



CERTIFIKÁT

CERTIFIKOVANÝ REFERENČNÍ MATERIÁL CZ 2001

SADA NÍZKO A STŘEDNĚ LEGOVANÝCH OCELÍ PRO SPEKTROMETRII Z PEVNÉHO VZORKU CRM 180 – 189 A,B

Sada je určena pro kalibraci a validaci metod spektrometrické analýzy z plochy pevného vzorku s průměrem analyzované oblasti alespoň 4 mm: atomovou emisní spektrometrií s buzením jiskrou, doutnavým výbojem nebo laserem a rentgenfluorescenční spektrometrií.

Sada pokrývá obvyklá rozmezí koncentrací legujících prvků a nečistot nízko a středně legovaných ocelí. Složení každého CRM je vyváženo tak, aby se předešlo nadměrným vlivům matrice a rozmezí byla dostatečně pokryta. Jednotlivé CRM proto nemusí odpovídat určité značce oceli.

CRM je možno použít jako desetičlennou sadu nebo jednotlivě.

Příprava a technické parametry. Výchozí materiál byl vakuově taven a odlit, tvářen a tepelně zpracován pod dozorem výrobce s výjimkou typu 180, čistého železa pečlivě vybraného z obchodní nabídky.

Vzorky jsou válce o průměru přibližně 44mm a výšce 13 nebo 25mm.

Homogenita byla testována atomovou emisní spektrometrií s buzením jiskrou s průměrem analyzované oblasti přibližně 4 mm, podpořená metodou spalovací s IČ molekulární absorpční spektrometrií a metodou termoevoluční s měřením na základě teplotní vodivosti.

Testovala se náhodná homogenita, axiální trendová homogenita postupně podél tyčí a radiální trendová homogenita na analytické ploše.

Stabilita a skladování. Materiál a certifikované složky CRM jsou stabilní po celou dobu platnosti. CRM musí být uchovávány v suchém a nekorozivním prostředí.

Výrobce:


ČKD Technické laboratoře, Na Harfě 9, 190 02 Praha, Česká Republika

Fax: + 420 2 66036578, E-mail: standardy@quick.cz

Zodpovědný pracovník: Ing. Miroslav Gorný

Výrobce má certifikován systém řízení jakosti podle ISO 9001. Příprava, nákup, zkoušení a certifikace sady byla v souladu s ISO Guide 34 (2000).

Číslo certifikátu: č. 017-CM-2001-01 **Datum vystavení:** 5.12.2001 **Platnost do:** 1.12.2015


Ing. František Jelínek, CSc.
náměstek ředitele ČMI



HODNOTY A NEJISTOTY CERTIFIKOVANÝCH REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ SADY CZ 2001

DESET TYPŮ 180 - 189 A, B

N°	%m/m	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	W	Cu	Al t	Al s*
180 A	hodnota U _c	0,003	0,0001	0,0004 0,0001	0,0004 0,0002	0,0002 0,0001	0,004 0,001	0,0001 0,00005	0,004 0,001	0,0000	<0,0001	0,0000 0,00005	0,0001 0,00005	<0,0001
180 B	hodnota U _c	0,003	0,047 0,002	0,001 0,001	0,004 0,001	0,0038 0,0003	0,013 0,001	0,018 0,001	0,001 0,001	0,000 0,001	0,0001	0,006 0,001	0,001	
181 A	hodnota U _c	0,225 0,008	0,971 0,022	0,435 0,013	0,039 0,002	0,007 0,001	0,660 0,011	0,725 0,011	0,385 0,009	0,302 0,006	0,188 0,005	0,093 0,003	0,016 0,001	0,014 0,001
181 B	hodnota U _c	0,240 0,008	0,988 0,022	0,445 0,013	0,042 0,002	0,008 0,001	0,669 0,011	0,737 0,011	0,395 0,009	0,307 0,006	0,188 0,005	0,095 0,003	0,016 0,001	0,014 0,001
182 A	hodnota U _c	1,38 0,02	0,370 0,008	0,123 0,008	0,008 0,001	0,006 0,001	0,122 0,002	2,82 0,03	0,011 0,001	0,027 0,002	0,016 0,004	0,293 0,007	0,023 0,001	0,017 0,002
182 B	hodnota U _c	1,39 0,02	0,370 0,008	0,126 0,008	0,008 0,001	0,006 0,001	0,122 0,002	2,82 0,03	0,011 0,001	0,027 0,002	0,016 0,004	0,293 0,007	0,023 0,001	0,017 0,002
183 A	hodnota U _c	0,047 0,003	1,74 0,02	1,02 0,02	0,009 0,001	0,012 0,001	0,204 0,010	1,09 0,02	0,036 0,003	0,004 0,002	0,354 0,008	0,568 0,009	0,150 0,005	0,141 0,006
183 B	hodnota U _c	0,050 0,003	1,76 0,02	1,03 0,02	0,010 0,001	0,012 0,001	0,204 0,010	1,10 0,02	0,036 0,003	0,004 0,002	0,347 0,008	0,575 0,009	0,150 0,005	0,141 0,006
184 A	hodnota U _c	1,013 0,012	2,23 0,03	0,348 0,008	0,028 0,002	0,01	2,33 0,02	0,250 0,008	0,016 0,004	0,017 0,003	0,001	0,089 0,002	0,022 0,002	0,016 0,002
185 A	hodnota U _c	0,566 0,009	0,715 0,004	0,230 0,005	0,024 0,001	0,02	0,032 0,003	3,84 0,04	0,123 0,006	0,178 0,006	0,001	0,179 0,003	0,060 0,002	0,054 0,004
186 A	hodnota U _c	0,393 0,007	1,315 0,016	1,41 0,02	0,013 0,001	0,007 0,001	1,51 0,02	1,58 0,02	0,255 0,008	0,021 0,002	0,054 0,004	0,227 0,005	0,042 0,002	0,038 0,003
186 B	hodnota U _c	0,382 0,010	1,299 0,016	1,41 0,02	0,012 0,001	0,007 0,001	1,50 0,02	1,57 0,02	0,251 0,008	0,020 0,002	0,054 0,004	0,227 0,005	0,042 0,002	0,038 0,003
187 A	hodnota U _c	0,119 0,004	0,525 0,007	0,567 0,023	0,035 0,002	0,018 0,001	3,51 0,04	0,085 0,004	0,565 0,008	0,558 0,008	0,67 0,02	0,036 0,003	0,019 0,002	0,017 0,002
187 B	hodnota U _c	0,119 0,004	0,529 0,007	0,577 0,023	0,035 0,002	0,014 0,001	3,51 0,04	0,085 0,004	0,565 0,008	0,558 0,008	0,67 0,02	0,036 0,003	0,027 0,002	0,025 0,002
188 A	hodnota U _c	0,332 0,010	0,169 0,004	0,775 0,016	0,006 0,001	0,033 0,002	5,11 0,05	0,445 0,008	1,28 0,02	0,802 0,008	0,091 0,005	0,057 0,003	0,093 0,003	0,083 0,004
189 A	hodnota U _c	0,175 0,006	0,262 0,004	0,286 0,007	0,032 0,002	0,051 0,002	1,065 0,014	5,34 0,02	0,837 0,009	0,054 0,006	1,30 0,02	0,060 0,003	0,041 0,002	0,039 0,003

str.2 ze 4

Certifikované hodnoty: silnými typy s údajem nejistoty; číslice na posledním desetinném místě jsou zaokrouhleny.

Nejistoty: U_c - rozšířená kombinovaná nejistota jako ± polointerval s výjimkou nulových certifikovaných hodnot, kde platí + polointerval.

Necertifikované hodnoty: slabými typy bez udání nejistoty. Pouze informativní, hodnoty nesmí být použity pro validaci nebo kalibraci.

N°	%m/m	Ti	Zr	Co	B	Nb	Ta	Sn	As	Sb	Pb	Bi	N	Fe
180 A	hodnota U _c	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	99,98
180 B	hodnota U _c	0,000	0,000	0,003	0,0000	0,0001	0,0000	0,0011	0,001	0,0004	0,0002	0,0000	0,0028	99,9
181 A	hodnota U _c	0,149	0,001	0,050	0,0069	0,058	0,039	0,113	0,027	0,016	0,0005		0,005	95,48
181 B	hodnota U _c	0,008	0,0005	0,003	0,0005	0,003	0,003	0,004	0,001	0,001	0,0002		0,005	95,37
182 A	hodnota U _c	0,004	0,0001	0,004	0,0003	0,001	0,000	0,004	0,005	0,001	0,000		0,0049	94,60
182 B	hodnota U _c	0,004	0,0004	0,004	0,0003	0,001	0,000	0,004	0,005	0,001	0,000		0,0049	94,59
183 A	hodnota U _c	0,003	0,078	0,119	0,0005	0,006	0,000	0,051	0,005	0,001	0,000	0,0000	0,0036	94,49
183 B	hodnota U _c	0,003	0,082	0,119	0,0005	0,006	0,000	0,054	0,004	0,001	0,000	0,0000	0,0036	94,44
184 A	hodnota U _c	0,010	0,002	0,007	0,0005	0,013	0,000	0,008	0,006	0,002	0,000		0,0104	93,58
185 A	hodnota U _c	0,022	0,002	0,032	0,0116	0,20	0,085	0,003	0,022	0,011	0,002		0,0051	93,63
186 A	hodnota U _c	0,047	0,002	0,006	0,0009	0,004	0,009	0,018	0,007	0,002	0,000		0,005	93,06
186 B	hodnota U _c	0,044	0,002	0,006	0,0009	0,004	0,009	0,018	0,007	0,002	0,000		0,005	93,12
187 A	hodnota U _c	0,087	0,013	0,071	0,0006	0,028	0,015	0,013	0,007	0,023	0,003	0,003	0,0122	93,01
187 B	hodnota U _c	0,099	0,013	0,071	0,0006	0,028	0,017	0,013	0,007	0,022	0,003	0,003	0,0122	92,98
188 A	hodnota U _c	0,034	0,052	0,006	0,0047	0,122	0,022	0,005	0,005	0,006	0,001		0,0076	90,53
189 A	hodnota U _c	0,326	0,003	0,007	0,0030	0,017	0,005	0,029	0,080	0,003	0,002		0,004	90,01

str.3 ze 4

Další necertifikované hodnoty jsou:

Se: 0,000% v 180A,

0,000% v 180B,

0,008% v 184A,

0,004% v 187A,

0,004% v 187B

Te: 0,000% v 180A,

0,000% v 180B,

0,005% v 185A,

0,001% v 188A

CERTIFIKACE

Princip a návaznost. Certifikace mezilaboratorním experimentem s využitím několika nezávislých analytických metod byla provedena v souladu s ISO Guide 35 (1989 a konečný návrh pro revizi v roce 2002). Výsledky byly navázány na primární látky a validovány CRM odpovídající matrice.

Metody. Byla využita atomová emisní spektrometrie z plochy pevného vzorku s buzením jiskrou a doutnavým výbojem, spektrometrie rentgenfluorescenční a hmotnostní spektrometrie s buzením doutnavým výbojem. Třísky byly analyzovány metodou spalovací s IČ molekulární absorpční spektrometrií, metodou termoevoluční s měřením teplotní vodivosti, instrumentální neutronovou aktivační analýzou a metodami analýzy z roztoku: atomová emisní spektrometrie a hmotnostní spektrometrie s induktivně vázanou plazmou přímo a s generací hydridů; atomová absorpční spektrometrie plamenová přímo a s generací hydridů, elektrotermická atomová absorpční spektrometrie - grafitová kyveta; molekulární absorpční spektrometrie (spektrofotometrie), titrimetrie a gravimetrie.

Účastnické laboratoře (pro oba typy A a B):

Analytika, Praha, ČR
Applied Research Laboratories, Ecublens, Švýcarsko
Baird Europe, Zoeterwoude, Nizozemí
BIJO, Praha-Plzeň, ČR
Brammer Standard Company, Houston, Texas, USA
ČKD Technické laboratoře, Praha, ČR
Hilger Analytical, Margate, Velká Británie
Hoesch Stahl, Dortmund, Německo
Institut CRM, Jekatěrinburk, Rusko
Jobin-Yvon, Longjumeau, Francie
Leco Instrumente Plzeň, Plzeň, ČR
Nordstahl, Düsseldorf, Německo
Nová Huť, Ostrava, ČR
Poldi Ocel, Kladno, ČR

Shiva Technologies, Cicero, New York, USA
Shiva Technologies Europe, Ramonville, Francie
Škoda, Plzeň, ČR
Spectro, Kleve, Německo
Třinecké železárny, Třinec, ČR
Ústav jaderné fyziky AV ČR, Řež u Prahy, ČR
Válcovny plechu, Frýdek-Místek, ČR
Východoslovenské železiarne, Košice, Slovensko
Vysoká škola chemicko technologická, Praha, C.R.
VÚHŽ, Dobrá u Frýdku-Místku, ČR
ŽDAS, Ždár nad Sázavou, ČR
Železárny a drátovny Bohumín, Bohumín, ČR
Železárny Hrádek, Hrádek u Rokycan, ČR

Vyhodnocení. Soubory laboratorních průměrů byly podrobeny technickému posouzení oprávněnosti vyloučení případných odlehklých výsledků. Po ověření normalnosti rozdělení laboratorních průměrů v souboru pro každý CRM a prvek byly vypočteny nezaokrouhlené aritmetické průměry a jejich směrodatné odchylky.

Certifikované hodnoty jsou průměry nejméně šesti přijatých laboratorních průměrů, jejichž normální rozdělení nebylo vyloučeno, zaokrouhlené shodně s údaji jejich nejistot s výjimkou několika hodnot vyjádřených jedinou číslicí, kde hodnota nejistoty může být vyjádřena dalším desetinným místem.
* Hodnoty Al s. jsou konvenčně definovány použitím rozpouštěcí směsi v poměru 3 díly (v/v) HCl, 1 díl HNO₃ a 2 díly vody.

Nejistota byla odhadnuta podle ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1993 a ISO Guide 35 - Certification of Reference Materials: General and Statistical Principles jako kombinovaná nejistota, rozšířená koeficientem 2-2,5 odpovídajícím počtu přijatých laboratorních průměrů a případnému příspěvku standardní nejistoty homogenity. Je vyjádřena jako \pm polointerval s výjimkou nulových certifikovaných hodnot, kde platí pouze + polointerval. Zdrojem pro odhad nejistoty byla standardní nejistota průměru laboratorních průměrů a příspěvek standardní nejistoty homogenity, pokud byl zjištěn jako statisticky významný. Nejistota je uváděna nejvýše dvěma platnými číslicemi a platí pro metody použití s analytickou oblastí o průměru alespoň 4 mm.

Necertifikované hodnoty jsou uvedeny v případech méně než šesti přijatých laboratorních průměrů jako doplňující charakteristika matrice. Nesmí být použity pro kalibraci a/nebo validaci.

Necertifikované hodnoty matričního prvku Fe byly určeny výpočtem, a to odečtením součtu certifikovaných a necertifikovaných hodnot a opravy 0,01% na nestanovené nečistoty od 100,0%.

Pokyny pro užití. Příprava analytického povrchu CRM musí být shodná s přípravou povrchu analyzovaných vzorků a v souladu s návodem přístroje. Zejména při analýze nízkých obsahů C, Si, Al musí být věnována pozornost možné kontaminaci brusiv. Během broušení nesmí dojít k přehřátí povrchu