

CERCETĂRI PENTRU DEZVOLTAREA DE METODE DE MĂSURARE DE Fracție masică de elemente majoritare, minore și în urme în Aliaje de cupru

RESEARCHES TO DEVELOP MEASUREMENT METHODS OF MASS FRACTION OF MAJOR, MINOR AND TRACE ELEMENTS IN COPPER ALLOYS

*Carmen SĂLCIANU**, *Mirella BUZOIANU**

* INSTITUTUL NAȚIONAL DE METROLOGIE

Rezumat: Principala preocupare a unui institut de metrologie național vizează menținerea progresului și încrederii în metrologie pentru a aduce beneficii societății, științei și economiei. Aceasta se realizează în mod normal prin furnizarea de diverse servicii tehnico-științifice care includ și metrologia pentru industrie. În acest cadru, se înscrie preocuparea Institutului Național de Metrologie (INM) pentru extinderea gamei de servicii de măsurare de referință în domeniul măsurărilor chimice privind domeniul materialelor feroase și neferoase cu largă utilizare în industrie (oțeluri, fonte, bronzuri etc.). Sunt prezentate etapele parcurse de laboratorul de Materiale de Referință din INM pentru dezvoltarea metodelor de măsurare a unor elemente din aliaje de cupru. De asemenea, sunt prezentate rezultatele obținute de INM în proiectele și comparațiile cheie organizate de Comitetul Consultativ de Cantitate de Substanță în acest domeniu.

Cuvinte cheie: metrologie în chimie, fracție masică, capabilitate de etalonare și măsurare (CMC)

Abstract: The main focus of a national metrology institution is to maintain progress and reliability in metrology to benefit society, science and the economy. This is normally achieved by providing scientific and technical services, also including metrology for industry. Within this framework, there are included the preoccupation of the National Institute of Metrology (INM) for expanding the types of reference measurement services in chemistry field related to ferrous and non-ferrous materials widely used in industry (steels, casts, brasses, etc.). In the paper Steps taken by the Reference Materials laboratory from the INM to develop the measurement methods of some elements in copper alloys are presented. The results obtained by the INM in projects and key comparisons organized by the Committee Consultative for Amount of Substance.

Key words: metrology in chemistry, mass fraction, calibration and measurement capability (CMC)

1. INTRODUCERE

O pondere importantă a mărfurilor industriale sunt realizate din metale și din aliaje. De aceea, industria metalurgică este extrem de dezvoltată și impactul economic al măsurărilor chimice în acest domeniu este major.

Metalele tehnic pure sunt utilizate în practică datorită unor proprietăți speciale cum ar fi conductibilitatea termică și electrică, proprietățile magnetice, densitatea, rezistența bună la coroziune, stabilitatea la temperaturi înalte. În același timp, cele mai multe metale sunt folosite sub formă de aliaje. Cuprul, de exemplu, un metal roșiatic, dens și relativ greu fuzibil își găsește largă aplicativitate în

1. INTRODUCTION

An important part of the industrial merchandises is made of metals and alloys. Therefore, metal and metal alloys industries are huge and the economic impact of chemical measurement in this field is very large.

The technically pure metals are used in practice due to some special properties such as thermal and electrical conductivity, density, resistance to corrosion, stability to high temperatures. In the same time, most metals are used in alloys forms. Copper, for instance, a reddish, heavy and relative high fusible metal is largely applied in electro-technical, chemical and processing industries. By alloying with elements,

electrotehnică, în industria chimică și în cea prelucrătoare. Prin aliere cu alte elemente cum ar fi zincul, staniul, aluminiul siliciul, beriliul, nichelul, proprietățile cuprului se îmbunătățesc semnificativ și gama aplicațiilor se lărgeste considerabil. Astfel, aliajele cuprului cu zincul – alamele, constituie materiale larg utilizate industrial. De asemenea, aliajele cuprului cu staniul, aluminiul, beriliul și plumbul – bronzurile sunt plastice și se folosesc sub formă de semifabricate. Proprietățile mecanice ale aliajelor de cupru cu aluminiu pot fi substanțial îmbunătățite prin aliere cu nichel.

Proporțiile de aliere și compozițiile chimice finale ale acestor materiale constituie informații cantitative extrem de importante, iar valorile de fracții masice corespunzătoare elementelor chimice majoritare, minoritare și în urme din aliaje trebuie să fie credibile, uniforme și trasabile la referințe recunoscute.

Capabilități de Măsurare și de Etalonare (CMC) în domeniul aliajelor au fost dezvoltate și confirmate în Anexa C a BIPM de câteva institute naționale de metrologie și institute desemnate [1]. Pentru extinderea acestor capabilități, în acord cu nevoile și evoluția societății, în perioada 2007 – 2008, Comitetul Consultativ pentru Cantitate de Substanță (CCQM) a organizat un studiu pilot (CCQM P76) și o comparare cheie (CCQM K64). La ambele comparații a participat și laboratorul Materiale de Referință din Institutul Național de Metrologie (INM). Rezultatele obținute de organizațiile participante au confirmat noile capabilități de măsurare.

În acest cadru, în cele ce urmează, sunt prezentate și discutate rezultatele obținute de INM în compararea cheie CCQM K64 și în studiul CCQM P76, care au fundamentat tehnic propunerile de noi CMC-uri ale României incluse în baza de date a BIPM în luna august 2010.

2. METODE DE MĂSURARE TRASABILE PENTRU ALIAJE DE CUPRU

Metodele de măsurare a elementelor majore, minore și în urme prezente în diferite aliaje de cupru sunt bine documentate în standarde naționale și internaționale. Pentru un institut național de metrologie este esențial ca metodele de măsurare aplicate în acest scop să producă rezultate a căror trasabilitate la referințe recunoscute să fie asigurată și demonstrată.

În diferitele alame și bronzuri, cuprul este un element chimic majoritar și se determină de regulă prin electrodepunere. Electrogravimetria asigură o foarte bună fidelitate și exactitate ($\pm 0,1$ % sau mai bună), deoarece sunt efectuate doar măsurări de masă.

În electrogravimetrie, un ion metalic este cantitativ ($>99,9$ %) electrodepus pe un electrod de

such as zinc, tin, aluminum, silica, beryllium, nickel, the copper properties are significantly improved and the range of applications are considerable widening. Thus, the copper – zinc alloys, the brasses, represents materials largely used in industry. Also, the copper alloys with tin, aluminum, beryllium and lead – bronzes are plastics and are used as semi-products. The mechanical properties of the copper alloys with aluminum can be substantially improved by alloying with nickel.

The alloying proportions in and the final chemical compositions of these materials represent extremely important pieces of quantitative information. Also, the values of mass fraction corresponding to the major, minor and trace chemical elements present in alloys must be reliable, uniform and traceable to recognized references.

Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) in the alloys field have been developed and confirmed in the Appendix C of the BIPM by several national metrology institutes and designated institutes [1]. To expand these capabilities in accordance with the society needs and evolution, during 2007 – 2008, the Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM) organised a pilot study (CCQM P76) and a key comparison (CCQM K64), with the participation, among others, of the Reference Materials Group from the National Institute of Metrology (INM). The results obtained by the participants confirmed the new measurement capabilities.

In this frame, the results obtained by the INM in the key comparison CCQM K64 and in the Pilot study CCQM P76 are presented and discussed in the followings. Note that these results technically supported the new Romanian CMC claim, included in the BIPM database in August 2010.

2. TRACEABLE MEASUREMENT METHODS FOR COPPER ALLOYS

The measurement methods of major, minor and trace elements present in different copper alloys are well documented in national and international written standards. The measurement methods applied for this purpose in a national metrology institute it is essential to produce results having ensured and demonstrated traceability to recognised references.

In different brasses and bronzes, copper is a major chemical element and it is usually determined by electrodeposits. Electrogravimetry assures a very high precision and accuracy, (± 0.1 % or better), because only mass measurements are performed.

In electrogravimetry, a metal ion is quantitatively (>99.9 %) electroplated onto a preweighed working electrode almost always as the solid metal. This takes place at the negative

lucru, prezent aproape întotdeauna ca metal solid. Această depunere are loc la electrodul negativ – catod. Din creșterea de masă a electrodului, se poate calcula masa de metal din probă, presupunând că nici un alt element interferent nu se mai depune la electrod. Câțiva ioni metalici pot fi depuși sub forma unor anumite specii chimice la anod – electrodul pozitiv la care se petrece oxidarea. De exemplu, în condiții experimentale adecvate, Pb^{2+} poate fi depus la anod ca PbO_2 .

Cei doi factori critici în procesul măsurării sunt: condițiile instrumentale care să asigure că 100 % din analitul de interes din probă este depus la electrod și lipsa elementelor interferente.

Sunt două variante de bază ale metodei electrogravimetrice – cu controlul potențialului sau cu controlul intensității de curent. În cazul electrogravimetriei cu potențial controlat, se aplică o tensiune constantă și cunoscută la electrozi pe o perioadă de timp suficient de mare pentru a se depune 100 % din analit. Intensitatea de curent scade pe măsură ce metalul este depus până se obține doar o valoare mică a acesteia sau intensitatea de curent de fond. Aceasta furnizează o măsură a selectivității în cazul în care două sau mai multe metale pot să se depună; ionul metalic care este mai ușor redus poate fi deseori depus cantitativ fără ca alt metal să se mai depună în același timp. Această procedură asigură în general o depunere uniformă dar necesită o instrumentație mai sofisticată și mai scumpă precum și un timp de analiză mai lung.

În electrogravimetria cu controlul intensității de curent, se aplică o tensiune mai mare electrodului de referință pentru a forța o intensitate de curent constantă și relativ mare să circule prin celula de electroliză. De obicei, intensitatea de curent este în acest caz de ordinul miliamperilor (mA) în locul microamperilor (μA), atât este tipic în cazul electrogravimetriei cu potențial controlat. Dacă ionul metalic din soluția electrolizată este într-o concentrație insuficientă pentru a consuma tot curentul electric, atunci trebuie să se producă alte reacții, ca de exemplu reducerea ionilor de hidrogen, pentru a se consuma tot curentul forțat să treacă prin celulă. Evident, dacă este prezent un element interferent, acesta se depune și el; dar metoda este semnificativ mai rapidă decât cea cu controlul potențialului și instrumentația necesară este mai simplă și mai ieftină. În oricare din cele două variante, soluția de analizat este agitată pentru a mări viteza de analiză.

Elementele minore și cele în urme prezente în aliaje se determină și prin metode spectrometrice – cele cu absorbție atomică sau de emisie optică în plasmă, care, însă, necesită materiale de referință certificate adecvate pentru asigurarea trasabilității la referințe recunoscute.

electrode or cathode. From the gain in mass of the electrode, the amount of metal in the sample can be calculated, assuming that no interferants are also electroplated on the electrode. A few metal ions can be deposited in some chemical form on the anode, the positive electrode at which oxidation takes place. Under the appropriate experimental conditions, Pb^{2+} , for example can be deposited onto an anode as PbO_2 .

The two critical factors in the measurement process are: the instrumental conditions ensuring that 100 % of the analyte of interest in the sample is plated onto the electrode, and the lack of interferents.

There are two basic variations of electrogravimetric method – controlled-potential or controlled-current. In controlled-potential electrogravimetry, a known constant potential is applied to the electrode for a sufficiently long enough time to plate out 100 % of the analyte. The current decreases as the metal is plated out until only the small charging or background current flows. This provides a measure of selectivity if there are two or more metals that can plate out; the metal ion that is more easily reduced can often be plated out quantitatively without any of the other metal also plating out. This procedure generally provides a nice smooth coating, but requires a more sophisticated and expensive instrumentation and quite a long analysis time.

In controlled-current electrogravimetry, a fairly large voltage is applied to the working electrode in order to force a constant relatively large current to flow through the electrolysis cell. The current is often on the order of milliamps (mA) instead of microamps (μA), as is typically the case in controlled-potential electrogravimetry. If the concentration of metal ion in the electrolysis solution is insufficient to consume all the current, then other reactions such as hydrogen ion reduction must occur in order to consume all the current that is forced to pass through the cell. Obviously, if any interferents are present, they will also plate out; but the method is significantly faster than using a controlled potential and the required instrumentation is simpler and cheaper. In either electrolysis variation, the solution is stirred in order to speed up the analysis.

The minor and trace elements present in alloys are also determined by means of spectrometric methods – atomic absorption spectrometry or emission spectrometry, requiring appropriate certified reference materials to ensure the traceability to recognized references.

In 2006 the INM participated in the project

În anul 2006 INM a participat în proiectul CCQM P76 „Analiza unui aliaj de cupru”. După studiile efectuate pe matrice oțel și aluminiu, acesta a fost cel de-al treilea studiu organizat în cadrul CCQM în domeniul „Metale și aliaje metalice”, pentru a testa abilitatea institutelor de metrologie naționale și a altor laboratoare specializate în analiza de cupru și aliaje de cupru pentru a măsura fracții masice de elemente principale și minoritare din aliaje de cupru. Elementele de determinat au fost cuprul, plumbul, staniul, fierul și nichelul.

Pentru măsurarea fracțiilor masice de Cu, Pb, Fe și Ni din aliaje de cupru laboratorul de specialitate din INM – Materiale de Referință, a dezvoltat intern o metodă de măsurare bazată pe standarde naționale [2, 3], standarde ASTM [4], practica curentă din laboratorul din INM precum și pe literatura de specialitate.

Principalele etape ale acestei metode dezvoltate și aplicate în proiectul CCQM P76 sunt ilustrate în figura 1.

CCQM P76 ‘Analysis of copper alloys’. After studies performed on steel and aluminum this was the third study within the CCQM in the field of “Metal-and-metal-alloys” analysis, to test the abilities on the national metrology institutes and other laboratories familiar with the analysis of copper and copper alloys to measure the mass fractions of main and minor elements in copper alloys. Elements to be determined were copper, lead, tin, iron and nickel.

To measure the mass fraction of Cu, Pb, Fe and Ni in copper alloys, the specialized laboratory from the INM – Reference Materials Group developed in-house a measurement method based on national written standards [2, 3], ASTM standards [4], usual practice of the laboratory and on literature references.

Main steps of this method developed and applied in the CCQM P76 study are shown in figure 1.

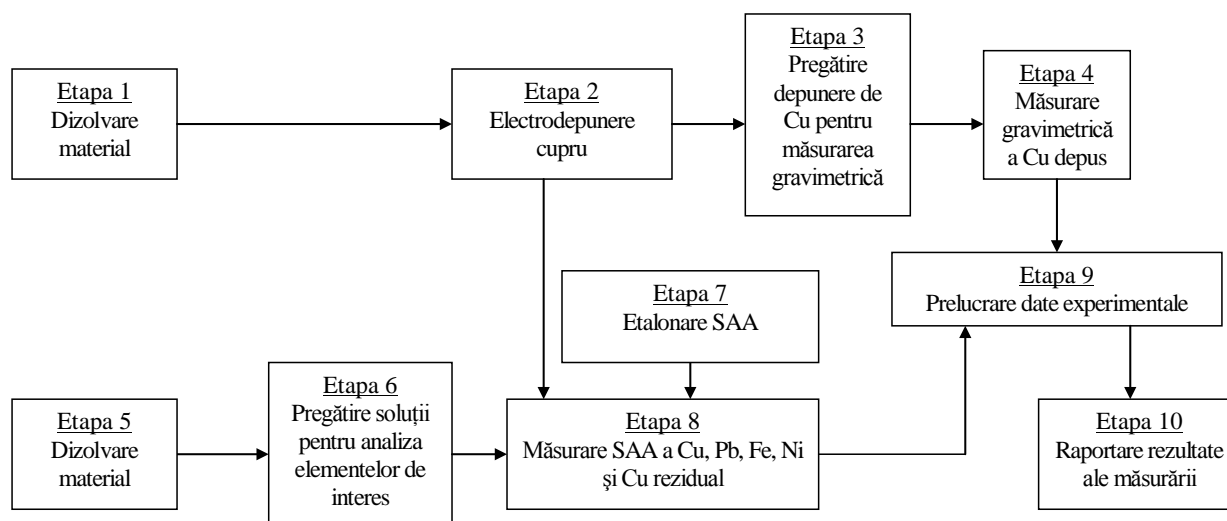


Figura 1 Etape ale metodei dezvoltate pentru măsurarea fracțiilor masice de Cu, Pb, Fe și Ni în aliaje de cupru
Figure 1 Steps of the in-house method developed to measure mass fractions of Cu, Pb, Fe and Ni in copper alloys

Așa cum se observă din figura 1, pentru măsurări de fracție masică de cupru s-a aplicat atât metoda electro-gravimetrică cu corecție pentru cuprul rezidual din electroliză [5] cât și metoda spectrofotometrică cu absorbție atomică. Pentru Pb, Fe și Ni s-au aplicat metoda spectrofotometrică cu absorbție atomică cu atomizare în flacără folosită curent în laboratorul Materiale de Referință.

Pentru etalonarea spectrofotometrului cu absorbție atomică (SAA) (Etapa 7), tip SOLAAR S4 din dotarea colectivului, pentru determinarea Cu și a Pb s-au folosit 4 soluții etalon (inclusiv soluția de concentrație zero, blanc). Pentru analiza Fe și a Ni s-a

As it is shown in the figure 1, for copper mass fraction measurements, both electro-gravimetry corrected for residual copper [5] and atomic absorption spectrometry were applied. In the case of Pb, Fe and Ni, flame atomic absorption spectrometry was used, a method currently applied in the Reference Materials Group.

To calibrate the atomic absorption spectrometer (SAA) (Step 7), SOLAAR S4 type, four calibration solutions (blank included) were used in the Cu and Pb determinations. For Fe and Ni analysis, the bracketing technique was applied using two concentration values as closed as possible to the

aplicat tehnica „de încadrare” utilizând două soluții etalon cu valori de concentrație cât mai apropiate de concentrația necunoscută. Toate soluțiile etalon folosite pentru etalonare au fost obținute prin diluție gravimetrică. În cazul măsurării spectrometrice de concentrație masică de Pb, Ni și Fe s-a utilizat matricea nominală indicată în protocolul proiectului.

Metoda aplicată pentru dizolvarea aliajului în vederea electrodepunerii [4] – Etapa 1 din figura 1 depinde de conținutul de Pb din aliaj.

Pentru eșantioane cu o fracție masică < 0,1 % Pb: se transferă 2,0000 g de probă într-un flacon de electroliză de 250 mL, se acoperă cu sticlă de ceas, se dizolvă în 60 mL amestec $H_2SO_4 - HNO_3$ (500 mL H_2SO_4 conc. diluat la 1700 mL apă, la care, după răcire, se adaugă 300 mL HNO_3 conc.). Se lasă flaconul pe baie de apă până la dizolvare completă; apoi se fierbe ușor pentru eliminarea oxizilor de azot. Se spală sticla de ceas și părțile laterale ale paharului și se diluează la 150 mL apă.

Pentru eșantioane cu o fracție masică > 0,1 Pb: se transferă 2,0000 g de probă într-un flacon de electroliză de 250 mL, se acoperă cu sticlă de ceas, se dizolvă în 60 mL din același amestec $H_2SO_4 - HNO_3$ de mai sus. Se lasă flaconul pe baie de abur până la dizolvare completă; apoi se fierbe ușor pentru eliminarea oxizilor de azot și se lasă la temperatura camerei timp de 2 ore sau mai mult. Se filtrează soluția prin creuzet Gooch pentru a îndepărta $PbSO_4$, care se spală cu atenție cu H_2SO_4 (3:97) pentru a îndepărta tot cuprul. Se transferă soluția în balonul de electroliză și se diluează la 150 mL cu apă.

Numai dacă se cunoaște faptul că As și Sb sunt lipsă, se adaugă 5 mL H_2O_2 (3 %) înainte de electroliză și apoi încă 5 mL de H_2O_2 (3 %) spre sfârșitul electrolizei.

În cursul proiectului CCQM P76 a fost utilizat SRM 3114, furnizat de NIST, pentru a prepara cele patru soluții de etalonare pentru cupru. Soluția etalon, cu valoarea nominală de 1 g/L, preparată de INM și aplicată în proiectul EURAMET 763 [6], a fost utilizată pentru obținerea soluțiilor etalon necesare etalonării spectrofotometrului. S-a utilizat o soluție tip Iron ICP Standard CERTIPUR furnizat de Merck și o soluție certificată tip Nickel Standard Solution EMPA Certified, furnizată de Fluka, pentru obținerea celor două concentrații de fier și, respectiv, de nichel necesar etalonării SAA. De asemenea, aceste soluții au avut matricea similară probei de măsurat.

În aceste condiții, rezultatele raportate de INM în studiul CCQM P76, prezentate în tabelul 1, au fost satisfăcătoare pentru cupru și plumb. În cazul elementelor fier și nichel s-au constatat abateri în afara domeniului de valori certificate ale eșantionului utilizat în cadrul studiului, respectiv, materialul de referință certificat BCS 385.

unknown concentration. All the calibration solutions used for the instrument calibration have been gravimetrically diluted. In the Pb, Ni and Fe spectrometric measurement it was used the nominal matrix indicated in the study technical protocol.

The method applied to dissolve the alloy for electrodeposit [4] – Step 1 in the figure 1 depends on the content of Pb in the alloy.

In the case of samples having less than 0.1 % mass fraction of Pb: 2.0000 g of sample are transferred in an electrolysis flask of 250 mL, it is covered with a clock glass, and it is dissolved in 60 mL of mixture $H_2SO_4 - HNO_3$ (500 mL H_2SO_4 conc. diluted in 1700 mL water, and, after cooling, diluted with 300 mL HNO_3 conc). The flask is left on a bath water until the complete dissolving; then it is gently boiled to eliminate the nitrous oxides. The cover glass and the lateral parts of the flask are washed and the resulting solution is diluted to 150 mL.

In the case of samples having a mass fraction more than 0.1 % Pb: 2.0000 g sample are transferred in an electrolysis flask of 250 mL, it is covered with a clock glass, and it is dissolved in 60 mL of same mixture $H_2SO_4 - HNO_3$ (as above). The flask is left on a bath water until the complete dissolving; then it is gently boiled to eliminate the nitrous oxides. It is left at room temperature for two hours or more. The solution is filtered through a Gooch crucible to take away the $PbSO_4$, the precipitate being carefully washed with H_2SO_4 (3:97) to completely eliminate the copper. The solution is transferred in the electrolysis flask and it is diluted to 150 mL with water.

Only when As and Sb are known as absent, 5 mL H_2O_2 (3 %) it is added before the electrolysis and another 5 mL H_2O_2 (3 %) by the end of the electrolysis.

During the CCQM P76 study, SRM NIST 3114, issued by NIST, was used to prepare the four calibration standards for copper measurements. A standard solution of a nominal value of 1 g/L issued by the INM and used in the EUROMET Project 763 [6] was used for calibration standards needed to calibrate the spectrometer. An Iron ICP Standard CERTIPUR supplied by Merck and a Nickel Standard Solution EMPA Certified, supplied by Fluka were used for the two calibration standards for iron and nickel, respectively. Also, matrix match calibration solutions were used.

Under these circumstances, the results reported by the INM in the CCQM P76 study, presented in table 1, were in good agreement for copper and lead. In the iron and nickel cases, drifts were noticed outside the range of certified values of the test sample used in the study, a BCS 385 certified reference material.

Table 1. Valori de fracție masică raportate în studiul CCQM P76
Table 1. Mass fraction values reported in the CCQM P76 study

| Elemente/Element | Fracție masică/Mass fraction, % | | | | |
|---|---------------------------------|-------------------------------------|-------|--------|--------|
| | Cu | Sn | Pb | Ni | Fe |
| Valoare certificată a BCS 385/Certified value of the BCS 385 | 58.7 | 0.27 | 2.24 | 0.13 | 0.15 |
| Abaterea standard de reproductibilitate a valorii certificate / Experimental standard deviation of reproducibility of the certified value | 0.007 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.004 |
| Valoare raportată / Reported value | 58.07 | Nu s-a raportat / No reported value | 2.266 | 0.1868 | 0.1461 |
| Incertitudinea extinsă asociată valorii raportate / Expanded uncertainty associated with the reported value | 0.70 | | 0.077 | 0.0057 | 0.0061 |

2. COMPARAREA CHEIE CCQM K64 “ANALYSIS OF A COPPER ALLOY”

Compararea CCQM-K64 a fost efectuată pentru a demonstra și documenta capabilitățile de măsurare a institutelor naționale de metrologie privind determinarea elementelor majoritare și a celor minoritare din aliaje de cupru. Compararea cheie a fost coordonată de BAM – Institutul Federal pentru Cercetarea și Testarea Materialelor din Berlin, Germania, ca activitate a Grupului de Lucru pentru Analize Anorganice al CCQM [7].

În luna iulie a anului 2007, laboratorul pilot, BAM a lansat invitația de participare. Cinci institute de metrologie naționale (NMI) și-au exprimat participarea, între acestea fiind inclus și INM.

Elementele de analizat într-un material de plumb conținând alamă au fost aceleași Cu, Pb, Sn Fe și Ni ca în cazul studiului CCQM P76.

Obiectul supus încercării în această comparare a fost materialul de referință BAM AKP 220/2 Alamă specială (necunoscut participanților), având următoarea compoziție: 57,78 % Cu, 1,36 % Pb, 0,03 Sn, 0,16 % Fe, 0,94 % Mn, 0,002 % Bi, 0,06 % Ni și 39,668 % Zn. Studiul de omogenitate al materialului a fost efectuat de BAM pe toate recipientele transmise participanților iar contribuția de neomogenitate, exprimată relativ, a fost de 0,77 % în cazul Cu, 0,45 % pentru Pb, 0,73 % pentru Fe, 0,71 % pentru Ni și 1,7 % pentru Sn

În funcție de element, au fost utilizate mai multe abordări pentru a stabili valorile de referință a comparării cheie (KCRV). Pentru măsurările de cupru, efectuate electrogravimetric – metodă acceptată ca metodă primară de analiză, KCRV a reprezentat media mediilor laboratoarelor. Incertitudinea extinsă ($k = 2$) asociată KCRV a fost calculată din valorile de incertitudine compusă incluzând și abaterile standard experimentale calculate pe baza mediilor laboratoarelor și cele care rezultă din încercarea de neomogenitate. Pentru celelalte elemente, Pb, Fe, Ni și Sn pentru stabilirea KCRV s-a folosit spectrometria de masă cu diluție izotopică (IDMS) ca metodă primară de analiză. Pentru Sn s-a folosit un spectrometru de

2. THE KEY COMPARISON CCQM K64 “ANALYSIS OF A COPPER ALLOY”

The CCQM-K64 comparison was performed to demonstrate and document the measurement capabilities of national metrology institutes in the determination of main and minor elements in copper alloys. The key comparison was co-ordinated by BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany as an activity of the Inorganic Analysis Working Group of CCQM [7].

In July 2007, the pilot laboratory, BAM asked for participation. Five national metrology institutions NMIs (including the pilot lab) expressed their participation, INM included.

Elements to be determined in a lead containing brass were the same Cu, Pb, Sn, Fe and Ni as in CCQM P76 study.

The BAM reference material AKP 220/2 Special Brass (unknown to the participants) was used as test sample in this comparison. The composition of the material was: 57.78 % Cu, 1.36 % Pb, 0.03 Sn, 0.16 % Fe, 0.94 % Mn, 0.002 % Bi, 0.06 % Ni and 39.668 % Zn. A homogeneity test was carried out by the BAM using all the bottles sent to the participants and the inhomogeneity contributions, expressed relative, were 0.77 % for Cu, 0.45 % for Pb, 0.73 % for Fe, 0.71 % for Ni and 1.7 % for Sn.

Depending on the element, different approaches to establish the key reference value (KCRV) were used. For copper measurements performed by electrogravimetry – method accepted as primary method of analysis, the mean of the laboratories’ mean was taken as KCRV. The expanded uncertainty ($k = 2$) of the KCRV was calculated from the combined uncertainty values including the standard deviation calculated from the laboratories’ means and those coming from the homogeneity testing. For the other elements Pb, Fe, Ni and Sn, isotope dilution mass spectrometry (IDMS), as primary method of analysis, was used to establish the KCRVs. For the element Sn, inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) instrument and

masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) și pentru Pb, Fe și Ni s-a folosit un spectrometru de masă cu ionizare termică (TIMS). În toate cazurile, s-a separat matricea folosind schimbul ionic după dizolvarea probei de încercat cu HCl și H₂O₂. Incertitudinile extinse ($k = 2$) a KCRV-urilor au fost calculate din valorile de incertitudine compuse incluzând incertitudinile asociate măsurărilor ID-MS și din cele rezultate din încercarea de omogenitate.

În compararea cheie CCQM K64, laboratorul de specialitate Materiale de Referință din INM a analizat doar elementele Cu, Pb, Fe și Ni.

2.1 Determinarea fracției masice de Cu

Fracția masică de cupru a fost determinată folosind metoda electrogravimetrică: proba (mineralizată și tratată pentru separarea staniului) a fost supusă electrolizei la potențial controlat. Instalația utilizată în acest scop este ilustrată în figura 2.



Fig.2 Montajul utilizat pentru electrodepunerea cuprului în CCQM K64
Fig.2 The measurement system used to electro-deposit the copper in the CCQM K64

Pentru mineralizare s-a folosit acid azotic GR ISO pentru analiză (reactiv Merck). Electrolițul rezultat la finalul electrolizei a fost analizat prin spectrometria de absorbție atomică în flacără (FAAS) pentru a măsura urmele de cupru rezidual. Același electroliț a fost utilizat de asemenea pentru a măsura celelalte elemente Pb, Fe și Ni.

Ecuția măsurării pentru metoda electrogravimetrică, descrisă în [5] a fost utilizată pentru estimarea fracției masice de cupru și a incertitudinii compuse asociate:

$$\omega_{Cu} = \frac{m_1 - m_2 + m_3}{m_p} \quad (1)$$

unde m_1 este masa catodului de platină pe care s-a depus cuprul, [g];

m_2 este masa catodului de platină uscat fără depunerea de cupru, [g];

m_3 este conținutul de cupru rezidual din soluția de

for the elements Pb, Fe and Ni a thermion mass spectrometer (TIMS) was used. In all cases the matrix was separated using ion exchange after dissolution of the test sample with HCl and H₂O₂. The expanded uncertainties ($k = 2$) of the KCRVs were calculated from the combined uncertainty values including the uncertainties of the ID-MS measurements and those coming from the homogeneity testing.

In the key comparison CCQM K64, the Reference Materials Group of INM performed measurements only on elements Cu, Pb, Fe and Ni.

2.1 Determination of mass fraction of Cu

The mass fraction of copper was determined using electrogravimetric method: The sample (acid digested and treated for tin separation) was subject to electrolysis at controlled potential. The installation used for this is presented in figure 2.

For digestion, nitric acid GR for analysis ISO (Merck reagent) was used. The electrolyte resulted at the end of the electrolysis was then subject to the flame atomic absorption spectrometry (FAAS) to measure the content of traces of copper remained. Same electrolyte was also used to measure the other elements Pb, Fe and Ni.

The measurement equation for the electrogravimetric method, described in [5] was used to estimate the mass fraction of copper and its combined uncertainty:

$$\omega_{Cu} = \frac{m_1 - m_2 + m_3}{m_p} \quad (1)$$

where: m_1 is the mass of the platinum cathode with copper deposition, [g];

m_2 is the mass of the dried platinum cathode without copper deposition, [g];

m_3 is the determined content of residual copper in

electrolit rămasă după electroliză determinată prin FAAS, [g];

m_p este masa de probă luată în lucru, [g].

Conform protocolului tehnic al comparării, au fost raportate cinci valori de fracție masică de cupru, prezentate în tabelul 2. Bugetul de incertitudine pentru subproba 2 este ilustrat în tabelul 3.

the spent electrolyte solution determined by FAAS, [g];

m_p is the mass of sample used, [g].

In accordance with the comparison technical protocol, five mass fraction values of copper were reported, as presented in table 2. The uncertainty budget for subsample 2 is given in table 3.

Tabelul 2 Rezultatele raportate de INM pentru cupru
Table 2 Measurement results reported by the INM for copper

| | Fracția masică de cupru/ <i>mass fraction of copper</i> , [%] | Incertitudinea standard compusă/ <i>Combined standard uncertainty</i> , [%] |
|--|---|---|
| Sub-proba/ <i>Subsample 1</i> | 57.78 | 0.19 |
| Sub-proba/ <i>Subsample 2</i> | 57.70 | 0.19 |
| Sub-proba/ <i>Subsample 3</i> | 57.61 | 0.19 |
| Sub-proba/ <i>Subsample 4</i> | 57.74 | 0.19 |
| Media mediilor/ <i>Mean of means</i> , [%] | 57.71 | |
| Abaterea standard experimentală a mediilor / <i>Standard deviation of means, s_{mean}</i> [%] | 0.0727 | |

Tabelul 3 Bugetul de incertitudine pentru subproba 2
Table 3 Uncertainty budget for subsample 2

| | Descriere <i>Description</i> | Valoare / <i>Value, x</i> | Incertitudine standard/ <i>Standard uncertainty, u(x)</i> | Incertitudine standard relativă/ <i>Relative standard uncertainty, u(x)/x</i> |
|----------------------|---|------------------------------|--|--|
| m_1 | masa catodului de platină cu depunerea de cupru / <i>mass of the platinum cathode with copper deposition</i> , [g] | 12,62500 | $0,055 \cdot 10^{-3}$ | $4,356 \cdot 10^{-6}$ |
| m_2 | masa catodului de platină uscat fără depunerea de cupru / <i>mass of the dried platinum cathode without copper deposition</i> , [g]; | 12,33235 | $0,055 \cdot 10^{-3}$ | $4,460 \cdot 10^{-6}$ |
| m_3 | Conținutul de cupru rezidual determinat în soluția electrolizată determinat prin FAAS / <i>content of residual copper determined in the spent electrolyte solution determined by FAAS</i> , [g] | 0,003376 | $1 \cdot 10^{-5}$ | 0,003 |
| m_p | Masa de probă luată în lucru / <i>mass of sample used</i> , [g] | 0,50712 | $0,050 \cdot 10^{-3}$ | $0,09859 \cdot 10^{-3}$ |
| ω_{Cu} | Fracția masică de cupru / <i>mass fraction of copper</i> , [%] | 57.78 | 0,19 | 0,003 |

Gradul de echivalență determinat în cazul cuprului este ilustrat în figura 3. În cazul INM, gradul de echivalență calculat ca diferență absolută între valoarea de fracție masică raportată și KCRV este de $-0,085\%$, cu incertitudinea de $1,02\%$.

The degree of equivalence determined for copper is presented in figure 3. In the INM's case, the degree of equivalence calculated as absolute difference between the reported mass fraction and KCRV I is of -0.085% with an uncertainty of 1.02% .

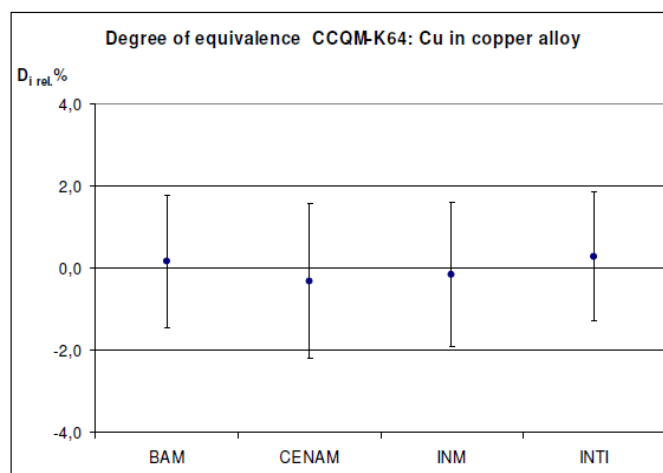


Fig 3. Gradul de echivalență relativă al laboratoarelor participante pentru elementul Cu
Fig 3. Relative degree of equivalence of the participating laboratories for the element Cu

2.2 Determinarea fracției masice de Pb

Fracția masică de plumb a fost determinată folosind metoda spectrometrică cu absorbție atomică în flacără. Proba (mineralizată) a fost diluată ($d=10$) și măsurată direct pe o curbă de etalonare. Pentru curba de etalonare, au fost folosite patru soluții etalon preparate gravimetric dintr-un Material de Referință tip CERTIPUR Merck. Au fost folosite soluții de etalonare cu matrice asemănătoare.

Ecuția măsurării folosită pentru a estima fracția masică de plumb a fost:

$$\omega_{Pb} = c_0 \cdot d \cdot \frac{M_s}{10^2 \cdot m_p} \quad (2)$$

unde: c_0 este conținutul de plumb din soluția măsurată cu spectrometrul, [mg/kg];

M_s este masa de soluție de probă dizolvată, [kg];

d este factorul de diluție [unu];

m_p este masa de probă luată în lucru, [g].

În conformitate cu protocolul tehnic al comparării au fost raportate cinci valori de fracție masică așa cum este prezentat în tabelul 4. Bugetul de incertitudine pentru subproba 4 este prezentat în tabelul 5.

2.1 Determination of mass fraction of Pb

The mass fraction of lead was determined using flame atomic absorption method: The sample (acid digested) was diluted ($d=10$) and measured directly against a calibration curve. For the calibration curve, 4 gravimetrically prepared calibration standards from a CERTIPUR Merck type Reference Material were used. Matrix match calibration solutions were used.

The measurement equation used to estimate the mass fraction of lead was:

$$\omega_{Pb} = c_0 \cdot d \cdot \frac{M_s}{10^2 \cdot m_p} \quad (2)$$

where: c_0 is the content of lead in the solution measured by the spectrometer, [mg/kg];

M_s is the mass of dissolved sample solution, [kg];

d is the dilution factor [unu];

m_p is the mass of sample used, [g].

In accordance with the comparison technical protocol, five mass fraction values of lead were reported, as presented in table 4. The uncertainty budget for subsample 4 is given in table 5.

Tabelul 4 Rezultatele raportate de INM pentru plumb
Table 4 Measurement results reported by the INM for lead

| | Fracția masică de plumb / mass fraction of lead, [%] | Incertitudinea standard compusă / Combined standard uncertainty, [%] |
|---|--|--|
| Sub-proba/Subsample 1 | 1.292 | 0.013 |
| Sub-proba/Subsample 2 | 1.392 | 0.013 |
| Sub-proba/Subsample 3 | 1.289 | 0.013 |
| Sub-proba/Subsample 4 | 1.318 | 0.013 |
| Media mediilor / Mean of means, [%] | 1.323 | |
| Abaterea standard experimentală a mediilor / Standard deviation of means, s_{mean} [%] | 0.048 | |

Tabelul 5 Bugetul de incertitudine pentru subproba 4
Table 5 Uncertainty budget for subsample 4

| | Descriere <i>Description</i> | Valoare / <i>Value, x</i> | Incetitudine standard / <i>Standard uncertainty,</i> $u(x)$ | Incetitudine standard relativă / <i>Relative</i> <i>standard uncertainty,</i> $u(x)/x$ |
|---------------|--|------------------------------|---|---|
| c_0 | Conținutul de plumb din soluția măsurată cu spectrometrul / <i>content of lead in the solution measured against the spectrometer, [mg/kg]</i> | 2.9989 | 0.0300 | 0.0100 |
| M_s | Masa de soluție de probă dizolvată / <i>mass of dissolved sample solution, [kg]</i> | 2.04194 | $0.15 \cdot 10^{-6}$ | $0.7345 \cdot 10^{-6}$ |
| D | Factor de diluție / <i>dilution factor [unu]</i> | 9.42856 | 0.0001 | $10.606 \cdot 10^{-6}$ |
| m_p | Masa de probă luată în lucru / <i>mass of sample used, [g]</i> | 0,44784 | $0.05 \cdot 10^{-3}$ | $1.116 \cdot 10^{-4}$ |
| ω_{Pb} | mass fraction of lead, [%] | 1.28923 | 0.0128 | 0,01000 |

Gradul de echivalență determinat în cazul plumbului este ilustrat în figura 4. În cazul INM, gradul de echivalență calculat ca diferență absolută între valoarea de fracție masică raportată și KCRV este de $-0,0364\%$, cu incertitudinea de $0,0991\%$.

The degree of equivalence determined for lead by the INM is presented in figure 4. In the INM's case, the degree of equivalence calculated as absolute difference between the reported mass fraction and KCRV I of -0.0364% with an uncertainty of 0.0991% .

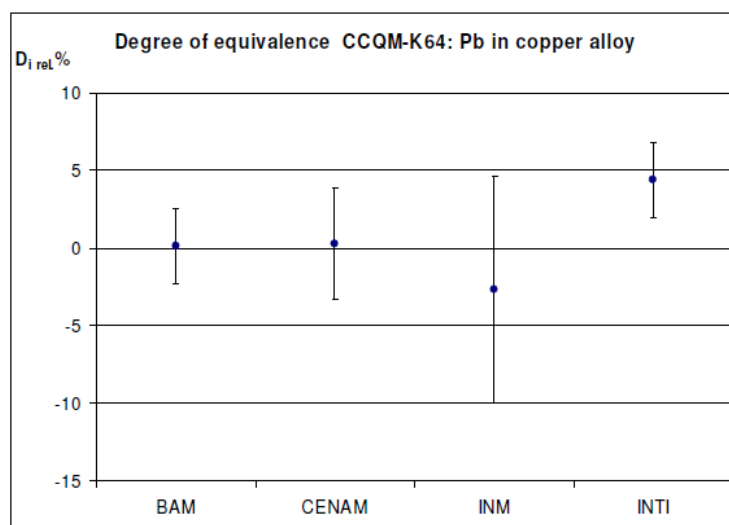


Fig 3. Gradul de echivalență relativă al laboratoarelor participante pentru elementul Pb
Fig 3. Relative degree of equivalence of the participating laboratories for the element Pb

2.3 Determinarea fracției masice de Fe

Fracția masică de plumb a fost determinată folosind metoda spectrometrică cu absorbție atomică în flacără. Proba (mineralizată) a fost măsurată direct pe o curbă de etalonare, pentru care au fost folosite patru soluții etalon preparate gravimetric dintr-un Material de Referință tip Iron ICP Standard CERTIPUR furnizat de Merck. După aceea s-a

2.3 Determination of mass fraction of Fe

The mass fraction of lead was determined using flame atomic absorption method: The sample (acid digested) was measured directly against a calibration curve. For the calibration curve, 4 gravimetrically prepared calibration standards from an Iron ICP Standard CERTIPUR supplied by Merck were used. Further on the bracketing technique was used.

aplicat tehnica încadrării. Au fost folosite soluții de etalonare cu matrice asemănătoare.

Ecuția măsurării folosită pentru a estima fracția masică de fier a fost:

$$\omega_{Fe} = c_0 \cdot \frac{M_s}{10^2 \cdot m_p} \quad (3)$$

unde: c_0 este conținutul de fier din soluția măsurată cu spectrometrul, [mg/kg];

M_s este masa de soluție de probă dizolvată, [kg];

m_p este masa de probă luată în lucru, [g].

În conformitate cu protocolul tehnic al comparării au fost raportate cinci valori de fracție masică de fier așa cum este prezentat în tabelul 6. Bugetul de incertitudine pentru subproba 4 este prezentat în tabelul 7.

Matrix match calibration solutions were used.

The measurement equation used to estimate the mass fraction of fier was:

$$\omega_{Fe} = c_0 \cdot \frac{M_s}{10^2 \cdot m_p} \quad (3)$$

where: c_0 is the content of iron in the solution measured against the spectrometer, [mg/kg];

M_s is the mass of dissolved sample solution, [kg];

m_p is the mass of sample used, [g].

In accordance with the technical protocol of the comparison, five mass fraction values of iron were reported, as presented in table 6. The uncertainty budget for subsample 4 is given in table 7.

Tabelul 6 Rezultatele raportate de INM pentru fier
Table 6 Measurement results reported by the INM for iron

| | Fracția masică de fier / <i>mass fraction of iron</i> , [%] | Incertitudinea standard compusă/ <i>Combined standard uncertainty</i> , [%] |
|---|---|---|
| Sub-proba/ <i>Subsample</i> 1 | 0.1681 | 0,0009 |
| Sub-proba/ <i>Subsample</i> 2 | 0.1706 | 0,0009 |
| Sub-proba/ <i>Subsample</i> 3 | 0.1798 | 0,0010 |
| Sub-proba/ <i>Subsample</i> 4 | 0.1711 | 0,0010 |
| Media mediilor / <i>Mean of means</i> , [%] | 0.1724 | |
| Abaterea standard experimentală a mediilor / <i>Standard deviation of means</i> , s_{mean} [%] | 0.0051 | |

Tabelul 7 Bugetul de incertitudine pentru subproba 4
Table 7 Uncertainty budget for subsample 4

| | Descriere <i>Description</i> | Valoare / <i>Value</i> , x | Incertitudine standard/ <i>Standard uncertainty</i> , $u(x)$ | Incertitudine standard relativă/ <i>Relative standard uncertainty</i> , $u(x)/x$ |
|---------------|---|---------------------------------|--|--|
| c_0 | Conținutul de fier din soluția măsurată cu spectrometrul / <i>content of iron in the solution measured against the spectrometer</i> , [mg/kg] | 3,7423 | 0,0347 | $9.26 \cdot 10^{-3}$ |
| M_s | Masa de soluție de probă dizolvată / <i>mass of dissolved sample solution</i> , [kg] | 2,04194 | $0,15 \cdot 10^{-6}$ | $0.7345 \cdot 10^{-6}$ |
| m_p | Masa de probă luată în lucru / <i>mass of sample used</i> , [g] | 0,44784 | $0,05 \cdot 10^{-3}$ | $1.116 \cdot 10^{-4}$ |
| ω_{Pb} | mass fraction of lead, [%] | 0,1706 | 0,0016 | 0,00926 |

Gradul de echivalență determinat în cazul fierului este ilustrat în figura 5. În cazul INM, gradul de echivalență calculat ca diferență absolută între valoarea de fracție masică raportată și KCRV este de 0,0001 %, cu incertitudinea de 0,0066 %.

The degree of equivalence determined for iron is presented in figure 5. In the INM's case, the degree of equivalence calculated as absolute difference between the reported mass fraction and KCRV I of – 0.0001 % with an uncertainty of 0.0066 %.

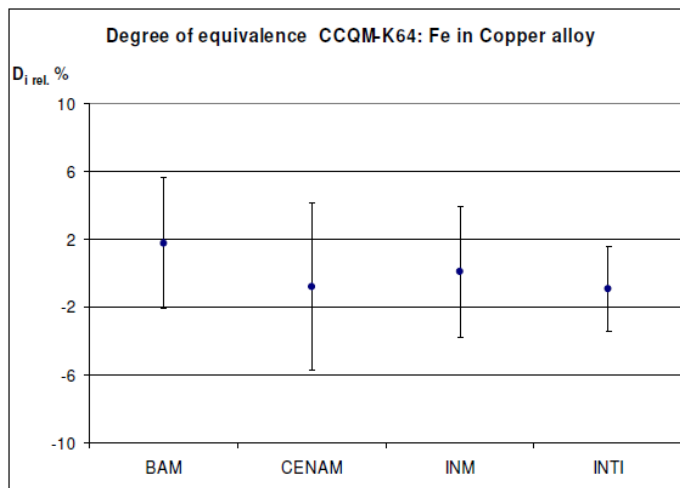


Fig 5. Gradul de echivalență relativă al laboratoarelor participante pentru elementul Fe
Fig 5. Relative degree of equivalence of the participating laboratories for the element Fe

2.4 Determinarea fracției masice de Ni

Fracția masică de nichel a fost determinată folosind metoda spectrometrică cu absorbție atomică în flacără. Proba (mineralizată) a fost măsurată direct pe o curbă de etalonare, pentru care au fost folosite patru soluții etalon preparate gravimetric dintr-un Material de Referință tip Nickel ICP Standard CERTIPUR furnizat de Merck. Ulteior s-a aplicat tehnica încadrării. Au fost folosite soluții de etalonare cu matrice asemănătoare.

Ecuția măsurării folosită pentru a estima fracția masică de nichel a fost:

$$\omega_{Ni} = c_0 \cdot \frac{M_s}{10^1 \cdot m_p} \quad (4)$$

unde: c_0 este conținutul de nichel din soluția măsurată cu spectrometrul, [mg/kg];

M_s este masa de soluție de probă dizolvată, [kg];

d este factorul de diluție [unu];

m_p este masa de probă luată în lucru, [g].

În conformitate cu protocolul tehnic al comparării au fost raportate cinci valori de fracție masică de nichel așa cum este prezentat în tabelul 8. Bugetul de incertitudine pentru subproba 4 este prezentat în tabelul 9.

2.4 Determination of mass fraction of Ni

The mass fraction of nickel was determined using flame atomic absorption method: The sample (acid digested) was measured directly against a calibration curve. For the calibration curve, 4 gravimetrically prepared calibration standards from a Nickel ICP Standard CERTIPUR supplied by Merck were used. Further on the bracketing technique was used. Matrix match calibration solutions were used.

The measurement equation used to estimate the mass fraction of nickel was:

$$\omega_{Ni} = c_0 \cdot \frac{M_s}{10^1 \cdot m_p} \quad (4)$$

where: c_0 is the content of nickel in the solution measured by the spectrometer, [mg/kg];

M_s is the mass of dissolved sample solution, [kg];

d is the dilution factor [unu];

m_p is the mass of sample used, [g].

In accordance with the technical protocol of the comparison, five mass fraction values of nickel were reported, as presented in table 8. The uncertainty budget for subsample 4 is given in table 9.

Tabelul 8 Rezultatele raportate de INM pentru nichel
Table 8 Measurement results reported by the INM for nickel

| | Fracția masică de nichel / mass fraction of nickel, [%] | Incertitudinea standard compusă/Combined standard uncertainty, [%] |
|-----------------------|---|--|
| Sub-proba/Subsample 1 | 0.0674 | 0,0018 |
| Sub-proba/Subsample 2 | 0.0656 | 0,0018 |

| | | |
|---|--------|--------|
| Sub-proba/Subsample 3 | 0.0698 | 0,0019 |
| Sub-proba/Subsample 4 | 0.0679 | 0,0018 |
| Media mediilor / <i>Mean of means</i> , [%] | 0.0677 | |
| Abaterea standard experimentală a mediilor / <i>Standard deviation of means, s_{mean}</i> [%] | 0.0017 | |

Tabelul 9 Bugetul de incertitudine pentru subproba 4
Table 9 Uncertainty budget for subsample 4

| | Descriere <i>Description</i> | Valoare / <i>Value, x</i> | Incertitudine standard/ <i>Standard uncertainty, $u(x)$</i> | Incertitudine standard relativă/ <i>Relative standard uncertainty, $u(x)/x$</i> |
|----------------------|--|---|---|---|
| c_0 | Conținutul de nichel din soluția măsurată cu spectrometrul / <i>content of nickel in the solution measured against the spectrometer, [mg/kg]</i> | 1.4892 | 0,0400 | 0.02686 |
| M_s | Masa de soluție de probă dizolvată / <i>mass of dissolved sample solution, [kg]</i> | 0.20419439 | $0,15 \cdot 10^{-6}$ | $0.73459 \cdot 10^{-6}$ |
| m_p | Masa de probă luată în lucru / <i>mass of sample used, [g]</i> | 0,44784 | $0,05 \cdot 10^{-3}$ | $1.11647 \cdot 10^{-4}$ |
| ω_{Pb} | mass fraction of lead, [%] | 0.0679 | 0,0018 | 0,02686 |

Gradul de echivalență determinat în cazul nichelului pentru INM este ilustrat în figura 6. În cazul INM, gradul de echivalență calculat ca diferență absolută între valoarea de fracție masică raportată și KCRV este de 0,0002 %, cu incertitudinea de 0,0061 %.

The degree of equivalence determined for nickel by the INM is presented in figure 6. In the INM's case, the degree of equivalence calculated as absolute difference between the reported mass fraction and KCRV I of 0.0002 % with an uncertainty of 0.0061 %.

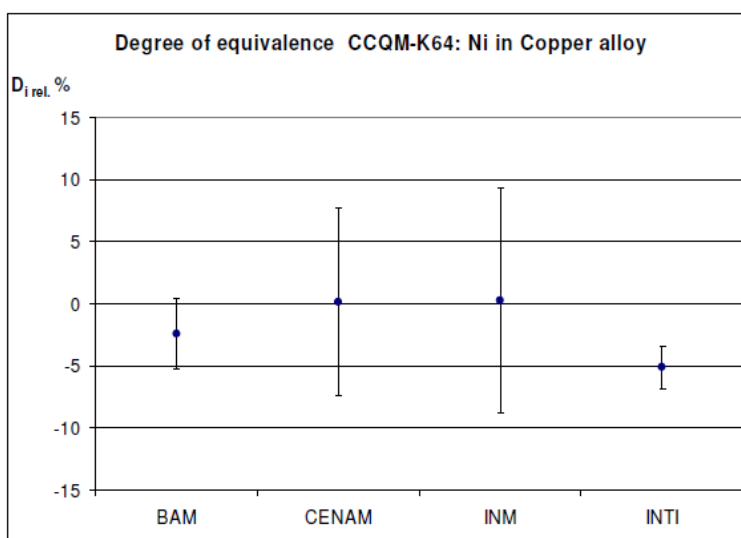


Fig 5. Gradul de echivalență relativă al laboratoarelor participante pentru elementul Ni
Fig 5. Relative degree of equivalence of the participating laboratories for the element Ni

3. CONCLUZII

CCQM-K64 a demonstrat abilitățile institutelor

3. CONCLUSIONS

CCQM-K64 demonstrated the abilities of

naționale de metrologie de a măsura fracția masică a componentelor majoritare, minoritare și în urme din aliaje de cupru: cupru (element majoritar având fracția masică > 50 %), plumb (element minor având fracția masică 1 – 5 %) și, respectiv, fier, nichel și, în anumită măsură, staniu (componente în urme având fracția masică 0,01 – 0,5 %).

Scopul comparării cheie se extinde și la alte aliaje de cupru care conțin aceiași compuși sau constituenți similari și alte elemente în același domeniu de fracție masică atunci când sunt analizați folosind tehnicile aplicate în CCQM-K64. De asemenea se extinde și la alte aliaje metalice ne-feroase dacă prepararea eșantionului este similară.

Rezultatele obținute au confirmat capabilitatea de măsurare a INM în acest domeniu pentru toate cele patru elemente analizate.

Deși, a fost acceptat doar un singur CMC în baza de date a BIPM, INM a îndeplinit criteriile de echivalență și pentru elementele Pb, Fe și Ni.

BIBLIOGRAFIE

- [1] www.bipm.fr
- [2] STAS 2979/2-67: Bronz cu staniu. Determinarea conținutului de cupru
- [3] STAS 2979/4-84: Aliaje de cupru-staniu. Determinarea conținutului de plumb
- [4] ASTM E36: Determinare cuprului prin metoda electrolitică
- [5] BAM Reference procedure 109 (www.bam.de)
- [6] EURAMET 763 Final Report
- [7] CCQM K64 Final Report, www.bipm.org

Revizia științifică:

Dragoș BOICIUC, cercetător științific I, Institutul Național de Metrologie

Despre autori:

Carmen SĂLCIANU – cercetător științific III, șef colectiv Materiale de Referință, e-mail: carmen.salcianu@inm.ro

Mirella BUZOIANU - cercetător științific I, director INM, e-mail: mirella.buzoianu@inm.ro

metrological institutes to measure the mass fractions of main, minor and trace components of a copper alloy for copper (main element, > 50 % mass fraction), lead (minor element, 1 – 5 % mass fraction) and iron, nickel and with reservations tin (as trace components, 0,01 – 0,5 % mass fraction).

The scope of the key comparison extends to other copper alloys comprising the same or similar constituents and other elements in the same mass fraction range when analysed using the technique(s) applied in CCQM-64. It extends also to other non ferrous metal alloys if the sample preparation is similar.

The results obtained confirmed the the measurement capability of the INM in this field for all four elements analysed.

Although only a CMC was approved for publication in the BIPM database, the INM fulfilled the degree of equivalence criteria for Pb, Fe and Ni as well.

REFERENCES

- [1] www.bipm.fr
- [2] STAS 2979/2-67: Bronz cu staniu Determinarea conținutului de cupru
- [3] STAS 2979/4-84: Aliaje de cupru-staniu. Determinarea conținutului de plumb
- [4] ASTM E36 Determinare cuprului prin metoda electrolitică
- [5] BAM Reference procedure 109 (www.bam.de)
- [6] EURAMET 763 Final Report
- [7] CCQM K64 Final Report, www.bipm.org

Scientific revue:

Dragoș BOICIUC, scientific researcher Ist degree, National Institute of Metrology

About the authors:

Carmen SĂLCIANU – scientific researcher 3rd degree, head of Reference Materials Group, e-mail: carmen.salcianu@inm.ro

Mirella BUZOIANU – scientific researcher 1st degree, director of the INM, e-mail: mirella.buzoianu@inm.ro