierten Bereich durchgeführt werden. Bei röntgenspektrometrischen Analysen ist darauf zu achten, dass nur die weiß markierten Bereiche bestrahlt werden. Bei Verwendung von Probenbehältern für die RFA, die mittig eine Blende haben, sind die Probenzylinder entsprechend zu zerteilen, so dass der grau markierte Bereich nicht im offenen Bereich der Blende liegt. Soll das Referenzmaterial zur Durchführung nasschemischer Analysen zerspant werden, so sind die grau markierten Bereiche zu verwerfen. Die Mindesteinwaage bei der Anwendung von zerspantem Material beträgt 0,5 g.

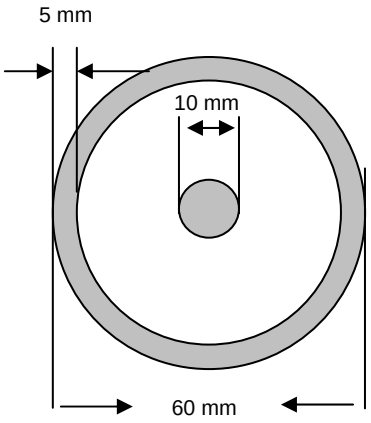

Abb. 1: Für die analytische Anwendung nicht geeignete Bereiche (grau markiert)

Abb. 2: Probe nach Abfunkung

5. Herstellung des Referenzmaterials

Das Ausgangsmaterial ist von der Firma Hydro Aluminium Deutschland GmbH (F&E Bonn) im Stranggussverfahren hergestellt und in Form von 4 Stangen von jeweils ca. 1800 mm Länge erhalten worden.
Die Aufbereitung in zylindrische Scheiben (Durchmesser: 60 mm, Höhe 30 mm) erfolgte in der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin-Adlershof durch Zersägen des Stangenmaterials und Abdrehen einer Oberflächenseite (s. Abb. 2). Die Rückseite der Proben wurde mit einem Nummerstempel versehen.
Die Produktion zertifizierter Referenzmaterialien erfolgt entsprechend dem Bedarf der Industrie. 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 auf Aluminium-Basis erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss „Aluminium“ des Chemikerausschusses der GDMB.
Das Material wird in einem geeigneten Industriebetrieb entsprechend den Vorgaben bzgl. des Gehaltes an Legierungsbestandteilen und Verunreinigungen hergestellt oder aus der laufenden Produktion entnommen und entsprechend 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 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].

6. Homogenitätsuntersuchungen

6.1 Allgemeines

Untersuchungen zur Homogenität des Ausgangsmaterials wurden an ausgewählten zylindrischen Proben mittels F-OES sowie am Gesamtbatch mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt. Die dabei untersuchte Menge ist in jedem Fall lkleiner als die für nasschemische Analysen verwendete.

Ein homogenes Ausgangsmaterial liegt dann vor, wenn zwischen definierten Teilmengen (⇒ Mindesteinwaagen) kein systematischer Unterschied in den Massenanteilen eines Elementes vorliegt bzw. kein Trend erkennbar ist.

Gründe für mögliche Inhomogenitäten können zum einen Veränderungen der Schmelze im Verlauf des Gießprozesses sein (Abbrand einzelner Elemente, besonders Sr, Ca, Li, Na), zum anderen Seigerungseffekte beim Erstarren der Schmelze, was u. U. bei einigen Elementen zu Gehaltsgradienten im erstarrten Material führen kann. Da das Ausgangsmaterial in Stangenform hergestellt ist, können Gehaltsgradienten sowohl in axialer Richtung (Kopf ⇒ Fuß) wie auch in radialer Richtung auftreten (s. Abb. 3 + 4):

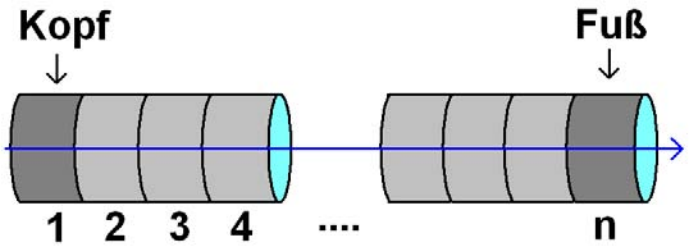

Abb. 3: Richtung eines axialen Gehaltsgradienten bei inhomogenem Material

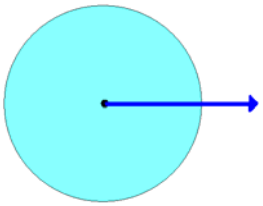

Abb. 4: Richtung eines radialen Gehaltsgradienten bei inhomogenem Material

Die Homogenitätsuntersuchungen umfassten daher beide Aspekte, die im folgenden mit „radialer Inhomogenität“ bzw. „axialer Inhomogenität“ bezeichnet werden.

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. Dies geschieht dadurch, dass von den experimentell ermittelten „Varianzen der Proben-Vergleichsanalysen (⇒ axiale Homogenität) bzw. den Varianzen des radialen Vergleichs in den Proben (⇒ radiale Homogenität) die Messvarianz subtrahiert wird.

6.2 Wiederholbarkeit der Messung

Da das Erstarren des flüssigen Stangenmaterials überwiegend konzentrisch von außen nach innen erfolgt, kann man davon ausgehen, dass in konzentrischen ringförmigen Bereichen der Probenzylinder die Massenanteile der Elemente jeweils weitgehend konstant sind (s. Abb. 5), 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 zumindest näherungsweise zu ermitteln und somit bei der Berechnung des Unsicherheitsbeitrages durch mögliche Inhomogenitäten zu berücksichtigen.

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

$$s_{Verfahren} = \sqrt{\frac{s^2_{Innenring} + s^2_{Mittelring} + s^2_{Außenring}}{3}}$$

Bereich	Abfunkflecken
Mitte	1
Innenring	8
Mittelring	16
Außenring	16
Randzone	0

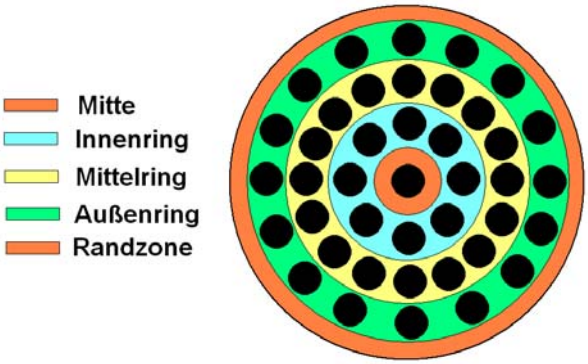

Abb. 5: Abfunkschema zur Ermittlung der Mess-Streuung und radialen Inhomogenität

6.3 Radiale Homogenitätsprüfung (Flächen-Homogenität)

Eine radiale Inhomogenität für ein Element ist durch einen signifikanten Unterschied der mittleren Element-Anteile zwischen den verschiedenen ringförmigen Bereichen gegeben (s. Abb. 5). Die Streuung „zwischen den Ringen“ ist daher ein Maß für radiale Inhomogenitäten. Da die experimentell ermittelte Varianz für den Vergleich der Ringe auch noch die Verfahrensvarianz enthält, ist letzterer Anteil zu subtrahieren. Man erhält den durch „radiale Inhomogenitäten“ verursachten Unsicherheitsbeitrag als Differenz aus der experimentell ermittelten Varianz „Ring-Vergleich“ und der Verfahrensvarianz.

Für die Streuung s_{radial} (p = 3: Innenring, Mittelring, Außenring) gilt:

$$s_{radial} = \sqrt{\frac{16 \cdot (\bar{x}_{außen} - \bar{\bar{x}})^2 + 16 \cdot (\bar{x}_{Mitte} - \bar{\bar{x}})^2 + 8 \cdot (\bar{x}_{innen} - \bar{\bar{x}})^2}{2}}$$

Dabei ist $\bar{X}_i$ der Mittelwert aller Messungen innerhalb des jeweiligen Ringes und $\bar{\bar{X}}$ der Gesamt-Mittelwert aller Messungen in den 3 ringförmigen Bereichen „Innenring“, „Mittelring“ und „Außenring“.

Für den durch radiale Inhomogenitäten zwischen den Ringen verursachten Unsicherheitsbeitrag folgt damit:

$$s_{radial,eff} = \sqrt{s_{radial}^2 - s_{Verfahren}^2}\ ^*$$

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

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

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

Die Unsicherheitsbeiträge durch radiale Inhomogenitäten sind in Tab. 1 zusammengefasst, die Berechnung kann der Tab. A1 im Anhang entnommen werden.

---

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

Tab. 1: Unsicherheitsbeiträge durch radiale Inhomogenitäten

Element	M in %	s_{radial} bzw. u_{bb} in %	Element	M in µg/g	s_{radial} bzw. u_{bb} in µg/g
Silicium	11,98	0,04	Chrom	59,3	0,22
Eisen	0,1054	0,00028	Beryllium	2,95	0,11
Kupfer	0,02970	0,00025	Bismut	140	-
Mangan	0,204	0,0006	Cadmium	20,8	0,6
Magnesium	0,0452	0,0020	Gallium	105	1,6
Nickel	0,0235	0,00008	Blei	87	0,7
Zink	0,0611	0,00021	Strontium	260	1,2
Titan	0,0790	0,00019	Vanadium	98	0,4
			Zirconium	32,8	0,22
			Silber	183	-
			Calcium	11,3	0,13
			Quecksilber	35	-
			Lithium	1,0	0,5
			Antimon	56	1,6
			Zinn	106	0,8

6.4 Axiale Homogenitätsprüfung

6.4.1 RFA

Zur Untersuchung der axialen Homogenität wurden alle Probenzylinder mit der RFA gemessen. 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 6 mal hintereinander gemessen. Darüber hinaus wurde eine weitere Probe verwendet , um die Abnutzung des zur Probenvorbereitung verwendeten Werkzeugs zu kontrollieren. Es stellte sich heraus, dass die Vorbereitung der Oberfläche durch Fräsen im Allgemeinen Vorteile gegenüber Drehen hatte. Leichte Driften der RFA-Messungen durch die unterschiedliche Qualität der Oberflächen, resultierend aus der Abnutzung der Frässtähle konnten durch die Messung der Fräsdriftkontrollprobe kompensiert werden.

Obwohl Fräsen im Allgemeinen günstiger war als Drehen, wurden bei den Elementen Mg, Bi und Cd für einige Proben nicht durch die Driftproben kompensierbare Messwert-Schwankungen beobachtet. Da diese Schwankungen weder bei Messungen derselben Proben mit gedrehter Oberfläche noch bei Messungen mit der Funken-OES bestätigt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei nicht um Inhomogenitäten des Materials handelt. Zur Berechnung des Unsicherheitsbeitrags der axialen Homogenitätsprüfung wurden die abweichenden Werte nicht berücksichtigt.

Für den durch axiale Inhomogenitäten verursachten Unsicherheitsbeitrag folgt damit:

$$s_{axial,eff} = \sqrt{s_{axial}^2 - s_{Verfahren}^2}$$

Wenn die tatsächlichen Inhomogenitätsbeiträge der Proben auch hier in der Größenordnung der Verfahrenspräzision liegen, kann der Term unter der Quadratwurzel zufällig negativ sein. Dann können die effektiven Standardabweichungen nicht berechnet werden. Der in diesem Fall „verdeckte“ Inhomogenitätsbeitrag ist dann analog zum radialen Inhomogenitätsbeitrag nach folgender Gleichung aus der Verfahrenspräzision zu ermitteln:

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

6.4.2 Funken-OES

Die axiale Inhomogenität der Proben konnte für die Elemente Be, Ca, Li, Sn, V und Zr nicht mit der RFA ermittelt werden. Deshalb wurde für diese Elemente die Funken-OES als Messverfahren verwendet.

Dazu wurden von jeder der 4 Stangen des Ausgangsmaterials jeweils 6 Proben gleichmäßig über die Länge verteilt ausgewählt (Tab. 2):

Tab. 2: Probenauswahl bei Prüfung der axialen Homogenität mit Funken-OES

Stange 1	Stange 2	Stange 3	Stange 4
101	201	301	401
112	212	312	412
122	222	322	422
132	232	332	432
142	242	342	442
154	253	354	455

Jede der insgesamt 24 Proben wurde 6 mal „abgefunkt“ (Funken-Emissionsspektrometer OBLF „QSL 1500“), so dass eine Datenmatrix von 6 x 24 = 144 Messwerten resultierte. Die Abfunkflecken wurden dabei innerhalb einer ringförmigen Zone gesetzt, um sicherzustellen, dass die Streuung der jeweiligen 6 Messwerte die Messgeräte-Streuung repräsentiert und nicht auf radiale Inhomogenitäten zurückzuführen ist.

Die Unsicherheitsbeiträge durch axiale Inhomogenitäten sind in Tab. 3 zusammengefasst, die Berechnung kann der Tab. A2 im Anhang entnommen werden.

Tab. 3: Unsicherheitsbeiträge durch axiale Inhomogenitäten

Element	M in %	s_{axial} bzw. u_{bb} in %	Element	M in µg/g	s_{axial} bzw. u_{bb} in µg/g
Silicium	11,98	0,10	Chrom	59,3	1,2
Eisen	0,1054	0,0005	Beryllium	2,95	0,022
Kupfer	0,02970	0,00015	Bismut	140	1,0
Mangan	0,204	0,0007	Cadmium	20,8	0,29
Magnesium	0,0452	0,0004	Gallium	105	1,0
Nickel	0,0235	0,00014	Blei	87	2,5
Zink	0,0611	0,0001	Strontium	260	1,4
Titan	0,0790	0,0004	Vanadium	98	0,14
			Zirconium	32,8	0,11
			Silber	183	1,8
			Calcium	11,3	0,016
			Quecksilber	35	0,27
			Lithium	1,0	0,04
			Antimon	56	0,23
			Zinn	106	0,25

6.5 Berechnung der Gesamtunsicherheit in Anlehnung an ISO-Guide 35

Die Gesamtunsicherheit u_{gesamt} der zertifizierten sowie eines Teils der zur Information angegebenen Werte berechnet sich als Summe der Unsicherheitsbeiträge aus dem Zertifizierungsringversuch (s_{Ring}) sowie aus den Unsicherheitsbeiträgen aus axialer und radialer Homogenitätsprüfung nach:

$$u_{gesamt} = \sqrt{\frac{s_{Ring}^2}{n} + s_{axial,eff}^2 + s_{radial,eff}^2}$$

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

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

Die Berechung der einzelnen Unsicherheitsbeiträge (Homogenität, Ringversuch) sowie der Gesamtunsicherheit ist im Anhang /Tabellen A1 bis A3) wiedergegeben.

7. Stabilität

Auf Stabilitätsuntersuchungen wurde verzichtet, da davon auszugehen ist, dass bei Lagerung der Proben in nicht aggressiver Umgebung, d.h. in einer Umgebung insbesondere frei von Säuredämpfen und frei von Einflüssen alkalischer Medien keine Änderung der Zusammensetzung zu erwarten ist. Da die Oberfläche vor der Messung mit Funken-OES oder RFA mechanisch vorbereitet wird, wirken sich Veränderungen an der Oberfläche, z.B. durch Oxidation nicht aus.

8. Zertifizierungsringversuch

8.1 Durchführung

An dem Ringversuch zur Zertifizierung haben die in Tab. 4 aufgelisteten Laboratorien teilgenommen. Für den Ringversuch wurden Laboratorien ausgewählt, die ihre Befähigung durch die

Tab. 4: Teilnehmende Laboratorien

Labor	Ort
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Arbeitsgruppe I.11	Berlin, Deutschland
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Arbeitsgruppe I.13	Berlin, Deutschland
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Arbeitsgruppe I.15	Berlin, Deutschland
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Arbeitsgruppe I.46	Berlin, Deutschland
AMAG rolling GmbH	Ranshofen, Österreich
Alcan technology	Neuhausen, Schweiz
Hydro Aluminium Deutschland GmbH	Bonn, Deutschland
Hydro Aluminium Gießerei Hannover	Hannover, Deutschland
Hydro Aluminium Deutschland GmbH	Hamburg, Deutschland
Otto Fuchs KG.	Meinerzhagen, Deutschland

Mitarbeit an vorangegangenen Verfahrensentwicklungen oder Zertifizierungen für die zu bestimmenden Elemente gezeigt haben. Ein Qualifizierungsringversuch wurde deshalb vor dem eigentlichen Zertifizierungsringversuch nicht vorgenommen.
Bei allen Analysenverfahren, für die eine Kalibrierung notwendig ist, wird ein Kalibrierverfahren mit Bezugslösungen eingesetzt. Für die Herstellung der Bezugslösungen wurden die Labors aufgefordert, aus Gründen der Rückführbarkeit 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.

8.2 Ergebnisse des Ringversuchs

Die Ringversuchsergebnisse für die einzelnen Elemente sind in den Abbildungen 6 - 30 zusammengefasst. Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

IMS: Induktiv gekoppeltes Plasma – Massenspektrometrie (ICP-MS)
RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse (Rekonstitutionstechnik)
I-alk: Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) nach alkalischem Aufschluss
I-s: Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) nach saurem Aufschluss
P: Spektrophotometrie
NAA: Neutronenaktivierungsanalyse
I: Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) ohne Angabe der Aufschlusstechnik
A: Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie

Die gelb unterlegten Zahlen in den Abbildungen markieren als Grubbs-Ausreißer eliminierte Labormittelwerte. Angegeben sind in den Abbildungen als Punkte jeweils die Labormittelwerte, 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 Mittelwerte der Messreihen aller Laboratorien wurden mit Hilfe des Grubbs-Tests auf Ausreißer getestet (Signifikanzniveau 95 %). Die als Ausreißer identifizierten Werte 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.	9/IMS	12/I-alk	5/I-alk	15/I-alk	7/I-alk	8/I-alk	3/RFA		Ges.
EW [%]	11,8	11,9	11,95	11,98	12,1	12,0	12,04		N
	11,9	11,8	11,95	12,01	11,9	12,0	12,03		6
	11,8	11,8	11,94	11,96	11,9	11,9	12,02		
	11,6	12,0	11,96	11,93	12,0	11,9	12,00		
		12,0	11,99	12,05	12,0	12,0	12,02		
		11,9	12,05	12,01	11,9	12,1	12,05		
		12,0	12,03	11,99	12,1	12,0	12,07		
		11,9	11,97	11,93	12,0	12,0	12,05		
						12,0			
						12,1			
						12,1			
						12,1			
M [%]	**11,79**	**11,91**	**11,98**	**11,98**	**11,98**	**12,00**	**12,04**		**11,98**
s [%]	0,109	0,064	0,040	0,042	0,060	0,073	0,022		0,042
s^2	0,012	0,005	0,002	0,002	0,004	0,006	0,000		
$\bar{s}$									0,0553
s_{rel}	0,009	0,005	0,003	0,003	0,005	0,006	0,002		0,003

Grubbs 95%

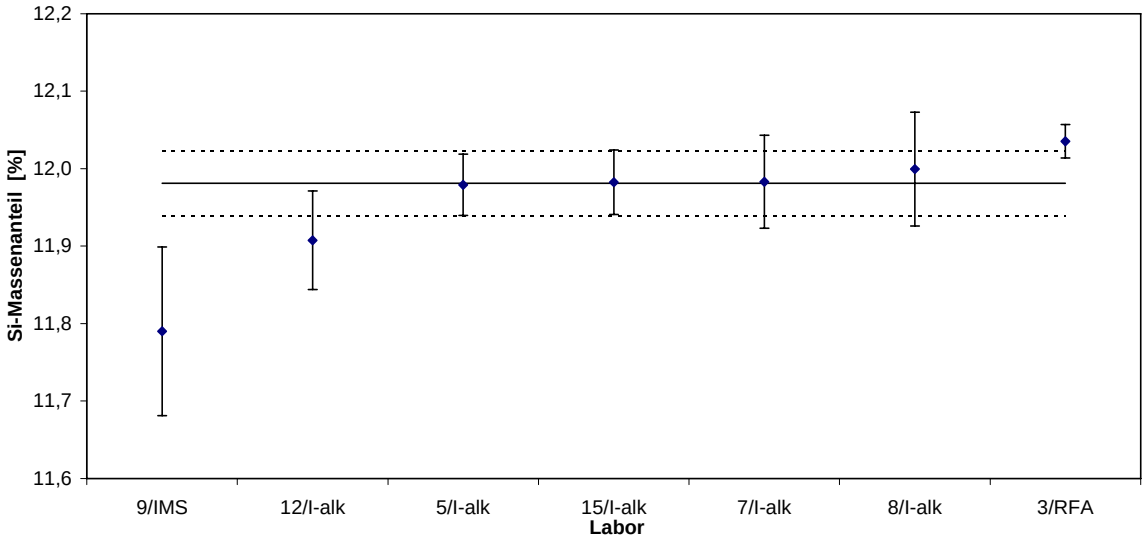

Abb. 6: Laborergebnisse „Silicium“

Lab./Meth.	6/I	9/IMS	2/P	12/I-alk	15/I-alk	5/I-s	8/I-alk	5/I-alk	3/RFA	7/I-alk	1/I-s		Ges.
EW [%]	0,1019	0,1022	0,1017	0,1052	0,1040	0,1050	0,1049	0,1060	0,1039	0,1091	0,1092		N
	0,1026	0,1027	0,1017	0,1032	0,1040	0,1047	0,1057	0,1061	0,1104	0,1095	0,1160		11
	0,1024	0,1022	0,1013	0,1037	0,1040	0,1046	0,1064	0,1054	0,1058	0,1097	0,1134		
	0,1026	0,1027	0,1030	0,1029	0,1040	0,1042	0,1062	0,1055	0,1081	0,1092	0,1253		
			0,1031	0,1047	0,1040	0,1050	0,1053	0,1055	0,1095	0,1099	0,1120		
			0,1034	0,1042	0,1040	0,1051	0,1047	0,1056	0,1037	0,1092	0,1093		
			0,1030	0,1046	0,1040	0,1032	0,1043	0,1057	0,1122	0,1097	0,1111		
			0,1038	0,1029	0,1040	0,1041	0,1057	0,1057	0,1078	0,1101	0,1073		
							0,1057				0,1067		
							0,1067				0,1095		
							0,1051				0,1064		
							0,1060				0,1066		
M [%]	**0,1024**	**0,1025**	**0,1026**	**0,1039**	**0,1040**	**0,1045**	**0,1056**	**0,1057**	**0,1077**	**0,1095**	**0,1111**		**0,1054**
s [%]	0,0003	0,0003	0,0009	0,0009	0,0000	0,0006	0,0007	0,0002	0,0030	0,0004	0,0054		0,00291
s^2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
$\bar{s}$													0,00195
s_{rel}	0,00323	0,00282	0,00899	0,00848	0,00000	0,00614	0,00682	0,00227	0,02831	0,00329	0,04836		0,02764

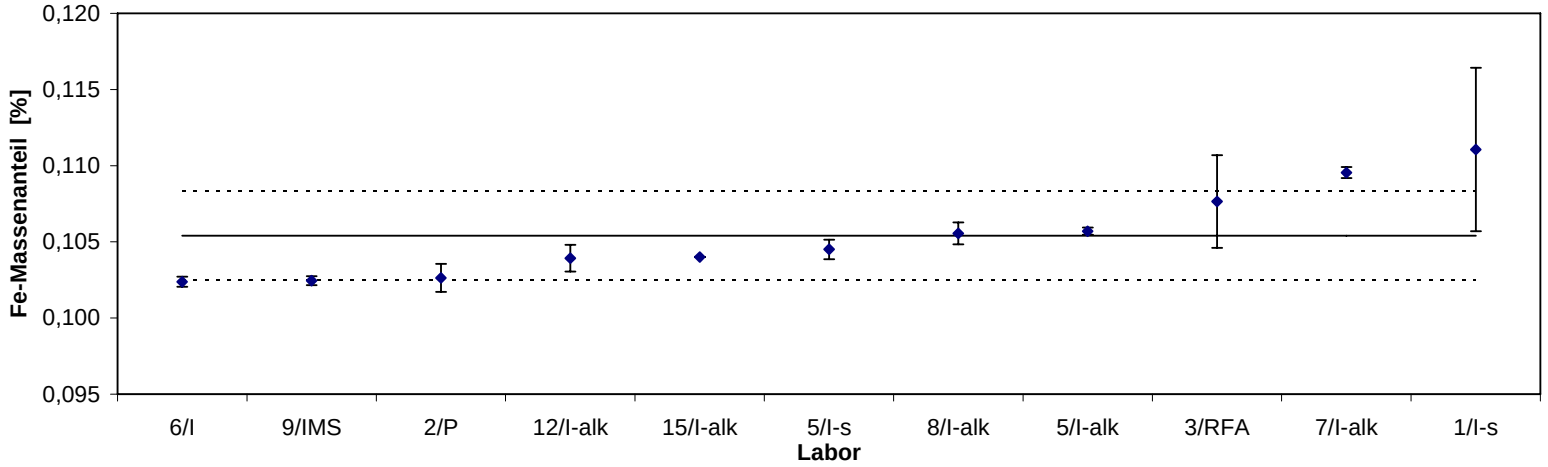

Abb. 7: Laborergebnisse „Eisen“

Lab./Meth.	9/IMS	6/I	5/I-s	5/I-alk	1/I-s	15/I-alk	12/I-alk	8/I-alk	7/I-alk		Ges.
EW [%]	0,0288	0,0292	0,0293	0,0295	0,0297	0,030	0,0301	0,0290	0,0334		N
	0,0289	0,0291	0,0293	0,0294	0,0304	0,030	0,0305	0,0310	0,0333		8
	0,0290	0,0291	0,0295	0,0295	0,0299	0,030	0,0299	0,0310	0,0334		
	0,0292	0,0291	0,0296	0,0294	0,0298	0,029	0,0301	0,0300	0,0332		
			0,0293	0,0292	0,0302	0,030	0,0295	0,0340	0,0337		
			0,0294	0,0293	0,0297	0,030	0,0300	0,0350	0,0336		
			0,0291	0,0295	0,0298	0,030	0,0303	0,0290	0,0333		
			0,0294	0,0294	0,0278	0,030	0,0303	0,0290	0,0329		
					0,0276			0,0280			
					0,0299			0,0280			
					0,0298			0,0340			
					0,0297			0,0350			
M [%]	**0,0290**	**0,0291**	**0,0294**	**0,0294**	**0,0295**	**0,0299**	**0,0301**	**0,0311**	**0,0333**		**0,0297**
s [%]	0,0002	0,0000	0,0002	0,0001	0,0009	0,0004	0,0003	0,0027	0,0003		0,00068
s^2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
$\bar{s}$											0,00102
s_{rel}	0,00558	0,00172	0,00537	0,00331	0,03006	0,01183	0,01012	0,08726	0,00789		0,02278

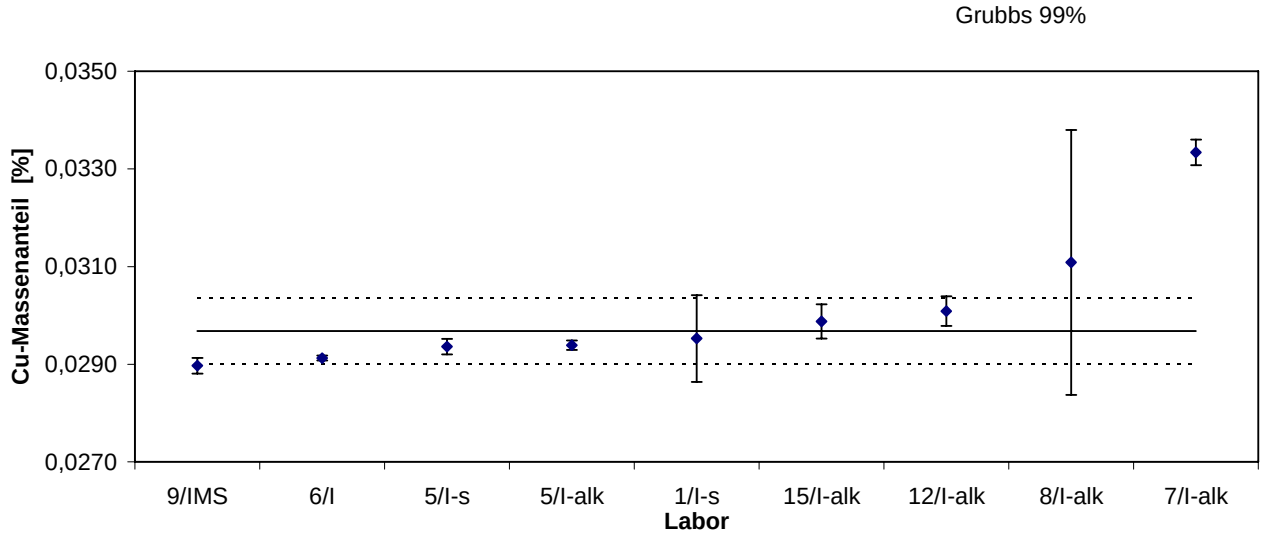

Abb. 8: Laborergebnisse „Kupfer“

Lab./Meth.	2/A	8/I-alk	6/I	9/IMS	5/I-s	5/I-alk	12/I-alk	15/I-alk	3/RFA	1/I-s	7/I-alk		Ges.
EW [%]	0,1960	0,2000	0,2008	0,2006	0,203	0,2029	0,2038	0,204	0,2086	0,2032	0,2119		N
	0,1984	0,2000	0,2004	0,2010	0,202	0,2023	0,2024	0,205	0,2071	0,2140	0,2128		11
	0,1930	0,1970	0,2007	0,2013	0,204	0,2039	0,2038	0,205	0,2082	0,2125	0,2135		
	0,2017	0,1990	0,2006	0,2011	0,204	0,2031	0,2043	0,204	0,2055	0,2121	0,2128		
	0,1950	0,2040			0,203	0,2032	0,2029	0,205	0,2065	0,2115	0,2149		
	0,1943	0,2020			0,202	0,2035	0,2041	0,205	0,2072	0,2152	0,2132		
	0,1943	0,1980			0,202	0,2050	0,2037	0,204	0,2123	0,2114	0,2142		
	0,1935	0,2000			0,202	0,2038	0,2043	0,204	0,2121	0,1989	0,2150		
		0,1970								0,1978			
		0,1990								0,2124			
		0,2030								0,2144			
		0,2060								0,2135			
M [%]	**0,1958**	**0,2004**	**0,2006**	**0,2010**	**0,2028**	**0,2035**	**0,2037**	**0,2045**	**0,2084**	**0,2097**	**0,2135**		**0,2040**
s [%]	0,0029	0,0028	0,0002	0,0003	0,0006	0,0008	0,0007	0,0005	0,0025	0,0061	0,0011		0,00496
s^2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
$\bar{s}$													0,00239
s_{rel}	0,01494	0,01403	0,00085	0,00146	0,00284	0,00387	0,00333	0,00261	0,01202	0,02927	0,00518		0,02432

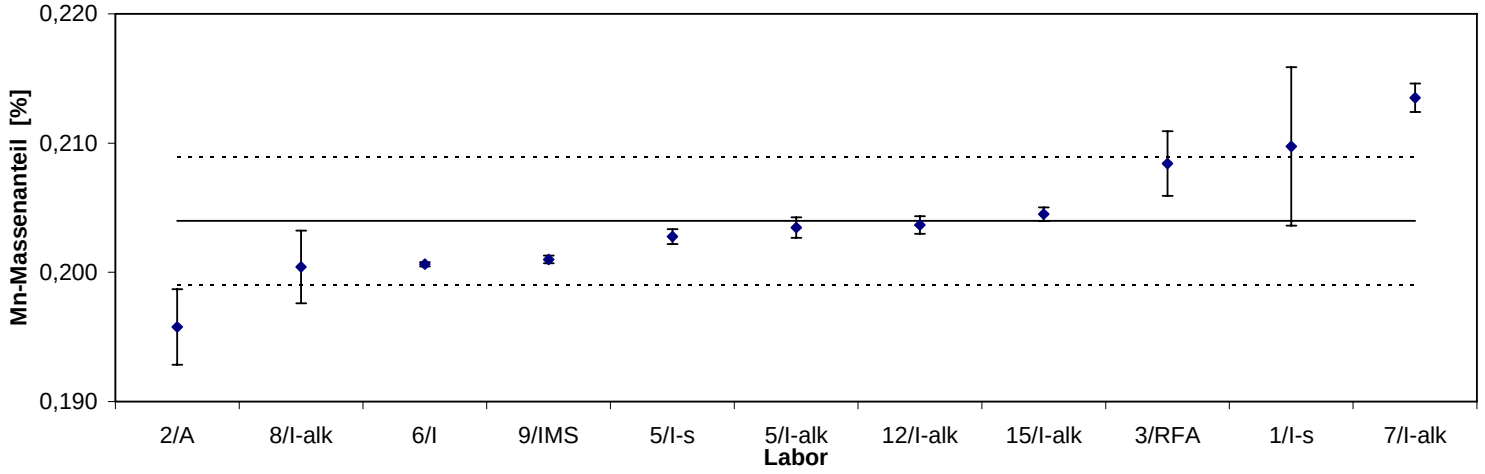

Abb. 9: Laborergebnisse „Mangan“

Lab./Meth.	3/RFA	5/I-s	5/I-alk	9/IMS	7/I-alk	6/I	12/I-alk	15/I-alk	8/I-s	1/I-s		Ges.
EW [%]	0,0446	0,044	0,045	0,0449	0,0440	0,0453	0,0458	0,046	0,0476	0,052		N
	0,0447	0,044	0,045	0,0450	0,0445	0,0448	0,0443	0,046	0,0471	0,053		9
	0,0453	0,045	0,045	0,0448	0,0445	0,0455	0,0458	0,046	0,0478	0,055		
	0,0454	0,045	0,045	0,0449	0,0457	0,0448	0,0451	0,045	0,0474	0,064		
	0,0398	0,045	0,045		0,0455		0,0456	0,046	0,0472	0,055		
	0,0441	0,045	0,045		0,0448		0,0452	0,046	0,0479	0,051		
	0,0432	0,044	0,045		0,0449		0,0455	0,047		0,054		
	0,0403	0,045	0,045		0,0466		0,0451	0,047		0,055		
										0,055		
										0,053		
										0,052		
										0,053		
M [%]	**0,0434**	**0,0447**	**0,0448**	**0,0449**	**0,0451**	**0,0451**	**0,0453**	**0,0461**	**0,0475**	**0,0543**		**0,0452**
s [%]	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,003		0,00111
s^2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
$\bar{s}$												0,00075
s_{rel}	0,051	0,006	0,003	0,002	0,018	0,008	0,011	0,014	0,007	0,061		0,02457

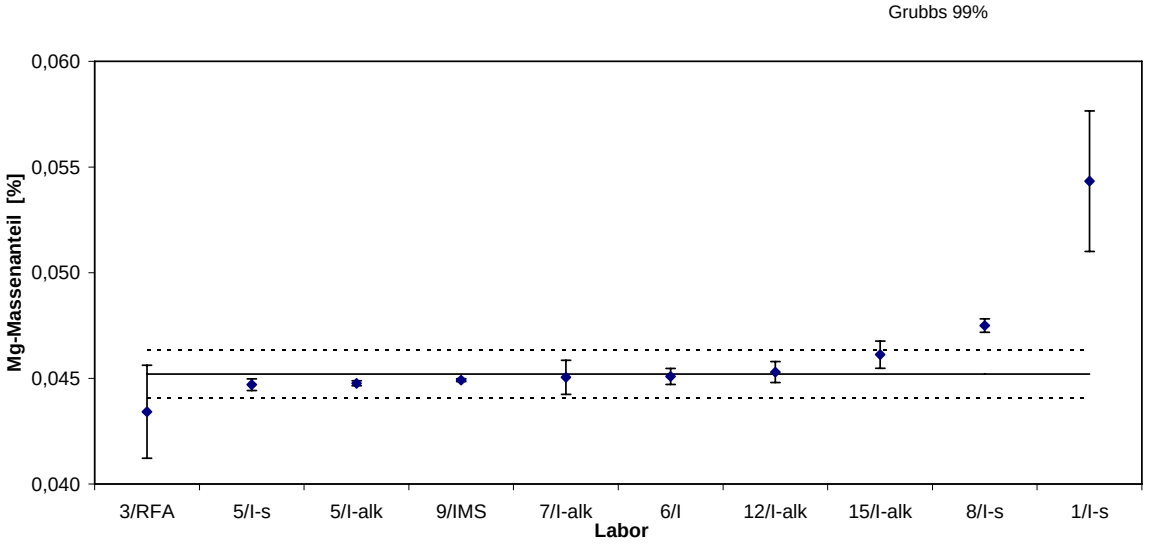

Abb. 10: Laborergebnisse „Magnesium“

Lab./Meth.	1/I-s	12/I-alk	9/IMS	6/I	5/I-alk	5/I-s	7/I-alk	3/RFA	8/I-alk	15/I-alk		Ges.
EW [%]	0,0221	0,0218	0,0227	0,0227	0,0232	0,0230	0,0236	0,0222	0,0254	0,027		N
	0,0219	0,0217	0,0225	0,0227	0,0232	0,0229	0,0232	0,0259	0,0256	0,027		10
	0,0216	0,0221	0,0226	0,0227	0,0230	0,0230	0,0236	0,0239	0,0306	0,028		
	0,0217	0,0222	0,0225	0,0224	0,0229	0,0230	0,0243	0,0257	0,0261	0,023		
	0,0215	0,0219			0,0222	0,0226	0,0237	0,0255	0,0233	0,027		
	0,0218	0,0218			0,0224	0,0226	0,0240	0,0229	0,0229	0,027		
	0,0219	0,0216			0,0228	0,0225	0,0244	0,0272	0,0248	0,026		
	0,0215	0,0217			0,0224	0,0227	0,0239	0,0237	0,0237	0,026		
	0,0213								0,0302			
	0,0213								0,0302			
									0,0230			
									0,0233			
M [%]	**0,0217**	**0,0219**	**0,0226**	**0,0226**	**0,0227**	**0,0228**	**0,0238**	**0,0246**	**0,0258**	**0,0264**		**0,0235**
s [%]	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	0,0004	0,0002	0,0004	0,0017	0,0030	0,0015		0,00162
s^2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
$\bar{s}$												0,00123
s_{rel}	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00001	0,00000	0,00001	0,00012	0,00035	0,00010		0,00000

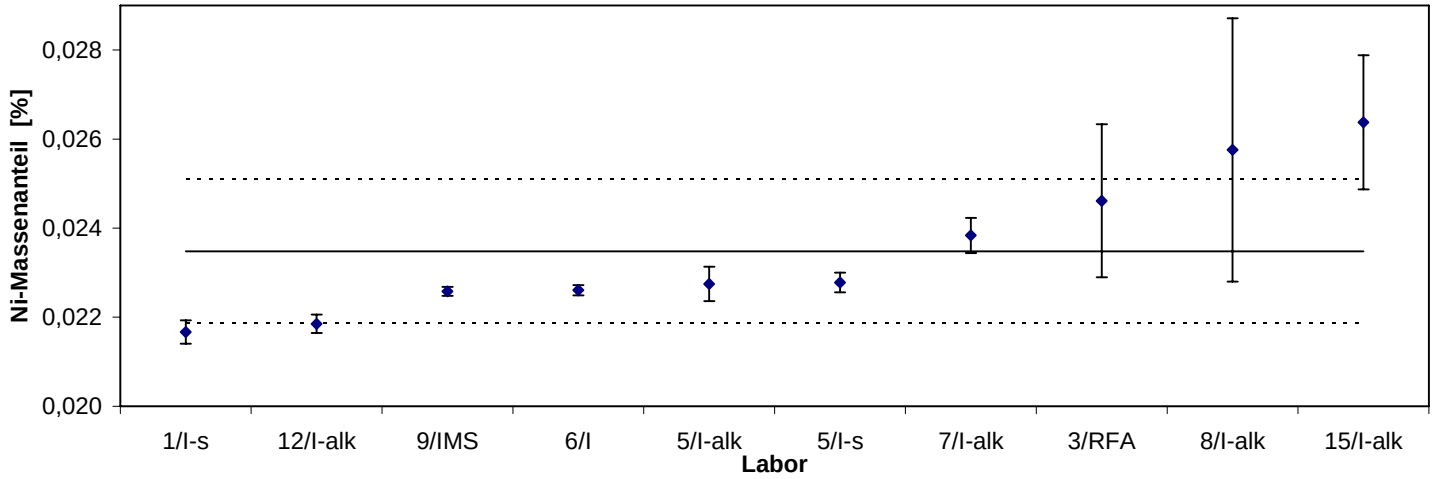

Abb. 11: Laborergebnisse „Nickel“

Lab./Meth.	4/NAA	9/IMS	15/I-alk	8/I-s	6/I	5/I-s	5/I-alk	12/I-alk	7/I-alk	1/I-s	3/RFA		Ges.
EW [%]	0,0589	0,0595	0,060	0,0599	0,0601	0,0604	0,060	0,0619	0,0622	0,0629	0,0632		N
	0,0579	0,0595	0,060	0,0596	0,0597	0,0602	0,061	0,0612	0,0624	0,0648	0,0629		11
	0,0570	0,0604	0,060	0,0600	0,0601	0,0617	0,061	0,0613	0,0628	0,0651	0,0644		
	0,0580	0,0595	0,060	0,0601	0,0604	0,0612	0,061	0,0616	0,0635	0,0638	0,0635		
	0,0599		0,060	0,0600		0,0611	0,060	0,0619	0,0636	0,0642	0,0636		
	0,0586		0,060	0,0602		0,0610	0,061	0,0615	0,0635	0,0642	0,0641		
	0,0586		0,060			0,0603	0,062	0,0617	0,0630	0,0647	0,0658		
	0,0588		0,059			0,0610	0,061	0,0619	0,0641	0,0600	0,0652		
										0,0598			
										0,0643			
										0,0642			
										0,0641			
M [%]	**0,0585**	**0,0597**	**0,0599**	**0,0600**	**0,0601**	**0,0609**	**0,0609**	**0,0616**	**0,0631**	**0,0635**	**0,0641**		**0,0611**
s [%]	0,0008	0,0004	0,0004	0,0002	0,0003	0,0005	0,0005	0,0003	0,0006	0,0018	0,0010		0,00179
s^2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
$\bar{s}$													0,00057
s_{rel}	0,01414	0,00718	0,00590	0,00344	0,00463	0,00860	0,00856	0,00449	0,01017	0,02791	0,01574		0,02925

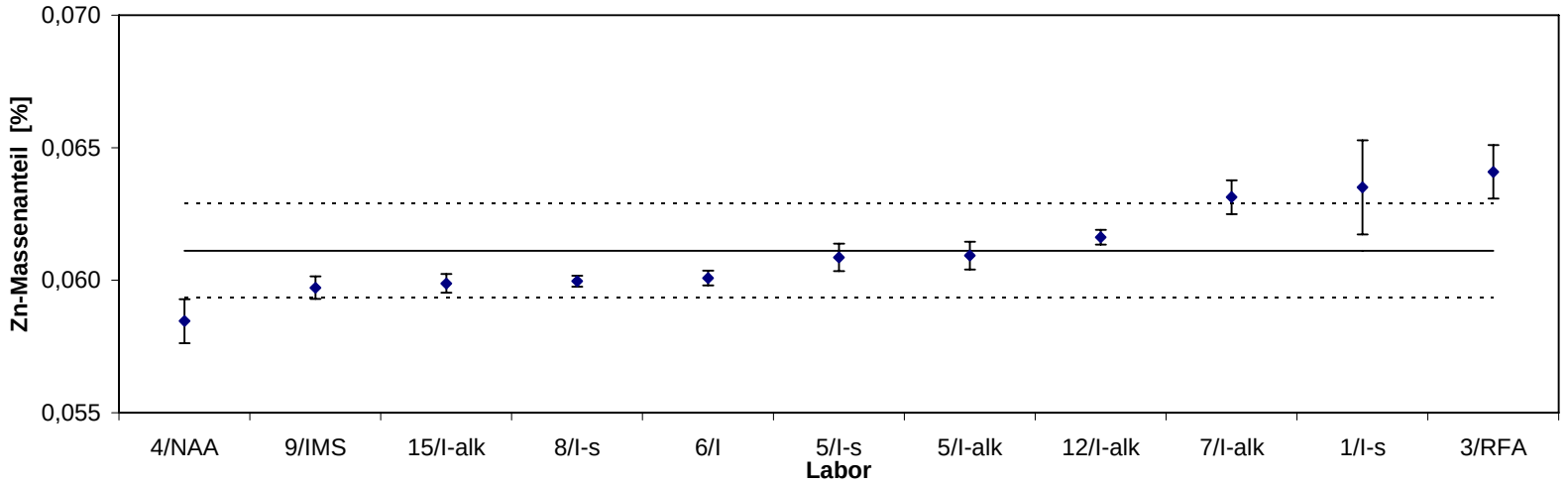

Abb. 12: Laborergebnisse „Zink“

Lab./Meth.	7/I-alk	6/I	9/IMS	5/I-alk	5/I-s	12/I-alk	15/I-alk	8/I-alk	3/RFA		Ges.
EW [%]	0,0761	0,0773	0,0778	0,0781	0,0782	0,0787	0,0801	0,0808	0,0820		N
	0,0761	0,0776	0,0771	0,0781	0,0780	0,0783	0,0803	0,0803	0,0812		9
	0,0767	0,0774	0,0782	0,0781	0,0787	0,0787	0,0802	0,0807	0,0808		
	0,0765	0,0783	0,0789	0,0785	0,0793	0,0788	0,0798	0,0820	0,0815		
	0,0772			0,0780	0,0783	0,0788	0,0805	0,0826	0,0808		
	0,0766			0,0780	0,0781	0,0786	0,0803	0,0819	0,0818		
	0,0766			0,0787	0,0787	0,0791	0,0801	0,0803	0,0835		
	0,0773			0,0782	0,0792	0,0792	0,0802	0,0809	0,0822		
								0,0806			
								0,0820			
								0,0821			
								0,0822			
M [%]	**0,0766**	**0,0776**	**0,0780**	**0,0782**	**0,0786**	**0,0788**	**0,0802**	**0,0814**	**0,0817**		**0,0790**
s [%]	0,0004	0,0004	0,0008	0,0003	0,0005	0,0003	0,0002	0,0008	0,0009		0,00172
s^2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
$\bar{s}$											0,00058
s_{rel}	0,006	0,006	0,010	0,003	0,006	0,004	0,003	0,010	0,011		0,022

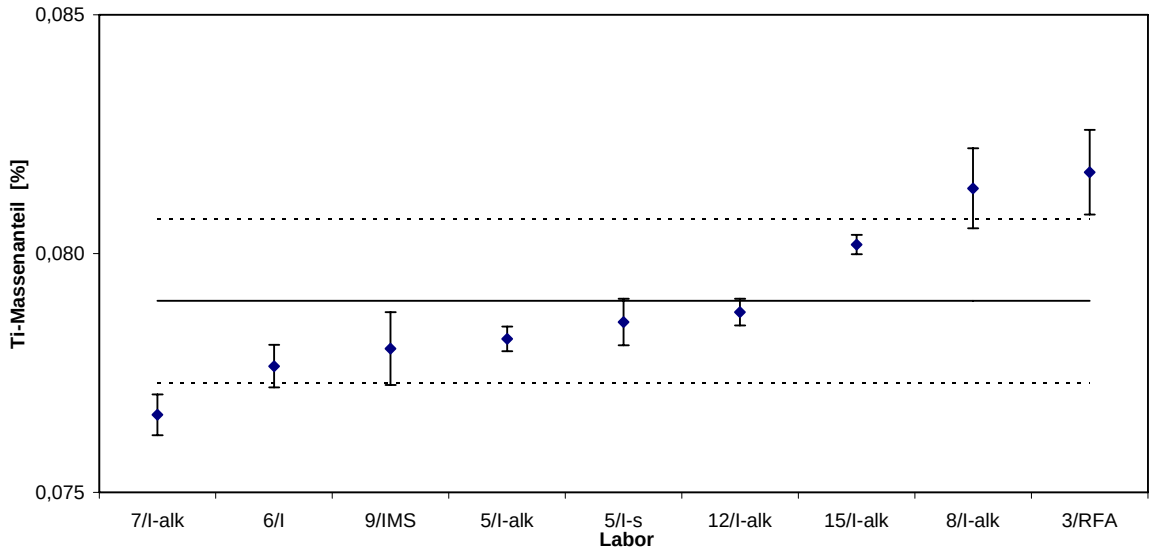

Abb. 13: Laborergebnisse „Titan“

Lab./Meth.	12/I-alk	4/NAA	6/I	9/IMS	7/I-alk	5/I-s	5/IMS	1/I-s	8/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	58,4	58,1	59,0	57,7	58,0	58,7	59,7	61,4	62,0		N
	55,9	57,1	56,0	58,6	58,0	58,3	59,9	63,6	62,0		9
	57,7	56,5	59,0	59,5	59,0	59,2	59,8	63,3	67,0		
	58,2	57,2	58,4	58,4	58,5	59,5	60,4	64,1	64,0		
	56,0	60,2			59,0	58,9	60,2	62,8	60,0		
	55,1	57,9			59,0	58,4	60,4	62,6	59,0		
	56,9	57,3			59,0	58,7	59,6	62,1	62,0		
	58,2	58,2			59,0	59,1	59,3	59,4	62,0		
								58,9	67,0		
								62,7	67,0		
								61,1	60,0		
								60,4	60,0		
M [µg/g]	**57,05**	**57,81**	**58,09**	**58,53**	**58,69**	**58,85**	**59,91**	**61,86**	**62,67**		**59,27**
s [µg/g]	1,262	1,105	1,391	0,706	0,458	0,419	0,387	1,649	2,934		1,877
s^2	1,605	1,395	1,934	0,498	0,226	0,196	0,106	0,837	6,905		
$\bar{s}$											1,2339
s_{rel}	0,022	0,019	0,024	0,012	0,008	0,007	0,006	0,027	0,047		0,032

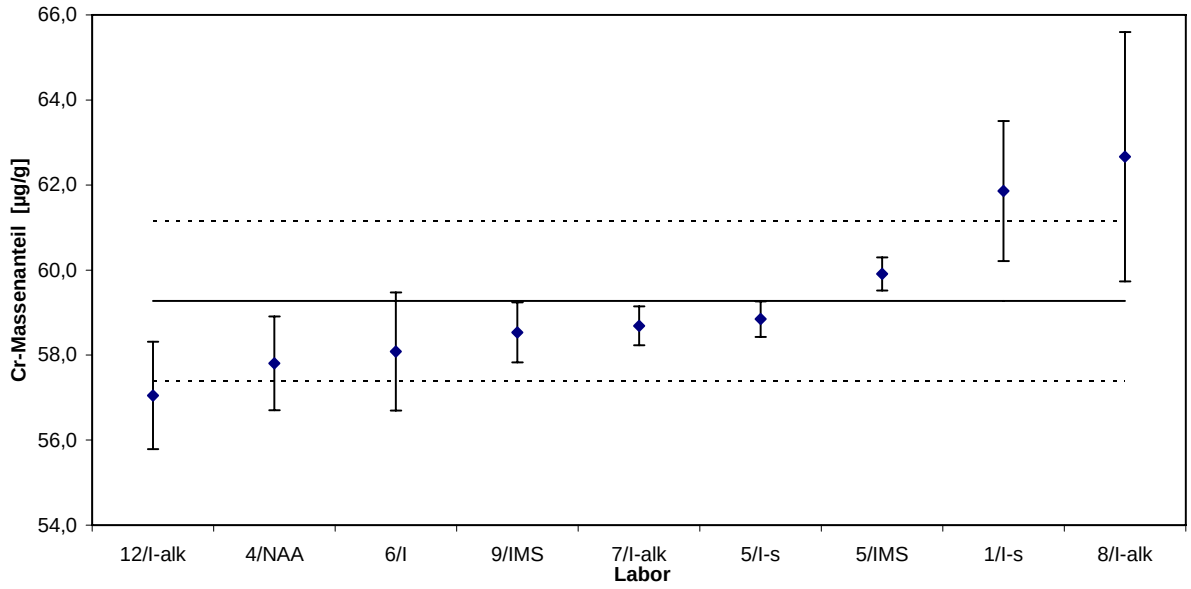

Abb. 14: Laborergebnisse „Chrom“

Lab./Meth.	5/I-s	5/I-alk	9/IMS	15/I-alk	7/I-alk	6/I	12/I-alk	8/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	2,7	2,7	2,98	3,0	3,0	3,2	3,2	3,1		N
	2,7	2,6	2,94	3,0	3,0	3,0	3,0	3,1		8
	2,7	2,7	2,96	3,0	3,0	3,0	3,1	3,1		
	2,7	2,7	2,95	3,0	3,0	2,9	3,1	3,2		
	2,7	2,7		3,0	3,0		3,1	3,2		
	2,7	2,7		3,0	3,0		3,1	3,2		
	2,5	2,8		3,0	3,0		3,1	3,1		
	2,5	2,8		3,0	3,0		3,1	3,1		
								3,1		
								3,2		
								3,2		
								3,2		
M [µg/g]	**2,65**	**2,72**	**2,96**	**3,00**	**3,00**	**3,03**	**3,10**	**3,14**		**2,95**
s [µg/g]	0,075	0,044	0,017	0,000	0,000	0,098	0,057	0,030		0,175
s^2	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,010	0,004	0,001		
$\overline{s}$										0,0505
s_{rel}	0,028	0,016	0,006	0,000	0,000	0,032	0,018	0,010		0,059

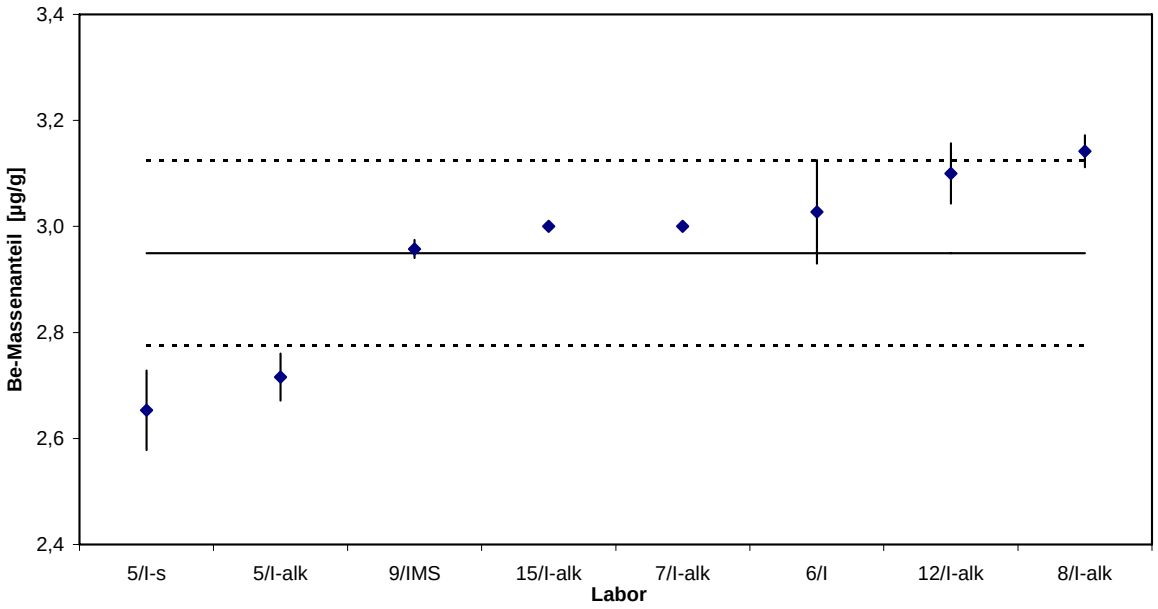

Abb. 15: Laborergebnisse „Beryllium“

Lab./Meth.	7/I-alk	9/IMS	6/I	5/I-alk	5/I-s	12/I-alk	15/I-alk	8/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	125,0	132,5	134,7	136,6	137,8	153,0	136,0	150,0		N
	131,0	129,7	136,4	137,2	137,5	136,0	151,0	154,0		8
	131,0	130,9	132,2	136,6	136,3	150,0	154,0	148,0		
	131,0	131,9	130,5	137,3	136,3	143,0	155,0	146,0		
	133,0			137,9	136,2	147,0	186,0	160,0		
	136,0			136,2	137,8	142,0	161,0	153,0		
	134,0			135,2	137,1	146,0	141,0	152,0		
	128,0			136,2	137,7	137,0	127,0	154,0		
								148,0		
								143,0		
								157,0		
								161,0		
M [µg/g]	**131,13**	**131,25**	**133,45**	**136,65**	**137,09**	**144,25**	**151,38**	**152,17**		**137,88**
s [µg/g]	3,441	1,226	2,616	0,830	0,712	5,946	17,928	5,491		7,461
s^2	11,952	1,503	6,843	0,756	0,523	31,238	261,810	20,810		
$\bar{s}$										6,2712
s_{rel}	0,026	0,009	0,020	0,006	0,005	0,041	0,118	0,036		0,054

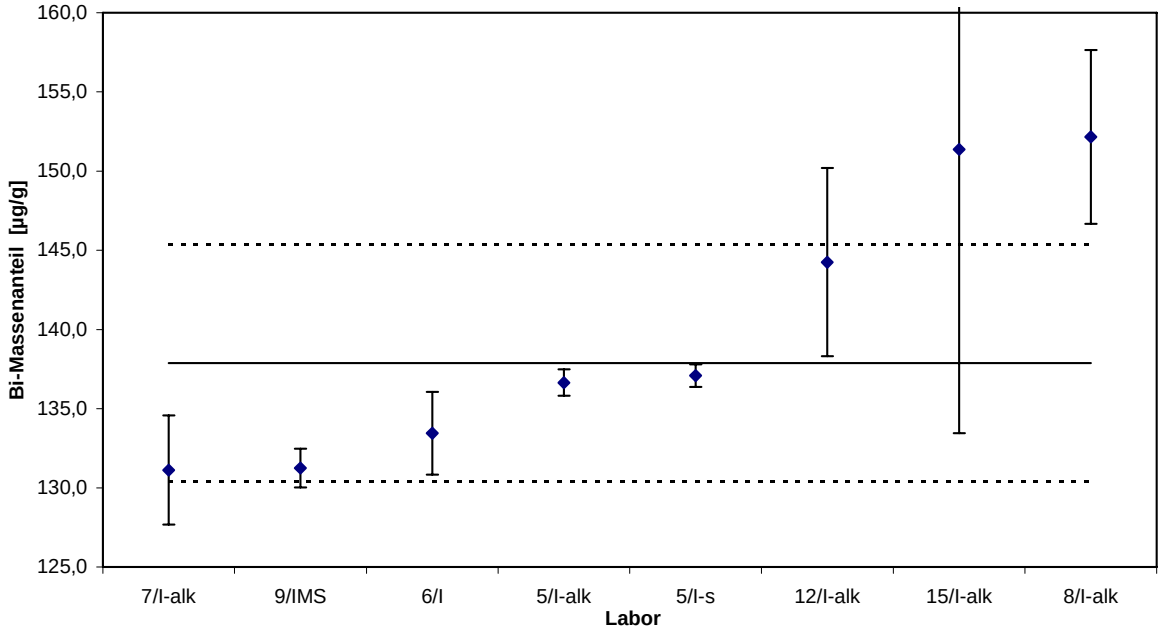

Abb. 16: Laborergebnisse „Bismut“

Lab./Meth.	7/I-alk	5/I-alk	1/I-s	5/I-s	8/I-alk	12/I-alk	9/IMS	6/I	15/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	19,0	19,8	20,5	20,6	20,5	20,5	21,7	21,7	35,0		N
	20,0	19,8	19,7	20,3	20,7	21,1	22,3	22,5	34,0		8
	20,0	20,6	20,4	20,5	20,6	21,6	21,9	22,0	36,0		
	19,0	20,6	20,5	20,9	20,6	22,2	22,1	22,0	32,0		
	20,0	19,8	19,7	20,7	20,6	21,1			27,0		
	20,0	19,7		20,5	20,8	22,2			28,0		
	20,0	20,3		20,7	20,7	21,6			34,0		
	19,0	20,4		20,8	20,7	22,1			32,0		
					20,5						
					20,8						
					20,7						
					20,7						
M [µg/g]	**19,63**	**20,13**	**20,13**	**20,61**	**20,66**	**21,55**	**21,99**	**22,06**	**32,25**		**20,84**
s [µg/g]	0,518	0,367	0,429	0,189	0,091	0,616	0,240	0,331	3,240		0,916
s^2	0,238	0,145	0,184	0,037	0,009	0,386	0,057	0,109	12,238		
$\bar{s}$											0,3816
s_{rel}	0,026	0,018	0,021	0,009	0,004	0,029	0,011	0,015	0,100		0,044

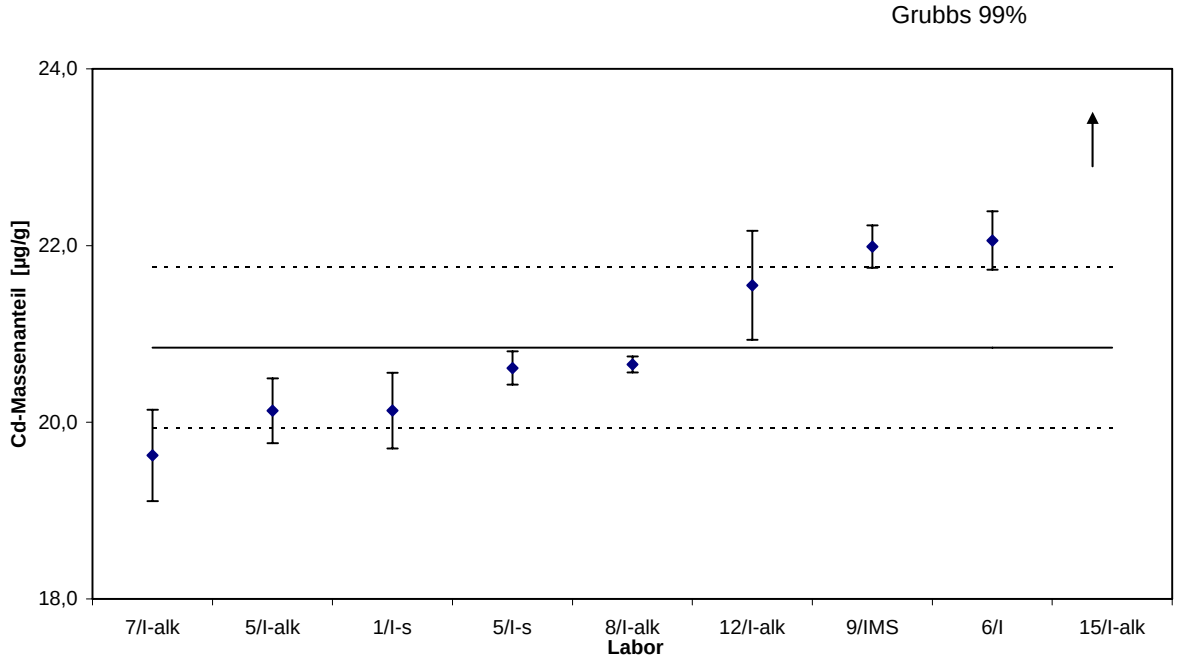

Abb. 17: Laborergebnisse „Cadmium“

Lab./Meth.	5/I-s	12/I-alk	6/I	9/IMS	5/IMS	8/I-alk	7/I-alk	1/I-s	3/RFA	15/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	100,9	100,20	103,0	103,0	103	103,8	104,0	107,7	112,5	170,0		N
	100,7	105,10	102,2	102,1	103	105,7	107,0	112,6	109,4	180,0		9
	100,7	101,20	102,7	103,0	103	103,6	105,0	111,3	117,4	190,0		
	101,1	100,90	101,7	102,0	104	104,3	105,0	109,9	112,4	170,0		
	100,9	103,20			104	104,1	107,0	112,7	114,7	172,0		
	100,7	99,00			104	103,7	105,0	108,0	119,0	170,0		
	100,9	101,80			103	103,6	108,0	111,0	126,4	165,0		
	101,0	107,70			103	105,1	105,0	102,7	125,0	160,0		
						104,1		100,6				
						104,2		111,6				
						103,8		108,5				
						104,5		109,2				
M [µg/g]	**100,85**	**102,39**	**102,40**	**102,53**	**103,41**	**104,20**	**105,75**	**108,83**	**117,10**	**172,13**		**105,27**
s [µg/g]	0,149	2,840	0,572	0,550	0,418	0,633	1,389	3,769	6,105	9,203		5,013
s^2	0,024	4,036	0,327	0,302	0,143	0,549	2,143	4,110	31,596	70,810		
$\overline{s}$												2,1916
s_{rel}	0,001	0,028	0,006	0,005	0,004	0,006	0,013	0,035	0,052	0,053		0,048

Grubbs 99%

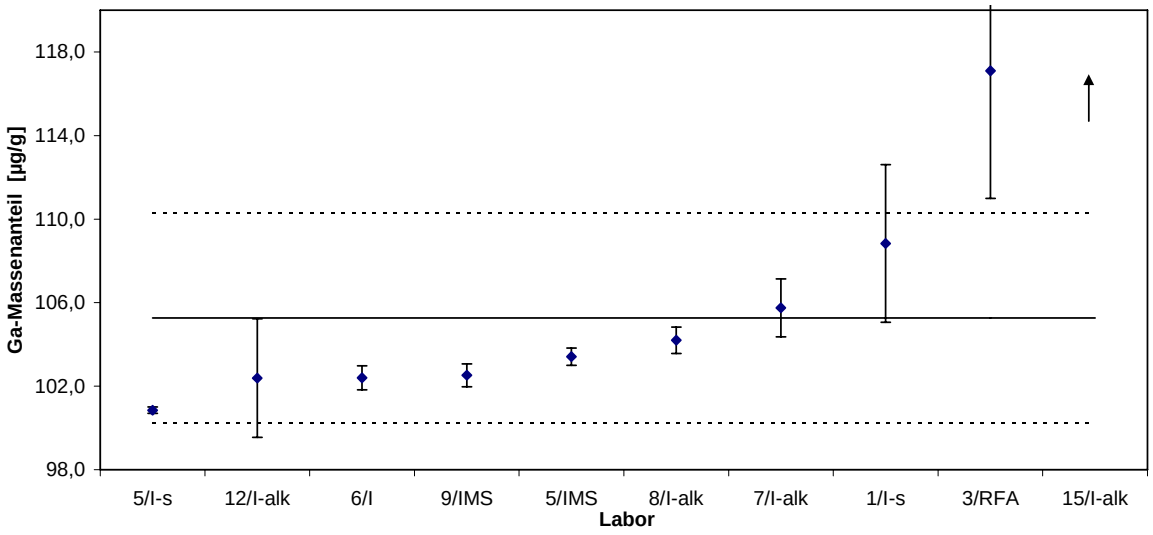

Abb. 18: Laborergebnisse „Gallium “

Lab./Meth.	1/I-s	5/I-s	8/I-alk	9/IMS	6/I	5/IMS	12/I-alk	7/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	83,0	85,0	81,7	86,7	87,9	87,2	98,1	94		N
	79,1	84,8	84,3	84,1	88,4	87,2	97,5	97		8
	74,8	86,2	84,7	85,6	88,1	87,6	87,4	96		
	75,0	86,2	89,0	87,2	79,9	87,8	85,0	98		
	81,6	84,7	88,1			86,3	92,0	97		
		83,7	88,1			86,7	97,2	95		
		85,0	83,6			88,1	93,8	94		
		85,0	84,5			88,7	93,3	97		
			83,3							
			89,1							
			88,3							
			80,2							
M [µg/g]	**78,70**	**85,07**	**85,40**	**85,89**	**86,07**	**87,46**	**93,04**	**95,97**		**87,20**
s [µg/g]	3,735	0,807	3,014	1,372	4,109	0,754	4,796	1,526		5,264
s^2	13,953	0,758	7,621	1,882	16,881	0,382	26,817	2,664		
$\bar{s}$										2,9782
s_{rel}	0,047	0,009	0,035	0,016	0,048	0,009	0,052	0,016		0,060

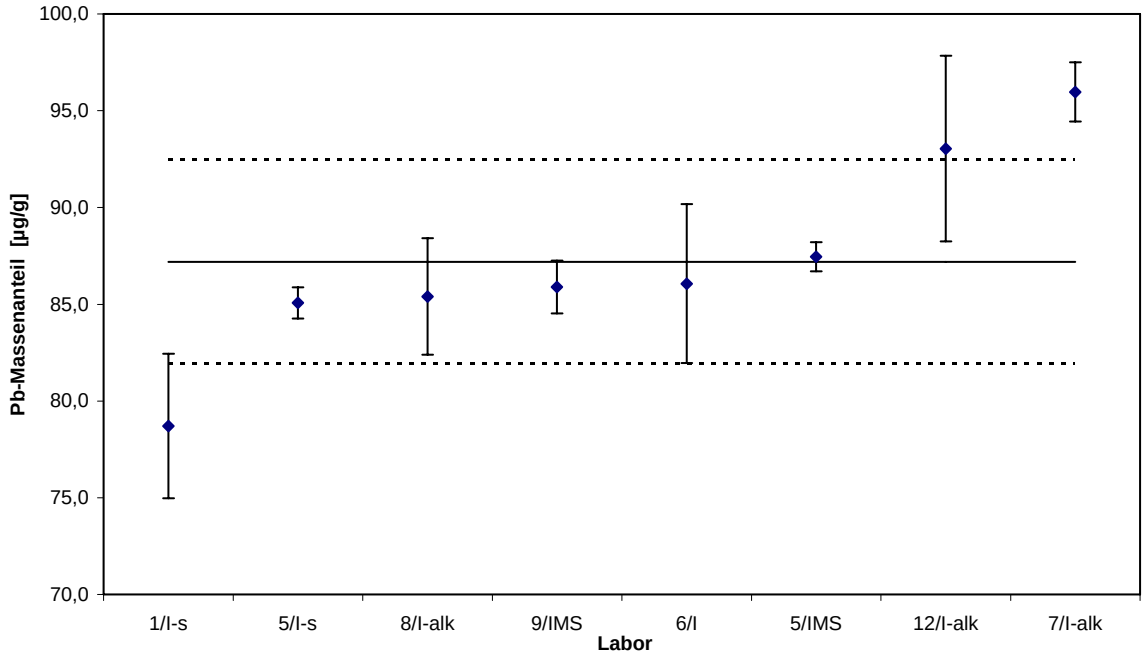

Abb. 19: Laborergebnisse „Blei“

Lab./Meth.	15/I-alk	1/I-s	5/I-s	5/IMS	6/I	3/RFA		Ges.
EW [µg/g]	248	264,9	265,4	260,0	263	293,3		N
	249	258,4	264,7	260,7	265	290,0		5
	248	271,5	258,1	258,7	267	296,2		
	248	279,5	260,6	261,7	268	292,2		
	252	254,5	261,7	262,7	261	293,8		
	251	251,3	263,0	263,8	257	299,2		
	253	253,7	257,9	262,9	272	307,9		
	252	261,7	257,9	265,0	267	309,1		
		250,3						
		250,6						
		258,8						
		257,1						
		253,9						
M [µg/g]	**250,13**	**260,65**	**261,15**	**261,92**	**265,00**	**297,71**		**259,77**
s [µg/g]	2,100	9,873	3,037	2,060	4,629	7,197		5,650
s^2	4,476	75,411	8,739	3,201	24,238	35,735		
$\bar{s}$								5,5100
s_{rel}	0,008	0,038	0,012	0,008	0,017	0,024		0,022

Grubbs 97,5%

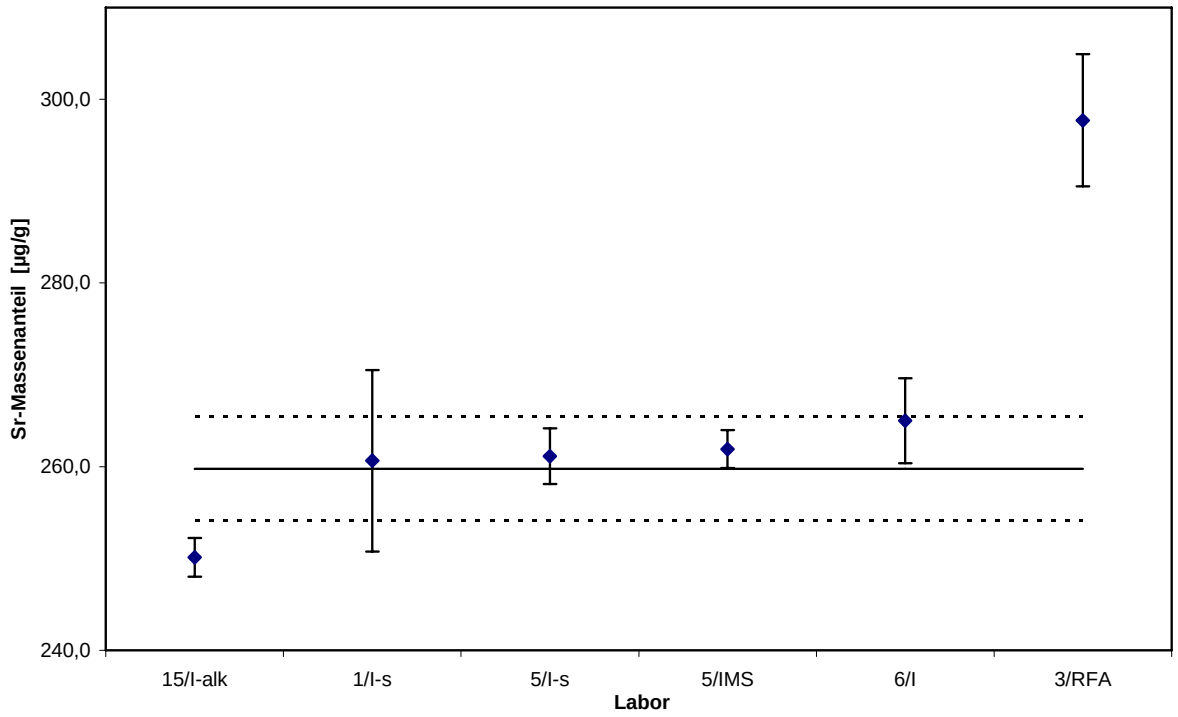

Abb. 20: Laborergebnisse „Strontium“

Lab./Meth.	1/I-s	6/I	5/I-s	5/I-alk	8/I-alk	7/I-alk	3/RFA		Ges.
EW [µg/g]	87,2	89,0	94,3	95,3	98	101	115,3		N
	90,3	88,0	94,1	94,5	98	104	110,1		7
	89,3	92,2	95,0	96,4	98	101	122,2		
	89,2	91,3	95,3	95,9	100	101	108,7		
	89,5	92,1	94,2	95,4	100	103	115,3		
	90,1	92,5	94,1	95,6	100	102	110,1		
	89,4	93,4	94,9	95,3	99	103	122,2		
	83,4	92,7	95,2	95,1	99	101	108,7		
	82,8				99				
	89,6				101				
	89,9				101				
	89,3				101				
M [µg/g]	**88,34**	**91,40**	**94,65**	**95,42**	**99,41**	**102,00**	**114,08**		**97,90**
s [µg/g]	2,581	1,906	0,522	0,555	1,006	1,195	5,662		8,477
s^2	0,998	3,913	0,252	0,339	0,824	1,476	31,900		
$\overline{s}$									2,3815
s_{rel}	0,029	0,021	0,006	0,006	0,010	0,012	0,050		0,087

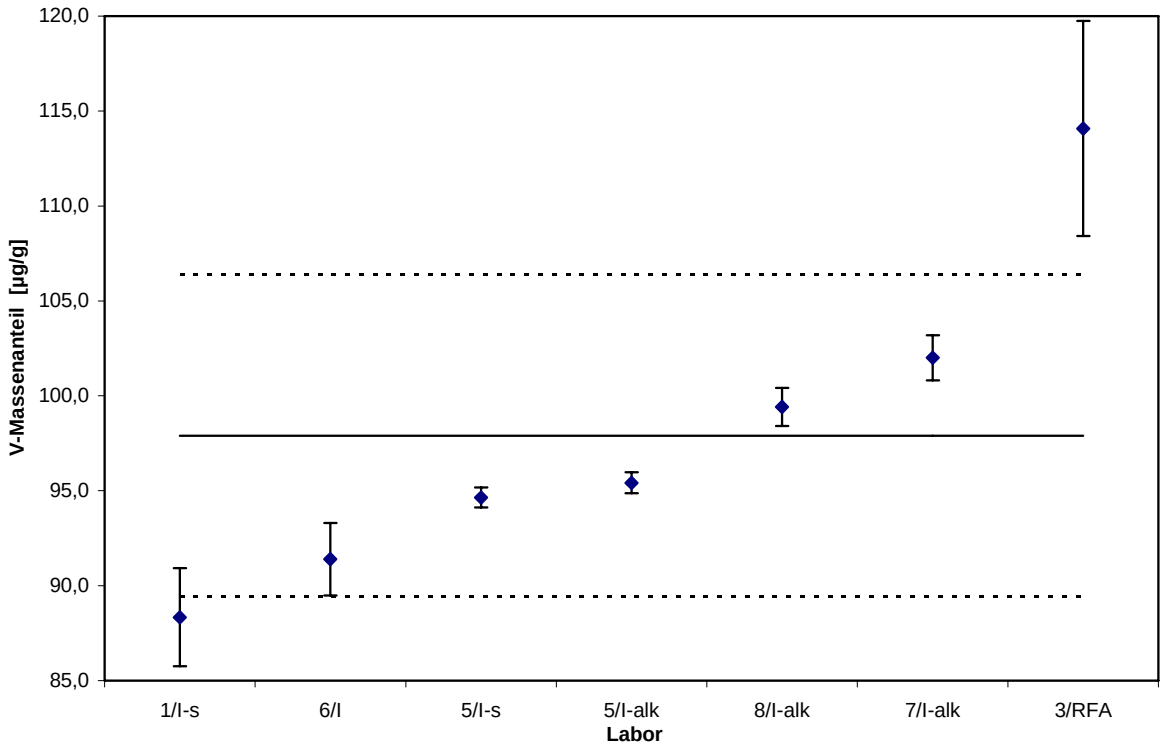

Abb. 21: Laborergebnisse „Vanadium“

Lab./Meth.	6/I	5/IMS	12/I-alk	8/I-alk	5/I-s	15/I-alk	7/I-alk	2/I-s		Ges.
EW [µg/g]	31,3	32,5	33,3	33,7	33,5	33,0	32,0	33,2		N
	31,8	32,4	31,8	32,3	33,4	33,0	33,0	33,3		8
	29,9	32,1	32,7	31,5	33,0	34,0	33,0	33,8		
	31,5	32,4	32,6	30,9	33,3	34,0	33,0	33,5		
	32,8	32,5	32,3	35,5	33,0	34,0	34,0	33,3		
	31,2	32,4	32,7	31,4	32,9	34,0	33,0	33,3		
	32,5	32,3	32,7	34,3	32,4	32,0	33,0	33,1		
	32,9	32,4	32,8	33,4	32,6	31,0	34,0	34,7		
M [µg/g]	**31,73**	**32,38**	**32,61**	**32,86**	**33,02**	**33,13**	**33,13**	**33,53**		**32,80**
s [µg/g]	0,993	0,124	0,429	1,622	0,385	1,126	0,641	0,520		0,554
s^2	0,889	0,018	0,208	3,022	0,135	0,619	0,333	0,053		
$\bar{s}$										0,8121
s_{rel}	0,031	0,004	0,013	0,049	0,012	0,034	0,019	0,016		0,017

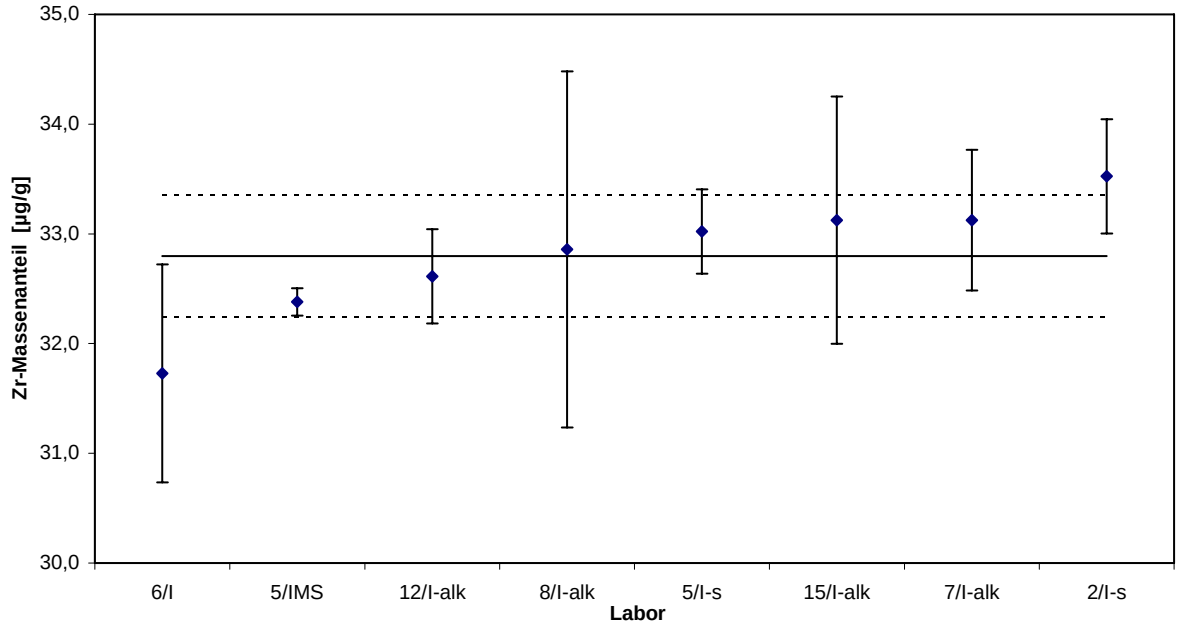

Abb. 22: Laborergebnisse „Zirconium“

Lab./Meth.	15/I-alk	1/I-s	5/I-s	5/I-s	5/IMS		Ges.
EW [µg/g]	140	184,9	185,8	189	188,3		N
	140	176,8	185,8	190	188,3		5
	170	183,6		189	190,6		
	170	183,3		189	191,4		
	180	179,8		191	194,1		
	180			192	194,0		
	180				190,2		
	170				191,0		
M [µg/g]	**166,250**	**181,68**	**185,82**	**189,99**	**190,97**		**182,94**
s [µg/g]	16,850	3,318	0,004	1,321	2,211		10,033
s^2	328,571	11,007	0,000	1,744	5,703		
$\bar{s}$							8,3310
s_{rel}	0,101	0,018	0,000	0,007	0,012		0,055

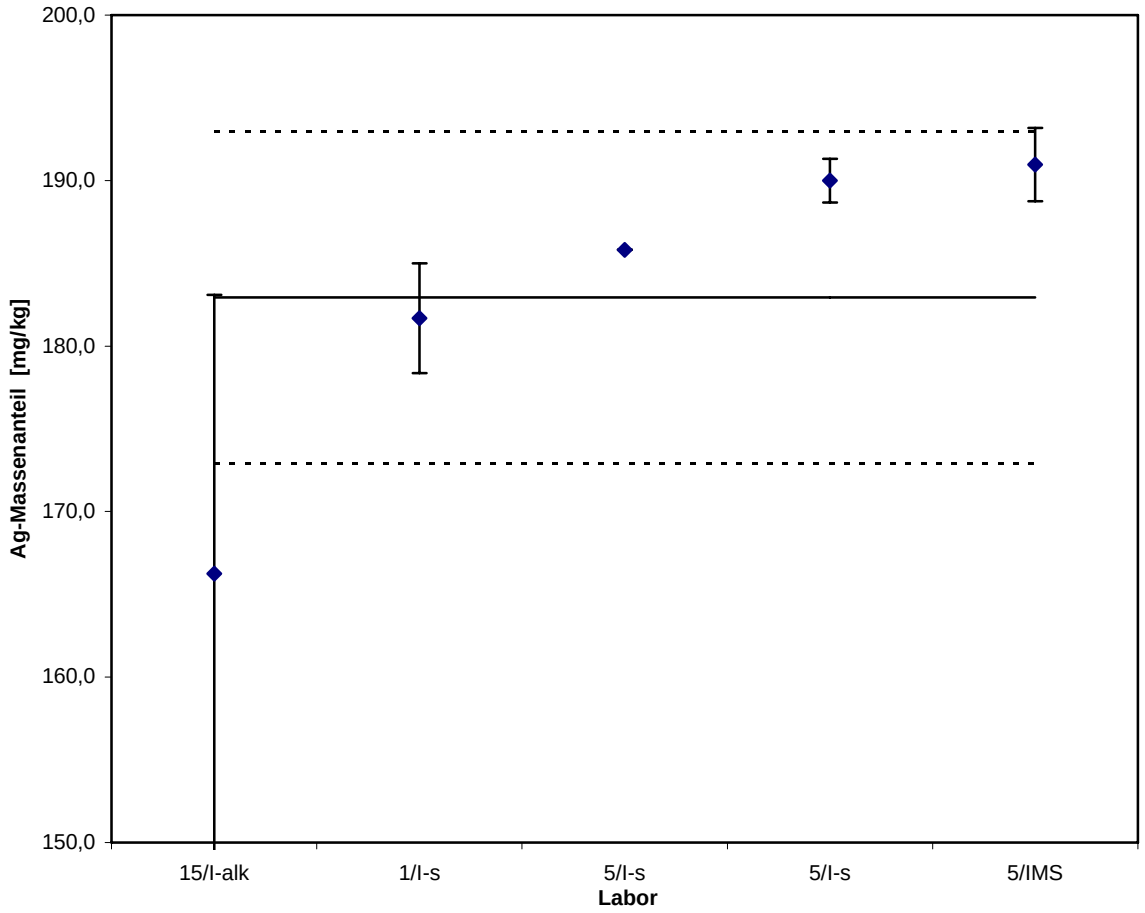

Abb. 23: Laborergebnisse „Silber“

Lab./Meth.	5/I-s	9/IMS	6/I	8/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	10,16	8,8	8,9	14,2		N
	10,24	8,8	8,5	14,5		4
	10,09	12,5	13,2	13,3		
	9,98	13,3	13,5	12,3		
	10,30			12,3		
	10,34			12,6		
	10,40					
	10,35					
M [µg/g]	**10,23**	**10,82**	**11,00**	**13,21**		**11,32**
s [µg/g]	0,146	2,395	2,715	0,978		1,305
s^2	0,006	5,737	0,076	0,957		
$\overline{s}$						1,3016
s_{rel}	0,014	0,221	0,247	0,074		0,115

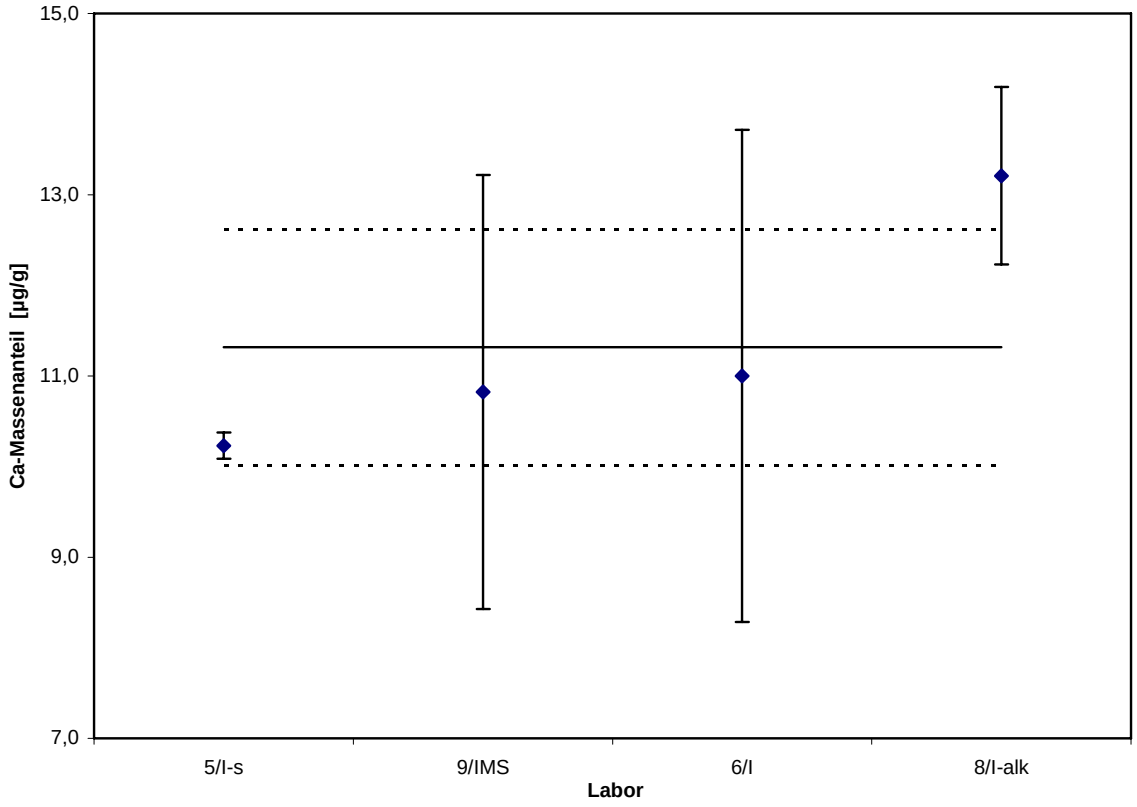

Abb. 24: Laborergebnisse „Calcium“

Lab./Meth.	6/I	15/I-alk	9/IMS	5/IMS	4/NAA		Ges.
EW [µg/g]	30,0	28,0	30,0	38,5	48,0		N
	29,9	32,0	31,4	37,4	47,5		5
	28,1	30,0	30,9	37,0	47,1		
	27,5	30,0	31,1	36,7	47,4		
		31,0		37,5	43,9		
		32,0		37,2	42,6		
				36,3	42,5		
				36,7	42,8		
M [µg/g]	**28,88**	**30,50**	**30,85**	**37,19**	**45,22**		**34,53**
s [µg/g]	1,266	1,517	0,603	0,679	2,466		6,767
s^2	1,602	2,300	0,363	0,502	5,974		
$\overline{s}$							1,4657
s_{rel}	0,044	0,050	0,020	0,018	0,055		0,196

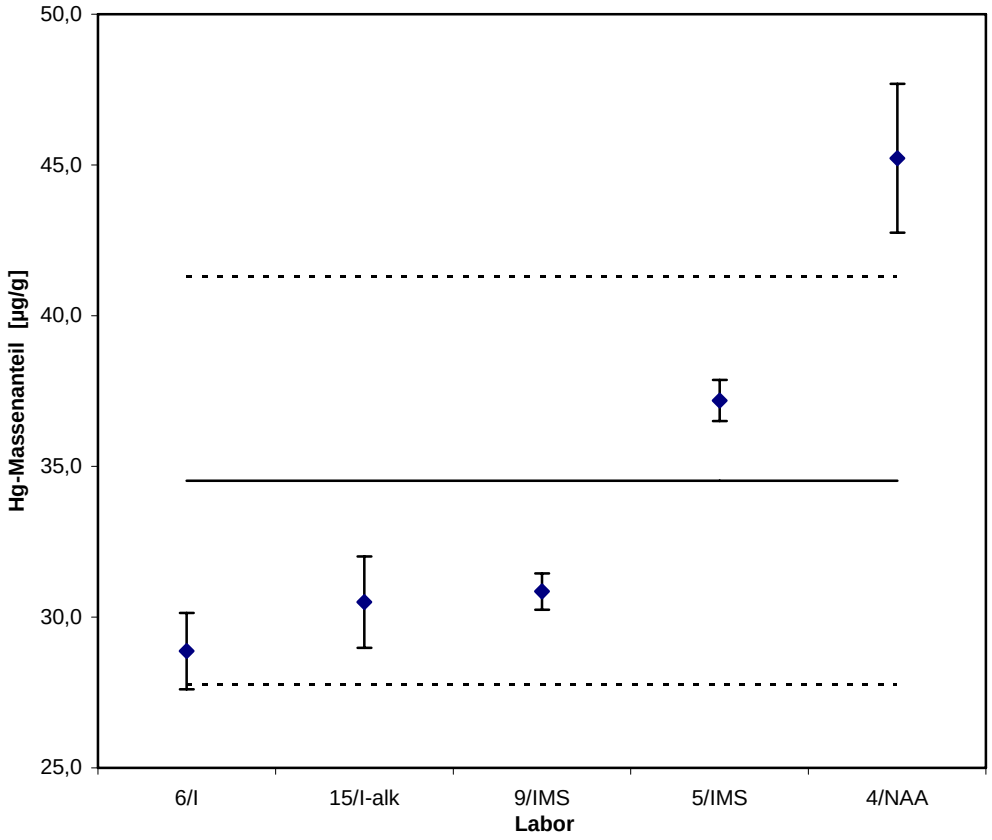

Abb. 25: Laborergebnisse „Quecksilber“

Lab./Meth.	15/I-alk	7/I-alk	4/NAA	6/I	5/I-alk	5/IMS		Ges.
EW [µg/g]	42,0	50,0	55,5	53,5	60,1	60		N
	42,0	53,0	55,1	55,4	59,1	61		6
	41,0	54,0	54,8	56,1	60,3	59		
	45,0	42,0	55,2	56,1	59,5	59		
	45,0	51,0	57,0	55,3	59,9	60		
	43,0	45,0	55,3	57,2	59,3	61		
		46,0	55,3	57,3	58,0	60		
		53,0	56,0	58,2	59,7	60		
M [µg/g]	**43,00**	**49,25**	**55,53**	**56,14**	**59,48**	**59,82**		**56,04**
s [µg/g]	1,673	4,400	0,685	1,461	0,716	0,680		4,257
s^2	2,800	19,905	0,499	1,680	0,591	0,538		
$\overline{s}$								1,9669
s_{rel}	0,039	0,089	0,012	0,026	0,012	0,011		0,076

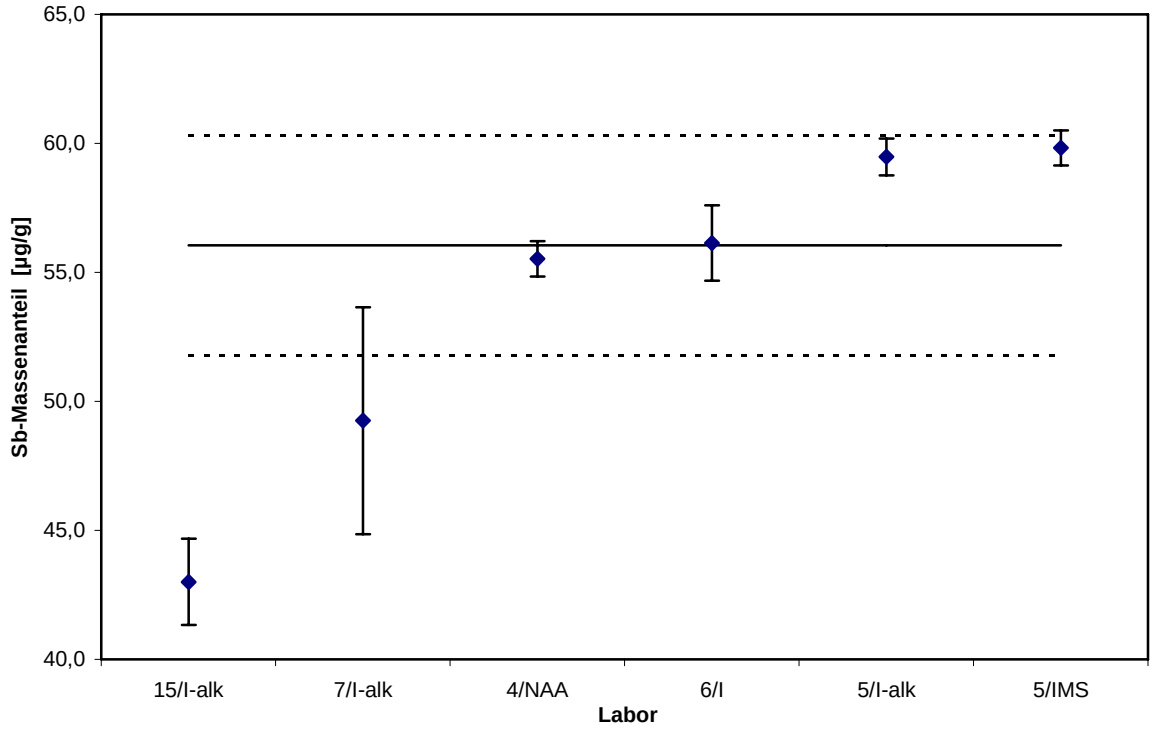

Abb. 26: Laborergebnisse „Antimon“

Lab./Meth.	8/I-alk	1/I-s	6/I	12/I-alk	5/IMS	5/I-s	7/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	87,7	83,9	108,0	101,0	110,7	111,3	121,0		N
	82,6	97,8	107,8	107,0	111,0	109,7	119,0		7
	87,0	90,2	111,1	106,0	111,5	110,1	124,0		
	85,8	91,5	109,7	109,0	112,1	112,0	127,0		
	90,4	90,2	109,3	119,0	109,7	109,6	127,0		
	87,6	94,6	107,3	113,0	109,9	111,6	126,0		
		95,0	106,9	104,0	112,1	112,8	132,0		
		89,8	107,7	115,0	112,4	112,5	129,0		
		87,6							
		92,1							
		95,9							
		103,0							
M [µg/g]	**86,85**	**91,17**	**108,48**	**109,25**	**111,16**	**111,21**	**125,63**		**106,25**
s [µg/g]	2,572	4,183	1,425	6,018	1,009	1,259	4,207		13,177
s^2	6,615	20,265	2,255	35,952	0,914	1,528	18,476		
$\bar{s}$									3,5052
s_{rel}	0,030	0,046	0,013	0,055	0,009	0,011	0,033		0,124

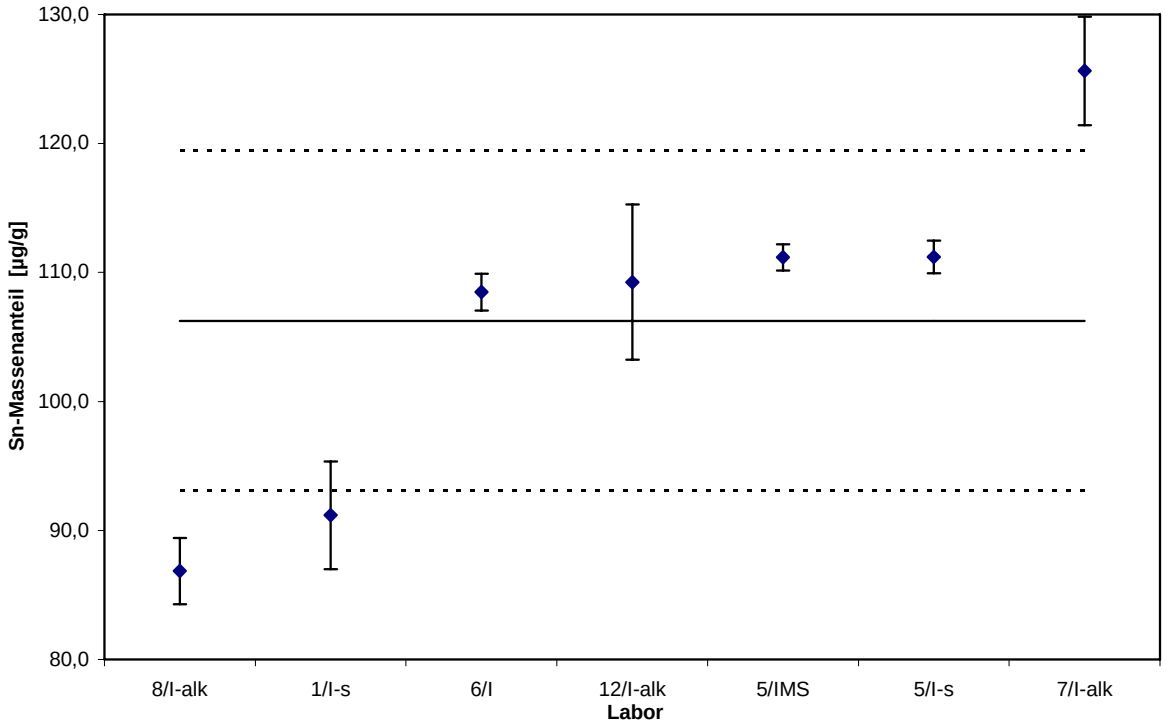

Abb. 27: Laborergebnisse „Zinn“

Lab./Meth.	6/I	9/IMS	5/I-s	5/IMS		Ges.
EW [µg/g]	1,3	1,0	< 1	< 1		N
	0,9	1,4	< 1	< 1		4
	0,6	1,2	< 1	< 1		
	0,7	0,6	< 1	< 1		
			< 1	< 1		
			< 1	< 1		
			< 1	< 1		
			< 1	< 1		
M [µg/g]	**0,88**	**1,05**	**< 1**	**< 1**		**0,96**
s [µg/g]	0,310	0,342				0,124
s^2	0,096	0,117				
$\bar{s}$						0,2305
s_{rel}	0,354	0,325				0,129

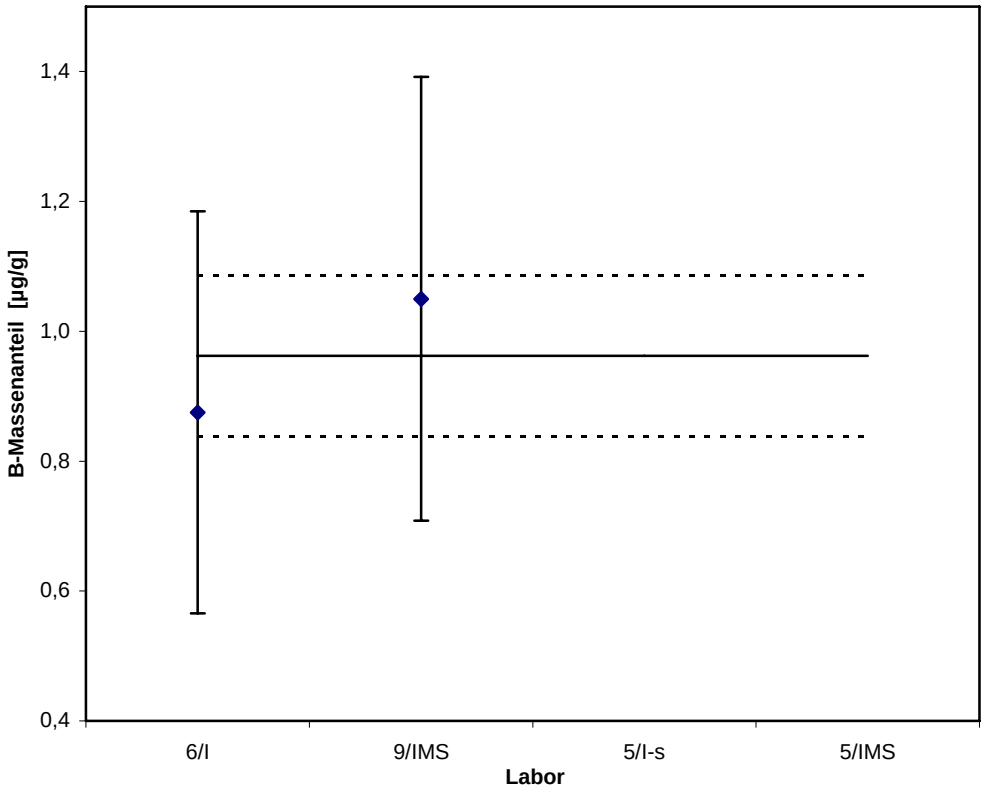

Abb. 28: Laborergebnisse „Bor“

Lab./Meth.	4/NAA	8/I-alk	5/I-s	5/IMS		Ges.
EW [µg/g]	0,30	1,1	< 1	< 1		N
	0,33	1,5	< 1	< 1		4
	0,32	1,1	< 1	< 1		
	0,33	1,1	< 1	< 1		
	0,34	0,9	< 1	< 1		
	0,31	0,9	< 1	< 1		
	0,29	1,0	< 1	< 1		
	0,32	0,9	< 1	< 1		
		1,0				
		1,1				
		1,3				
		0,8				
M [µg/g]	**0,32**	**1,06**	**< 1**	**< 1**		**0,69**
s [µg/g]	0,015	0,190				0,525
s^2	0,000	0,043				
$\bar{s}$						0,1041
s_{rel}	0,049	0,179				0,764

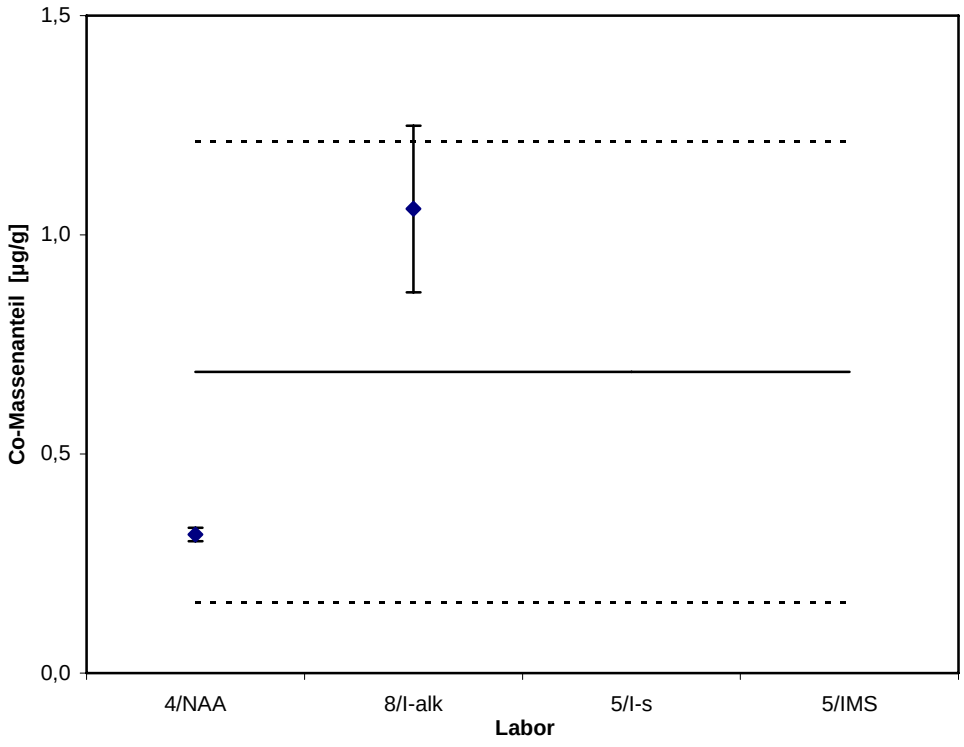

Abb. 29: Laborergebnisse „Cobalt“

Lab./Meth.	5/IMS	5/I-s	9/IMS	6/I	15/I-alk		Ges.
EW [µg/g]	1,07	0,95	1,04	1,02	2,0		N
	1,08	1,07	1,01	1,00	2,0		4
	0,97	1,02	0,92	1,04	2,0		
	0,96	1,03	1,06	1,01	2,0		
	0,94	0,92			2,0		
	0,96	0,94			2,0		
	0,88	1,05			2,0		
	0,86	1,03			2,0		
M [µg/g]	**0,97**	**1,00**	**1,01**	**1,02**	**2,00**		**1,00**
s [µg/g]	0,079	0,054	0,060	0,017	0,000		0,022
s^2	0,004	0,002	0,004	0,000	0,000		
$\bar{s}$							0,0522
s_{rel}	0,082	0,054	0,060	0,017	0,000		0,023

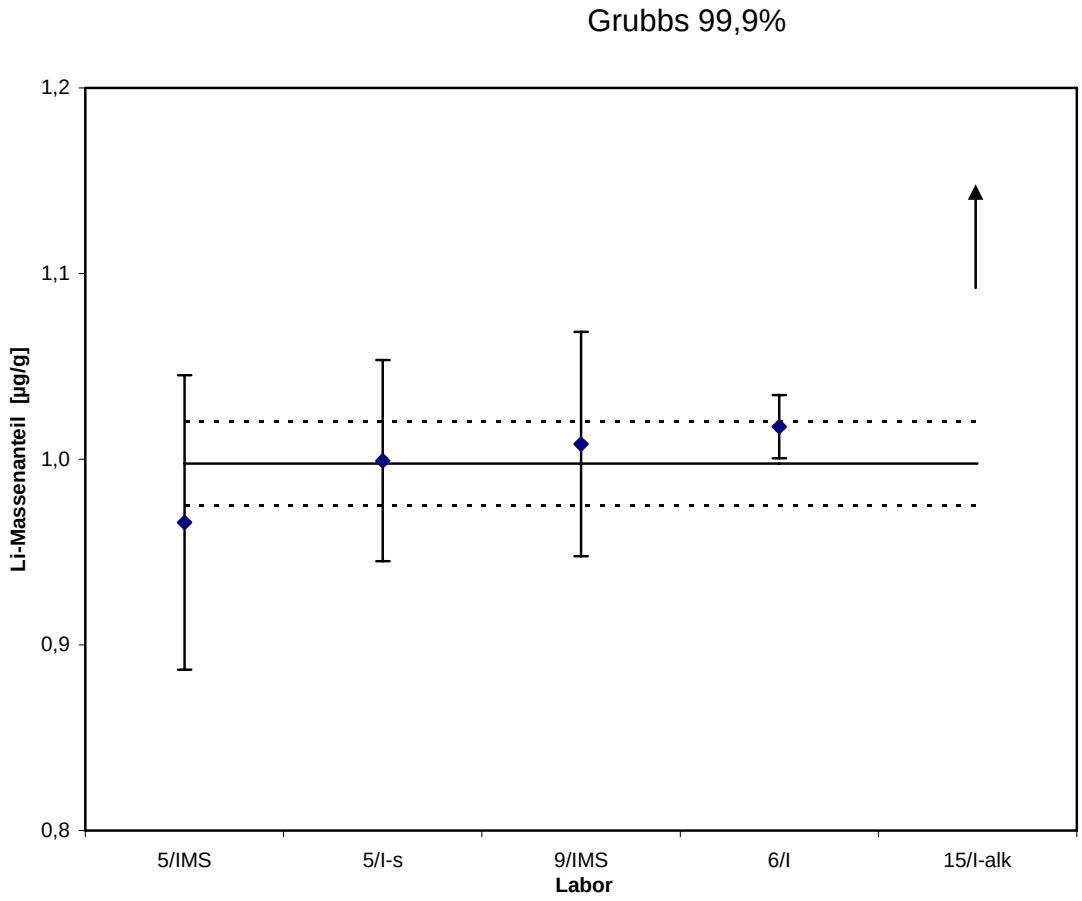

Abb. 30: Laborergebnisse „Lithium“

9. Zertifizierte Massenanteile und Werte zur Information

Folgende Massenanteile mit den dazugehörigen Unsicherheiten sind zertifiziert (Tab. 5 und 6), als indikative Werte (Tab. 7) bzw. zur Information angegeben (Tab. 8):

Tab. 5: Massenanteile im Prozentbereich

Element	Massenanteile in %	Unsicherheit in % *
Si	11,98	0,20
Fe	0,1054	0,0021
Cu	0,0297	0,0008
Mn	0,204	0,004
Mg	0,0452	0,0025
Ni	0,0235	0,0011
Zn	0,0611	0,0012
Ti	0,0790	0,0015

Tab. 6: Massenanteile im mg/kg-Bereich

Element	Massenanteile in mg/kg	Unsicherheit in mg/kg *
Cr	59,3	2,6
Be	2,95	0,17
Bi	140	7
Cd	20,8	1,5
Ga	105	5
Pb	87	7
Sr	260	7
V	98	7
Zr	32,8	0,7

Tab. 7: Indikative Werte (Massenanteile im mg/kg-Bereich)

Element	Massenanteile in mg/kg	Unsicherheit in mg/kg *
Ag	183	10
Ca	11,3	1,4
Hg	35	7
Sb	56	5
Sn	106	11

Tab. 8: Informative Werte (Massenanteile im mg/kg-Bereich)

Element	Massenanteile in mg/kg	Std.-Abw. in mg/kg[1)] *
Li	1,00	0,03
B	< 1,5	
Co	< 1,5	

*Werte gerundet nach DIN 1333 (1992)

[1)] Die Standardabweichung wurde berechnet aus den Mittelwerten der akzeptierten Datensätze aus dem Zertifizierungsringversuch

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

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.

11. 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)

Anhang: Unsicherheitsbeiträge durch Inhomogenitäten und Ringversuch - Gesamtunsicherheit

Tab. A1: Berechung des Unsicherheitsbeitrags durch radiale Inhomogenitäten (Ag und Hg mit Funken-OES nicht bestimmbar)

ZRM "BAM-M316" AlSi12												
Ergebnis			Unsicherheitsbeiträge								Unsicherheit	
			Homogenität								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.%	$s_{radial,eff}$	$s_{radial,eff}$ rel. %
Si	11,98	%	0,16450	0,08503	**0,7**	-0,07947	-0,66	12	0,0310	**0,3**	0,03101	**0,3**
Fe	0,11	%	0,00151	0,00108	**1,0**	-0,00043	-0,41	12	0,0003	**0,3**	0,00028	**0,3**
Cu	0,0297	%	0,00036	0,00044	**1,5**	0,00008	0,27	12	0,0001	**0,2**	0,00025	**0,9**
Mn	0,2040	%	0,00310	0,00043	**0,2**	-0,00267	-1,31	12	0,0006	**0,3**	0,00058	**0,3**
Mg	0,0449	%	0,00390	0,00435	**9,7**	0,00045	1,00	12	0,0007	**1,6**	0,00192	**4,3**
Ni	0,0235	%	0,00041	0,00017	**0,7**	-0,00024	-1,02	12	0,0001	**0,3**	0,00008	**0,3**
Zn	0,06	%	0,00109	0,00070	**1,1**	-0,00039	-0,64	12	0,0002	**0,3**	0,00021	**0,3**
Ti	0,08	%	0,00103	0,00038	**0,5**	-0,00065	-0,82	12	0,0002	**0,2**	0,00019	**0,2**
Cr	59,30	µg/g	1,15500	0,45020	**0,8**	-0,70480	-1,19	12	0,2177	**0,4**	0,21772	**0,4**
Be	2,95	µg/g	0,25000	0,27190	**9,2**	0,02190	0,74	12	0,0471	**1,6**	0,10691	**3,6**
Bi	140,00	µg/g			**0,0**	0,00000	0,00	12	0,0000	**0,0**	0,00000	**0,0**
Cd	20,80	µg/g	3,00000	0,23160	**1,1**	-2,76840	-13,31	12	0,5655	**2,7**	0,56551	**2,7**
Ga	105,00	µg/g	1,71000	2,31510	**2,2**	0,60510	0,58	12	0,3223	**0,3**	1,56064	**1,5**
Pb	87,00	µg/g	3,20000	0,74500	**0,9**	-2,45500	-2,82	12	0,6032	**0,7**	0,60321	**0,7**
Sr	260,00	µg/g	6,00000	2,39300	**0,9**	-3,60700	-1,39	12	1,1310	**0,4**	1,13102	**0,4**
V	98,00	µg/g	2,00000	1,52310	**1,6**	-0,47690	-0,49	12	0,3770	**0,4**	0,37701	**0,4**
Zr	32,80	µg/g	1,13000	0,28090	**0,9**	-0,84910	-2,59	12	0,2130	**0,6**	0,21301	**0,6**
Ag	183,00	µg/g			**0,0**	0,00000	0,00	12	0,0000	**0,0**		
Ca	11,32	µg/g	0,65000	0,63290	**5,6**	-0,01710	-0,15	12	0,1225	**1,1**	0,12253	**1,1**
Hg	34,53	µg/g			**0,0**	0,00000	0,00	12	0,0000	**0,0**		
Li	1,00	µg/g	0,53000	0,72190	**72,2**	0,19190	19,19	12	0,0999	**10,0**	0,49014	**49,0**
Sb	56,04	µg/g	8,10000	1,36300	**2,4**	-6,73700	-12,02	12	1,5269	**2,7**	1,52688	**2,7**
Sn	106,25	µg/g	3,90000	1,03900	**1,0**	-2,86100	-2,69	12	0,7352	**0,7**	0,73516	**0,7**

Tab. A2: Berechung des Unsicherheitsbeitrags durch axiale Inhomogenitäten

ZRM "BAM-M316" AlSi12												
Ergebnis			Unsicherheitsbeiträge								Unsicherheit	
			Homogenität								axial	
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.%	$s_{axial,eff}$	$s_{axial,eff}$ rel. %
Si	11,98	%	0,01385	0,09350	**0,8**	0,07965	0,66	6	0,0045	**0,0**	0,09247	**0,8**
Fe	0,11	%	0,00015	0,00046	**0,4**	0,00031	0,30	6	0,0000	**0,0**	0,00044	**0,4**
Cu	0,0297	%	0,00002	0,00015	**0,5**	0,00013	0,44	6	0,0000	**0,0**	0,00015	**0,5**
Mn	0,2040	%	0,00023	0,00069	**0,3**	0,00046	0,23	6	0,0001	**0,0**	0,00065	**0,3**
Mg	0,0449	%	0,00030	0,00050	**1,1**	0,00020	0,45	6	0,0001	**0,2**	0,00040	**0,9**
Ni	0,0235	%	0,00003	0,00015	**0,6**	0,00012	0,50	6	0,0000	**0,0**	0,00014	**0,6**
Zn	0,06	%	0,00003	0,00011	**0,2**	0,00007	0,12	6	0,0000	**0,0**	0,00010	**0,2**
Ti	0,08	%	0,00016	0,00043	**0,5**	0,00027	0,34	6	0,0001	**0,1**	0,00040	**0,5**
Cr	59,30	µg/g	0,51251	1,22700	**2,1**	0,71449	1,20	6	0,1664	**0,3**	1,11484	**1,9**
Be	2,95	µg/g	0,01040	0,02415	**0,8**	0,01375	0,47	15	0,0017	**0,1**	0,02180	**0,7**
Bi	140,00	µg/g	0,50596	1,10000	**0,8**	0,59404	0,42	6	0,1643	**0,1**	0,97673	**0,7**
Cd	20,80	µg/g	0,38816	0,48000	**2,3**	0,09184	0,44	6	0,1260	**0,6**	0,28237	**1,4**
Ga	105,00	µg/g	0,49261	1,11100	**1,1**	0,61839	0,59	6	0,1599	**0,2**	0,99582	**0,9**
Pb	87,00	µg/g	0,22804	2,48000	**2,9**	2,25196	2,59	6	0,0740	**0,1**	2,46949	**2,8**
Sr	260,00	µg/g	0,24221	1,34740	**0,5**	1,10519	0,43	6	0,0786	**0,0**	1,32545	**0,5**
V	98,00	µg/g	0,84600	0,54920	**0,6**	-0,29680	-0,30	15	0,1343	**0,1**	0,13429	**0,1**
Zr	32,80	µg/g	0,67400	0,20900	**0,6**	-0,46500	-1,42	15	0,1070	**0,3**	0,10699	**0,3**
Ag	183,00	µg/g	0,89443	2,00000	**1,1**	1,10557	0,60	6	0,2904	**0,2**	1,78885	**1,0**
Ca	11,32	µg/g	0,09630	0,09100	**0,8**	-0,00530	-0,05	15	0,0153	**0,1**	0,01529	**0,1**
Hg	34,53	µg/g	0,20976	0,33980	**1,0**	0,13004	0,38	6	0,0681	**0,2**	0,26733	**0,8**
Li	1,00	µg/g	0,03500	0,04810	**4,8**	0,01310	1,31	15	0,0056	**0,6**	0,03299	**3,3**
Sb	56,04	µg/g	0,69760	0,51820	**0,9**	-0,17940	-0,32	6	0,2265	**0,4**	0,22649	**0,4**
Sn	106,25	µg/g	1,57000	1,03900	**1,0**	-0,53100	-0,50	15	0,2492	**0,2**	0,24922	**0,2**

Be, Ca, Li, Sn, V, Zr: Funken-OES

Mg: ohne Proben 309, 312, 314, 316, 327, 335, 341, 342, 343, 350, 353, 354, 401, 406, 414, 415, 416, 423, 428, 429, 439

Tab. A3: Berechung der Gesamtunsicherheit

ZRM "BAM-M316" AlSi12										
Ergebnis			Ringversuch				Unsicherheit RV + radial + axial			
Element	M	Einheit	s_{Ring}	$100*(s_{Ring}/M)$	n	$s_{axial,eff}$	u_{gesamt}	u_{Gesamt} rel. %	$s_{radial,eff}$	U
Si	11,98	%	0,04200	**0,4**	6	0,09247	0,09903	**0,8**	0,03101	**0,19805**
Fe	0,11	%	0,00291	**2,8**	11	0,00044	0,00102	**1,0**	0,00028	**0,00204**
Cu	0,0297	%	0,00068	**2,3**	9	0,00015	0,00037	**1,3**	0,00025	**0,00074**
Mn	0,2040	%	0,00496	**2,4**	11	0,00065	0,00173	**0,8**	0,00058	**0,00347**
Mg	0,0449	%	0,00112	**2,5**	8	0,00040	0,00201	**4,5**	0,00192	**0,00401**
Ni	0,0235	%	0,00162	**6,9**	10	0,00014	0,00054	**2,3**	0,00008	**0,00108**
Zn	0,06	%	0,00179	**2,9**	11	0,00010	0,00059	**1,0**	0,00021	**0,00117**
Ti	0,08	%	0,00171	**2,2**	9	0,00040	0,00072	**0,9**	0,00019	**0,00145**
Cr	59,30	µg/g	1,87700	**3,2**	9	1,11484	1,29681	**2,2**	0,21772	**2,59363**
Be	2,95	µg/g	0,17500	**5,9**	8	0,02180	0,12543	**4,3**	0,10691	**0,25086**
Bi	140,00	µg/g	8,56000	**6,1**	7	0,97673	3,37959	**2,4**	0,00000	**6,75919**
Cd	20,80	µg/g	0,91600	**4,4**	8	0,28237	0,71022	**3,4**	0,56551	**1,42044**
Ga	105,00	µg/g	5,01300	**4,8**	9	0,99582	2,49389	**2,4**	1,56064	**4,98778**
Pb	87,00	µg/g	5,26400	**6,1**	8	2,46949	3,15055	**3,6**	0,60321	**6,30110**
Sr	260,00	µg/g	5,65000	**2,2**	5	1,32545	3,06929	**1,2**	1,13102	**6,13857**
V	98,00	µg/g	8,47700	**8,7**	7	0,13429	3,22890	**3,3**	0,37701	**6,45781**
Zr	32,80	µg/g	0,55400	**1,7**	8	0,10699	0,30852	**0,9**	0,21301	**0,61704**
Ag	183,00	µg/g	10,03000	**5,5**	5	1,78885	4,82910	**2,6**	0,00000	**9,65819**
Ca	11,32	µg/g	1,30500	**11,5**	4	0,01529	0,66408	**5,9**	0,12253	**1,32816**
Hg	34,53	µg/g	6,76700	**19,6**	5	0,26733	3,03808	**8,8**	0,00000	**6,07616**
Li	1,00	µg/g	0,44900	**44,9**	4	0,03299	0,54012	**54,0**	0,49014	**1,08024**
Sb	56,04	µg/g	4,25700	**7,6**	6	0,22649	2,32443	**4,1**	1,52688	**4,64887**
Sn	106,25	µg/g	13,17700	**12,4**	7	0,24922	5,04057	**4,7**	0,73516	**10,08114**