

## Rekalibrierproben für Spektrometer

---

### setting up samples

## Ihr Ansprechpartner in Sachen Probenmaterial

Seit 1986 designen wir unsere Rekalibrier- und Kontrollproben Ihren Anforderungen entsprechend. Unser Sortiment an individuellen Lösungen wächst stetig.

Weltweit beliefern wir unsere Kunden, Hersteller und Anwender von OE-Spektrometern. Namhafte Firmen der metallherstellenden, wie auch metallverarbeitenden Industrie sind langjährige Kunden der SUS Nell GmbH.

Wir kooperieren mit Forschungszentren und Instituten. Unsere Flexibilität ermöglicht es uns, zeitnahe und innovative Lösungen zu realisieren.

## SUS-Fertigungsverfahren

Neben unserem eigenen Schmelzbetrieb für den Kokillenguss entwickeln wir konzeptionelle Fertigungslösungen. Wir kombinieren einzelne Herstellprozesse zu neuartigen Produktionsverfahren.

Pulvermetallurgisch hergestellte Rekalibrierproben bieten theoretisch ein nahezu endloses Legierungsspektrum an variierender Konzentration bei hervorragender Homogenität. 30-jährige Erfahrung in der Pulvermetallurgie beinhalten auch die hoch technologisierten Metallpulver-Behandlungsverfahren, wie Sieben, Mischen, Windsichten, Agglomerierten usw.

## Ihr Lastenheft

... ist unsere Herausforderung. In enger Zusammenarbeit mit Ihnen entwickeln wir Ihr maßgeschneidertes Material. Ausgestattet mit drei Schmelzeinrichtungen handeln wir schnell. Eigens entwickelte Gießverfahren führen zu beachtlichen Homogenitäten Ihres Materials.

## Qualität ist geprüft

Ausgestattet mit vier Funkenemissionsspektrometern mit insgesamt vier Basen überprüfen wir Ihr Probenmaterial auf Homogenität und Zusammensetzung. Gemäß Ihrer Richtzusammensetzung analysieren wir das Material.

## Unser Leistungsspektrum auf einen Blick

- Rekalibrierproben
- Spektrometer-Kontrollproben
- Kundenspezifische Proben
- Kokillen und Zubehör
- Pulverproben für die Verbrennungsanalytik

## 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, ansonst wird es zu Matrixstörungen kommen.

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, die sogenannte 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 somit 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 geeignet. 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 den Spektrometer - Kontrollproben 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 beispielsweise „Hilfskalibrierungen“ für Schnellarbeitsstähle aufgenommen werden, die mit den Qualitäten der betrieblichen Schnellarbeitsstähle 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  $BEC = 0,05\% \text{ Zn}$  (Angabe ist gerätespezifisch). Setzt man eine Reineisenprobe auf 500 dig, entsprechen unter Annahme linearer Kalibrierbeziehung  $100 \text{ dig} = 0,01\% \text{ Zn}$ . 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.

## Spektrometer - Kontrollproben (C-Proben)

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 desgleichen Analysewertes, innerhalb der durch Drift und Präzision vorgegebenen Grenzen (z.B. 2s der Präzision).

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

Es ist empfehlenswert, eine große Zahl an Referenzproben (Betriebsproben), die die Qualitäten der Analyseproben repräsentativ vertreten, in die Kalibrierung des Spektrometers einzubeziehen. Die Optische Emission Spektrometrie ist bis heute ein relatives Messverfahren mit Matrix- und spektralen Störungen. CRM-Proben sind meistens synthetisch aufgebaut und entsprechen nicht der Matrix der Analyse-/Betriebsproben und zwar weder bezüglich Zusammensetzung noch Probestruktur (Vorgeschichte) (siehe DIN 51009, S. 17, Entwurf 1995). Deshalb können CRM-Proben systematisch von der für die Analyseproben gültigen Kalibrierkurve abweichen, sodass die Prüfung der Kalibrierung von OE - Spektrometern mit CRM-Proben 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-Proben 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-/Betriebsproben entsprechen oder derart niedriglegiert sind, dass sie auf den mit Referenzproben erstellten Kalibrierkurven liegen. Spektrometer - Kontrollproben haben im Gegensatz zu CRM-Proben (< 20 mm Höhe) Abmessungen, wie sie für den Routineeinsatz bei OE - Spektrometern optimal sind (Ø 40-50mm / Höhe 40-60). Sie sind bei 2-3-facher Höhe 2-3-fach billiger als CRM-Proben, 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 eines Spektrometers mit Spektrometer - Kontrollproben kann mit Intensitäten oder Gehalten erfolgen. Der Übersichtlichkeit halber erfolgt sie meistens mit Gehalten nach folgendem Ablauf:

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



Mit den Spektrometer - Kontrollproben wird die Funktionstüchtigkeit des Spektrometers geprüft, mit dem Hintergrund:

1. zur SPC - Qualitätssicherung
2. zur Gegenkontrolle der spektrometrischen Analyse einer Analyse-/(Betriebs-)probe
3. zur Produktionsüberwachung in regelmäßigen Abständen oder zu bestimmten Stadien im Betriebsablauf (z.B. Fertigprobe der Schmelze, jedes 100. Stück eines Produktes)
4. zur Kontrolle der Notwendigkeit einer Rekalibrierung. In diesem Fall wird die Spektrometer - Kontrollprobe auch Spektrometer - Drift - Kontrollprobe genannt

Diese Methode 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 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 Betriebssicherheit 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.

Die Analytik der CRM-Proben erfolgt in einem Ringversuch. Mindestens 10 ausgewählte Labore analysieren ein und dieselbe Probe. Die ermittelten Werte der unterschiedlichen Labore werden niemals exakt dieselben Analysewerte ergeben können. Bei genügend großer Zahl an Analysewerte ergeben diese eine Normal-Gaußverteilung 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. Die innerhalb dieses Intervalls ermittelten Werte sind statistisch betrachtet erzielbar und vergleichend zu anderen Werten korrekt.

Wenn also die Referenzproben nicht alle fehlerfrei 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 jedoch 3,45 % C. wie nun ist die weitere Vorgehensweise?

1. Auf keinen Fall darf die Lage der Kalibrierkurve durch Veränderung des Hochpunkt - Sollwertes geändert werden, da diese mit einer großen Zahl Referenzproben erstellt wurden, die ihrerseits bis zu  $\pm 0,07$  % C von der Ausgleichkurve (Kalibrierkurve) liegen können
2. Der Wert von 3,45 % C ist als Sollwert für die Kontrolle der Funktionstüchtigkeit des Spektrometers zu verwenden, da er mit dem Sollwert von 3,50 % innerhalb von  $\pm 0,07$  % C (2s) übereinstimmt
3. 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.

# Spektrometer Kontrollproben (Al, Fe, Mg)

Zusammensetzung der Fe - Spektrometer - Kontrollproben

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

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

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

## Legende

1. Probengeometrie ca. Ø 40 mm / Höhe 30 bis 50 mm
2. Angaben in %
3. markiert mit \* = Richtzusammensetzung

## Information & Hinweis

1. Die Herstellung von Kontrollproben unterliegt strengen Qualitätsanforderungen.
2. Kontrollproben zeichnen sich durch ausgezeichnete Homogenitäten und Präzisionen aus
3. Kontrollproben sind nicht zur Kalibrierung von Spektrometern 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 (RE 12, RE 13 und RA 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 und S, inklusiv 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 mechanisch leicht bearbeiten. Bei der Bearbeitung kann sich jedoch unkontrolliert Kohlenstoffstaub entmischen, so dass die Repräsentanz der Instrumentenprobe verloren gehen kann. Zur Herstellung von Kontroll- und Referenzproben muss das Roheisen deshalb vollständig weiß erstarrt vorliegen. Weißes Roheisen ist hart und zäh, sodass die Herstellung der Instrumentenprobe in Form von Spanabschnitten, wie es für Verbrennungsautomaten üblich ist, auf nahezu unüberwindbare mechanische Bearbeitungsprobleme stößt.

Die Lösung liegt in der Herstellung von vollständig weißerstarrtem Roheisen in Form von Pulver. Diese haben hervorragende Homogenität.

Die SUS Nell GmbH hat zusammen mit großen Stahlherstellern Roheisen-Pulver mit einer mittleren Korngröße von 300 µm hergestellt. Die Korngrößenverteilung ist wie folgt definiert:

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)%

Die Richtzusammensetzung des Roheisens ist wie folgt:

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.

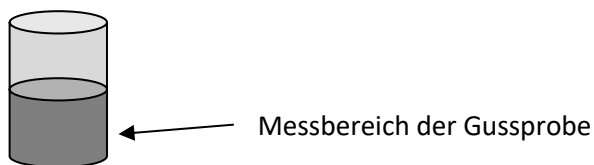


## Spektrometer-Kontrollprobe C Fe 8 für Gusseisen

Mit RG 13 und RG 14 ist es der SUS Nell GmbH gelungen, homogene und gut reproduzierbare Gusseisen-Rekalibrierproben für Spektrometer herzustellen. Die Proben enthalten Gehalte für die Hochpunkte von 15 Elementen, wie sie in unlegiertem und niedriglegiertem Gusseisen gefragt sind. Die Proben sind über eine Höhe von 30mm verwendbar.

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.

Die SUS Nell GmbH bietet, jeweils 10 gleiche Spektrometer - Kontrollproben für Gusseisen an, die über eine Höhe von 20 mm geeignet sind (dunkelgrauer Bereich), bei einer Proben-Gesamthöhe von ca. 40 mm und einem Durchmesser von 40 mm. Der Kopfbereich der Probe erstreckt sich über 20mm, dient als Trägermaterial und kann Gießlunker enthalten (hellgrauer Bereich).



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

### Anmerkung:

Die Analysen werden an Spektrometern mit Funkenentladungen in Argon (SDAR) durchgeführt, die mit nationalen und internationalen zertifizierten Referenzproben kalibriert werden. Diese Analysen müssen nicht zwangsläufig mit den kundenspezifischen Analysen in deren Produktionsbetrieben übereinstimmen. Die Spektrometer der Produktionsbetriebe werden i.d.R. mit betrieblichen Referenzproben kalibriert.

Im Falle von Abweichungen der Messergebnisse sind die SUS Spektrometer-Kontrollproben an die Kalibrierung anzubinden

Die Richtzusammensetzung ist der Tabelle der Fe-Spektrometer-Kontrollproben zu entnehmen.

## 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:

$$LP_{nom} = a + b \cdot LP_{act}$$

$$HP_{nom} = a + b \cdot HP_{act}$$

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

$$I_{nom} = a + b \cdot I_{act}$$

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 Drehstuhl 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 andere 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.

Fe-Rekalibrierproben (Richtzusammensetzungen)

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																										
RE 12 *	50	1	1	4	5	1		10	1	1	10	1		1												
RE 13	<0,005	<0,01	0,03	<0,005	<0,005	0,01	<0,01	<0,003	<0,0002	<0,0002	<0,005	0,01	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0002		<0,001				
RN 13	1	(0,05)	1,8	(0,005)	(0,005)	(0,05)	(0,01)	3	0,4	(0,002)	(0,0005)	(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
RN 14	(0,05)	1,8	(0,07)	0,08	0,08	3	0,5	(0,01)	(0,01)	0,05	0,006	0,4	0,5	0,03	(0,005)	0,1	0,5	0,4	(0,006)	0,003	(0,001)	0,2	0,02	0,02		0,03
RN 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	(0,03)	(0,006)	(0,002)	(0,0003)	0,04	(0,002)	(0,001)	(0,001)		
RN 18	0,5	0,5	1	0,05	0,3	0,1		0,03				3	0,3	0,3								0,15	0,05			
RN 19	1	1	1,5	0,08	0,07	3	1	3	0,5	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	0,5	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	0,2	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 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

Legende

1. Probengeometrie ca. Ø 40 mm / Höhe 30 bis 50 mm
2. Angaben in %
3. markiert mit \* = Angabe in ppm

Information & Hinweis

1. Die Werte in Klammern werden angestrebt, Gehalt sowie Präzision können aber nicht garantiert werden.
2. Zu der jeweiligen Charge (gekennzeichnet durch eine laufende Nummer) werden die Werte der in Klammern stehenden Elemente (und u. U. weitere) angegeben.
3. Elemente ohne Werte haben unrelevant kleine Gehalte.

Ni-Co-Cu-Rekalibrierproben (Richtzusammensetzungen)

Ni - Rekalibrierproben																
Element	Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Mo	V	Cu	Nb	Co	W	B	Ag
Probe																
R Ni 10*	99,99%	<8	<10			<2		<5			<1		3			0,3
R Ni 11	99,6	(0,03)	(0,1)	(0,25)		(0,005)		(0,05)			(0,03)					2
R Ni 12	65	(0,1)	(0,1)	(0,6)		(0,01)		0,8			30					
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)		
R Ni 15	51	0,05	(0,1)	(0,1)	(0,005)	(0,005)	18	20	3		(0,03)	5	(0,5)		0,005	0,6

Co - Rekalibrierproben

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	0,003	<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

Cu - Rekalibrierproben

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	<0,01			<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						

Legende

- 1. Probengeometrie ca. Ø 40 mm / Höhe 30 bis 50 mm
- 2. Angaben in %
- 3. markiert mit \* = Angabe in ppm

Information & Hinweis

- 1. Die Werte in Klammern werden angestrebt, Gehalt sowie Präzision können aber nicht garantiert werden.
- 2. Zu der jeweiligen Charge (gekennzeichnet durch eine laufende Nummer) werden die Werte der in Klammern stehenden Elemente (und u. U. weitere) angegeben.
- 3. Elemente ohne Werte haben unrelevant kleine Gehalte.

Pb-Zn-Sn-Rekalibrierproben (Richtzusammensetzungen)



Pb - Rekalibrierproben															
Element	Pb	Zn	Sn	Cd	As	Cu	Bi	Fe	Ti	Ni	Ag	Sb	Te	Se	S
Probe															
R Pb 11*	99,99%	5	5	5	5	2	30	2	3	2	6	3			
R Pb 13	99	0,1	0,025	0,04	0,1	0,15			0,03	0,001	0,03	0,06	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				7,6	0,06	0,3		0,02		0,09	1,2	0,03	0,02	
R Pb PM*	99,9		0,03	0,03							100				

Fortsetzung Pb - Rekalibrierproben

Element	In	Ca	Cr	Co	Ge	Ba	Rh	Mn	Ru	Pt	Na	Au	Mg	Pd
Probe														
R Pb 16		0,3			0,01	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								5	50		100		50
R Pb PM*														

Zn - Rekalibrierproben

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	0,02	0,3	0,02	<0,001	<0,001	0,05	0,05	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								

Sn - Rekalibrierproben

Element	Sn	Pb	Sb	As	Bi	Cd	In	Tl	Ag	Cu	Al	Fe	Ni	Co	Zn	P	S	Ce	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			0,02	0,2	<0,003	0,95	<0,0005	0,001	0,0001	<0,001				
R Sn 12	58	38	2	0,25	0,09	0,1	0,15	0,01	0,0035	0,2	0,1	0,2	0,015	0,015	0,015				
R Sn 13	83	1	15	<0,001	0,04	0,015	<0,001	0,001	2	7,5	0,04	0,08	0,03	0,015	0,04			0,4	0,01
R Sn 15	81,6		8	0,3															
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

Legende

1. Probengeometrie ca. Ø 40 mm / Höhe 30 bis 50 mm
2. Angaben in %
3. markiert mit \* = Angabe in ppm

Information & Hinweis

1. Die Werte in Klammern werden angestrebt, Gehalt sowie Präzision können aber nicht garantiert werden.
2. Zu der jeweiligen Charge (gekennzeichnet durch eine laufende Nummer) werden die Werte der in Klammern stehenden Elemente (und u. U. weitere) angegeben.
3. Elemente ohne Werte haben unrelevant kleine Gehalte.

Al-Mg-Ti-Rekalibrierproben (Richtzusammensetzungen)



Al - Rekalibrierproben		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	<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

Fortsetzung Al-Rekalibrierproben

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	0,005	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			

Mg - Rekalibrierprobe

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	0,01	0,001	0,001	0,001							
R Mg 13	93	0,01	0,001	0,006	0,2	0,001	5,7	0,8	0,8	0,001	0,001	0,004	0,0001	0,001					
R Mg 17	88	0,8	0,003	0,3	0,4	0,04	7,9	1	0,02	0,08	0,08		<0,01	<0,01					

Ti - Rekalibrierproben

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			2	4	2
R Ti 14	85	(6)	0,01	0,02						

Legende

- 1. Probengeometrie ca. Ø 40 mm / Höhe 30 bis 50 mm
  - 2. Angaben in %
  - 3. markiert mit \* = Angabe in ppm
- Information & Hinweis
- 1. Die Werte in Klammern werden angestrebt, Gehalt sowie Präzision können aber nicht garantiert werden.
  - 2. Zu der jeweiligen Charge (gekennzeichnet durch eine laufende Nummer) werden die Werte der in Klammern stehenden Elemente (und u. U. weitere) angegeben.
  - 3. Elemente ohne Werte haben unrelevant kleine Gehalte.



## Vergleichsproben 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 Vergleichsprobe.

SUS-Vergleichsproben:

Fe-Basis		Ni-Basis		Cu-Basis		Al-Basis	
1.0580	St 52	2.4068	LC Ni 99	2.0070	E-Cu	3.3535	AlMg 3 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	42 CrMo 4	2.4663	Inconel 617	2.1052	Sn - Bronze CuSn12	3.4365	AlZnMgCu
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 2 CrNi 19 11						
1.4404	X 2 CrNiMo 17 13 2						
1.4541	X 6 CrNiTi 18 10						
1.4571	X 6 CrNiMoTi 17 12 2						
1.4876	X 10 NiCrAlTi 32 20						
1.3243	EMo5Co5						
1.0737	9 SMnPb 36						

Sie erhalten weitere Vergleichsproben auf Anfrage.

Kontaktieren Sie uns: [info@sus-samples.de](mailto:info@sus-samples.de)

Ihr SUS Nell Team

## Unsere Rekalibrierproben



im Kokillenguss



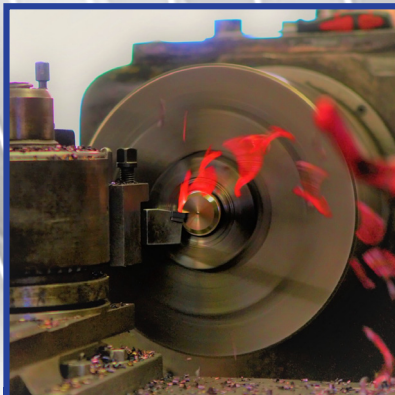
pulvermetallurgisch  
warmgeformt



in Kooperation mit  
unseren Partnern



mit eigenem Formenbau



in eigener Herstellung



mit eigener Analytik

**SUS Nell GmbH**  
Feldstrasse 23  
46149 Oberhausen

[info@sus-samples.de](mailto:info@sus-samples.de)  
[www.sus-samples.de](http://www.sus-samples.de)  
0049 (208) 65 85 35