

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. Erfahrung ermöglicht den Schluss von Bekanntem auf Unbekanntes. Das Unbekannte ist die Analyseprobe, das Bekannte die Kalibrierprobe. Analyse- und Kalibrierproben müssen vergleichbar sein, sonst bekommt 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 bei Metallen bei Funkenentladungen in Argon (SDAR) die anderen durch Isoformierung (HEPS - Technik) weitgehend ausschaltbar. Streng genommen gibt schon die Änderung des zu bestimmenden Elementes eine andere Matrix, eine Matrixstörung. Die meisten Matrixstörungen sind vernachlässigbar, da sie kleiner sind als der tolerierte oder durch das Messverfahren gegebene Analysefehler. Viele Matrixstörungen lassen sich ausschalten, 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 zu fordern, 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. Sie sind teuer, 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 diese teuer werden lässt, ist bei Spektrometer - Kontrollproben (siehe folgende Seiten) nicht nötig. Bei CRM versucht man möglichst viele Elemente in wenige, zu einem Satz zusammengefasste Proben zu bringen (z. B. 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 Bereichsbeginn liegen, angereichert. Das hat den Vorteil, dass von einer Matrix ausgegangen wird, die beinahe der der Analyseprobe 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 Zink - Bestimmung 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 einige kommen, 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 Maße 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.

SUS hat die Elemente in 4 zertifizierten Referenzproben (RM) 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) auf Homogenität geprüft und in 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	0,008	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	0,068	0,0003	0,69	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	0,005	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		0,015	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	0,00006	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

Spektrometer - Kontrollproben (C)

Im Rahmen der in zunehmendem Maße geforderten Qualitätssicherung (Stichwort ISO 9000) ist auch die Sicherstellung spektrometrischer Analysen erforderlich. Es besteht oft die Meinung, dass die Funktionstüchtigkeit von Spektrometern mit zertifiziertem Referenzmaterial (CRM) zu prüfen ist. Die Funktionstüchtigkeit eines Spektrometers ist das wiederholte Auffinden des gleichen Analysewertes, innerhalb der durch Drift und Präzision vorgegebenen Grenzen (z. B. 2s der Präzision).

Die Kalibrierung eines Spektrometers wird mit einer großen Zahl Referenzproben gemacht, von denen eine Anzahl CRM sein sollten. Die Prüfung der Kalibrierung eines Spektrometers mit den selben Referenzproben oder sogar den selben CRM ist nicht sinnvoll, denn sie ist ja mit diesen Proben erstellt.

Es ist empfehlenswert, eine große Zahl Referenzproben (Betriebsproben), die die Qualitäten der Analyseproben repräsentativ vertreten, in die Kalibrierung des Spektrometers einzubeziehen, ist doch die OE - Spektrometrie bis heute ein relatives Messverfahren mit Matrix- und spektralen Störungen. CRM sind meistens synthetisch aufgebaut und entsprechen nicht der Matrix der Analyse-(/Betriebs-)proben und zwar weder bezüglich Zusammensetzung noch Probestructur (Vorgeschichte) (siehe DIN 51009, S. 17, Entwurf 1995). Deshalb können CRM systematisch von der für die Analyseproben gültigen Kalibrierkurve abweichen, sodass die Prüfung der Kalibrierung von OE - Spektrometern mit CRM nur dann uneingeschränkt erlaubt ist, wenn sichergestellt ist, dass ihre Stoffeigenschaften mit denen der Analyseproben übereinstimmen. Das ist sehr mühsam, wenn nicht gar unmöglich sicherzustellen, es sei denn, durch Verwendung zur gemeinsamen Kalibrierung.

Bei CRM versucht man in einem Satz mit möglichst wenigen Proben (z.B. 5 Stück) viele Elemente über möglichst große Gehaltsbereiche unterzubringen. Dadurch kann der Unterschied in der Zusammensetzung gegenüber Analyseproben besonders bei hochlegierten Qualitäten groß sein, sodass die Kalibrierkurven nicht immer identisch sind.

Zur Sicherstellung der Funktionstüchtigkeit von OE-Spektrometern sind Spektrometer - Kontrollproben zu verwenden (siehe E DIN 51008 - 1, S. 38, Entwurf 1995). Die einzige Forderung an sie ist eine vergleichbare Präzision mit den Rekalibrierproben; ihre Zusammensetzungen sind nicht gefragt, sollten aber durch „Anbinden an die Kalibrierung“ bestimmt werden, wodurch sie selbst zu Referenzproben werden.

Spektrometer - Kontrollproben haben im Gegensatz zu Rekalibrierproben Zusammensetzungen, die denen der Analyse-(/Betriebs-)proben entsprechen oder derart niedriglegiert sind, dass sie auf den mit Referenzproben erstellten Kalibrierkurven liegen. Spektrometer - Kontrollproben haben im Gegensatz zu CRM (< 20 mm hoch) Abmessungen, wie sie für den Routineeinsatz bei OE - Spektrometern optimal sind (40 - 60 mm hoch, 40 - 50 mm Dmr.). Sie sind bei 2 - 3-facher Höhe 2 - 3-fach billiger als CRM, sodass ihr Preis / Leistungsverhältnis 5 - 10-fach günstiger ist. Der Aufwand (Arbeit + Zeit = Preis) für CRM ist weitaus unangemessen, um mit ihnen die Funktionstüchtigkeit von Spektrometern zu prüfen.

Die Kontrolle der Funktionstüchtigkeit des Spektrometers mit Spektrometer - Kontrollproben kann mit Intensitäten oder Gehalten erfolgen. Der Übersichtlichkeit halber erfolgt sie meistens mit Gehalten wie folgt:

Nach der Kalibrierung des Spektrometers mit Referenzproben werden die Spektrometer - Kontrollproben unmittelbar oder später (in einem sicher rekalibriertem Zustand) mehrfach analysiert (min. 6 mal), d.h. an die mit Referenzproben erstellte Kalibrierung „angebunden“, wodurch sie selbst Referenzproben werden.

Mit den Spektrometer - Kontrollproben kann die Funktionstüchtigkeit des Spektrometers geprüft werden und zwar z.B.:

- a) zur SPC - Qualitätssicherung.
- b) wenn man der spektrometrischen Analyse einer Analyse-/(Betriebs-)probe nicht traut.
- c) in regelmäßigen Zeitabständen oder zu bestimmten Stadien im Betriebsablauf (z.B. Fertigprobe der Schmelze, jedes 100. Stück eines Produktes).
- d) zur Kontrolle der Notwendigkeit einer Rekalibrierung. Dann wird die Spektrometer - Kontrollprobe auch Spektrometer - Drift - Kontrollprobe genannt.

Methode d) ist besonders zu empfehlen, wenn mit dem Spektrometer nur Proben gemessen werden, die wenigen Qualitätsgruppen angehören (z.B. nur niedriglegierter und CrNi - Stahl, nur GG und GGG, nur AlMgSi, nur CuZn, nur Zamak usw.).

Den Elementen der Spektrometer - Kontrollprobe(n) sind sinnvolle Toleranzgrenzen vom spektrometrisch ermittelten Wert zuzuordnen.

Die mit Rekalibrierproben ermittelten Kalibrier-Ist-Werte und die mit Spektrometer - Kontrollproben ermittelten Kontroll-Ist-Werte sollen erfasst und nach statistischen Methoden beurteilt werden. Das führt zu einer größeren Betriebsicherheit des Spektrometers, gibt Auskunft über die tatsächliche Stabilität und die Häufigkeit der Rekalibrierung. Letzteres spart auch Material der Rekalibrierproben.

Die Kalibrierkurve wird mit einer Vielzahl (z.B. 30 - 50) Referenzproben erstellt, deren (wahrer oder wahrscheinlicher) (chemischer) Analysewert nach allen Regeln der analytischen Kunst erstellt wurde.

Betrachtet man die aus vielen (mindestens 10) dafür ausgesuchten Laboratorien bei einem Ringversuch (und das ist für CRM nötig) abgegebenen Analysewerte, so ergeben diese nicht ein und denselben Wert. Bei genügend großer Zahl Analysewerte ergeben diese eine Normal- (Gauß-) Verteilung mit einer Standardabweichung, die in günstigsten Fällen bei ca. 1 % vom Mittelwert liegt; d.h. z.B. bei einer Gusseisenprobe mit 3,50 % C als Mittelwert $\pm 0,035$ % C einfache Standardabweichung (1s) aufweist. Bei 1s liegen 68 % der Werte im Intervall. Nimmt man, wie es bei Angaben zur Richtigkeit üblich ist, 2s - Werte, sodass 96 % der Werte innerhalb dieses Intervalls liegen, so bedeutet dieses für die Gusseisenprobe: $(3,50 \pm 0,07)$ % C oder $(3,43 - 3,57)$ % C.

Alle innerhalb dieses Intervalls von einer einzelnen Prüfung (Labor, Prüfraum etc.) gefundenen Werte sind statistisch möglich und somit vergleichsweise richtig.

Wenn also die Referenzproben nicht alle fehlerlos auf der Kalibrierkurve liegen (und deshalb nimmt man zur Kalibrierung viele Referenzproben, damit man eine Ausgleichkurve = mittlere Wahrheit ermitteln kann), ist auch nicht damit zu rechnen, dass eine einzelne Spektrometer - Kontrollprobe mit ihrem (wahrscheinlichen) Analysewert auf dieser liegt.

Nehmen wir an, eine Gusseisenprobe habe einen (wahrscheinlichen) Sollwert von 3,50 % C. Die Analyse am Spektrometer, an dem sie als Spektrometer - Kontrollprobe eingesetzt werden soll, ergibt 3,45 % C.

Was ist zu tun??

Auf keinen Fall darf die Lage der Kalibrierkurve (z.B. durch Veränderung des Hochpunkt - Sollwertes) geändert werden; ist diese doch mit einer großen Zahl Referenzproben erstellt worden, die ihrerseits bis zu $\pm 0,07$ % C von der Ausgleichkurve (Kalibrierkurve) liegen können.

Der Wert von 3,45 % C ist (da er mit dem Sollwert von 3,50 % innerhalb von $\pm 0,07$ % C (2s) übereinstimmt) als Sollwert für die Kontrolle der Funktionstüchtigkeit dieses Spektrometers zu verwenden. Diesem (spektrometrischen) Sollwert sind (entsprechend Präzision und Stabilität des Spektrometers) erlaubte Toleranzen zuzuordnen, z.B. $(3,45 \pm 0,03)$ % C (bei min. 6 Messungen). Liegt der Kontrollwert (Istwert) innerhalb $(3,42 - 3,48)$ % C ist die Funktionstüchtigkeit des Spektrometers sichergestellt.

Anmerkung: Als spektrometrische Toleranz (im Beispiel oben $\pm 0,03$ % C) wird oft $\pm 2s$ der Präzision angenommen.

Zusammensetzung der Fe - Spektrometer - Kontrollproben, Probengröße ca. 40 mm Dmr. x 30 / 50 mm hoch, Angaben in %, * Richt - Zusammensetzung

Element:	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	As	B	Co	Cu	Nb	Pb	Sn	Ti	V	W	Zr	Ca	Sb	Te	N
Probe:																								
C Fe 1	0,004	0,007	0,039	0,003	0,003	0,013	<0,001	0,022	0,003	0,002	1E-04	0,003	0,01	0,001	<0,001	0,0005	0,0005	0,0003	<0,0002	<0,0002	<0,0001		<0,0002	
C Fe 2	0,36	0,35	0,64	0,037	0,011	0,61	0,32	0,72	0,040	0,050	0,004	0,03	0,27	0,013	(0,010)	0,030	0,042	0,29	0,04	0,002	0,0003	0,002		0,021
C Fe 3	0,04	0,36	1,7	0,026	0,002	16,7	2,01	11,03	0,007		0,005	0,21	0,09	0,77			0,005	0,07	0,03					
C Fe 4*	1,7	0,4	0,4	0,01	0,01	11	0,8	0,3	0,008	0,008	0,002	0,03	0,06	0,04	0,005	0,005	0,003	1	0,03	0,004				0,045
C Fe 5*	4	0,3	0,3	0,1	0,03	0,1	0,1	0,1	0,1				0,1			0,04		0,1						
C Fe 6*	~3,3	2,9	0,56	0,065	0,075	0,12	0,03	0,08	<0,002				0,52		<0,002	0,014	0,019	0,015						
C Fe 7*	~3,7	3,1	0,07	0,015	0,005	0,03	<0,01	0,05	0,015				0,14		<0,001	0,003	0,01	0,018						
C Fe 8*	3,3	1,3	0,50	0,02	0,02	0,05	0,01	0,1	0,05				0,06		<0,002	0,001	0,01	0,01						
C Fe 9*	0,08	0,01	1,20	0,07	0,30	0,05	0,02	0,05	0,01			0,01	0,02		0,3		0,005	0,01						0,007

Zusammensetzung der Al - Spektrometer - Kontrollproben, Probengröße ca. 50 mm Dmr. x 30 / 50 mm hoch, Angaben in %

Element:	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Pb	Sb	Sn	Ga	B	Ca	P
Probe:																	
C Al 2	97	0,88	0,28	0,058	0,63	0,75	0,052	0,005	0,05	0,048	<0,005	<0,005	<0,003	0,011	<0,001		
C Al 3	96	0,08	0,17	0,004	0,215	2,8	0,001	0,002	0,007	0,009	0,002		0,002	0,011			
C Al 4*	75	19,6	5	0,01	0,03	0,03		1,82	<0,01		<0,01				8E-04	0,02	
C Al 5	85	8,8	0,7	1,4	0,08	1,9	0,08	1,3	0,24	0,09	0,07		0,07		0,001		0,005

Zu erwartende Präzision (1s) der CAI 4:

für Si < 0,4 % rel.

für Fe < 0,8 % rel.

für Ni < 0,8 % rel.

Zusammensetzung der Mg - Spektrometer - Kontrollprobe, Probengröße ca. 50 mm Dmr. x 30 / 50 hoch, Angabe in %

Element	Mg	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ni	Pb	Sn	Zr	Cd	Na
Probe:													
C Mg 2	93	5,7	0,01	0,001	0,006	0,2	0,8	0,001	0,001	0,001	0,004	1E-04	0,001

Die Kontrollproben sind aus besonders homogenisiertem Material hergestellt und besitzen deshalb ausgezeichnete Homogenität und Präzision.

Achtung: Diese Proben sind Kontrollproben und nicht zur Kalibration geeignet!

C Fe 0 (FeSi) - und C Al 0 (AlSi) Kontrollproben

Probengrößen:

C Fe 0 (FeSi) 40 mm Dmr. 30 / 50 mm Höhe

C Al 0 (AlSi) 50 mm Dmr. 30 / 50 mm Höhe

Bei den heute für Metallanalysen üblichen Mittelspannungsentladungen in Argonatmosphäre ist die Qualität des Entladungsraumes (Funkenkammer) bezüglich Freiheit von Sauerstoff und Wasser für die zuverlässige Analyse von entscheidender Bedeutung.

Anhand des Brennfleckbildes und der Intensitäten der Referenzlinien der Kontrollproben FeSi und AlSi im Vergleich zu den reinen Grundmetallen (R E 12, R E 13 und R A 10) lässt sich die Qualität des Entladungsraumes (incl. Argon) testen.

Für die Kontrollprobe C Fe 0 (FeSi) sollen bei HEPS / funkenähnlicher Entladung (ohne oder mit Wasserstoff im Argon) im Vergleich zur reinen Grundmetallprobe folgende Mindestintensitäten erreicht werden:

Fe 1877 > 60 %, Fe 2730 > 70 %, Fe 2813 oder Fe 3608 > 80 %

Für die Kontrollprobe C Al 0 (AlSi) sollen bei HEPS / funkenähnlicher Entladung (ohne Wasserstoff im Argon) im Vergleich zur reinen Grundmetallprobe folgende Mindestintensitäten erreicht werden:

Al 3059 > 70 %

Kontroll- und Referenzproben für C-, S- incl. N-Verbrennungsautomaten für Roheisen und Gusseisen

Wie bei allen kalibrierten Analysegeräten sind zur Prüfung der Funktionstüchtigkeit einerseits und der Kontrolle der Richtigkeit andererseits Kontroll- und Referenzproben erforderlich.

Graues Roheisen lässt sich zwar mechanisch leicht bearbeiten, jedoch kann sich dabei unkontrolliert Kohlenstoff (als Staub) entmischen oder gar verloren gehen, sodass die Repräsentanz der Instrumentprobe verloren gehen kann. Zur Herstellung von Kontroll- und Referenzproben muss das Roheisen deshalb vollständig weiß sein. Weißes Roheisen ist hart und zäh, sodass die Herstellung der Instrumentprobe in Form von Spanabschnitten, wie es für Verbrennungsautomaten üblich ist, auf nahezu unüberwindbare mechanische Bearbeitungsprobleme stößt.

Die Lösung ist die Herstellung von vollständig weißem Roheisen in Form von Pulver. Diese haben hervorragende Homogenität.

SUS hat zusammen mit großen Stahlherstellern Roheisen-Pulver mit einer mittleren Korngröße von 300 µm hergestellt. Die Korngrößenverteilung beträgt:

µm	% Fraktion
>500	<1
160-500	70
45-160	28
<45	2

Roheisen:	C (4,428 ± 0,013)%	Gusseisen:	C: (3,33 ± 0,02)%
	S (0,0512 ± 0,0012)%		S: (0,011 ± 0,0006)%

Sonstige Richt-Zusammensetzung:

Roheisen: Si ≈ 0,5%; Mn ≈ 0,15%; P ≈ 0,05%; Ti 0,05%; V 0,1%
Cu, Cr, Ni <0,05%

Sowohl bei manuellem als auch bei automatischem Betrieb (Roboter) gibt es keine Probleme beim Umfüllen bzw. Dosieren.

Das Material wird in PE – Flaschen mit 500 g geliefert

Die Verarbeitung von kundenspezifischem Roh – oder Gusseisen ist mengenabhängig möglich.

Teilen Sie uns Ihre Wünsche mit. Wir machen Ihnen ein Angebot.

Spektrometer-Kontrollprobe C Fe 8 für Gusseisen

Mit RG 13 und RG 14 ist es SUS gelungen, homogene und gut reproduzierbare Gusseisen-Rekalibrierproben für Spektrometer herzustellen. Die Proben enthalten Gehalte für die Hochpunkte von 14 Elementen, wie sie in un- und niedriglegiertem Gusseisen gefragt sind (Informationsblatt Nr. 3). Die Proben sind über eine Höhe von 30mm brauchbar.

Zur Kontrolle von Spektrometern während der Produktion sollen Spektrometer - Kontrollproben verwendet werden, (DIN 51008-1, Seite 38, 1995) deren Zusammensetzungen denen der Produkte ähnlich sind.

SUS ist es gelungen, jeweils 10 gleiche Spektrometer - Kontrollproben für Gusseisen herzustellen, die über eine Höhe von 25 mm brauchbar sind, bei einer Gesamthöhe von ca. 40 mm und 40 mm Dmr.

Die 10 Proben einer Serie werden auf Präzision und Gleichheit geprüft und ein entsprechender Qualitätsnachweis jedem Satz mitgegeben.

Anm.: Die Analysen sind an Spektrometern mit Funkenentladungen in Argon (SDAR) gemacht, die mit nationalen und internationalen zertifizierten Referenzproben kalibriert sind. Die Analysen müssen nicht mit denen übereinstimmen, die an im Betrieb zur Prozesskontrolle eingesetzten Spektrometern erhalten werden, die mit betrieblichen Referenzproben u. a. kalibriert wurden. In diesem Fall sind die Spektrometer - Kontrollproben an die Kalibrierung des Spektrometers anzubinden (dazu siehe Erklärungen im Katalog von SUS).

Die Richtzusammensetzung der Spektrometer - Kontrollprobe für Gusseisen lautet:

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Sn	Ti	Pb	N	V
C Fe 8	3,2	1,3	0,5	0,02	0,02	0,05	0,03	0,01	0,04	0,06	0,01	0,01	<0,002	0,007	0,01

Rekalibrierproben (R)

Bei der Rekalibrierung von Spektrometern (OES, XRF) mit Kalibrierproben (zertifizierten, secondhand) werden Rekalibrierproben (Einstellproben, Setting-up-samples) mehrmals gemessen, um einen sicheren, zur Kalibrierung passenden Nominalwert (Sollwert) zu erhalten. Die im Folgenden auftretenden additiven und/oder multiplikativen Änderungen der Intensitäten des Spektrometers bewirken Verschiebungen der Kalibrierkurve im linearen Maßstab des Koordinatensystems. Zur Rückführung (Rechnung) der aktuellen Intensitäten zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt auf die bei der Kalibrierung vorgelegenen, nominellen Intensitäten werden je nach Analysekanal eine tiefe (Tiefpunkt TP) und eine hohe Intensität (Hochpunkt HP) benötigt. Die Tiefpunkte aller Analysekanäle werden bei Metallanalysen oft mit dem reinen Grundmetall (Fe, Al, Cu, usw.) gemessen, was auch Nachteile hat.

Die Hochpunkte werden meistens mit synthetisch zusammengesetzten Proben großer Homogenität und Präzision mit möglichst vielen Elementen gemessen. Es wird eine ungefähre Zusammensetzung angegeben. Die Proben liegen oft nicht auf den Kalibrierkurven.

Der mathematische Vorgang der Rekalibrierung, der bei Spektrometern heute automatisch gerechnet wird, lautet:

$$\begin{aligned} \text{LP nom} &= a + b \text{ LP act} \\ \text{HP nom} &= a + b \text{ HP act} \end{aligned}$$

Aus diesen beiden linearen Gleichungen werden a und b berechnet und folgend auf die gemessene Intensität I act der Analyse-Probe angewendet:

$$I \text{ nom} = a + b I \text{ act}$$

Bei Einsatz von Rekalibrierproben ist selbst bei gleicher Probennummer nicht immer gewährleistet, dass die neue Probe exakt der zu ersetzenden entspricht. Es empfiehlt sich deshalb, beim Kauf eines Spektrometers gleich z.B. 3 Sätze Rekalibrierproben zu beschaffen. Sollen Rekalibrierproben durch solche mit gleicher Bezeichnung ersetzt werden, sind neue nominelle Rekalibrierwerte am Spektrometer wie folgt zu bestimmen:

Mit den in Gebrauch befindlichen Proben, die zu ersetzen sind, wird eine gewissenhafte Rekalibrierung (neues Schleifpapier, sauberer Schleifstein, scharfer Drehstahl bzw. Wendeplatten etc.) mit vielen Abfunkungen (min. 6, besser mehr) gemacht. Dann werden im Programm „rekalibrierte Intensitätsverhältnisse“ die neuen Rekalibrierproben mit vielen Abfunkungen (min. 6, besser mehr) gemessen. Die erhaltenen Werte sind die neuen, nominellen Rekalibrierwerte. Sie müssen in die entsprechende Tabelle eingegeben und gespeichert werden.

Sollen Rekalibrierproben durch solche anderer Bezeichnung ersetzt werden (z.B. C und D durch Rfe C und Rfe D), so ist zur Bestimmung der Nominalwerte der neuen Probe wie oben beschrieben zu verfahren.

Die Häufigkeit der Rekalibrierung ist geräte- und anwendungsspezifisch. Gerätespezifisch heißt, dass bei Geräten gleicher Bauart (überwiegend aufgrund unterschiedlich stabiler Fotoröhre, auf die der Spektrometerhersteller nur durch Selektion Einfluss hat) und gleicher Anwendung (und Stabilitätsgrenzen) verschieden häufig rekalibriert werden muss. Anwendungsspezifisch heißt, dass bei gleicher Stabilität die Häufigkeit der Rekalibrierung von vorgegebenen Qualitätsgrenzen abhängt. So werden die Grenzen bei Metallherstellern (z.B. möchte man bei teuren Legierungselementen am unteren Gehaltbereich einstellen) enger sein, als bei Metallverarbeitern, die oft lediglich die Werkstoffnummer ermitteln wollen.

Es gelingt heute, Rekalibrierproben exakt gleicher Zusammensetzung (für eine begrenzte Menge) herzustellen. Dann kann eine „rollende Rekalibrierung“ erfolgen, was die Langzeitgenauigkeit des Spektrometers signifikant verbessert.

Richt-Zusammensetzung der Fe - Rekalibrierproben, Probengröße 40 mm Höhe x 40 mm Dmr. Guss 20 mm Höhe x 40 mm Dmr., Angaben in %, * ppm

Element:	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	As	B	Co	Cu	Nb	Pb	Sn	Ti	V	W	Zr	Ca	Sb	Ta	Bi	Te	Zn	N
Probe:																											
R E 12 *	50	1	1	4	5	1		10	1	1	1	10	1		1												
R E 13	<0,005	<0,01	0,03	<0,005	<0,005	0,01	<0,01	0,02	<0,003	<0,003	<0,0002	<0,005	0,01	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0002		<0,001				
R N 13	1	(0,05)	1,8	(0,005)	(0,005)	(0,05)	(0,01)	3	0,4	(0,002)	(0,0005)	(0,01)	(0,01)	(0,005)	(0,001)	0,05	(0,01)	(0,01)	(0,01)	0,2	(0,0003)	0,04	(0,01)	(0,001)	(0,001)		0,03
R N 14	(0,05)	1,8	(0,07)	0,08	0,08	3	0,5	(0,01)	(0,01)	0,05	0,006	0,4	0,4	0,5	0,03	(0,005)	0,1	0,5	0,4	(0,006)	0,003	(0,001)	0,2	0,02	0,02		0,03
R N 15	3	(0,1)	1,8	(0,005)	(0,01)	(0,1)	(0,02)	3	0,4	(0,003)	(0,002)	(0,01)	(0,01)	(0,005)	(0,002)	0,05	(0,01)	(0,03)	(0,006)	(0,002)	(0,0003)	0,04	(0,002)	(0,001)	(0,001)		
R N 16	1		1,8					3	0,4							0,05											
R N 17		1,8		0,08	0,08	3	0,5				0,008	0,4	0,4	0,5	0,03		0,1	0,5	0,4								
R N 18	0,5	0,5	1	0,05	0,3	0,1			0,03				3		0,3	0,3									0,15	0,05	
R N 19	1	1	1,5	0,08	0,07	3	1	3	0,5	0,05	0,006	0,8	0,5	0,5	(0,03)	0,1	0,1	0,5	0,5	0,08	0,003	0,05	0,5	(0,03)	(0,03)	(0,02)	(0,03)
R Fe C	0,15	0,2	1,5	0,07	0,07	0,1	0,1	3	0,03	0,05	0,002	0,05	0,5	0,01	0,05	0,05	0,01	0,5	0,5	0,01	<0,0001	0,01	0,3	0,05	0,02		
R Fe D	0,9	0,9	0,2	0,01	0,01	3	1,3	0,1	0,2	0,005	0,006	0,3	0,05	0,3	0,005	0,005	0,2	0,05	0,05	0,018	0,002	0,08	0,01	0,005	0,001		

Element:	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Sn	Ti	V	W	Zr	La	N
Probe:																			
R H 12	0,5	0,6	17	(0,01)	(0,01)	4													
R H 13	1	0,3	0,4	<0,01	<0,01	3,5	4,5	0,3	0,01	4	0,14	0,03	0,01	0,002	1,5	7			
R H 18	1,3	(0,4)	(0,3)	(0,01)	(0,01)	4	3,5			10					3	10			
R H 31	0,03	0,3	1,2	(0,01)	(0,01)	17	2	20			2	0,3							
R H 32	0,1	0,4	1,5			22	3	20	0,3	20		0,1				2,5	0,02	0,02	0,2
R H 33	0,04	0,1	8,8			17		17			2	0,5		0,2	0,05	0,08			
R H 34	0,08	0,2	8			16	0,05	20		0,3	2	0,5		0,1	0,03	0,1			0,15

Element:	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Sn	Ti	V	Ce	La	Mg
Probe:																
R G 13	3	2	1	0,3	0,05	1	0,3	0,6	0,02	0,5	0,2	0,04	0,3			
R G 14	3	2	0,2	0,02	0,005	1		0,8	0,02	0,03	0,2		0,1	0,03	0,01	0,04
R G 15	2,3	4	0,8	0,3	0,1	0,6	0,8	0,5	0,02		0,1					
R G 16	3	2	0,3	0,3		1		0,8	0,02	0,1	0,2		0,1	0,03	0,01	0,04

Bem. 1: Die Werte in Klammern werden angestrebt, Gehalt sowie Präzision können aber nicht garantiert werden.

Bem. 2: Zu der jeweiligen Charge (gekennzeichnet durch eine laufende Nummer) werden die Werte der in Klammern stehenden Elemente (und u. U. weitere) angegeben.

Bem. 3: Elemente ohne Werte haben unrelevant kleine Gehalte.

Richt-Zusammensetzung der Ni - Rekalibrierproben, Probengröße ca. 40 mm Dmr. x 40 mm hoch, Angaben in %, * ppm

Element:	Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Mo	V	Cu	Nb	Co	W	B	Ti	Al	Pb	Zn	Ag	
Probe:																					
R Ni 10*	99,99%	<8	<10			<2		<5			<1		3				<4	0,8	2	0,3	
R Ni 11	99,6	(0,03)	(0,1)	(0,25)		(0,005)		(0,05)			(0,03)					(0,03)					
R Ni 12	65	(0,1)	(0,1)	(0,6)		(0,01)		0,8			30					0,5	2,5				
R Ni 13	57	(0,02)	(0,05)	(0,5)	(0,01)	(0,01)	16	5	16	(0,2)	(0,1)		(1,5)	3,5							
R Ni 14	50	0,05	(0,2)	(0,2)		(0,005)	20	(0,5)	6		(0,03)		20		(0,0005)	2	0,5				
R Ni 15	51	0,05	(0,1)	(0,1)	(0,005)	(0,005)	18	20	3		(0,03)	5	(0,5)		0,005	1	0,6				

Richt-Zusammensetzung der Co - Rekalibrierproben, Probengröße 30 mm Höhe x 40 mm Dmr., Angaben in %

Element:	Co	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mo	Nb	Ti	V	W	Zr	Fe	Ta	Al	
Probe:																			
R Co 11	99,9		0,01	<0,005	<0,003		<0,005	<0,01	0,003	<0,0005	<0,0005	<0,03	0,001	0,01	<0,003	<0,02			
R Co 14	52	0,2	1	0,5	(0,005)	(0,005)	30		10					7		(0,7)			
R Co 15		1	0,2		0,02	0,02		1		6	2	0,1	0,1			24	0,5	0,1	
R Co 16		0,2	0,4					3		3	2	0,1	1			25	0,2	0,1	

Richt-Zusammensetzung der Cu - Rekalibrierproben, Probengröße ca. 40 mm Dmr. x 40 mm hoch, Angaben in %, * ppm

Element:	Cu	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	Mg	Cr	Te	As	Se	Sb	Cd	Bi	Ag	Co	Al	S	Zr	Be	Ti	B	Au
Probe:																										
R C 11*	99,99%	2	2	4	1	1	5	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	7	3	4	10					
R C 110	98	0,005	0,005	0,006	0,003	0,004	0,005	0,003	0,003	0,004	0,004	0,007	0,003	0,004	0,006	0,004	0,003	0,006	0,003	0,003	0,004	<0,002	3E-04	0,001		0,003
R C 12	96	0,2	0,08	0,2	0,1	0,04	0,1	0,05	0,08	0,005	0,04	0,04	0,09	0,02	0,05	0,05	0,008	0,01	0,05	0,1	0,05	0,025	0,003	0,02	0,008	
R C 14	98	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01	1	<0,01	1			<0,01	<0,01	<0,01		<0,01	<0,01	0,1				
R C 32	60	35	(0,6)	(0,2)		(0,5)	(0,3)	(1,5)	0,5											1,5						
R C 33	80	(0,2)	(0,01)			(0,4)	4,5	4												10						
R C 36	80	(0,4)	12	7			(0,01)	(1,7)							(0,3)											
R C 38	65	(0,02)	(0,01)			0,75	0,5	30													(0,015)					
R C 40	82	(0,01)	(0,02)			5	1,5	2												9						

Bem. 1: Die Werte in Klammern werden angestrebt, Gehalt sowie Präzision können aber nicht garantiert werden.

Bem. 2: Zu der jeweiligen Charge (gekennzeichnet durch eine laufende Nummer) werden die Werte der in Klammern stehenden Elemente (und u. U. weitere) angegeben.

Bem. 3: Elemente ohne Werte haben unrelevant kleine Gehalte.

Richt-Zusammensetzung der Pb - Rekalibrierproben, Probengröße ca. 40 mm Höhe x 40 mm Dmr., Angaben in %, * ppm

Element:	Pb	Zn	Sn	Cd	As	Cu	Bi	Fe	Tl	Ni	Ag	Sb	Te	Se	S	Al
Probe:																
R Pb 11*	99,99%	5	5	5	5	2	30	2	3	2	6	3				
R Pb 13	99	0,01	0,1	0,025	0,04	0,1	0,15		0,03	0,001	0,03	0,08	0,01	0,01		0,02
R Pb 14	88	<0,003	0,015	0,002	1,2	0,06	0,005		0,01	0,001	0,005	10	0,01	0,01	0,01	
R Pb 15	64	0,1	30	0,01	0,02	1,5	0,1	0,005	0,01	0,003	3	2	0,01	0,01		
R Pb 16	97	0,001	0,18								0,003					0,02
R Pb 17	83	0,001	3,6		0,3	1,5	0,1	0,007	0,002	0,001	0,3	9,9	0,003			
R Pb 18	90		0,03	0,03	7,6	0,06	0,3		0,02		0,09	1,2	0,03	0,02		
R Pb PM*	99,9										100					

Element :	In	Ca	Cr	Co	Ge	Ba	Rh	Mn	Ru	Pt	Na	Au	Mg	Pd
Probe:														
R Pb 16		0,3				0,02					0,01		0,0015	
R Pb 17		0,01	0,0009	0,001	0,001			0,0002		0,001		0,001		0,0003
R Pb 18	0,01													
R Pb PM*							50		5	50		100		50

Richt-Zusammensetzung der Zn - Rekalibrierproben, Probengröße ca. 40 mm Höhe x 40 mm Dmr., Angaben in %, * ppm

Element:	Zn	Pb	Sn	Cd	Cu	Fe	Al	Mg	Ti	Ni	Mn	Ag	In	Sb	Tl
Probe:															
R Zn 11*	99,99%	8	<1	<1	3	5	<1	<1	<1	1	<1				
R Zn 12*	99,9%	70	60	80	70	60	50	20	40	40	7	60	70	20	80
R Zn 13	99	0,6	0,3	0,3	0,3	0,02	0,3	<0,001	<0,001	0,05	<0,001	0,05	0,3	0,2	0,02
R Zn 14	85,7	0,03	0,02	0,02	4	0,05	10	0,08	0,1	0,004	0,015	0,007	<0,01	<0,01	
R Zn 15	98,2	0,15	0,05	0,5	0,3	0,4	0,2				0,003			0,02	
R Zn 16	99	0,1	0,005	0,01	0,005	0,1	0,2								

Richt-Zusammensetzung der Sn - Rekalibrierproben, Probengröße ca. 40 mm Höhe x 40 mm Dmr., Angaben in %, * ppm

Element	Sn	Pb	Sb	As	Bi	Cd	In	Tl	Ag	Cu	Al	Fe	Ni	Co	Zn	P	S	Ge	Au
Probe:																			
R Sn 10*	99,99%	<10	<10	<10	<5	<1	<5	<5	<1	<5	<5	<5	<5		<1	<3	<3		
R Sn 11	99,9	<0,002	<0,003	<0,002	<0,001					<0,003		<0,001			<0,001				
R Sn 12	58	38	2	0,25	0,09	0,1	0,15	0,02	0,2	0,95	<0,0005	0,001	0,002	0,0001	0,015				
R Sn 13	83	1	15	<0,001	0,04	0,015	<0,001	0,001	0,0035	0,2	0,1	0,2	0,015	0,015	0,015				
R Sn 14	45				40	12										0,05			
R Sn 15	81,6		8		0,3				2	7,5	0,04	0,08	0,03		0,04			0,4	0,01
R Sn 20	57,2	0,06	0,02	0,004	10	0,01	7,7			0,01					25	0,01			
R Sn 21	88,1	0,09	0,06	0,004	0,1		0,1		10	0,4	0,05	0,2	0,4	0,1	0,3			0,1	

Bem. 1: () - Werte sind chargenabhängig.

Bem. 2: Zu der jeweiligen Charge (gekennzeichnet durch eine laufende Nummer) werden die Werte der in Klammern stehenden Elemente (u. U. weitere) angegeben.

Bem. 3: Elemente ohne Werte haben unrelevant kleine Gehalte.

Richt-Zusammensetzung der Al - Rekalibrierproben, Probengröße ca. 50 mm Höhe x 50 mm Dmr., Angaben in %, * ppm

Element:	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	B	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Ga	Li	P
Probe:																				
R A 10*	99,99%	10	5	2	<1	<1	<1	<2	<3	<1	<1	<2	<1	<3	<0,1		<1	<1	<0,2	
R A 18	75	15	0,2	7,5	0,3	0,2	0,003	3	0,3	0,001	0,01	0,0035	<0,0001	0,001	0,004	0,0005	<0,001	0,008	<0,001	0,015
R A 19	78	1,7	1,3	0,8	1,3	8	0,2	0,6	7	0,2	0,3	0,001	0,005	0,2	0,008	0,04	0,3	0,06	0,009	0,0009
R A 20	75,8	13,5	0,7	5,2	0,3	1	0,09	2,7	0,2	0,05					0,005		0,01			0,02

Element:	Pb	Sn	Sr	V	Zr	Na	Sb	In
Probe:								
R A 10*	<3	<3	<0,3	<2	<1	<0,1	<3	
R A 18	0,37	0,37	0,05	0,001	0,005	0,005	0,45	
R A 19	0,01	0,02	0,009	0,1	0,2	0,001	0,007	0,01
R A 20	0,1	0,06		0,1	0,09	0,008		

Richt-Zusammensetzung der Mg - Rekalibrierprobe, Probengröße ca. 50 mm Höhe x 50 mm Dmr., Angaben in %,

Element:	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Ni	Al	Zn	Pb	Sn	Zr	Cd	Na	Ce	La	Y	Nd	Pr
Probe:																		
R Mg 11	99,9	<0,01	<0,03	<0,002	0,01	<0,001	0,01	0,01	0,001	0,001	0,001							
R Mg 13	93	0,01	0,001	0,006	0,2	0,001	5,7	0,8	0,001	0,001	0,004	0,0001	0,001					
R Mg 14	88	0,8	0,003	0,3	0,4	0,04	7,9	1	0,02	0,08	0,08	<0,01	<0,01					
R Mg 15	87	1	0,005	0,3	0,2	0,04	8,2	3		0,09	<0,01	<0,01	<0,01					
R Mg 16			0,001								0,06			2,2	1	2,2	1,6	0,26

Richt-Zusammensetzung der Ti - Rekalibrierproben, Probengröße ca. 40 mm Höhe x 40 mm Dmr., Angaben in %,

Element:	Ti	Al	Fe	C	Pd	V	Mo	Zr	Sn
Probe:									
R Ti 11	99,6		0,2	0,06					
R Ti 12	99,4		0,2	0,06	0,2				
R Ti 13	90	6	0,3	0,08		4			
R Ti 14	85	(6)	0,01	0,02			2	4	2

Bem. 1: () - Werte sind chargenabhängig.

Bem. 2: Zu der jeweiligen Charge (gekennzeichnet durch eine laufende Nummer) werden die Werte der in Klammern stehenden Elemente (u. U. weitere) angegeben.

Bem. 3: Elemente ohne Werte haben unrelevant kleine Gehalte.

Fe-Vergleichproben für mobile Spektrometer

Mobile Spektrometer, besonders solche mit Bogen- oder Funkenentladungen in Luft, werden meistens zur Identitätsprüfung von Metallen eingesetzt. Dabei wird oft keine Analyse der chemischen Elemente im üblichen Sinn über Kalibrierkurven durchgeführt, sondern die spektralen Intensitäten der Prüflinge mit denen von Vergleichsproben (innerhalb vorgegebener Toleranzen) für die Legierungselemente verglichen. Liegen sie innerhalb der Toleranzen, handelt es sich um dieselbe Qualität wie die der Vergleichprobe.

SUS-Vergleichsproben:

Fe - Basis		Ni - Basis		Cu - Basis		Al - Basis	
1.0580	St 52	2.4068	LC-Ni 99	2.0070	E-Cu	3.3525	AlMg 2 Mn 0,3
1.5415	15 Mo 3	2.4360	Monel 400	2.1090	RG 7	3.1645	AlCuMgPb
1.7131	16 MnCr 5	2.4858	Icoloy 825	2.0401	CuZn 39 Pb 3	3.2315	AlMgSi 1
1.7225	42CrMo 4	2.4663	Inconel 617	2.1052		3.4345	
1.2080	X 210 Cr 12	2.4665	Hastelloy X				
1.4034	X 46 Cr 13						
1.4305	X 10 CrNiS 18 9						
1.4306	X 2CrNi 19 11						
1.4571	X 6 CrNiMoTi17 12						
1.4876	X 10 NiCrAlTi 32						
1.3243	EMo 5 Co 5						
1.0737	9 SMnPb 36						
1.2067							
1.2379							
1.2842							
1.0503							

Preisliste:

01.04 2016

Rekalibrationsproben:

40 mm Höhe x 40 mm Dmr.

R E 12	Reinsteisen	71,80 €
R E 13	Reineisen	47,90 €
R N 13	niedrig legierter Stahl	63,80 €
R N 14	niedrig legierter Stahl	64,80 €
R N 15	Roheisen	61,70 €
R N 16	niedrig legierter Stahl	58,60 €
R N 17	niedrig legierter Stahl	58,60 €
R N 18	Automatenstahl (Gussprobe)	60,80 €
R N 19	niedrig legierter Stahl	64,80 €
R Fe C	niedrig legierter Stahl	64,80 €
R Fe D	niedrig legierter Stahl	64,80 €

38 mm Höhe (brauchbare Messhöhe 20 mm x 40 mm Dmr.)

R G 13	Gusseisen ohne Mg	90,10 €
R G 14	Gusseisen mit Mg	90,10 €
R G 15	Gusseisen	90,10 €
R G 16	Gusseisen mit Mg	90,10 €

40 mm Höhe x 40 mm Dmr.

R H 12	Fe Mn 18 Cr 4	72,70 €
R H 13	Fe W 7 Cr 4 Mo 4 V 2 Co 4	81,70 €
R H 18	Fe W 10 Cr 4 Mo 4 V 3 Co 10	81,70 €
R H 31	Fe Cr 18 Ni 20 Mo 3 Cu 3 Nb 1	81,70 €
R H 32	Fe Cr 22 Ni 20 Mo 3 Nb 1 W 2 N 0,2	81,70 €
R H 33	Fe Cr 17 Ni 18 Mn 8 Cu 2	81,70 €
R H 34	Fe Cr 16 Ni 20 Mn 8 Cu 2 N 0.15	81,70 €
R Ni 10	Reinstnickel	78,90 €
R Ni 11	Reinnickel	67,60 €
R Ni 12	Ni Cu 30	81,70 €
R Ni 13	Ni Cr 15 Fe 7 Mo 15 W 3	94,10 €
R Ni 14	Ni Cr 20 Mo 5 Co 20 Ti 1	100,30 €
R Ni 15	Ni Cr 20 Fe 20 Nb 5 Ti 1	87,90 €

30 mm Höhe x 40 mm Dmr.

R Co 11	Reinstkobalt (30 mm Dmr. x 25 mm hoch)	90,10 €
R Co 14	Co Cr 30 Ni 10 W 6	90,10 €
R Co 15	Co C 1 Mo 6 Cu 1 Nb 2 Fe 24	90,10 €
R Co 16	Co Mo 3 Cu 2 Nb 2 V 1 Fe 26	90,10 €

40 mm Höhe x 40 mm Dmr.

R C 11	Reinstkupfer	66,50 €
R C 110	niedrig legiertes Kupfer	78,90 €
R C 12	niedrig legiertes Kupfer	78,90 €
R C 14	Cu Cr 1 Zr 0,1	66,50 €
R C 20	Reinkupfer mit O	66,50 €
R C 32	Cu Zn 30 Al 2 Mn 2 Fe 1 Pb 1	66,50 €
R C 33	Cu Al 10 Fe 5 Ni 5	66,50 €
R C 36	Cu Pb 12 Sn 7 Sb	66,50 €
R C 38	Cu Ni 30	66,50 €
R C 40	Cu Al 8 Mn 5 Fe 2 Ni 2	66,50 €

30 mm Höhe x 40 mm Dmr.

R Zn 11	Reinstzink	66,50 €
R Zn 12	unlegiertes Zink	90,10 €
R Zn 13	Hüttenzink Pb Sn Cd Cu Al Sb	103,10 €
R Zn 14	Zamak Pb Sn Cd Tl Cu Fe Al Mg	103,10 €
R Zn 15	Zn Pb Sn Cd Cu Fe Al Mn Sb	103,10 €
R Zn 16	Zn Al Cd Pb Sn Fe Cu	103,10 €
C Zn 3		90,10 €
C Zn 4		90,10 €

R Pb 11	Reinstblei	66,50 €
R Pb 13	Hüttenblei Sn Cu Bi Sb Te Ag	103,10 €
R Pb 14	Hartblei As Sb Sn Cu Mn Tl	103,10 €
R Pb 15	Bleilot Sn Cu Ag Sb Zn As	103,10 €
R Pb 16	PbCa Legierung	103,10 €
R Pb 17	hoch legiertes Blei	103,10 €
R Pb 18	hoch legiertes Blei	103,10 €

R Sn 10	Reinstzinn	90,10 €
R Sn 11	Reinzinn	76,00 €
R Sn 12	Sn Pb Sb Cd In Tl Ag Cu As	103,10 €
R Sn 13	Sn Sb Cu Al Fe Ni Co Zn Pb	103,10 €
R Sn 14	Sn Bi Cd P	103,10 €
R Sn 15	Sn Sb Ag Cu Ge	103,10 €
R Sn 20	Sn Bi In Zn	103,10 €
R Sn 21	Sn Ag Cu Ni Ge	103,10 €

50 mm Höhe x 55 mm Dmr.

R A 10	Reinaluminium 99,99% (50 mm Höhe x 50 mm Dmr).	66,50 €
R A 18	Al Si 15 Cu 8 Ni 3	95,80 €
R A 19	Al Mg 8 Si 1 Fe 1 Mn 1 Zn 7	95,80 €
R A 20	AL Si 13 Cu 5 Ni 2	95,80 €

50 mm Höhe x 50 mm Dmr.

R Mg 11	Reinmagnesium	66,50 €
R Mg 13	Mg Al 6 Mn Zn	67,60 €
R Mg 14	Mg Al 8 Mn Zn 1	67,60 €
R Mg 16	Mg Ce La Y Nd Pr	67,60 €

40 mm Höhe x 40 mm Dmr.

R Ti 11	Reintitan	66,50 €
R Ti 12	Ti Pd	87,90 €
R Ti 13	Ti Al 6 V 4	87,90 €
R Ti 14	Ti Al Mo Zr Sn	87,90 €

Spektrometer-Kontrollproben:

30/50 mm Höhe x 40 mm Dmr. * nur 30 mm hoch

C Fe 0	Fe Si zur Kontrolle des Argonsystems	45,40 / 76,00 €
C Fe 1	Stahlkontrollprobe unlegiert	60,80 / 90,10 €
C Fe 2	Stahlkontrollprobe leichtlegiert	60,80 / 90,10 €
C Fe 3	Stahlkontrollprobe Cr Ni Mo hochlegiert	60,80 / 90,10 €
C Fe 4	Stahlkontrollprobe hochlegiert mit N	60,80 / 90,10 €
C Fe 5*	Roheisenkontrollprobe (weiß)	60,80 / €
C Fe 6	Gusseisenkontrollprobe GG (grau)	60,80 / 90,10 €
C Fe 7	Gusseisenkontrollprobe GGG (grau)	60,80 / 90,10 €
C Fe 8*	Gusseisenkontrollprobe GG (weiß)	60,80 / €
C Fe 9	Automatenstahl	60,80 / 90,10 €

30/50 mm Höhe x 50 mm Dmr.

C Al 0	Al Si zur Kontrolle des Argonsystems	45,40 / 76,00 €
C Al 2	Knetlegierung Al Si 1 Mg 0,5 Mn 0,5	60,80 / 90,10 €
C Al 3	Knetlegierung Al Mg 3	60,80 / 90,10 €
C Al 4	Gusslegierung Al Si 20 Fe 4 Ni 2	60,80 / 90,10 €
C Al 5	Gusslegierung Al Si 10 Cu 2 Mg p 50 ppm	60,80 / 90,10 €

C Mg 2	Mg Al 6 Mn Zn	60,80 / 90,10 €
--------	---------------	-----------------

Vergleichsproben:

25 mm Höhe x 40 mm Dmr.

Niedriglegierter Stahl	19,40 €
Hochlegierter Stahl	22,50 €
Nickel – Proben	31,00 €
Al – Proben	22,50 €
Cu – Proben	22,50 €
Kunststoffkasten	12,60 €

RM Proben:

40 mm Höhe x 40 mm Dmr.

RM Fe 1	Anfang des Kalibrierbereiches	101,40 €
RM Fe 2	mittlerer Kalibrierbereich	101,40 €
RM Fe C	oberer und unterer Kalibreibereich	101,40 €
RM Fe D	unterer und oberer Kalibrierbereich	101,40 €

Spezialproben:

R Ni 17	20 mm Hoch x 40 mm Dmr.	90,10 €
R PbPM	30mm Hoch x 40 mm Dmr.	103,10€
Al Mn 12	50 mm Hoch x 50 mm Dmr.	66,50 €