

EURONORM-ZRM

Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung
BERLIN-DAHLEM

Max-Planck-Institut
für Eisenforschung
DUSSELDORF

Staatl. Materialprüfungsamt
Nordrhein-Westfalen
DORTMUND

in Verbindung mit dem

Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute

Analysen-Kontrollprobe 227-1/

Für die Analysenkontrollprobe 227-1 werden auf Grund der unten aufgeführten Untersuchungsergebnisse folgende Gehalte bescheinigt:

| | |
|---------------------|------------------|
| 0,950 % Kohlenstoff | (s = 0,013 % C) |
| 0,272 % Silicium | (s = 0,013 % Si) |
| 0,236 % Mangan | (s = 0,007 % Mn) |
| 0,016 % Phosphor | (s = 0,001 % P) |
| 0,022 % Schwefel | (s = 0,002 % S) |
| 4,25 % Chrom | (s = 0,02 % Cr) |
| 2,64 % Molybdän | (s = 0,05 % Mo) |
| 2,44 % Vanadin | (s = 0,03 % V) |
| 3,03 % Wolfram | (s = 0,06 % W) |
| 0,124 % Kupfer | (s = 0,005 % Cu) |
| 0,114 % Nickel | (s = 0,008 % Ni) |
| 0,040 % Stickstoff | (s = 0,002 % N) |

Berlin - Dortmund - Düsseldorf, im Oktober 1971

BAM
Berlin-Dahlem
gez. Pohl

MPI
Düsseldorf
gez. Engell

MPA
Dortmund
gez. Stupp

Chemikerausschuß VDEh
gez. Koch

Untersuchende Stellen:

- 1 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
- 2 Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund-Aplerbeck
- 3 Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf
- 4 Deutsche Edelstahlwerke GmbH, Krefeld
- 5 Edelstahlwerk Witten AG, Witten (Ruhr)
- 6 Fried. Krupp Hüttenwerke AG, Werk Bochum, Bochum
- 7 Gebr. Böhler & Co. AG, Düsseldorf-Oberkassel
- 8 Klöckner-Werke AG, Hüttenwerke, Werk Georgsmarienhütte, Georgsmarienhütte
- 9 Stahlwerke Röchling-Burbach GmbH, Völklingen-Saar
- 10 Stahlwerke Bochum AG, Bochum
- 11 Daimler-Benz AG, Stuttgart-Untertürkheim

U n t e r s u c h u n g s e r g e b n i s s e :
(Laboratoriumsmittelwerte aus je 6 Bestimmungen)

| Lab. Nr. | % C | % Si | % Mn | % P | % S | % Cr | % Mo | % V | % W | % Cu | % Ni | % N |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 1 | 0,926 | 0,264 | 0,243 | 0,0167 | 0,0216 | 4,272 | 2,637 | 2,412 | 3,062 | 0,121 | 0,112 | 0,0380 |
| 2 | 0,956 | 0,265 | 0,234 | 0,0145 | 0,0219 | 4,233 | 2,710 | 2,507 | 2,997 | 0,133 | 0,118 | 0,0399 |
| 3 | 0,930 | 0,272 | 0,227 | 0,0183 | 0,0203 | 4,228 | 2,608 | 2,438 | 3,048 | 0,123 | 0,112 | 0,0390 |
| 4 | 0,944 | 0,253 | 0,238 | 0,0147 | 0,0198 | 4,228 | 2,727 | 2,442 | 3,003 | 0,119 | 0,119 | 0,0395 |
| 5 | 0,955 | 0,268 | 0,237 | 0,0169 | 0,0235 | 4,240 | 2,698 | 2,445 | 2,963 | 0,126 | 0,106 | 0,0403 |
| 6 | 0,964 | 0,288 | 0,229 | 0,0144 | 0,0245 | 4,273 | 2,607 | 2,444 | 2,953 | 0,125 | 0,100 | 0,0421 |
| 7 | 0,964 | 0,267 | 0,245 | 0,0151 | 0,0217 | 4,268 | 2,598 | 2,402 | 3,072 | 0,128 | 0,125 | 0,0422 |
| 8 | 0,964 | 0,273 | 0,227 | 0,0162 | 0,0220 | 4,256 | 2,582 | 2,444 | 3,075 | 0,119 | 0,116 | 0,0380 |
| 9 | 0,949 | 0,264 | 0,240 | 0,0140 | 0,0240 | 4,258 | 2,587 | 2,413 | 3,097 | 0,122 | 0,113 | 0,0403 |
| 10 | 0,942 | 0,302 | 0,237 | 0,0140 | 0,0242 | 4,255 | 2,653 | 2,443 | 3,020 | 0,121 | 0,125 | 0,0358 |
| 11 | 0,957 | 0,280 | 0,244 | 0,0155 | 0,0204 | 4,297 | 2,598 | 2,452 | 2,958 | 0,129 | 0,110 | 0,0426 |
| \bar{x} : | 0,9500 | 0,2723 | 0,2364 | 0,0155 | 0,0222 | 4,255 | 2,637 | 2,440 | 3,030 | 0,124 | 0,1142 | 0,0397 |
| s: | 0,0134 | 0,0133 | 0,0065 | 0,0014 | 0,0017 | 0,022 | 0,053 | 0,026 | 0,055 | 0,005 | 0,0076 | 0,0020 |

(\bar{x} = Gesamtmittel; s = Standardabweichung, Streuung der Laboratoriumsmittelwerte um das Gesamtmittel \bar{x})

U n t e r s u c h u n g s v e r f a h r e n :

| Element | Laboratorium | Verfahren |
|-------------|--------------------------------|---|
| Kohlenstoff | 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 | Coulometrisch-potentiometrische Bestimmung; Verbrennungsverfahren |
| | 2, 10 | Leitfähigkeitsdifferenz-Messung; Verbrennungsverfahren |
| Silicium | 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11 | Gewichtsanalytische Bestimmung; Perchlorsäure-Verfahren |
| | 1 | Gewichtsanalytische Bestimmung; Salzsäure-Verfahren |
| | 2 | Photometrische Bestimmung; Molybdänblau-Verfahren |
| | 9 | Gewichtsanalytische Bestimmung; Schwefelsäure-Verfahren |
| Mangan | 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 | Photometrische Bestimmung; Perjodat-Oxydation |
| | 7 | Maßanalytisch-potentiometrische Bestimmung; Pyrophosphat-Verfahren |
| Phosphor | 1, 2, 5, 8, 10 | Photometrische Bestimmung; Messung des mit Methylisobutylketon extrahierten Vanadatomolybdato- phosphat-Komplexes |
| | 4, 6, 9 | Photometrische Bestimmung; Molybdänblau-Verfahren, mit Extraktion |
| | 7 | Maßanalytische Bestimmung; Alkalimetrische Titration des Ammoniummolybdatophosphats |
| | 11 | Photometrische Bestimmung; Molybdänblau-Verfahren, direkte Messung, ohne Extraktion |

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

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

EURONORM-ZRM Nr. 227 - 1 (Spurenelemente)

Laboratoriumsmittelwerte (4 Bestimmungen), Massenanteil in µg/g

| Nr. | Sn | Sb | Ag |
|------|-----|-------|-------|
| 1 | 203 | 27 | 0,30 |
| 2 | 204 | 31 | 0,38 |
| 3 | 240 | 31 | 0,38 |
| 4 | 246 | 31 | 0,51 |
| 5 | 247 | 32 | 0,58 |
| 6 | 250 | 32 | ----- |
| 7 | 252 | 36 | 1,00 |
| 8 | 252 | 37 | 1,00 |
| 9 | 255 | 38 | 1,00 |
| 10 | 256 | 41 | ----- |
| 11 | 257 | 42 | ----- |
| 12 | 263 | 44 | |
| 13 | 268 | ----- | |
| 14 | 282 | ----- | |
| 15 | 291 | | |
| M(M) | 251 | 35 | 0,64 |
| s(M) | 24 | 5 | |
| s(W) | 5 | 2 | |

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

$$s(M) = \sqrt{\frac{s(b)^2 + s(w)^2}{4}}$$

Die durch "-----" gekennzeichneten Plätze vertreten Laboratoriumsmittelwerte, die mit einem statistischen Test nach Cochran bzw. Grubbs als Ausreißer erkannt und entfernt worden sind.

ZERTIFIZIERTE WERTE (Massenanteil in µg/g)

| | Sn | Sb |
|--------|-----|----|
| M(M) | 251 | 35 |
| C(95%) | 13 | 3 |

C(95%) ist die halbe Breite des Vertrauensbereiches auf dem Vertrauensniveau 95 %. t ist der entsprechende Student-Faktor (t-Verteilung) und n die Anzahl der Laboratoriumsmittelwerte. Weitere Informationen siehe ISO Guide 35:1989 section 4.

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

Beschreibung der Probe

Düsseldorf, Dezember 1994

Die Probe besteht aus feinen Stahlspänen und ist von allen Feinanteilen durch Absieben befreit. Die Proben sind in Glasflaschen zu 100 g abgepackt.

Zur Information

Te < 5 µg/g
 Se < 10 µg/g
 Pb < 4 µg/g
 Zn < 14 µg/g

Die Probe ist hergestellt und wird herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft "Zertifiziertes Referenzmaterial Eisen und Stahl" in der Bundesrepublik Deutschland unter der Schirmherrschaft der Koordinierungskommission für die Nomenklatur der Stahlerzeugnisse (COCOR) - Europäisches Komitee für Eisen- und Stahlnormung (ECISS).

Die Arbeitsgemeinschaft wird gebildet aus:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin,
 Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen (MPA NRW), Dortmund,
 Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf, und
 Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Chemikerausschuß), Düsseldorf (Geschäftsführung für die Arbeitsgemeinschaft).

Die Zertifizierung erfolgte durch die Herstellergemeinschaft für Europäische Zertifizierte Referenzmaterialien (EURONORM-ZRM) nach Zustimmung ihrer Mitglieder, dem Institut de Recherches de la Sidérurgie Française (IRSID) und dem Centre Technique des Industries de la Fonderie (CTIF), Frankreich, dem Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), Großbritannien, und der obengenannten deutschen Arbeitsgemeinschaft sowie der beteiligten Laboratorien.

Der Vertrieb der Proben für die Arbeitsgemeinschaft erfolgt durch die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin.

Teilnehmende Laboratorien

ACERINOX, S. A., Algeciras - Cadiz (Spanien)
 AG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen-Saar (Bundesrepublik Deutschland)
 Aubert & Duval, Aciérie des Ancizes, Les Ancizes (Frankreich)
 Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg (Österreich)
 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (Bundesrepublik Deutschland)
 CENIM, Madrid (Spanien)
 Centre de Recherches de Mazières, Pont-à-Mousson (Frankreich)
 Hoogovens Groep BV, IJmuiden (Niederlande)
 Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH, Duisburg (Bundesrepublik Deutschland)
 Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (Bundesrepublik Deutschland)
 Ministry of Defence, DQA/TS, London (Großbritannien)
 Ridsdale & Co. Ltd., Middlesbrough (Großbritannien)
 Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen (MPA NRW), Dortmund (Bundesrepublik Deutschland)
 Thyssen Stahl AG, Duisburg (Bundesrepublik Deutschland)
 Ugine A.C.G., Centre de Recherches, Isbergues (Frankreich)
 Ugine A.C.G., Usine de l'Ardoise, Laudun (Frankreich)

Untersuchungsverfahren

| Element | Lfd. Nr. | Verfahren |
|---------|---------------------|--|
| Sn | 1, 9, 10, 11, 13 | Atomabsorptionsspektrometrie |
| | 2, 5, 7, 15 | Plasma-Emissionsspektrometrie |
| | 3 | Photometrie; substituierte Fluorone, Halogenid-Abtrennung |
| | 4, 6, 14 | Atomabsorptionsspektrometrie, flammenlose |
| | 8 | ICP-MS |
| | 12 | Photometrie; Dithiol, Extraktion |
| Sb | 1 | ICP-MS |
| | 2, 4, 7, 10, 11 | Atomabsorptionsspektrometrie flammenlose |
| | 3, 5, 6, 8, 9, 12 | Atomabsorptionsspektrometrie |
| Ag | 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9 | Atomabsorptionsspektrometrie flammenlose |
| | 7 | Atomabsorptionsspektrometrie |

Weitere Informationen

Angaben über Herstellung, Zertifizierung und Bezugsmöglichkeiten dieser Europäischen Zertifizierten Referenzmaterialien (EURONORM-ZRM) sowie über die Anwendungen der in diesem Zertifikat enthaltenen statistischen Daten finden sich in den Mitteilungen No. 1 (ECISS) und No. 5 (EGKS), beide zu beziehen durch die nationalen Normenorganisationen (in Deutschland bei der Vertriebsstelle des DIN: Beuth-Verlag GmbH, Burggrafenstraße 4-10, 10787 Berlin).

Des informations complémentaires sur la fabrication, la certification et la distribution des Matériaux de Référence Certifiés Européens (EURONORM-MRC) ainsi que sur l'utilisation des informations statistiques données sur le certificat se trouvent dans les circulaires d'information No. 1 (ECISS) et No. 5 (CECA). On peut se procurer ces deux circulaires auprès des organismes de normalisation (pour la France: AFNOR, Tour Europe, Cedex 7, 92080 Paris La Défense).

For information regarding the preparation, certification, and supply of these European Certified Reference Materials (EURONORM-CRMs) and the use of the statistical information given on this certificate, please refer to Information Circulars No. 1 (ECISS) and No. 5 (ECSC), both of which are available from the national standards body in your country (in the UK this is the BSI, 2 Park Street, London W1A 2BS).

| Element | Laboratorium | Verfahren |
|------------|-------------------------------|--|
| Schwefel | 1, 11 | Coulometrisch-potentiometrische Bestimmung; Verbrennung im Widerstandsofen |
| | 4, 5, 6, 8, 9 | Alkalimetrische Bestimmung; Verbrennung im Widerstandsofen |
| | 2, 3, 10 | Leitfähigkeitsdifferenz-Messung; Verbrennung im Widerstandsofen |
| | 7 | Jodometrische Bestimmung; Verbrennung im Widerstandsofen |
| Chrom | 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 | Maßanalytisch-potentiometrische Bestimmung; Persulfat-Oxydation, Titration mit Eisen(II)- sulfatlösung |
| | 10 | Maßanalytische Bestimmung; Perchlorsäure-Oxydation |
| Molybdän | 1, 2, 6, 10 | Photometrische Bestimmung; Extraktion der reduzierten Molybdän-Thiozyanat-Verbindung und Messung der organischen Phase |
| | 3, 4, 5, 7, 8, 11 | Photometrische Bestimmung; Thiocyanat-Zinn(II)- chlorid-Verfahren, ohne Extraktion |
| | 9 | Photometrische Bestimmung; Brenzkatechin- disulfonsäure |
| Vanadin | 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 | Maßanalytisch-potentiometrische Bestimmung; Kaliumpermanganat-Oxydation |
| | 10 | Maßanalytische Bestimmung; Perchlorsäure-Oxydation |
| Wolfram | 1, 2, 3, 5, 7, 8 | Photometrische Bestimmung; Thiocyanat-Zinn(II)- chlorid-Verfahren |
| | 4, 6, 9, 10, 11 | Gewichtsanalytische Bestimmung |
| Kupfer | 1 | Photometrische Bestimmung; Messung der organischen Phase nach Extraktion mit Bleidiaethylthiocarbamat und Chloroform |
| | 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11 | Photometrische Bestimmung; Messung des extrahierten Bichinolin-Komplexes in der organischen Phase |
| | 4, 5 | Photometrische Bestimmung; 2,2'-Bichinolin- Dimethylformamid-Verfahren |
| Nickel | 1, 2, 4, 7 | Photometrische Bestimmung; Diacetyldioxim- Verfahren, Messung der organischen Phase nach Extraktion des Nickelkomplexes mit Chloroform |
| | 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11 | Photometrische Bestimmung; Diacetyldioxim- Verfahren, ohne Extraktion |
| Stickstoff | 7, 8, 11 | Maßanalytische Bestimmung; Lösen in verdünnter Säure, Eindampfen mit Schwefelsäure zum Rauchen, Destillation mit konzentrierter Natronlauge, acidimetrische Titration |
| | 10 | Photometrische Bestimmung; Lösen in verdünnter Säure, Eindampfen mit Schwefelsäure zum Rauchen, Destillation mit konzentrierter Natronlauge, Neßler-Verfahren |
| | 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 | Wärmeleitfähigkeitsmessung - Trägergasverfahren, Aufschmelzen im Graphittiegel |