

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.

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

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 - INDUSTRIEL - 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-naphthol, 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, Holtgardar, IS-104 Reykjavik).

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

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

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

EURONORM-CRM No. 294-1 (Manganese steel 1.3816)

LABORATORY MEANS (4 values), mass content in %

| Line No. | 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 |

| Line No. | 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 | < 0,0001 | 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 | | < 0,0003 | 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) : Mean of the laboratory means
 s(M) : Standard deviation of the laboratory means
 s(b) : Interlaboratory standard deviation
 s(w) : Intralaboratory standard deviation

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

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 given in *italic* type are for information only.

CERTIFIED VALUES, mass content 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%) 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.

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

Description of the sample

The sample is available in the form of fine steel chips (approx. 445 pieces per g) from which the fines passing a 0,4 mm high-grade steel sieve have been removed. The chemical analysis has been carried out on these steel chips. It is supplied in glass bottles containing 100 g. It is also supplied in the form of 40 mm dia discs (20 mm thick).

This reference material was prepared in accordance with the recommendations set out in ISO Guides 30 – 35 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 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf
Stahlindustrie VDEh (Committee of chemists), Düsseldorf (management for the working group)

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 de Développement des Industries de Mise en Forme des Matériaux (CTIF), France, Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), UK, Jernkontoret, Korrosions- och Metallforskningsinstitutet AB (Nordic CRM Working Group) 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 and Stability

The chip sample ECRM 294-1 (C) 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.

The disc sample ECRM 294-1 (D) is intended for establishing and checking the calibration of Optical Emission and X-Ray Spectrometers for the analysis of samples of similar materials. Since segregations in the centre of the discs are possible due to the production process, an area of approx. 6 mm diameter should not be used for Optical Emission Spectrometry. The "as received" working surface of the sample should be finished before use to remove any protective coating. It will remain stable provided that it is not subjected to excessive heat (eg, during preparation of the working surface).

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

AB Sandvik Materials Technology, Sandviken (Sweden)
AG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen/Saar (Germany)
AUBERT & DUVAL, Les Ancizes (France)
Bodycote Materials Testing, Middlesbrough (United Kingdom)
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (Germany)
C.T.I.F. Centre de Développement des Industries de Mise en Forme des Matériaux, Sèvres (France)
Corus Testing Solutions, Stocksbridge (United Kingdom)
CRMC - INDUSTRIEEL - Groupe ARCELOR, Le Creusot (France)
Edelstahl Witten-Krefeld GmbH, Witten (Germany)
Imphy Ugine Precision - Groupe ARCELOR, Imphy (France)
Kanthal AB, Hallstahammar (Schweden)
Korrosions- och Metallforskningsinstitutet AB, Stockholm (Schweden)
Krupp Edelstahlprofile GmbH, Siegen (Germany)
Luxcontrol SA, Esch-sur-Alzette (Luxembourg)
Ridsdale & Co Ltd, Middlesbrough (United Kingdom)
SGS Nederland BV, Spijkenisse (Netherlands)
Ugine & ALZ, Groupe ARCELOR, Isbergues (France)
Ugitech - Groupe ARCELOR, Ugine, (France)
voestalpine Stahl Linz GmbH, Linz (Austria)

Methods Used

| Element | Line number | Method |
|---------|---|---|
| C | 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14 2 9 | Infrared absorption Coulometry Titration, acidimetric after absorption in organic solution |
| Si | 1, 3, 6, 9, 10, 12 2, 4, 5, 11, 13, 15 7, 14 8 | ICP OES Gravimetric, dehydration with perchloric acid MAS, molybdenum blue, without extraction Gravimetric, dehydration with hydrochloric acid |
| Mn | 1, 4, 6, 7, 9, 12, 14 2, 5, 16 3, 11, 13 8, 10, 15 | ICP OES Photometric, periodate oxidation Titration with Mn(VII) in pyrophosphate medium Titration with Mn(VII), zinc oxide separation |
| P | 1, 3, 11, 13, 14 2, 12 4, 8 5, 6, 7, 10 9 | ICP OES MAS, molybdenum blue, without extraction MAS, molybdenum blue, extraction MAS, phosphovanadomolybdate, extraction MAS, phosphovanadomolybdate, without extraction |
| S | 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12 7 10 | Infrared absorption MAS, methylene blue, evolution as H ₂ S in hypophosphoric and formic acid ICP OES |
| Cr | 1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15 2, 3, 11 4, 13 | Titration with Fe(II), persulphate oxidation ICP OES Titration with Fe(II), perchloric acid oxidation |
| Mo | 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 15, 16 6 10 12, 14 | ICP OES ICP-MS FAAS MAS, thiocyanate in presence of Sn(II), extraction |
| 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 MAS, diethyldithiocarbamate, separation as AsH ₃ NAA ICP-MS AAS, separation as 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 | Titration, acidimetric after distillation, visual detection Measurement of heat conductivity, melting in a graphite crucible MAS, indophenol blue, distillation MAS, Nessler reagent, distillation |
| V | 1, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15 2 5, 6 11 | ICP OES MAS, dimethylnaphthidine FAAS Titration with Fe(II), oxidation with Mn(VII) |

| Element | Line number | Method |
|-----------|---|--|
| <i>Al</i> | 1, 2, 3, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 15 4, 5 6 9 11 | ICP OES ICP-MS ETAAS FAAS without separation FAAS, extraction of iron |
| <i>B</i> | 1 2, 5, 6, 7, 10 3, 4, 8, 9 | ICP-MS ICP OES MAS, Curcumin |
| <i>Nb</i> | 1, 3, 5, 6, 7, 9, 11 2, 4 10 | ICP OES ICP-MS MAS, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, extraction |
| <i>Pb</i> | 1, 2, 3 4 5 6 | ETAAS ICP-MS FAAS, extraction ICP OES |
| <i>Sn</i> | 1, 3, 4 2 5, 6, 8 7 | ETAAS ICP-MS ICP OES AAS, hydride generation |
| <i>Ti</i> | 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 7 10 | ICP OES ICP-MS MAS, dianthiopyrilmethane |
| <i>W</i> | 1, 2, 4, 10, 11 3 5, 6, 8 7 | ICP OES MAS, thiocyanate formed in strongly acid reducing medium ICP-MS NAA |
| <i>Zr</i> | 1, 3 2, 4, 5, 6, 7, 8 | ICP-MS ICP OES |
| <i>Bi</i> | 1 2 3, 4 | AAS, hydride generation ICP-MS ETAAS |
| <i>Ca</i> | 1, 2, 8, 9 3, 4, 5, 6, 7 | ICP OES FAAS |
| <i>Sb</i> | 1, 3, 6 2 4 5 7 | ETAAS ICP-MS ICP OES AAS, hydride generation FAAS, extraction |
| <i>Te</i> | 1 2 3 | AAS, hydride generation ETAAS ICP-MS |

Abbreviations:

| | |
|----------|--|
| AAS | Atomic Absorption Spectrometry |
| 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 |
| MAS: | Molecular absorption spectrometry |
| NAA: | Neutron activation analysis |

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 or from CEN, Brussels (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 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).

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, Holtgardar, IS-104 Reykjavik).

The German Iron and Steel CRM Working Group

The Working Group is composed of
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPI), Düsseldorf
Stahlindustrie VDEh (Committee of chemists), Düsseldorf (management for the working group)

Dr. Bernd - Josef Schlothmann
Stahlinstitut VDEh (Committee of chemists)
management for the working group