

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. 502-2**  
**(Ferro-Mangan)**

Laboratoriumsmittelwerte (4 Bestimmungen), Massenanteil in %

| Nr.  | C      | Mn      | P      | Cr     | Cu     | Pb     | Ti     | Ni     | Si                                                  | S      | B      | N      | Fe      |
|------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------------------------------|--------|--------|--------|---------|
| 1    | 6,8330 | 77,4069 | 0,1374 | 0,0238 | 0,0330 | 0,0151 | 0,0018 | 0,0351 | 0,0747                                              | 0,0012 | 0,0001 | 0,0134 | 14,4250 |
| 2    | 6,8815 | 77,5150 | -----  | 0,0248 | -----  | 0,0158 | 0,0025 | 0,0356 | 0,0766                                              | 0,0012 | 0,0002 | 0,0138 | 14,4775 |
| 3    | 6,8850 | 77,5800 | 0,1398 | 0,0252 | 0,0352 | 0,0160 | 0,0027 | 0,0363 | 0,0789                                              | 0,0016 | 0,0003 | 0,0142 | 14,7200 |
| 4    | 6,9063 | 77,8175 | 0,1403 | 0,0256 | 0,0358 | 0,0163 | 0,0027 | 0,0365 | 0,0795                                              | 0,0019 | 0,0003 | 0,0147 | 14,7625 |
| 5    | 6,9116 | 77,8199 | 0,1405 | 0,0261 | 0,0360 | 0,0164 | -----  | 0,0375 | 0,0850                                              | 0,0020 | 0,0005 | 0,0150 |         |
| 6    | 6,9250 | 77,8263 | 0,1416 | 0,0263 | 0,0366 | 0,0165 | 0,0032 | 0,0376 | 0,0855                                              | 0,0022 | 0,0011 | 0,0153 |         |
| 7    | 6,9373 | 77,8783 | 0,1448 | 0,0263 | 0,0366 | 0,0166 | 0,0033 | 0,0382 | 0,0884                                              | 0,0022 |        | 0,0156 |         |
| 8    | 6,9440 | 77,8788 | 0,1470 | 0,0264 | 0,0368 | 0,0166 | 0,0034 | 0,0384 | 0,0893                                              | 0,0022 |        | 0,0166 |         |
| 9    | 6,9448 | 77,9250 | 0,1471 | 0,0264 | 0,0368 | 0,0168 | 0,0035 | 0,0388 | 0,0930                                              | 0,0028 |        | 0,0168 |         |
| 10   | 6,9472 | 77,9300 | 0,1473 | 0,0265 | 0,0369 | 0,0171 | 0,0036 | 0,0389 | 0,0943                                              | 0,0031 |        | 0,0169 |         |
| 11   | 6,9487 | 77,9356 | 0,1483 | 0,0267 | 0,0369 | 0,0173 | 0,0037 | 0,0391 | 0,0980                                              | -----  |        | 0,0172 |         |
| 12   | 6,9613 | 77,9635 | 0,1490 | 0,0268 | 0,0369 | 0,0177 | 0,0037 | 0,0397 | 0,0995                                              | 0,0034 |        | 0,0176 |         |
| 13   | 6,9710 | 77,9750 | 0,1490 | 0,0271 | 0,0375 | 0,0179 | 0,0038 | 0,0400 | 0,1000                                              | 0,0037 |        | 0,0183 |         |
| 14   | 6,9745 | 77,9825 | 0,1491 | 0,0275 | 0,0376 | 0,0188 | 0,0038 | 0,0417 | 0,1040                                              | 0,0041 |        | -----  |         |
| 15   | 6,9825 | -----   | 0,1495 | 0,0283 | 0,0377 | 0,0188 | 0,0039 | 0,0421 | 0,1043                                              |        |        | 0,0226 |         |
| 16   | 6,9849 | 78,0109 | 0,1502 | 0,0284 | 0,0383 | 0,0198 | 0,0041 |        | 0,1110                                              |        |        |        |         |
| 17   | 6,9927 | 78,1253 | 0,1533 | 0,0284 | 0,0383 | 0,0213 | 0,0041 |        | 0,1122                                              |        |        |        |         |
| 18   | 7,0070 | 78,2250 | 0,1570 |        | 0,0385 | 0,0224 |        |        | -----                                               |        |        |        |         |
| 19   | -----  |         | 0,1590 |        | 0,0388 | 0,0228 |        |        |                                                     |        |        |        |         |
| 20   |        |         | 0,1620 |        | 0,0392 |        |        |        |                                                     |        |        |        |         |
| M(M) | 6,9410 | 77,8703 | 0,1480 | 0,0265 | 0,0370 | 0,0179 | 0,0034 | 0,0384 | Zusätzlicher Wert zur Information in %:<br>Co 0,048 |        |        |        |         |
| s(M) | 0,0447 | 0,2071  | 0,0066 | 0,0012 | 0,0014 | 0,0022 | 0,0006 | 0,0020 |                                                     |        |        |        |         |
| s(w) | 0,0219 | 0,0842  | 0,0017 | 0,0005 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0001 | 0,0005 |                                                     |        |        |        |         |

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    | Mn    | P     | Cr     | Cu     | Pb     | Ti     | Ni     |
|---------------|------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>M(M)</b>   | 6,94 | 77,87 | 0,148 | 0,0265 | 0,0370 | 0,0179 | 0,0034 | 0,0384 |
| <b>C(95%)</b> | 0,02 | 0,11  | 0,003 | 0,0006 | 0,0007 | 0,0011 | 0,0003 | 0,0011 |

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, August 2004

**Beschreibung der Probe**

Die Probe besteht aus feinem Pulver mit einer Korngröße < 120 µm. Die Proben sind in Glasflaschen zu 100 g abgepackt.

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 Institutet för Metallforskning 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.

### **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)  
Alfred H Knight International Ltd., St. Helens (Großbritannien)  
Aubert et Duval, Les Ancizes (Frankreich)  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (Bundesrepublik Deutschland)  
CEP Industrie - Département Laboratoires (Frankreich)  
Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Liège (Belgien)  
Corus Engineering Steels, Stocksbridge (Großbritannien)  
C.T.I.F. Centre de Développement des Industries de Mise en Forme des Matériaux, Sèvres (Frankreich)  
Edelstahl Witten-Krefeld GmbH, Witten (Bundesrepublik Deutschland)  
Forschungs- und Qualitätszentrum Brandenburg GmbH (FQZ), Eisenhüttenstadt (Bundesrepublik Deutschland)  
Höganäs AB, Höganäs (Schweden)  
Institutet för Metallforskning AB, (SIMR), Stockholm (Schweden)  
Kanthal AB, Hallstahammar (Schweden)  
Krupp Thyssen Nirosta GmbH, Krefeld (Bundesrepublik Deutschland)  
Luxcontrol S.A., Esch-sur-Alzette (Luxemburg)  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (Bundesrepublik Deutschland)  
Pattinson & Stead, Middlesbrough (Großbritannien)  
Ridsdale & Co Ltd, Middlesbrough (Großbritannien)  
Salzgitter AG Stahl u. Technologie, Salzgitter (Bundesrepublik Deutschland)  
Techlab, Metz (Frankreich)  
Voest Alpine Stahl Linz GmbH, Linz (Österreich)

## Untersuchungsverfahren

| Element | lfd. Nr.                                              | Verfahren                                                                                                                              |
|---------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C       | 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13,<br>15, 16, 17, 18 | Infrarot-Absorption                                                                                                                    |
|         | 2<br>10, 14                                           | Gravimetrie<br>Coulometrie                                                                                                             |
| Mn      | 1, 18                                                 | ICP-OES                                                                                                                                |
|         | 2, 4,                                                 | RFA                                                                                                                                    |
|         | 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 16                     | Maßanalyse, Permanganometrie, Pyrophosphat-Medium                                                                                      |
|         | 8<br>14<br>17                                         | Maßanalyse mit Fe (II), Oxidation mit Bismutat<br>Photometrie, Persulfat-Oxidation<br>Maßanalyse, Permanganometrie, Zinkoxidabtrennung |
| P       | 1, 3, 7, 11, 12, 15, 16, 20                           | ICP-OES                                                                                                                                |
|         | 4, 8, 9, 14, 19                                       | Photometrie, Vanadatomolybdatophosphat                                                                                                 |
|         | 5, 6                                                  | Photometrie, Molybdänblau, Extraktion                                                                                                  |
|         | 10, 17<br>13, 18                                      | Photometrie, Molybdänblau ohne Extraktion<br>RFA                                                                                       |
| Cr      | 1, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 13, 16                         | ICP-OES                                                                                                                                |
|         | 2                                                     | ICP-MS                                                                                                                                 |
|         | 5, 8, 9, 14, 15, 17                                   | FAAS                                                                                                                                   |
|         | 10                                                    | RFA                                                                                                                                    |
| Cu      | 1, 6                                                  | ICP-MS                                                                                                                                 |
|         | 3, 5, 17, 19, 20                                      | FAAS                                                                                                                                   |
|         | 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18                | ICP-OES                                                                                                                                |
|         | 16                                                    | Photometrie, Diethyldithiocarbamat, Extraktion                                                                                         |
| Pb      | 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15, 18                          | FAAS                                                                                                                                   |
|         | 2, 8                                                  | ICP-MS                                                                                                                                 |
|         | 9, 11, 13, 17, 19                                     | ICP-OES                                                                                                                                |
|         | 12, 14, 16                                            | ETAAS                                                                                                                                  |
| Ti      | 1, 2, 3, 6, 7, 8, 10, 11, 14, 15, 16, 17              | ICP-OES                                                                                                                                |
|         | 4                                                     | Photometrie, Dianthipyrylmethan                                                                                                        |
|         | 9                                                     | FAAS                                                                                                                                   |
|         | 12, 13                                                | ICP-MS                                                                                                                                 |
| Ni      | 1, 7, 15                                              | FAAS                                                                                                                                   |
|         | 2                                                     | ICP-MS                                                                                                                                 |
|         | 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 14                      | ICP-OES                                                                                                                                |
|         | 13                                                    | Photometrie, Diacetyldioxim, Eisen-Abtrennung                                                                                          |
| Si      | 1, 3, 13                                              | ICP-OES                                                                                                                                |
|         | 2, 4, 5, 6, 7, 9, 12, 14, 16                          | Gravimetrie, Einrauchen mit Perchlorsäure                                                                                              |
|         | 8                                                     | FAAS                                                                                                                                   |
|         | 10                                                    | RFA                                                                                                                                    |
|         | 15                                                    | Gravimetrie, Einrauchen mit Salzsäure                                                                                                  |
|         | 17                                                    | Gravimetrie, Einrauchen mit Salzsäure - Gelatine                                                                                       |
| S       | 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13                | Infrarot-Absorption                                                                                                                    |
|         | 5                                                     | Gravimetrie, Bariumsulfat ohne Abtrennung                                                                                              |
|         | 14                                                    | Maßanalyse, Acidimetrie, Absorption an $H_2O_2$ oder $AgNO_3$                                                                          |
|         |                                                       |                                                                                                                                        |
| B       | 1, 2                                                  | Photometrie, Curcumin                                                                                                                  |
|         | 3                                                     | ICP-MS                                                                                                                                 |
|         | 4                                                     | Maßanalyse, Acidimetrie in Gegenwart von Mannit,<br>Destillation des Borsäuremethylesters                                              |
|         |                                                       |                                                                                                                                        |
|         | 5, 6                                                  | ICP-OES                                                                                                                                |

|    |                                                   |                                                                                                                                                                                 |
|----|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N  | 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15<br>4<br>11, 13 | Wärmeleitfähigkeitsmessung, Aufschmelzen im Graphittiegel<br>Photometrie, Indophenolblau, Destillation<br>Maßanalyse, Acidimetrie nach Destillation, visuelle Endpunkterkennung |
| Fe | 1, 2, 3, 4                                        | ICP-OES                                                                                                                                                                         |
| Co |                                                   | ICP-OES                                                                                                                                                                         |

**Abkürzungen:**

|          |                                                               |
|----------|---------------------------------------------------------------|
| FAAS:    | Flammen Atomabsorptions-Spektrometrie                         |
| ICP-MS:  | Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie             |
| ICP-OES: | Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektrometrie |
| RFA:     | Röntgenfluoreszenzanalyse                                     |

**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, Bruxelles. (I Sverige är det SIS, Box 6455, SE-113 82 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