

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)
Zertifikat über die chemische Analyse

EURONORM-ZRM Nr. 294-1 (Manganstahl 1.3816)

Laboratoriumsmittelwerte (4 Bestimmungen), Massenanteil in %

Lfd. Nr.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	As	Co	Cu	N	V
1	0,0633	0,2642	18,5765	0,0233	0,00011	17,8350	0,0802	0,4121	0,00278	0,0262	0,0223	0,5378	0,0634
2	0,0637	0,2728	18,6141	0,0239	0,00015	17,8873	0,0823	0,4185	0,00303	0,0268	0,0225	0,5411	0,0656
3	0,0638	0,2758	18,6145	0,0252	0,00015	17,9151	0,0826	0,4189	0,00318	0,0270	0,0227	0,5455	0,0664
4	0,0644	0,2781	18,6233	0,0255	0,00023	17,9210	0,0832	0,4208	0,00340	0,0270	0,0230	0,5512	0,0677
5	0,0647	0,2785	18,6250	0,0269	0,00028	17,9275	0,0836	0,4252	0,00363	0,0285	0,0231	0,5536	0,0677
6	0,0652	0,2802	18,6275	0,0272	0,00029	17,9466	0,0837	0,4264	0,00363	0,0285	0,0234	0,5570	0,0679
7	0,0655	0,2818	18,6335	0,0277	0,00030	17,9500	0,0850	0,4278	0,00365	0,0288	0,0235	0,5644	0,0679
8	0,0660	0,2846	18,6456	0,0279	0,00035	17,9692	0,0856	0,4283	0,00365	0,0288	0,0244	0,5672	0,0682
9	0,0664	0,2849	18,6550	0,0283	0,00035	17,9729	0,0863	0,4285	0,00373	0,0290	0,0244	0,5690	0,0685
10	0,0667	0,2853	18,6953	0,0283	0,00048	17,9771	0,0865	0,4288	0,00374	0,0291	0,0250	0,5720	0,0687
11	0,0667	0,2890	18,6987	0,0284	0,00048	17,9778	-----	0,4349	0,00388	0,0293	0,0251	0,5835	0,0694
12	0,0667	0,2899	18,7050	0,0285	0,00053	18,0351	0,0868	0,4376	0,00395	0,0300	0,0254	0,5895	0,0732
13	0,0685	0,2912	18,7343	0,0286	-----	18,0403	0,0889	0,4386	0,00433	0,0306	0,0254	0,5905	0,0742
14	0,0686	0,2912	18,7673	0,0290	-----	18,1090	0,0907	0,4388	0,00458	0,0307	0,0262	0,5955	0,0746
15	-----	0,2931	18,7685	-----	-----	18,1973	0,0917	0,4424	-----	0,0317	0,0263	-----	0,0777
16	-----	-----	18,8308	-----	-----	-----	0,0944	-----	-----	-----	-----	-----	-----
17	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
M(M)	0,0657	0,2827	18,6759	0,0271	0,00031	17,9774	0,0861	0,4285	0,00365	0,0288	0,0242	0,5655	0,0694
s(M)	0,0017	0,0080	0,0704	0,0019	0,00014	0,0897	0,0039	0,0087	0,00048	0,0016	0,0014	0,0189	0,0039
s(w)	0,0004	0,0034	0,0645	0,0003	0,00006	0,0427	0,0007	0,0041	0,00015	0,0004	0,0004	0,0033	0,0007

Lfd. Nr.	Al	B	Nb	Pb	Sn	Ti	W	Zr	Bi	Ca	Sb	Te
1	0,0051	0,00006	0,00015	0,000088	0,00097	0,00010	0,00065	0,00001	< 0,000005	0,00002	0,000445	< 0,000006
2	0,0068	0,00007	0,00020	0,000125	0,00105	0,00033	0,00085	0,00010	< 0,000005	0,00004	0,000483	< 0,000005
3	0,0070	0,00007	0,00025	0,000148	0,00110	0,00055	0,00098	0,00010	< 0,00001	0,00005	0,000550	0,000078
4	0,0076	0,00009	0,00040	0,000151	0,00128	0,00060	< 0,0010	< 0,0001	< 0,00005	< 0,00010	0,000550	-----
5	0,0080	0,00010	0,00100	< 0,0002	0,00163	0,00063	0,00100	0,00012	-----	0,00020	0,000557	-----
6	0,0082	0,00010	< 0,001	< 0,001	0,00165	0,00064	0,00103	< 0,0005	-----	< 0,00030	0,000625	-----
7	0,0092	0,00016	< 0,001	-----	0,00168	0,00070	0,00109	< 0,0010	-----	0,00048	< 0,0007	-----
8	0,0097	0,00020	-----	-----	0,00190	< 0,001	0,00110	< 0,0010	-----	0,00050	-----	-----
9	0,0099	< 0,0002	0,00130	-----	-----	0,00145	-----	-----	-----	0,00053	-----	-----
10	0,0101	< 0,0005	0,00264	-----	-----	0,00145	0,00245	-----	-----	-----	-----	-----
11	0,0102	-----	0,00345	-----	-----	0,00153	< 0,004	-----	-----	-----	-----	-----
12	0,0104	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
13	0,0111	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
14	0,0145	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
15	0,0150	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

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

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

Die durch "-----" gekennzeichneten Plätze vertreten Laboratoriumsmittelwerte, die mit einem statistischen Test nach Cochran bzw. Grubbs als Ausreißer erkannt und entfernt worden sind. Werte in *Kursiv* sind ausschließlich zur Information.

ZERTIFIZIERTE WERTE (Massenanteil in %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	As	Co	Cu	N	V
M(M)	0,0657	0,283	18,68	0,0271	0,00031	17,98	0,0861	0,429	0,0037	0,0288	0,0242	0,566	0,0694
C(95%)	0,0010	0,005	0,04	0,0011	0,00009	0,05	0,0022	0,005	0,0003	0,0009	0,0007	0,011	0,0021

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.

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

Düsseldorf, April 2005

Beschreibung der Probe

Die Probe besteht aus feinen Stahlspänen (etwa 445 Stück/g) und ist von allen Feinanteilen durch Absieben über ein Edelstahlsieb von 0,4 mm Maschenweite befreit. Die chemische Analyse ist an diesen Spänen durchgeführt worden. Die Proben sind in Glasflaschen zu 100 g abgepackt. Das Material ist auch in Form von Scheiben erhältlich (40 mm Durchmesser, 20 mm hoch).

Die Probe ist hergestellt und wird herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft "Zertifiziertes Referenzmaterial Eisen und Stahl" in der Bundesrepublik Deutschland in Übereinstimmung mit den Empfehlungen der ISO-Richtlinien 30 – 35 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,
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf, und
Stahlinstitut VDEh (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 de Développement des Industries de Mise en Forme des Matériaux (CTIF), Frankreich, dem Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), Großbritannien und der Nordic CRM Working Group (gebildet aus Jernkontoret und dem Korrosions- und Metallforschungsinstitutet AB) 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.

Vorgesehene Verwendung und Stabilität

Dieses EZRM ist für die Kontrolle analytischer Methoden vorgesehen, wie sie in den teilnehmenden Laboratorien angewandt wurden, sowie für die Kalibrierung analytischer Geräte in den Fällen, in denen die Kalibrierung mit Primärsubstanzen (reine stöchiometrische Metalle oder Verbindungen) nicht möglich ist. Außerdem ist es vorgesehen für die Produktion von sekundären Referenzmaterialien. Das Material bleibt stabil, vorausgesetzt, dass die Flaschen verschlossen bleiben und in einer kühlen, trockenen Atmosphäre aufbewahrt werden. Nach dem Öffnen der Flasche sollte der Deckel sofort nach der Entnahme geschlossen werden. Der Inhalt sollte verworfen werden, wenn er sich durch die Einwirkung verunreinigter Luft oder durch Oxidation verfärbt hat.

Die feste Probe ist für die Durchführung und die Kontrolle der Kalibrierung bei Optischen Emissionsspektrometern und Röntgenspektrometern bei der Analyse ähnlichen Materials vorgesehen. Da es leichte Seigerungen in der Mitte von vergossenen Scheibenproben geben kann, sollte eine Fläche von 6 mm Durchmesser in der Mitte für Optische Emissionsspektrometrie nicht benutzt werden. Die zu analysierende Oberfläche der Probe sollte nicht im Anlieferungszustand, sondern erst nach Anschleifen verwendet werden, damit mögliche Schutzschichten entfernt werden. Die Probe bleibt stabil, solange sie nicht extremer Hitze ausgesetzt wird (z.B. während der Bearbeitung der Oberfläche).

Rückführbarkeit

Die Rückführbarkeit dieses EZRM wird durch die Anwendung entweder stöchiometrischer analytischer Techniken oder durch Methoden gesichert, die mit Primärsubstanzen kalibriert wurden.

Teilnehmende Laboratorien

AB Sandvik Materials Technology, Sandviken (Schweden)
AG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen/Saar (Bundesrepublik Deutschland)
AUBERT & DUVAL, Les Ancizes (Frankreich)
Bodycote Materials Testing, Middlesbrough (Großbritannien)
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (Bundesrepublik Deutschland)
C.T.I.F. Centre de Développement des Industries de Mise en Forme des Matériaux, Sèvres (Frankreich)
Corus Testing Solutions, Stocksbridge (Großbritannien)
CRMC - INDUSTRIEEL - Groupe ARCELOR, Le Creusot (Frankreich)
Edelstahl Witten-Krefeld GmbH, Witten (Bundesrepublik Deutschland)
Imphy Ugine Precision - Groupe ARCELOR, Imphy (Frankreich)
Kanthal AB, Hallstahammar (Schweden)
Korrosions- und Metallforschungsinstitutet AB, Stockholm (Schweden)
Krupp Edelstahlprofile GmbH, Siegen (Bundesrepublik Deutschland)
Luxcontrol SA, Esch-sur-Alzette (Luxemburg)
Ridsdale & Co Ltd, Middlesbrough (Großbritannien)
SGS Nederland BV, Spijkenisse (Niederlande)

Ugine & ALZ, Groupe ARCELOR, Isbergues (Frankreich)
 Ugitech - Groupe ARCELOR, Ugine, (Frankreich)
 voestalpine Stahl Linz GmbH, Linz (Österreich)

Untersuchungsverfahren

Element	lfd. Nr.	Verfahren
C	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14 2 9	Infrarot-Absorption Coulometrie Maßanalyse, Acidimetrie nach Absorption in organischem Medium
Si	1, 3, 6, 9, 10, 12 2, 4, 5, 11, 13, 15 7, 14 8	ICP OES Gravimetrie, Einrauchen mit Perchlorsäure Photometrie, Molybdänblau, ohne Extraktion Gravimetrie, Einrauchen mit Salzsäure
Mn	1, 4, 6, 7, 9, 12, 14 2, 5, 16 3, 11, 13 8, 10, 15	ICP OES Photometrie, Periodat-Oxidation Maßanalyse, Permanganometrie, Pyrophosphat-Medium Maßanalyse, Permanganometrie, Zinkoxidabtrennung
P	1, 3, 11, 13, 14 2, 12 4, 8 5, 6, 7, 10 9	ICP OES Photometrie, Molybdänblau, ohne Extraktion Photometrie, Molybdänblau, Extraktion Photometrie, Vanadatomoxydatophosphat, Extraktion Photometrie, Vanadatomoxydatophosphat, ohne Extraktion
S	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12 7 10	Infrarot-Absorption Photometrie, Methylenblau, Entwicklung von H ₂ S mit Ameisensäure und Hypophosphorsäure ICP OES
Cr	1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15 2, 3, 11 4, 13	Maßanalyse mit Fe(II), Persulfat-Oxidation ICP OES Maßanalyse mit Fe(II), Perchlorsäure-Oxidation
Mo	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 15, 16 6 10 12, 14	ICP OES ICP-MS FAAS Photometrie, Thiocyanat – Zinn(II)-chlorid, Extraktion
Ni	1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 13, 14, 15 3, 8, 9, 11	ICP OES FAAS
As	1, 2, 5, 8, 10, 11, 14 3, 12 4 6 7, 9 13	ETAAS ICP OES Photometrie, Diethyldithiocarbamat, Abtrennung als AsH ₃ NAA ICP-MS AAS, Abtrennung als AsH ₃
Co	1, 4, 13, 15 2 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14	FAAS ICP-MS ICP OES
Cu	1, 2, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14 3, 4, 6, 12, 15	ICP OES FAAS
N	1, 3, 10 2, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 14 5 8	Maßanalyse, Acidimetrie nach Destillation, visuelle Endpunkterkennung Wärmeleitfähigkeitsmessung, Aufschmelzen im Graphittiegel Photometrie, Indophenolblau, Destillation Photometrie, Nessler's Reagenz, Destillation

Element	lfd. Nr.	Verfahren
V	1, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15 2 5, 6 11	ICP OES Photometrie, Dimethylnaphthidin FAAS Maßanalyse mit Fe(II), Oxidation mit Mn(VII)
Al	1, 2, 3, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 15 4, 5 6 9 11	ICP OES ICP-MS ETAAS FAAS ohne Abtrennung FAAS, Extraktion des Eisens
B	1 2, 5, 6, 7, 10 3, 4, 8, 9	ICP-MS ICP OES Photometrie, Curcumin
Nb	1, 3, 5, 6, 7, 9, 11 2, 4 10	ICP OES ICP-MS Photometrie, 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol, Extraktion
Pb	1, 2, 3 4 5 6	ETAAS ICP-MS FAAS, Extraktion ICP OES
Sn	1, 3, 4 2 5, 6, 8 7	ETAAS ICP-MS ICP OES AAS, Hydridbildung
Ti	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 7 10	ICP OES ICP-MS Photometrie, Dianthipyrylmethan
W	1, 2, 4, 10, 11 3 5, 6, 8 7	ICP OES Photometrie, Thiocyanat, Reduktion in stark salzsaurer Lösung ICP-MS NAA
Zr	1, 3 2, 4, 5, 6, 7, 8	ICP-MS ICP OES
Bi	1 2 3, 4	AAS, Hydridbildung ICP-MS ETAAS
Ca	1, 2, 8, 9 3, 4, 5, 6, 7	ICP OES FAAS
Sb	1, 3, 6 2 4 5 7	ETAAS ICP-MS ICP OES AAS, Hydridbildung FAAS, Extraktion
Te	1 2 3	AAS, Hydridbildung ETAAS ICP-MS

Abkürzungen:

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ETAAS	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie
FAAS:	Flammen Atomabsorptionsspektrometrie
ICP-MS:	Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie
ICP OES:	Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektrometrie
NAA:	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

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 im CEN-Report CR 10317 und in der Mitteilung Nr. 5 (ECISS), beide zu beziehen durch die nationalen Normenorganisationen oder direkt von CEN, Brüssel (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 le Rapport CEN CR 10317 et dans la circulaire d'information No. 5 (ECISS). On peut se procurer ces deux documents auprès des organismes de normalisation ou auprès du CEN, Bruxelles (pour la France: AFNOR, 11, avenue Francis de Pressené, 93571 Saint Denis la Plaine Cedex).

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 CEN-Report CR 10317 and Information Circular No. 5 (ECISS), both of which are available from the national standards body in your country or from CEN, Brussels (in the UK this is the BSI, 389 Chiswick High Road, London W4 4AL).

För information angående tillverkning, certifiering och distribuering av dessa europeiska certifierade referensmaterial (EURONORM CRM) och för användning av statistik information, som angivits i detta certifikat, refereras till CEN-rapport CR 10317 och till informationscirkulär Nr 5 (ECISS) från den nationella standardiseringsorganisation eller från CEN, Bryssel. (I Sverige är det SIS, S:t Paulsgatan 6, SE-118 80 Stockholm, i Finland är det SFS, PL 114, FIN-002 41, Helsinki, i Danmark är det DS, Kollegievej 6, DK-Charlottenlund 2920, i Norge är det NSF, Drammensveien 145 A, Postboks 353 Skøyen, NO-0213 Oslo, på Island är det STRI, Holtagarðar, IS-104 Reykjavík).

Arbeitsgemeinschaft "Zertifiziertes Referenzmaterial Eisen und Stahl"

Die Arbeitsgemeinschaft wird gebildet aus:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin,
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf

Stahlinstitut VDEh (Chemikerausschuss), Düsseldorf (Geschäftsführung für die Arbeitsgemeinschaft).

Dr. Bernd - Josef Schlothmann

Stahlinstitut VDEh (Chemikerausschuss)
Geschäftsführung für die Arbeitsgemeinschaft