

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. 686-1**  
**(Eisenoxid Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ruthner)**

Laboratoriumsmittelwerte (4 Bestimmungen), Massenanteil in %

Nr.	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	Na	K	Cl	Cr	Co	Cu	Mo	Ni	Sn	Zn	Fe(II)	Cl <sub>losl.</sub>	Pb
1	69,0655	0,0070	0,0077	-----	0,0356	0,0011	0,2190	-----	0,0039	0,0011	0,0824	0,0157	0,0015	0,0029	0,0004	0,0115	0,0018	0,0002	0,0280	0,0694	0,0001
2	69,1750	0,0070	0,0084	0,0022	0,0375	0,0011	0,2239	-----	0,0044	0,0011	0,0829	0,0163	0,0018	-----	0,0005	0,0121	0,0020	0,0002	0,0325	0,0829	0,0001
3	69,2725	0,0074	0,0087	0,0026	0,0381	0,0012	0,2271	0,0072	0,0053	0,0013	0,0841	0,0172	0,0018	0,0033	0,0005	0,0121	0,0021	0,0002	0,0575	0,0829	0,0001
4	69,3425	0,0078	0,0089	0,0026	0,0394	0,0012	0,2274	0,0075	0,0056	0,0021	0,0847	0,0176	0,0018	0,0033	0,0005	0,0122	0,0024	0,0003	0,0575	0,0857	0,0001
5	69,3646	0,0078	0,0090	0,0026	0,0401	0,0013	0,2278	0,0075	0,0056	0,0022	0,0853	0,0178	0,0018	0,0033	0,0007	0,0122	0,0024	0,0003	0,0665		0,0002
6	69,4150	0,0079	0,0091	0,0027	0,0403	0,0013	0,2281	0,0077	0,0056	0,0023	0,0899	0,0178	0,0018	0,0035	0,0007	-----	0,0025	0,0004			0,0003
7	69,4377	0,0083	0,0094	0,0027	0,0405	0,0013	0,2303	-----	0,0057	0,0023	0,0902	0,0179	0,0018	0,0037	0,0007	0,0125	0,0025	0,0005			0,0003
8	69,4419	0,0085	0,0096	0,0027	0,0407	0,0014	0,2307	0,0078	0,0057	0,0023	0,0910	0,0180	-----	0,0040	0,0007	0,0125	0,0025	0,0006			-----
9	69,4425	0,0085	0,0097	0,0027	0,0408	0,0014	0,2312	0,0078	0,0059	0,0024	0,0921	0,0182	0,0019	0,0040	0,0007	0,0126	0,0026	0,0006			
10	69,4975	0,0086	0,0100	0,0028	0,0409	0,0014	0,2322	0,0078	0,0060	0,0024	0,0935	0,0186	0,0019	0,0040	0,0007	0,0129	0,0026	0,0007			
11	69,5289	0,0088	0,0102	0,0028	0,0410	0,0014	0,2325	0,0078	0,0061	0,0025	0,1015	0,0189	0,0019	0,0042	0,0008	0,0129	0,0026	0,0007			
12	69,5396	0,0091	0,0105	0,0029	0,0413	0,0015	0,2329	0,0079	0,0061	0,0028	0,1053	0,0190	0,0020	0,0042	0,0008	0,0131	-----	-----			
13	69,5850	0,0097	0,0112	0,0029	0,0420	-----	0,2330	0,0079	0,0061	0,0029	0,1057	0,0191	0,0020	0,0042	0,0008	0,0132	0,0027				
14	69,7683	0,0099	0,0113	0,0029	0,0421	0,0016	0,2353	0,0079	0,0067	0,0030	0,1063	0,0193	0,0020	0,0043	0,0009	0,0134	0,0027				
15	69,7733	-----	0,0126	0,0029	0,0422	0,0017	0,2366	0,0079	0,0073	0,0031	0,1087	0,0194	0,0022	0,0044	0,0009	0,0136	0,0028				
16				0,0035	0,0441	0,0017	0,2433	0,0080	0,0074	0,0031	0,1095	0,0201	-----	0,0046	0,0010	0,0141	0,0028				
17					0,0450		0,2435	0,0083		0,0033					0,0010						
18										0,0033											
M(M)	69,4433	0,0083	0,0097	0,0027	0,0407	0,0014	0,2314	0,0078	0,0058	0,0024	0,0946	0,0182	0,0019	0,0038	0,0007	0,0127	0,0025	0,0004			
s(M)	0,1918	0,0009	0,0013	0,0003	0,0023	0,0002	0,0062	0,0003	0,0009	0,0007	0,0099	0,0012	0,0002	0,0005	0,0002	0,0007	0,0003	0,0002			
s(w)	0,0782	0,0003	0,0004	0,0001	0,0006	0,0001	0,0012	0,0001	0,0002	0,0002	0,0029	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001			

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

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

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 %)**

	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	Na	K	Cl	Cr	Co	Cu	Mo	Ni	Sn	Zn
M(M)	69,44	0,0083	0,0097	0,0027	0,0407	0,0014	0,231	0,0078	0,0058	0,0024	0,095	0,0182	0,0019	0,0038	0,0007	0,0127	0,0025	0,0004
C(95%)	0,11	0,0005	0,0007	0,0002	0,0012	0,0001	0,004	0,0001	0,0005	0,0004	0,006	0,0006	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004	0,0002	0,0001

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 2002

**Beschreibung der Probe**

Die Probe besteht aus feinem Pulver mit einer Korngröße < 250 µm. Die spezifische Oberfläche beträgt ca. 3,7 m<sup>2</sup>/g. Die Proben sind in Glasflaschen zu 2 x 50 g abgepackt.

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,  
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 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**

AG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen/Saar (Bundesrepublik Deutschland)  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (Bundesrepublik Deutschland)  
Butterworth Laboratories, Teddington (Großbritannien)  
CERAM Research Limited, Stoke-on-Trent (Großbritannien)  
Corus Steel General Steels, Stocksbridge (Großbritannien)  
Corus Staal BV, CA IJmuiden (Niederlande)  
Forschungs- und Qualitätszentrum Brandenburg GmbH (FQZ), Eisenhüttenstadt (Bundesrepublik Deutschland)  
H.C. Starck GmbH & Co. KG, Goslar (Bundesrepublik Deutschland)  
Institutet för Metallforskning AB, Stockholm (Schweden)  
Luxcontrol S.A., Esch-sur-Alzette (Luxemburg)  
Max-Planck Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (Bundesrepublik Deutschland)  
Nordisk Industrielaboratorium AB, Avesta (Schweden)  
Ovako Steel AB, Hofors (Schweden)  
PONT-A-MOUSSON S.A. DDPP, Pont-à-Mousson (Frankreich)  
Preussag Stahl AG, Salzgitter (Bundesrepublik Deutschland)  
Ridsdale & Co. Ltd., Middlesbrough (Großbritannien)  
SOLLAC-Florange, Florange (Frankreich)  
SOLLAC, Usine de Fos, Fos-sur-Mer (Frankreich)  
Thyssen Krupp Stahl AG, Dortmund (Bundesrepublik Deutschland)  
Voest Alpine Stahl Linz GmbH, Linz (Österreich)  
Voest Alpine Stahl Donawitz GmbH, Leoben-Donawitz (Österreich)

## Untersuchungsverfahren

Element	lfd. Nr.	Verfahren
Fe	1, 5 2, 3, 6, 11, 12, 14 4, 7 8 9, 10, 13 15	RFA Maßanalyse, Kaliumdichromat-Titration nach Reduktion mit Sn(II) Maßanalyse, Kaliumdichromat-Titration nach Reduktion mit Ti(III) Maßanalyse, Kaliumdichromat-Titration nach Reduktion an Silber Maßanalyse, Permanganometrie nach Reduktion mit Sn(II) ICP-OES
Si	1, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 13, 14 2, 7, 11 3 12	ICP-OES Photometrie, Molybdänblau, ohne Extraktion Gravimetrie, Einrauchen mit Perchlorsäure ETAAS
Ca	1, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 14 5, 6, 7, 11, 15 2	ICP-OES FAAS RFA
Mg	2, 3, 8, 12 4, 5, 6, 7, 10, 11, 13, 14, 15, 16 9	FAAS ICP-OES ICP-MS
Al	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 15 11, 12, 16 17 14	ICP-OES  FAAS Photometrie, Eriochromcyanin, ohne Abtrennung RFA
Ti	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16 3, 14 15	ICP-OES Photometrie, Diantipyrylmethan Photometrie, Wasserstoffperoxid, ohne Abtrennung
Mn	1, 9, 12, 14 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 16 6 15, 17	FAAS ICP-OES Photometrie, Periodat-Oxidation RFA
P	3, 5, 11, 12, 13, 14 4, 17  6, 10 8, 15, 16 9	ICP-OES Photometrie, Vanadatомolybdatophosphat, ohne Extraktion Photometrie, Molybdänblau ohne Extraktion Photometrie, Vanadatомolybdatophosphat, Extraktion ICP-MS
Na	1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16 5, 15 3	FAAS  ICP-OES INAA
K	1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18 4, 17 5	FAAS  ICP-OES INAA
Cl	1 2 3, 6, 10, 14 4, 7, 9 5, 12, 13, 15, 16  8 11	Fällung mit Ag <sup>+</sup> , Maßanalyse des Ag <sup>+</sup> -Überschusses mit SCN <sup>-</sup> , visuelle Endpunkterkennung Photometrie, Eisen(III)-thiocyanat Ionenchromatographie Coulometrische Titration Maßanalyse mit Ag <sup>+</sup> , potentiometrische Endpunkterkennung Photometrie, Iod Maßanalyse, Indikation mit ionensensitiver Elektrode

Element	lfd. Nr.	Verfahren
Cr	1, 2, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16 3, 7, 10, 14 4	ICP-OES FAAS ICP-MS
Co	1, 6, 9 2, 3, 4, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 15 10	FAAS ICP-OES ICP-MS
Cu	1, 3, 8, 9, 12, 14 4, 5, 7, 10, 11, 13, 15, 16 6	FAAS ICP-OES ICP-MS
Mo	1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 17 5 7 11, 12 16	ICP-OES Photometrie, Thiocyanat - Zinn(II)-chlorid, ohne Extraktion FAAS ICP-MS INAA
Ni	1, 8, 13, 15 2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 16 14	FAAS ICP-OES ICP-MS
Sn	1, 5, 6, 8 2, 3, 4, 7, 9, 10, 11, 13 14, 15 16	ICP-MS ICP-OES FAAS ETAAS
Zn	1, 2, 6, 7, 8, 10 3, 9, 11 4 5	FAAS ICP-OES ETAAS ICP-MS
Fe(II)	1, 4 2 3 5	Maßanalyse mit Cr(VI) im Rückstand der Eisen(III)- chlorid-Auflösung Maßanalyse mit Cr(VI) nach Auflösung in Salzsäure unter CO <sub>2</sub> Maßanalyse mit Mn(VII) nach Auflösung in Salzsäure unter CO <sub>2</sub> Maßanalyse mit Mn(VII) im Rückstand der Brom- Methanol-Auflösung
Cl (lösl.)	1, 3, 4 2	Maßanalyse mit Ag <sup>+</sup> , potentiometrische Endpunkterkennung Photometrie, Eisen(III)-thiocyanat
Pb	1, 2, 7 3 4 5 6	FAAS ICP-MS ICP-OES Photometrie, 4-(2 pyridylazo)-resorcinol ETAAS

**Abkürzungen:**

ETAAS: Elektrothermale (Graphitrohröfen) Atomabsorptions-Spektrometrie  
 FAAS: Flammen Atomabsorptions-Spektrometrie  
 ICP-MS: Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie  
 ICP-OES: Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektrometrie  
 INAA: Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse  
 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 (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 circulaires auprès des organismes de normalisation (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 (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. (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, Holtagardar, IS-104 Reykjavik).

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

European Certified Reference Material (EURONORM-CRM)  
Certificate of Chemical Analysis

**EURONORM-CRM No. 686-1**  
**(Ironoxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ruthner)**

**LABORATORY MEANS** (4 values)  
mass content in %

Nr.	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	Na	K	Cl	Cr	Co	Cu	Mo	Ni	Sn	Zn	Fe(II)	Cl <sub>sol.</sub>	Pb
1	69,0655	0,0070	0,0077	-----	0,0356	0,0011	0,2190	-----	0,0039	0,0011	0,0824	0,0157	0,0015	0,0029	0,0004	0,0115	0,0018	0,0002	0,0280	0,0694	0,0001
2	69,1750	0,0070	0,0084	0,0022	0,0375	0,0011	0,2239	-----	0,0044	0,0011	0,0829	0,0163	0,0018	-----	0,0005	0,0121	0,0020	0,0002	0,0325	0,0829	0,0001
3	69,2725	0,0074	0,0087	0,0026	0,0381	0,0012	0,2271	0,0072	0,0053	0,0013	0,0841	0,0172	0,0018	0,0033	0,0005	0,0121	0,0021	0,0002	0,0575	0,0829	0,0001
4	69,3425	0,0078	0,0089	0,0026	0,0394	0,0012	0,2274	0,0075	0,0056	0,0021	0,0847	0,0176	0,0018	0,0033	0,0005	0,0122	0,0024	0,0003	0,0575	0,0857	0,0001
5	69,3646	0,0078	0,0090	0,0026	0,0401	0,0013	0,2278	0,0075	0,0056	0,0022	0,0853	0,0178	0,0018	0,0033	0,0007	0,0122	0,0024	0,0003	0,0665		0,0002
6	69,4150	0,0079	0,0091	0,0027	0,0403	0,0013	0,2281	0,0077	0,0056	0,0023	0,0899	0,0178	0,0018	0,0035	0,0007	-----	0,0025	0,0004			0,0003
7	69,4377	0,0083	0,0094	0,0027	0,0405	0,0013	0,2303	-----	0,0057	0,0023	0,0902	0,0179	0,0018	0,0037	0,0007	0,0125	0,0025	0,0005			0,0003
8	69,4419	0,0085	0,0096	0,0027	0,0407	0,0014	0,2307	0,0078	0,0057	0,0023	0,0910	0,0180	-----	0,0040	0,0007	0,0125	0,0025	0,0006			-----
9	69,4425	0,0085	0,0097	0,0027	0,0408	0,0014	0,2312	0,0078	0,0059	0,0024	0,0921	0,0182	0,0019	0,0040	0,0007	0,0126	0,0026	0,0006			
10	69,4975	0,0086	0,0100	0,0028	0,0409	0,0014	0,2322	0,0078	0,0060	0,0024	0,0935	0,0186	0,0019	0,0040	0,0007	0,0129	0,0026	0,0007			
11	69,5289	0,0088	0,0102	0,0028	0,0410	0,0014	0,2325	0,0078	0,0061	0,0025	0,1015	0,0189	0,0019	0,0042	0,0008	0,0129	0,0026	0,0007			
12	69,5396	0,0091	0,0105	0,0029	0,0413	0,0015	0,2329	0,0079	0,0061	0,0028	0,1053	0,0190	0,0020	0,0042	0,0008	0,0131	-----	-----			
13	69,5850	0,0097	0,0112	0,0029	0,0420	-----	0,2330	0,0079	0,0061	0,0029	0,1057	0,0191	0,0020	0,0042	0,0008	0,0132	0,0027				
14	69,7683	0,0099	0,0113	0,0029	0,0421	0,0016	0,2353	0,0079	0,0067	0,0030	0,1063	0,0193	0,0020	0,0043	0,0009	0,0134	0,0027				
15	69,7733	-----	0,0126	0,0029	0,0422	0,0017	0,2366	0,0079	0,0073	0,0031	0,1087	0,0194	0,0022	0,0044	0,0009	0,0136	0,0028				
16				0,0035	0,0441	0,0017	0,2433	0,0080	0,0074	0,0031	0,1095	0,0201	-----	0,0046	0,0010	0,0141	0,0028				
17					0,0450		0,2435	0,0083		0,0033					0,0010						
18										0,0033											
M(M)	69,4433	0,0083	0,0097	0,0027	0,0407	0,0014	0,2314	0,0078	0,0058	0,0024	0,0946	0,0182	0,0019	0,0038	0,0007	0,0127	0,0025	0,0004			
s(M)	0,1918	0,0009	0,0013	0,0003	0,0023	0,0002	0,0062	0,0003	0,0009	0,0007	0,0099	0,0012	0,0002	0,0005	0,0002	0,0007	0,0003	0,0002			
s(w)	0,0782	0,0003	0,0004	0,0001	0,0006	0,0001	0,0012	0,0001	0,0002	0,0002	0,0029	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001			

M(M) : Mean of the laboratory means  
s(M) : Standard deviation of the laboratory means  
s(b) : Interlaboratory standard deviation  
s<sub>w</sub> : Intralaboratory standard deviation

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

The laboratory mean values have been examined statistically to eliminate outlying values. Where a "-----" appears in the table it indicates that an outlying value has been omitted by either the Cochran or Grubbs test. Values in *italics* serve the purpose of information only.

**CERTIFIED VALUES**  
mass content in %

	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ti	Mn	P	Na	K	Cl	Cr	Co	Cu	Mo	Ni	Sn	Zn
M(M)	69,44	0,0083	0,0097	0,0027	0,0407	0,0014	0,231	0,0078	0,0058	0,0024	0,095	0,0182	0,0019	0,0038	0,0007	0,0127	0,0025	0,0004
C(95%)	0,11	0,0005	0,0007	0,0002	0,0012	0,0001	0,004	0,0001	0,0005	0,0004	0,006	0,0006	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004	0,0002	0,0001

C(95%) is the half-width confidence interval where t is the appropriate Student's t value and n is the number of acceptable laboratory means. For further information regarding the confidence interval for the certified value see ISO Guide 35:1989 section 4.

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

Düsseldorf, August 2002

**Description of the Sample**

The sample is available in the form of powder with a particle size < 250 µm. The specific surface area is approx. 3,7 m<sup>2</sup>/g. It is supplied in glass bottles containing 2 x 50 g.

This reference material was prepared and issued by the German Iron and Steel CRM Working Group on behalf of the Iron and Steel Nomenclature Co-Ordinating Committee (COCOR) and the European Committee for Iron And Steel Standardization (ECISS).

The German Iron and Steel CRM Working Group is composed of VDEh (management), BAM & MPI für Eisenforschung.

The certification was carried out by the association of European Certified Reference Material Producers (EURONORM-CRM) after approval of its members: Institut de Recherches de la Sidérurgie Française (IRSID), Centre Technique des Industries de la Fonderie (CTIF), France, Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), UK, Nordic CRM Working Group (composed of Jernkontoret and Institutet för Metallforskning AB) and the above mentioned German Iron and Steel CRM Working Group and all participating laboratories.

Sale of the reference material: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin.

### **Intended Use & Stability**

ECRM 686-1 is intended for the verification of analytical methods, such as those used by the participating laboratories, for the calibration of analytical instruments in cases where the calibration with primary substances (pure stoichiometric metals or compounds) is not possible, and for establishing values for secondary reference materials.

It will remain stable, provided that the bottle remains sealed and is stored in a cool and dry atmosphere. When the bottle has been opened the lid should be secured immediately after use. If the contents should become discoloured (eg. oxidised) due to atmospheric contamination they should be discarded.

### **Traceability**

The traceability of this ECRM is ensured by the use of either stoichiometric analytical techniques or methods which are calibrated against primary substances (pure stoichiometric metals or compounds).

### **Participating Laboratories**

AG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen/Saar (Germany)  
 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (Germany)  
 Butterworth Laboratories, Teddington (United Kingdom)  
 CERAM Research Limited, Stoke-on-Trent (United Kingdom)  
 Corus Steel General Steels, Stocksbridge (United Kingdom)  
 Corus Staal BV, CA IJmuiden (the Netherlands)  
 Forschungs- und Qualitätszentrum Brandenburg GmbH (FQZ), Eisenhüttenstadt (Germany)  
 H.C. Starck GmbH & Co. KG, Goslar (Germany)  
 Institutet för Metallforskning AB, Stockholm (Sweden)  
 Luxcontrol S.A., Esch-sur-Alzette (Luxembourg)  
 Max-Planck Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf (Germany)  
 Nordisk Industrielaboratorium AB, Avesta (Sweden)  
 Ovako Steel AB, Hofors (Sweden)  
 PONT-A-MOUSSON S.A. DDPP, Pont-à-Mousson (France)  
 Preussag Stahl AG, Salzgitter (Germany)  
 Ridsdale & Co. Ltd., Middlesbrough (United Kingdom)  
 SOLLAC-Florange, Florange (France)  
 SOLLAC, Usine de Fos, Fos-sur-Mer (France)  
 Thyssen Krupp Stahl AG, Dortmund (Germany)  
 Voest Alpine Stahl Linz GmbH, Linz (Austria)  
 Voest Alpine Stahl Donawitz GmbH, Leoben-Donawitz (Austria)

## Methods Used

Element	Line number	Method
Fe	1, 5 2, 3, 6, 11, 12, 14 4, 7 8 9, 10, 13 15	XRF Titration with Cr(VI) after reduction with Sn(II) Titration with Cr(VI) after reduction with Ti(III) Titration with Cr(VI) after silvercolumn reduction Titration with Mn(VII) after reduction with Sn(II) ICP-OES
Si	1, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 13, 14 2, 7, 11 3 12	ICP-OES MAS, molybdenum blue, without extraction Gravimetry, dehydration with perchloric acid ETAAS
Ca	1, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 14 5, 6, 7, 11, 15 2	ICP-OES FAAS XRF
Mg	2, 3, 8, 12 4, 5, 6, 7, 10, 11, 13, 14, 15, 16 9	FAAS ICP-OES ICP-MS
Al	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 15 11, 12, 16 17 14	ICP-OES FAAS MAS, eriochrome cyanine, without separation XRF
Ti	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16 3, 14 15	ICP-OES MAS, dianthylpyryl methane MAS, hydrogen peroxide, without separation
Mn	1, 9, 12, 14 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 16 6 15, 17	FAAS ICP-OES MAS, periodate oxidation XRF
P	3, 5, 11, 12, 13, 14 4, 17  6, 10 8, 15, 16 9	ICP-OES MAS, phosphovanadomolybdate, without extraction MAS, molybdenum blue without extraction MAS, phosphovanadomolybdate, extraction ICP-MS
Na	1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16 5, 15 3	FAAS  ICP-OES INAA
K	1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18 4, 17 5	FAAS  ICP-OES INAA
Cl	1  2 3, 6, 10, 14 4, 7, 9 5, 12, 13, 15, 16 8 11	Precipitation with Ag <sup>+</sup> , titration of excess with SCN <sup>-</sup> , visual end point MAS, ferrithiocyanate Ion chromatography Coulometric titration Titration with Ag <sup>+</sup> , potentiometric end point Photometric, Iodine Titration, specific ion electrode end point



Element	Line number	Method
Cr	1, 2, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16 3, 7, 10, 14 4	ICP-OES FAAS ICP-MS
Co	1, 6, 9 2, 3, 4, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 15 10	FAAS ICP-OES ICP-MS
Cu	1, 3, 8, 9, 12, 14 4, 5, 7, 10, 11, 13, 15, 16 6	FAAS ICP-OES ICP-MS
Mo	1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 17 5  7 11, 12 16	ICP-OES MAS, thiocyanate in presence of Sn(II), without extraction FAAS ICP-MS INAA
Ni	1, 8, 13, 15 2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 16 14	FAAS ICP-OES ICP-MS
Sn	1, 5, 6, 8 2, 3, 4, 7, 9, 10, 11, 13 14, 15 16	ICP-MS ICP-OES FAAS ETAAS
Zn	1, 2, 6, 7, 8, 10 3, 9, 11 4 5	FAAS ICP-OES ETAAS ICP-MS
<i>Fe(II)</i>	1, 4  2  3  5	<i>Titration with Cr(VI) in the residue of the dissolution in ferric-chloride medium</i> <i>Titration with Cr(VI) after hydrochloric acid dissolution under CO<sub>2</sub></i> <i>Titration with Mn(VII) after hydrochloric acid dissolution under CO<sub>2</sub></i> <i>Titration with Mn(VII) in the residue of the dissolution in bromine-methanol medium</i>
<i>Cl (sol.)</i>	1, 3, 4 2	<i>Titration with Ag<sup>+</sup>, potentiometric end point MAS, ferrithiocyanate</i>
<i>Pb</i>	1, 2, 7 3 4 5 6	FAAS ICP-MS ICP-OES MAS, 4-(2 pyridylazo)-resorcinol ETAAS

**Abbreviations:**

ETAAS:	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
FAAS:	Flame Atomic Absorption Spectrometry
ICP-MS:	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
ICP-OES:	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
INAA:	Instrumental Neutron Activation Analysis
MAS:	Molecular Absorption Spectrometry
XRF:	X-ray Fluorescence Spectrometry

## Further Information

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 (in the UK this is the BSI, 389 Chiswick High Road, London W4 4AL).

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 (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 circulaires auprès des organismes de normalisation (pour la France: AFNOR, 11, avenue Francis de Pressené, 93571 Saint Denis la Plaine Cedex).

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. (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, Holtagardar, IS-104 Reykjavik).