



## **Rekalibrierproben (R) Spektrometer - Kontrollproben (C) Zertifizierte Referenzproben (CRM)**

### **Kalibrierproben**

Voraussetzung für die Kalibrierung von Spektrometern sind geeignete Kalibrierproben. Die wichtigste Forderung ergibt sich aus der Tatsache, daß keine Absolut-, sondern Vergleichsmessungen durchgeführt werden. Die Erfahrung ermöglicht den Schluss von Bekanntem auf Unbekanntes. Das Unbekannte ist die Analyseprobe, das Bekannte die Kalibrierprobe. Analyse- und Kalibrierproben müssen vergleichbar sein, sonst erhält man Matrixstörungen.

Die Matrix ist die Gesamtheit aller Daten einer Substanz, z. B. Elemente, Gefüge, metallurgische Vorgeschichte, Korngrößenverteilung (bei Pulvern) usw. Neben den Einflüssen durch „Elemente“ sind im Fall von Metallen bei Funkenentladungen in Argon (SDAR) die anderen Einflüsse durch Isoformierung (HEPS-Technik) weitgehend ausschaltbar. Streng genommen führt bereits die Änderung des zu bestimmenden Elementes zu einer anderen Matrix, einer Matrixstörung. Die meisten Matrixstörungen sind vernachlässigbar, da sie kleiner sind als der tolerierte oder durch das Messverfahren gegebene Analysefehler. Viele Matrixstörungen lassen sich verhindern, indem ihre Ursache ausgeschaltet wird. Bei unbekannter Ursache ist die Größe des systematischen Fehlers empirisch zu bestimmen und als Korrektur anzubringen. Die empirische Bestimmung einer Matrixstörung ist auch eine Kalibrierung, wozu Kalibrierproben nötig sind. Weiterhin ist gefordert, dass die Gehalte der zu kalibrierenden und übrigen Elemente die zu analysierenden Bereiche überdecken.

Kalibrierproben sind (betriebliche) Referenzproben und zertifizierte Referenzproben (CRM). Referenzproben entsprechen in der Matrix weitgehend den (betrieblichen) Analyseproben. Sie sind deshalb Grundlage jeder spektrometrischen Kalibrierung.

Analysewerte von CRM sind von amtlichen Stellen, wissenschaftlich-technischen Instituten oder Firmen garantiert. Sie sind mit grosser Wahrscheinlichkeit richtig, haben aber auch Nachteile:

- Ihre äußere Form ist nicht immer für das Stativ des Spektrometers brauchbar
- Sie existieren nur für ausgewählte Elemente und Gehaltbereiche
- Ihre Matrix ist oft nicht mit der Analyseprobe identisch

Der Aufwand, der bei CRM gemacht wird und auch zu höheren Kosten führt, ist bei Spektrometer - Kontrollproben nicht nötig. Bei CRM versucht man möglichst viele Elemente in wenige zu einem Satz zusammengefasste Proben zu bringen. (Zum Beispiel die CRM BAS 481 - 487 enthalten 2 - 20 W, 0 - 10 Co, 0 - 10 Mo). Mit solchen Proben sollen nur „Hilfskalibrierungen“ für Schnellarbeitstähle aufgenommen werden, die mit den Qualitäten der (betrieblichen) Schnellarbeitstähle entsprechenden Kalibrierproben ergänzt werden.



Kalibrierproben sind manchmal synthetisierbar, z. B. indem aus einer Charge ein Teil (einige kg) legiert oder verdünnt wird. Auf die Werte ist auf Grund der Manipulation kein Verlass, man analysiert hinterher.

Ein wichtiges und gebräuchliches Kalibrierverfahren ist das „Zugabeverfahren“. Dabei wird die Probe, deren Gehalte am Beginn des Bereiches liegen, angereichert. Dies hat den Vorteil, dass von einer Matrix ausgegangen wird, die annähernd der einer Analysenprobe entspricht.

Sind keine Kalibrierproben vorhanden, kann unter Hinzuziehung des Gehaltäquivalentes des spektralen Untergrundes (BEC) eine Abschätzung der Gehalte der Betriebsproben erfolgen. Zum Beispiel ist bei der Bestimmung von Zink in Eisen der  $BEC = 0,05 \% Zn$  (Angabe ist gerätespezifisch). Setzt man eine Reineisenprobe auf 500 dig, entsprechen - unter Annahme linearer Kalibrierbeziehung - 100 dig = 0,01 % Zn. Man misst die Zinkintensität der Betriebsproben „jeweils mit“ und zieht jene zur chemischen Analyse heran, die nennenswerte Anzeigen über dem Untergrund (500 dig) haben. Das ist ein einfacherer Weg Kalibrierproben zu erhalten, als viele Proben chemisch zu analysieren, bevor man einige erhält, in denen das gesuchte Element in den gewünschten Gehalten vorliegt.

## Referenzmaterial RM für un-, niedrig-, und mittellegierten Stahl

Im Rahmen der Qualitätssicherung (ISO 9000) ist in zunehmendem Maß der Nachweis der Richtigkeit der Analysen von Spektrometern in der metallherzeugenden und metallverarbeitenden Industrie gefordert. Oft sind bis zu 15 Elemente zu bestimmen, wofür eine Vielzahl von Referenzproben erforderlich ist.

Die Elemente sind in vier zertifizierten Referenzproben (CRM) wie folgt verteilt:

RM Fe 1:	Anfang des Kalibrierbereiches
RM Fe 2:	Mittlerer Kalibrierbereich
RM Fe C:	Oberer und unterer Kalibrierbereich
RM Fe D:	Unterer und oberer Kalibrierbereich

Das Material wurde mit OES-SDAR (Spark Discharge Argon) homogenitätsgeprüft und in bis zu 15 namhaften Laboratorien der in- und ausländischen Stahlindustrie, die für die Analyse derartiger Materialien optimal geeignet sind, nach den Methoden Nasschemie, Verbrennung, XRF, OES-ICP und OES-SDAR analysiert.



## Certificate of Analyses for low - and medium alloyed steels

	RM Fe 1/4		RM Fe 2/3		RM Fe C/2		RM Fe D/3	
	Average (%)	ASD %	Average (%)	ASD %	Average (%)	ASD %	Average (%)	ASD %
C	0,0080	0,0003	0,296	0,002	0,14	0,0006	0,88	0,0057
Si	0,016	0,0017	0,45	0,003	0,53	0,0014	0,97	0,0023
Mn	0,0677	0,0003	0,689	0,003	1,29	0,003	0,29	0,0011
P	0,006	0,0002	0,042	0,0001	0,087	0,0002	0,014	0,0003
S	0,0050	0,0002	0,013	0,0007	0,072	0,0023	0,013	0,0003
Cr	0,027	0,0003	0,59	0,004	0,38	0,0005	2,94	0,007
Mo	0,0016	0,0001	0,31	0,003	0,21	0,0005	1,28	0,0023
Ni	0,022	0,0002	0,83	0,005	0,41	0,0012	0,18	0,0026
Al	<0,002		0,0145	0,0004	0,005	0,0002	0,20	0,0025
Co	0,0029	0,0001	0,053	0,0003	0,11	0,0002	0,33	0,0007
Cu	0,015	0,0001	0,36	0,002	0,68	0,0013	0,087	0,0013
Nb	<0,0005				0,0073	0,0001	0,31	0,0067
Ti	<0,0005		0,045	0,0005	0,0074	0,0001	0,13	0,0021
V	<0,0005		0,33	0,002	0,073	0,0002	0,089	0,0016
W	<0,0001		0,038	0,001	0,34	0,0057	0,072	0,0007
Pb	<0,0001							
Sn	<0,002		0,033	0,0003	0,049	0,0001	0,007	0,0002
As	0,002	0,0002	0,045	0,0003	0,052	0,0005	0,007	0,0007
Zr	<0,0001				0,010	0,0004	0,046	0,0013
Ca	<0,001		<0,001		0,0013	0		
B	<0,0004		0,0015	0,0001	0,0030	6E-05	0,0022	0,0001
Sb					0,0190	0,0002	0,0790	0,0008
N	0,0027	0,0001	0,0197	0,0002				

ASD = absolute standard deviation (1s) of accuracy

Participating laboratory / Teilnehmendes Laboratorium :

Thyssen - Krupp Stahl AG, D - Duisburg