BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM)

VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (VDEh)

Arbeitskreis „Primärsubstanzen zur Kalibrierung“

Zertifiziertes Referenzmaterial

ZRM - RS 4

Nickel Ni

Zertifikat über die Ergebnisse der chemischen Analyse

Zertifizierte Werte			
Element		**w** µg/g	**u** µg/g
Ag	Silber	< 1	-
Al	Aluminium	< 1	-
As	Arsen	< 0,5	-
C	Kohlenstoff	9,4 *)	2,0 *)
Ca	Calcium	< 1	-
Cd	Cadmium	< 0,2	-
Co	Cobalt	< 1	-
Cr	Chrom	< 0,5	-
Cu	Kupfer	< 2	-
Fe	Eisen	4,2 *)	1,6 **)
Ga	Gallium	< 0,2	-
Mg	Magnesium	< 0,8	-
Mn	Mangan	< 0,5	-
N	Stickstoff	2,5 *)	1,0 *)
Pb	Blei	< 1	-
Sb	Antimon	< 0,2	-
Se	Selen	< 1	-
Sn	Zinn	< 0,3	-
Tl	Thallium	< 0,2	-
Zn	Zink	< 4	-

Werte zur Information			
Element		***w*** µg/g	**u** µg/g
B	*Bor*	*< 2*	-
Bi	*Bismut*	*< 0,1*	-
Hg	*Quecksilber*	*< 1*	-
In	*Indium*	*< 0,2*	-
Mo	*Molybdän*	*< 0,2*	-
Na	*Natrium*	*< 1*	-
O	*Sauerstoff*	*29* *)	*10* *)
S	*Schwefel*	*< 2*	-
Si	*Silicium*	*< 2*	-
Te	*Tellur*	*< 0,2*	-
V	*Vanadium*	*< 0,2*	-
W	*Wolfram*	*< 0,1*	-

Gesamtanteil der Verunreinigungen (als Elemente):	0,005 %
Massenanteil an Nickel (Reinheitsgrad):	99,995 % ***)
Unsicherheit des Nickelanteils :	0,003 %

u: Halbe Breite des 95 % - Vertrauensintervalls *): Nach DIN 1333, Februar 1992, gerundet

**): Zweiseitiger Anteilsbereich nach DIN 55303 für p = 95% und α = 5%, Teil 5, Februar 1987, errechnet aus den Daten für die Homogenitätsprüfung

***): Berechnungsgrundlage : 100 % - Σ w(Element) - Σ(NWG / 2)
w(Element): Massenanteil in µg/g ; NWG: Nachweisgrenze in µg/g

Beschreibung der Probe

Die Probe besteht aus Spänen von elektrolytisch hergstelltem Reinnickel, das durch Fräsen zerkleinert wurde. Die Masse je Span beträgt ca. 2 - 4 mg. Die durch den Zerkleinerungsprozeß bedingten möglichen Verunreinigungen müssen durch Beizen vor der Verwendung der Probe entfernt werden (s. Abschnitt „Hinweise zur Verwendung der Probe“). Der Nickel - Anteil in der **gebeizten Probe** beträgt (99,995 ± 0,003) %.

Mittelwerte der Einzelergebnisse der Laboratorien in µg/g

Labor-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	M_m	s_m
Ag	< 0,4	0,44	0,46	< 0,6	0,64	< 1	< 5				< 1	-
Al	0,23	< 0,3	< 0,5	< 1	< 1	< 1	3,41	< 10			< 1	-
As	< 0,1	< 0,2	0,225	< 0,5	< 0,5	< 1					< 0,5	-
B	< 1	< 2	< 15								< 2	-
Bi	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 1							< 0,1	-
C	6,50	8,48	8,70	8,80	9,75	10,23	13,53				9,43	2,16
Ca	< 0,5	0,75	0,83	< 1	< 1	< 1,5	< 10				< 1	-
Cd	0,083	0,088	0,093	< 0,1	< 0,2	< 1	< 4	< 6			< 0,2	-
Co	< 0,20	< 0,5	0,66	< 1	< 1,5	< 2	< 3	< 10			< 1	-
Cr	0,13	0,17	< 0,2	0,42	< 1	< 1	< 3	< 5			< 0,5	-
Cu	0,20	0,49	0,63	0,83	< 1	< 1	1,12	< 3	3,51		< 2	-
Fe	2,26	3,08	3,25	3,98	< 4	4,32	5,06	5,20	6,40	(< 55)	4,19	1,34
Ga	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 1	< 3					< 0,2	-
Hg	< 0,05	< 1	< 2								< 1	-
In	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 1	< 10						< 0,2	-
Mg	< 0,1	< 0,2	0,22	< 0,8	< 0,8	< 1					< 0,8	-
Mn	0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,3	< 0,4	< 1	< 10			< 0,5	-
Mo	< 0,1	0,12	< 1	< 2							< 0,2	-
N	1,98	< 2	2,00	3,03	3,07						2,52	0,61
Na	< 0,1	< 1	< 1								< 1	-
O	18,4	22,3	23,8	24,0	30,8	34,5	47,6				28,8	9,9
Pb	0,12	0,37	0,38	0,57	< 1	2,51					< 1	-
S	0,55	1,00	2,03								1,19	0,76
Sb	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 1						< 0,2	-
Se	< 0,2	0,38	< 0,5	< 1	< 4						< 1	-
Si	0,94	< 1	< 1	1,33							< 2	-
Sn	< 0,1	0,12	< 0,2	0,21	< 1						< 0,3	-
Te	< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 1							< 0,2	-
Tl	0,07	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 1					< 0,2	-
V	< 0,1	0,13	< 0,2	< 1							< 0,2	-
W	< 0,1	< 0,1	< 1								< 0,1	-
Zn	1,03	2,09	2,27	2,28	3,53	< 4	< 4	< 6			< 4	

M_m: Obergrenze bzw arithmetisches Mittel der Labormittelwerte
s_m: Standardabweichung der Labormittelwerte

Nach dem Zeichen "<" sind die Nachweisgrenzen des jeweiligen Verfahrens angegeben.
Der maximale Gehalt ist durch die Erfassungsgrenze (zweifache Nachweisgrenze) gegeben.

Homogenitätsuntersuchung

Vorbereitung des Rohmaterials

Das Rohmaterial bestand aus 100 kg Elektrolytnickel in Form ca. 5 × 5 × 1 cm großer Platten, die durch Zerschneiden der Kathoden erhalten wurden.

Für die Zerkleinerung wurden ca. 50 kg plane Platten mit gleichmäßigen Abmessungen ausgewählt. Die Platten wurden vor dem Zerkleinern in einer Laborspülmaschine mit Wasser, Zitronensäure, erneut mit Wasser und zum Schluß mit Aqua perm. gewaschen.

Die Zerkleinerung erfolgte durch Fräsen mit HSS-Werkzeugen, wobei eine Korngröße von ca. 2 - 4 mg resultierte. Die Gesamtmenge an zerkleinertem Material beträgt ca. 42 kg.

Das zerkleinerte Material wurde in gereinigten Glasgefäßen (G) nach Arbeitsfortschritt gesammelt (jeweils ca. 3,5 kg), d. h. in Gefäß G1 befindet sich das anfänglich zerkleinerte Material, in Gefäß G11 das Material zu Ende des Zerkleinerungsprozesses.

Probenahme zur Homogenitätsprüfung

Die Probenahme wurde nach folgendem Schema vorgenommen:

- Der Inhalt jedes Gefäßes (G1 bis G11) wurde jeweils in eine gereinigte große Porzellanschale gegeben.
- Mit einem gereinigten Metallspatel wurden jeweils 50 g entnommen, wobei auf möglichst repräsentative Probenahme geachtet wurde, d. h. es wurde aus allen Bereichen der Schüttung in der Porzellanschale Material entnommen.
- Aus jeder der 50 g-Proben wurden jeweils 6 Teilproben (j = 1 bis j = 6) von 100 mg entnommen und analysiert, so daß insgesamt eine Anzahl von 66 Teilproben bzw. Einzelergebnissen resultierte.

Die Unterschiede der Gehalte zwischen den jeweiligen Teilproben werden als „Unterschiede innerhalb der Proben“, die Unterschiede der Mittelwerte aller Teilproben als „Unterschiede zwischen den Proben“ interpretiert. Die Auswertung wurde durch Varianzanalyse (Probenmaterial „homogen“ oder „inhomogen“) und Scheffe-Test (Identifizierung der Proben, die zur Inhomogenität beitragen) vorgenommen.

Die Auswertung für das als Leitelement bestimmte Eisen ergab keinen Hinweis auf Inhomogenitäten des Materials bei einer analysierten Menge von 100 mg:

Ergebnisse der Homogenitätsprüfung für Eisen

Gefäß G	Probe	Labor 1		Labor 2		Labor 3		Gesamtergebnis*)	
		$\bar{x}(1)$	s(1)	$\bar{x}(2)$	s	$\bar{x}(3)$	s	$\bar{X}$(Lab)	s
1	1.1-1.6	4,7	0,82	5,0	0,67	4,3	0,49	4,6	0,7
2	2.1-2.6	4,6	0,31	4,4	0,56	5,7	0,59	4,9	0,7
3	3.1-3.6	4,5	0,79	4,2	0,31	5,6	0,65	4,8	0,8
4	4.1-4.6	4,1	0,35	5,2	1,75	3,9	0,81	4,4	1,2
5	5,1-5,6	4,3	0,57	4,2	0,67	3,8	0,39	4,1	0,6
6	6.1-6.6	4,5	0,52	4,1	0,64	4,2	0,23	4,3	0,5
7	7.1-7.6	3,9	0,67	4,5	0,71	4,3	0,45	4,2	0,6
8	8.1-8.6	5,1	0,54	4,5	0,68	4,5	0,45	4,6	0,6
9	9.1-9.6	3,9	0,58	4,0	0,53	3,7	0,56	3,9	0,5
10	10.1-10,6	4,2	0,37	4,2	0,41	4,0	0,33	4,1	0,4
11	11.1-11.6			4,5	0,16	4,7	0,30	4,6	0,1
Gesamtmittel $\bar{\bar{X}}$**)		4,35		4,43		4,43			
Gesamt-STD		0,59		0,77		0,78			

*) Der Gesamtmittelwert $\bar{X}$(Lab)und sowie die entsprechenden Standardabweichungen s wurden für jedes Gefäß G aus den jeweiligen Einzelwerten aller 3 Laboratorien errechnet.

**) Der Gesamtmittelwert $\bar{\bar{X}}$ ist das arithmetische Mittel aller in einem Labor untersuchten Teilproben aus allen Gefäßen

Untersuchung auf homogene Verteilung der Elemente Chrom, Kupfer Silber und Zink

Die Homogenitätsprüfung für die Elemente Chrom, Kupfer und Silber ergab auf dem Signifikanzniveau α = 1 % keinen Hinweis auf inhomogene Verteilung. Für das Element Zink ergab sich eine leichte Inhomogenität im Bereich zwischen 1 und 3 µg/g. Diese wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Analysenmethoden

Element	Labor-Nr.	Analysenmethode
Ag	1, 2, 3 4 5 6 7	ICP-Massenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse Graphitrohr-AAS ICP-Emissionsspektrometrie DCP-Emissionsspektrometrie
Al	1 2, 3, 5 6 4, 7, 8	Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie ICP-Emissionsspektrometrie
As	1 2 3 4, 5 6	Neutronenaktivierungsanalyse Graphitrohr-AAS Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
B	1 2	ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
Bi	1, 2, 3 4	ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
C	1 - 5 6, 7	Verbrennung, anschließend IR-Detektion Coulometrie
Ca	1, 2, 3, 6 4 5 7	ICP-Emissionsspektrometrie ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie Flammen-AAS
Cd	1, 4, 5 2, 3 6 7 8	ICP-Massenspektrometrie Graphitrohr-AAS Glimmlampenmassenspektrometrie ICP-Emissionsspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse
Co	1 2 3 4 6 5, 7, 8	Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie Graphitrohr-AAS Glimmlampenmassenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse ICP-Emissionsspektrometrie
Cr	1, 3, 7 4 2, 5 6 8	ICP-Emissionsspektrometrie Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse
Cu	1, 2, 4, 7 3, 9 5 6 8	ICP-Emissionsspektrometrie Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie DCP-Emissionsspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse
Fe	1 2, 6, 7, 9 3 4 5, 8 10	Graphitrohr-AAS ICP-Emissionsspektrometrie DCP-Emissionsspektrometrie ICP-Massenspektrometrie Flammen-AAS Neutronenaktivierungsanalyse
Ga	1 2, 3, 4 5 6	Neutronenaktivierungsanalyse ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie ICP-Emissionsspektrometrie
Hg	1 2 3	Feststoff-AAS Glimmlampenmassenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse
In	1, 2, 3 4 5	ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse
Mg	1, 2, 3 4, 5 6	ICP-Massenspektrometrie ICP-Emissionsspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
Mn	1 2, 3, 6 4, 5 7 8	Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie ICP-Emissionsspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie Flammen-AAS
Mo	1 2 3 4	ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse ICP-Emissionsspektrometrie
N	1 - 5	Heißextraktion, anschließend Detektion mit WLD
Na	1 2 3	Neutronenaktivierungsanalyse ICP-Emissionsspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
O	1 - 7	Heißextraktion, anschließend IR mit CO_2-Meßzelle
Pb	1, 2, 3 4, 6 5	ICP-Massenspektrometrie Graphitrohr-AAS Glimmlampenmassenspektrometrie
S	1 2 3	Verbrennung/IR Verbrennung/IR mit SO_2-Meßzelle Photometrie
Sb	1, 3, 4 2 5	ICP-Massenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse Glimmlampenmassenspektrometrie
Se	1, 2 3 4 5	Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse
Si	1, 2 3 4	ICP-Emissionsspektrometrie ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
Sn	1 2, 3, 4 5	Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
Te	1, 2, 3 4	ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
Tl	1, 5 2, 3, 4 6	Graphitrohr-AAS ICP-Massenspektrometrie Glimmlampenmassenspektrometrie
V	1 2 3 4	ICP-Emissionsspektrometrie ICP-Massenspektrometrie Graphitrohr-AAS Glimmlampenmassenspektrometrie
W	1 2 3	ICP-Massenspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse Glimmlampenmassenspektrometrie
Zn	1, 2, 4 3 5, 7 6 8	ICP-Massenspektrometrie Flammen-AAS ICP-Emissionsspektrometrie Neutronenaktivierungsanalyse DCP-Emissionsspektrometrie

Weitere Analysenergebnisse

Die folgenden Angaben beziehen sich für eine angegebene Methode jeweils auf Untersuchungen **von einem** Labor und sind lediglich als Richtwerte anzusehen. Die Bestimmungen erfolgten, wenn nicht gesondert angegeben, an der gebeizten Probe.

Element	Methode	w (µg/g)	s (µg/g)	n
Au	NAA	< 0,005	-	4
Au	GDMS	< 1	-	2
Ba	GDMS	< 1	-	2
Ba	NAA	< 60	-	4
Be	GAAS	< 0,03	-	4
Be	GDMS	< 1	-	2
Br	NAA	< 0,1	-	4
Ce	NAA	< 3	-	4
Cs	NAA	< 0,5	-	4
Cs	GDMS	< 1	-	2
Dy	GDMS	< 1	-	2
Er	GDMS	< 1	-	2
Eu	NAA	< 0,001	-	4
Eu	GDMS	< 1	-	2
Gd	GDMS	< 1	-	2
Gd	NAA	< 5	-	4
Ge	GDMS	< 1	-	2
H	WLD	< 1	-	1
Hf	NAA	< 0,5	-	4
Hf	GDMS	< 1	-	2
Ho	NAA	< 0,05	-	4
Ho	GDMS	< 1	-	2
Ir	NAA	0,057	0,005	4
Ir	GDMS	< 1	-	2
K	FAAS	< 1	-	4
K	NAA	< 2	-	4
La	NAA	< 0,1	-	4
La	GDMS	< 1	-	2
Li	GDMS	< 1	-	2
Lu	NAA	< 0,1	-	4
Lu	GDMS	< 1	-	2
Nb	GDMS	< 1	-	2
Nd	GDMS	< 1	-	2
Nd	NAA	< 20	-	4

Element	Methode	w (µg/g)	s (µg/g)	n
Os	GDMS	< 1	-	2
Os	NAA	< 2	-	4
P	GDMS	< 1	-	2
Pd	GDMS	< 1	-	2
Pr	GDMS	< 1	-	2
Pt	GDMS	< 1	-	2
Rb	GDMS	< 1	-	2
Rb	NAA	< 2	-	4
Re	NAA	< 0,1	-	4
Re	GDMS	< 1	-	2
Rh	GDMS	< 1	-	2
Ru	GDMS	< 1	-	2
Ru	NAA	< 4	-	4
Sc	NAA	< 0,01	-	4
Sc	GDMS	< 1	-	2
Sm	NAA	< 0,01	-	4
Sm	GDMS	< 1	-	2
Sr	ICP-MS	0,12	0,04	4
Sr	GDMS	< 1	-	2
Ta	NAA	< 0,1	-	4
Ta	GDMS	< 1	-	2
Tb	NAA	< 0,05	-	4
Tb	GDMS	< 1	-	2
Th	GDMS	< 0,01	-	2
Th	NAA	< 0,5	-	4
Ti	GDMS	< 1	-	2
Tm	GDMS	< 1	-	2
U	GDMS	< 0,01	-	2
U	NAA	< 0,2	-	4
Y	GDMS	< 1	-	2
Yb	NAA	< 0,2	-	4
Yb	GDMS	< 1	-	2
Zr	GDMS	< 1	-	2

Abkürzungen der Methodenbezeichnungen

FAAS: **F**lammen-**A**tom**a**bsorptions**s**pektrometrie
GDMS: Glimmlampen-Massenspektrometrie (**G**low **D**ischarge **M**ass **S**pectrometry)
ICP-MS: ICP-**M**assen**s**pektrometrie
NAA: **N**eutronen**a**ktivierung**a**nalyse
WLD: Verbrennung und anschließende **W**ärme**l**eitfähigkeits**d**etektion

Hinweise zur Verwendung der Probe

Die Probe ist vor ihrem Einsatz mit folgendem Säuregemisch 5 min bei 25°C zu beizen, um den während des Zerkleinerungsprozesses entstandenen Abrieb zu entfernen:

- 75 Volumenanteile Essigsäure (CH_3COOH, ρ = 1,049 g/ml)
- 25 Volumenanteile Salpetersäure (HNO_3, ρ = 1,40 g/ml)
- 1,5 Volumenanteile Flußsäure (H_2F_2, ρ = 1,13 g/ml)

Nach dem Beizvorgang ist ein Waschvorgang anzuschließen:

- zweimal mit deionisiertem Wasser im Ultraschallbad
- einmal mit Ethanol oder Methanol

Die Probe ist großflächig verteilt an der Luft zu trocknen und anschließend in einem Exsikkator ohne Trockenmittel aufzubewahren.

Die Mindesteinwaage für Kalibrierzwecke bzw. zur Matrixsimulation beträgt 100 mg.

Teilnehmende Laboratorien

A. G. der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung(BAM), Berlin

Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf

Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Krupp Entwicklungszentrum GmbH, Essen

Krupp Hoesch Stahl AG, Siegen

H.C. Starck GmbH & Co. KG, Goslar

Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH, Duisburg

Institut für Festkörper- und Werkstofforschung, Dresden

Max-Planck-Insitut für Metallforschung, Stuttgart

Robert Bosch GmbH, Stuttgart

Schott Glaswerke, Mainz

Stahlwerke Bremen GmbH, Bremen

Thyssen Stahl AG, Werk Krefeld

Thyssen Stahl AG, Duisburg

Universität Duisburg, Duisburg

VAW aluminium AG, Bonn

W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Wieland-Werke AG, Ulm

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Düsseldorf

Berlin, Januar 1996