Certification report for ERM-AE101, ERM-AE102 and ERM-AE103

Zertifizierungsbericht für ERM-AE101 (auch BAM-I001), ERM-AE102 (auch BAM-I002) and ERM-AE103(auch BAM-I003)

Herstellung und Zertifizierung von 3 Bor-Isotopenreferenz-materialien mit unterschiedlicher Bor-Isotopenzusammen-setzung

J. Vogl, D. Becker, W. Birke, N. Janisch, P. Klingbeil, H. P. Ludwig, G. Riebe, W. Pritzkow und G. Wermann

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

E-Mail: jochen.vogl@bam.de

Fax: +49-30-8104-1147

Telefon: +49-30-8104-1144

ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Bericht beschreibt die Zertifizierung von 3 synthetischen Isotopenmischungen aus natürlicher und angereicherter Borsäure. Diese Isotopen-ZRM liegen als konzentrierte, wässerige Borsäure-Lösungen vor und sind bezüglich ihrer Isotopenzusammensetzung zertifiziert. Der Bor-Gesamtgehalt ist als Richtwert angegeben. Die Unsicherheiten sind erweiterte Messunsicherheiten mit k=2. Sie sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzten beiden Stellen. Die vorliegenden Isotopen-ZRM sind bezüglich ihrer Isotopenzusammensetzung mit erweiterten relativen Messunsicherheiten kleiner 0,12% zertifiziert. Die absolute, kombinierte Standardunsicherheit des prozentualen Stoffmengenanteils der Isotope (Isotopenhäufigkeit) liegt zwischen 0.012 und 0.017.

	Zertifizierte Werte		
	BAM-I001	BAM-I002	BAM-I003
Isotopenverhältnis			
$n(^{10}B)/n(^{11}B)$	0,28197 (40)	0,42485 (60)	0,9895 (14)
Stoffmengenanteil x 100			
$n(^{10}B)/n(B)$	21,995 (24)	29,817 (30)	49,737 (34)
$n(^{11}B)/n(B)$	78,005 (24)	70,183 (30)	50,263 (34)
Massenanteil x 100			
$m(^{10}B)/m(B)$	20,411 (22)	27,871 (28)	47,368 (34)
$m(^{11}B)/m(B)$	79,589 (22)	72,129 (28)	52,632 (34)
Molmasse			
M(B) in $g \cdot mol^{-1}$	10,79015 (24)	10,71222 (30)	10,51374 (34)

	Informative Werte		
	BAM-I001	BAM-I002	BAM-I003
Massenanteil in Lösung			
w(B) in $mg \cdot kg^{-1}$	1000 (20)	999 (20)	1000 (20)

LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
Isotopen-ZRM	Zertifiziertes Isotopenreferenzmaterial
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission, Geel, Belgium
NIST	National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA
PTI-MS	Positive Thermionen-Massenspektrometrie
TI-MS	Thermionen-Massenspektrometrie
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1	Einleitung	5
2	Nachfrage / Marktstudie	6
3	Herstellung des ZRM	6
3.1	Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien	6
3.2	Herstellung der Stammlösungen	7
3.3	Charakterisierung der Stammlösungen	7
3.4	Herstellung der Isotopen-ZRM	8
4	Homogenität	9
5	Stabilität	10
6	Zertifizierungsanalysen	11
7	Unsicherheiten	15
8	Zusammenfassung der Zertifizierungsergebnisse	17
9	Gebrauchsanweisung für das ZRM	19
10	Literatur	20

1 Einleitung

Aufgrund seiner Stellung im Periodensystem zwischen Metallen und Nichtmetallen hat Bor ausgeprägte physikalische Eigenschaften. Besonders aufgrund seiner hohen Härte, seiner thermischen und chemischen Beständigkeit eignen sich Bor oder seine Carbide für Bauteile in der chemischen Industrie, Brems- und Kupplungsbeläge, Panzerungen, schusssichere Westen und vieles mehr. Die Sauerstoffverbindungen von Bor werden hauptsächlich in der Keramik- und Waschmittelindustrie verwendet oder für die Herstellung von Fließmitteln, Herbiziden, Düngemitteln usw. [1].

Bedingt durch seine Sauerstoffaffinität tritt Bor in der Natur nie elementar, sondern immer in sauerstoffgebundener Form auf. In wässriger Lösung treten zwei dominante Borspezies auf, $B(OH)_3$ und das $B(OH)_4^-$ Anion. Dabei bevorzugt ^{11}B die trigonal-planare Struktur des $B(OH)_3$ während ^{10}B die tetraedrische Struktur von $B(OH)_4^-$ bevorzugt [2]. Im Gestein wird bevorzugt $B(OH)_4^-$ eingebaut, so dass $B(OH)_3$ in der wässerigen Phase verbleibt [3]. Die damit verbundene Isotopenfraktionierung von Bor führt zu Isotopenvariationen von bis zu 90 ‰ in der Natur. Gemessene Isotopenverhältnisse von Bor müssen daher immer auf ein Isotopen-ZRM bezogen werden, es sei denn es werden "Calibrated Measurements" (auch "Absolute Measurement") durchgeführt.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Bor ist der mit 3.84×10^3 barns sehr hohe Neutroneneinfangquerschnitt von ^{10}B, der 8×10^5 mal höher als der von ^{11}B ist [4]. Deshalb wird Bor als "Neutronenfänger" verwendet, wie Gleichung 1 zeigt:

$$^{10}B\ (n,\alpha)\ ^{7}Li \qquad \text{Gleichung 1}$$

So wird in Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren die thermische Leistung durch die Konzentration der Borsäure im Primärkühlkreislauf geregelt. Da die ^{10}B-Konzentration bei laufendem Betrieb des Kernkraftwerkes stetig abnimmt und somit die Neutronenabsorption im Primärkühlmittel, muss die Konzentration von ^{10}B ständig überwacht werden. Dies geschieht durch Bestimmung der Borsäure-Konzentration und des $^{10}B/^{11}B$-Isotopenverhältnisses. Wie bereits oben beschrieben, müssen gemessene Bor-Isotopenverhältnisse immer auf ein Isotopen-ZRM bezogen werden.

Derzeit werden von IRMM und NIST jedoch nur Bor-Isotopen-ZRM in Form von fester Borsäure mit entweder natürlicher Isotopenzusammensetzung oder einer sehr hohen Anreicherung von ^{10}B angeboten. Die von den Kernkraftwerksbetreibern gewünschten Isotopen-ZRM in Form von wässerigen Bor-Lösungen mit ^{10}B-Isotopenhäufigkeiten von 22, 30 und 50% sind allerdings nicht erhältlich.

2 Nachfrage / Marktstudie

Durch den verstärkten Einsatz von ICP-Massenspektrometern in Kernkraftwerken entstand verstärkter Bedarf nach Bor-Isotopen-ZRM mit bestimmten aber unterschiedlichen Isotopenzusammensetzungen. Da die gewünschten ZRM weder bei BAM, IRMM noch NIST zur Verfügung stehen, erklärte sich Labor I.42 bereit Planung, Produktion, Zertifizierung und Vertrieb dieser ZRM zu übernehmen. Auf eine Marktstudie wurde in diesem Zusammenhang verzichtet, da dadurch die Gesamtkosten unverhältnismäßig stark angewachsen wären.

3 Herstellung des ZRM

3.1 Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien

Bor ist ein ubiquitäres Element und daher ist die Analytik sehr kontaminationsanfällig. Kontaminationen wirken sich besonders negativ aus, wenn mit angereicherten Isotopen gearbeitet wird, da in diesen Fällen die Isotopenverhältnisse besonders schnell verändert werden. Um dies zu vermeiden wurden alle Arbeiten unter Verwendung von speziell gereinigten Kunststoff-Geräten (PFA: Flaschen, Becher, Mikrogefäße; PE: Pipettenspitzen, Filtrationstrichter; PP: Messkolben) durchgeführt. Details über den Reinigungsprozess können der Literatur entnommen werden [5]. Ebenfalls um Kontaminationen zu vermeiden wurde ausschließlich Reinstwasser (18 MΩ, Seralpur) verwendet.

Zur Herstellung von synthetischen Bor-Isotopenmischungen kann man entweder von ^{10}B- und ^{11}B-angereicherten Materialien ausgehen oder wie in vorliegendem Fall von

einer natürlichen und einer ^{10}B-angereicherten Borverbindung. Bei den verwendeten Ausgangsmaterialien handelt es sich um eine Borsäure mit natürlichem Isotopenverhältnis (suprapur®, Merck KGaA, Darmstadt) und eine ^{10}Bor angereicherte Borsäure (91% angereichert, Chemotrade, Düsseldorf).

3.2 Herstellung der Stammlösungen

Die natürlich und die ^{10}B-angereicherte Borsäure wurden 100 h im evakuierten Exsikkator über Silika-Gel (Blaugel) getrocknet, um adsorbiertes Wasser zu entfernen, welches die Wägung verfälscht. Anschließend wurde jeweils eine 2%-ige (Massen%) wässrige Lösung der natürlichen Borsäure und der ^{10}B-Borsäure hergestellt. Dazu wurden die in Tabelle 1 angegeben Mengen unter Erwärmen auf 50 °C in Wasser gelöst. Ein bei der ^{10}B-Borsäure auftretender unlöslicher Rückstand, der über einen Blauband-Filter abfiltriert wurde, ist auf Verunreinigungen des Ausgangsmaterials zurückzuführen.

Tabelle 1: Einwaagen für die Stammlösungen

	Einwaage Borsäure in g	Masse Lösung in g
nat. Borsäure	20,00067	1003,5
^{10}B-Borsäure	4,11183	217,1

3.3 Charakterisierung der Stammlösungen

Um bei der Herstellung von synthetischen Isotopenmischungen den Sollwert der Isotopenzusammensetzung genau zu erzielen, müssen die Ausgangslösungen (Stammlösungen) möglichst genau charakterisiert sein. Bei den in Kap. 3.2 beschriebenen Stammlösungen können zum einen vor allem Restwassergehalt und Stöchiometrie, aber auch Verunreinigungen der festen Borsäure zu Verfälschungen beim gravimetrisch ermittelten Bor-Gesamtgehalt führen. Zum anderen sind aufgrund von natürlichen Isotopenvariationen und aufgrund des nur näherungsweise angegebenen Anreichungsgrades der ^{10}B-Borsäure die Isotopenzusammensetzungen beider Borsäuren nur ungenau bekannt. Daher können weder die gravimetrischen Ergebnisse noch die Herstellerangaben verwendet werden. Es muss sowohl der Bor-Ge-

samtgehalt als auch die Isotopenzusammensetzung beider Stammlösungen bestimmt werden. Die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der Stammlösungen erfolgte mit PTI-MS wie in Kap. 6 näher beschrieben.

Tabelle 2: Isotopenzusammensetzung der Stammlösungen

	nat. Borsäure	^{10}B-Borsäure
Isotopenverhältnis n(^{10}B)/n(^{11}B)	0,2506	8,1644
Stoffmengenanteil n(^{10}B)/n(B)	0,2004	0,8989
Stoffmengenanteil n(^{11}B)/n(B)	0,7996	0,1011
Molmasse M(B) in g·mol^{-1}	10,8096	10,1137

Der Borsäure-Gehalt der Stammlösungen wurde maßanalytisch mit potentiometrischer Endpunktanzeige bestimmt. Die Titration wurde als Säure-Base-Titration des Borsäure-Mannit-Komplexes mit 0.1 mol/L Natronlauge (Titrisol, Merck KgaA, Darmstadt) gegen eine Glaselektrode durchgeführt. Als Messgerät diente der „636 Titroprozessor“, die Dosierung der Natronlauge erfolgte mit der automatischen Kolbenbürette „Dosimat E635“ (beide Metrohm, Herisau, Schweiz). Zur genauen Endpunktermittlung wurde auf den Anfangswert interpoliert. Der Borsäure-Gehalt wurde als Mittelwert aus jeweils 6 Einzelwerten ermittelt.

Tabelle 3: Borsäure-Konzentrationen der Stammlösungen

Stammlösungen	Borsäure-Konz. in g·L^{-1}	Standardabweichung in %
nat. Borsäure	18,84	0,4
^{10}B-Borsäure	17,98	0,4

3.4 Herstellung der Isotopen-ZRM

Mit den in Kap. 3.3 aufgeführten Isotopenhäufigkeiten und Borsäure-Gehalten wurden die entsprechenden Mischungsverhältnisse aus beiden Stammlösungen für die Isotopen-ZRM BAM-I001, BAM-I002 und BAM-I003 ermittelt. Die Berechnung der entsprechenden Einwaagen der Stammlösungen erfolgte so, dass jeweils 1000 mL der Isotopen-ZRM mit einem Bor-Massenanteil von 1000 ± 20 mg und dem gewünschten Sollwert für die Isotopenzusammensetzung erzeugt werden (Tabelle 4).

Die Herstellung der Isotopen-ZRM erfolgte durch Einwägen der in Tabelle 4 aufgeführten Aliquots in 1L-PFA-Flaschen und Verdünnen mit Wasser auf 1000 g. Anschließend wurden die Lösungen zum Homogenisieren 60 Minuten geschüttelt.

Tabelle 4: Einwaagen der Stammlösungen zur Herstellung der Isotopen-ZRM BAM-I001, BAM-I002 und BAM-I003

	Isotopen-ZRM		
Bezeichnung	BAM-I001	BAM–I002	BAM–I003
Häufigkeit ^{10}B in % (Zielwert)	22 ± 1	30 ± 1	50 ± 1
nat. Borsäure-Lsg.	295,1906 g	262,3225 g	178,0571 g
^{10}B-Borsäure-Lsg.	9,0207 g	45,0140 g	138,6853 g

4 Homogenität

Liegt in einer Lösung nur eine Spezies des gesuchten Elementes vor, bzw. stehen alle vorliegenden Spezies mit einander im Gleichgewicht, so ist davon auszugehen, dass sich ebenfalls ein Gleichgewicht bezüglich der Isotopenverteilung einstellt. Die Lösung ist dann bezüglich ihrer Isotopenverteilung homogen.

Die vorliegenden Isotopen-ZRM wurden wie bereits beschrieben durch Mischen zweier Borsäure-Lösungen mit unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung hergestellt. Da in beiden Lösungen das Bor in der selben Speziesform vorlag ist von einer homogenen Isotopenverteilung auszugehen. Unabhängig davon wurde die Homogenität der Isotopenzusammensetzung überprüft. Von jedem der 3 Isotopen-ZRM wurden je 7 unabhängige Proben genommen (siehe Tabelle 6). In jeder dieser Proben wurde das Bor-Isotopenverhältnis zweimal bestimmt. Um die Wiederholpräzision ("Repeatability") der Messmethode zu erhalten, wurde von jedem der 3 Isotopen-ZRM eine der unabhängigen Proben 7mal gemessen (siehe Tabelle 5). Die so erhaltene Wiederholpräzision wurde mit der Vergleichspräzision ("Reproducibility") aus der Bestimmung der 7 unabhängigen Proben (siehe Tabelle 6) verglichen.

Tabelle 5: Wiederholpräzision bei der Bestimmung der Bor-Isotopenverhältnisse

	Gemessenes Isotopenverhältnis $^{88}(Na_2BO_2)/^{89}(Na_2BO_2)$		
ZRM	BAM-I001	BAM-I002	BAM-I003
Probe	B-10-22-5	B-10-30-7	B-10-50-4
1. Messung	0,28240	0,42533	0,99012
2. Messung	0,28232	0,42502	0,99333 *
3. Messung	0,28268 *	0,42547	0,99025
4. Messung	0,28237	0,42537	0,99026
5. Messung	0,28237	0,42542	0,99054
6. Messung	0,28225 *	0,42538	0,99070
7. Messung	0,28239	0,42510	0,99031
Mittelwert	0,28237	0,42530	0,99036
Wiederholpräzision	0,00003	0,00017	0,00021
Wiederholpräzision in %	0,01	0,04	0,02
Vergleichspräzision in % (siehe Tabelle 6)	0,01	0,04	0,02

* Statistische Ausreißer

Wie aus Tabelle 5 entnommen werden kann, ist für jedes der 3 Isotopen-ZRM die Vergleichspräzision ebenso groß wie die Wiederholpräzision. Die 3 Isotopen-ZRM sind somit homogen innerhalb der Messgenauigkeit des eingesetzten Verfahrens. Es kann somit nur eine maximale Probeninhomogenität bezogen auf das Bor-Isotopenverhältnis von < 0.01% für BAM-I001, < 0.04% für BAM-002 und < 0.02% für BAM-I003 angenommen werden.

5 Stabilität

Frühere Arbeiten [6] auf dem Gebiet der Bor-Analytik sowie eigene Erfahrungen zeigen, dass wässerige Lösungen von Borsäure im µg/g-Bereich über mehrere Jahre sowohl bezüglich des Gehaltes als auch der Isotopenverhältnisse stabil sind. Um Stabilität bezüglich des Bor-Gehaltes zu gewährleisten, müssen Kontamination, Ad-

sorption an Gefäßwände und Verdampfung des Lösungsmittels (hier Wasser) vermieden werden. Dies wird durch Verwendung von speziell gereinigten PFA-Flaschen und kühle Lagerung erreicht. Die Stabilität der Isotopenverhältnisse wird nur durch Kontaminationen gefährdet, die durch Verwendung der speziell gereinigten PFA-Flaschen jedoch vermieden werden. Stabilität über das erste Öffnen der Gefäße durch den Kunden hinaus kann nicht gewährleistet werden, da die BAM keinen Einfluss auf mögliche Kontaminationen und Verdampfungsverluste hat. Trotz der erfahrungsgemäßen Stabilität von Borsäure-Lösungen wird regelmäßig nach einem Jahr bzw. vor Verschicken weiterer ZRM-Einheiten stichprobenartig die Stabilität überprüft.

6 Zertifizierungsanalysen

Die Messungen für die Bestimmung der Bor-Isotopenverhältnisse wurden mit dem Thermionen-Massenspektrometer Sector 54 (Micromass, Manchester, UK) mit der Einband-Technik durchgeführt. Durch die Verwendung eines Multikollektorsystems werden die Ionenströme der Massen 88 und 89 des $Na_2BO_2^+$ - Ions gleichzeitig gemessen. Die Proben werden im kalten Luftstrom eingetrocknet und anschließend zur Bildung von Borax im stöchiometrischen Verhältnis mit Natronlauge aufgenommen. Die anschließende Präparation der Probe (15 µg) erfolgte auf einem Rhenium-Band (Bootform), von welchem die Probe verdampft wird und an dessen Oberfläche die Ionisation erfolgt. Weitere Details zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit Thermionen-Massenspektrometrie sind in folgenden Literaturstellen zu finden [7-10].
Von jedem BAM-ZRM (BAM-I001, BAM-I003, BAM-I003) wurden je 7 Proben genommen. Die ersten 2 Proben wurden nach 60-minütigem Schütteln entnommen. Nach 4-stündigem Stehen und anschließendem 10-minütigem Schütteln wurden 2 weitere Proben genommen und nach nochmaligem 60-stündigem Stehen und 1-minütigem Schütteln die letzten 3 Proben. Jede dieser entnommenen Proben wurde sodann zweimal gemessen. War die Abweichung zwischen den beiden Messungen einer Probe größer oder gleich 0.1% so wurden die Messungen wiederholt und die Werte der Wiederholungsmessung verwendet. Pro ZRM wurde je eine Probe 7mal gemessen um die Wiederholpräzision der Messung zu ermitteln (siehe Kap.4, S.9). Die gemessenen Isotopenverhältnisse $^{88}(Na_2BO_2)/\ ^{89}(Na_2BO_2)$, kurz R(88/89), sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Gemessene Isotopenverhältnisse $^{88}(Na_2BO_2)/^{89}(Na_2BO_2)$ in den ZRM BAM I001, BAM I002 und BAM I003

BAM-I001		BAM-I002		BAM-I003	
Probe	R(88/89)	Probe	R(88/89)	Probe	R(88/89)
B-10-22-1	0,28249	B-10-30-1	0,42538	B-10-50-1	0,99059
B-10-22-2	0,28234	B-10-30-2	0,42536	B-10-50-2	0,99014
B-10-22-3	0,28229	B-10-30-3	0,42546	B-10-50-3	0,99046
B-10-22-4	0,28234	B-10-30-4	0,42546	B-10-50-4	0,99051
B-10-22-5	0,28236	B-10-30-5	0,42567	B-10-50-5	0,99044
B-10-22-6	0,28236	B-10-30-6	0,42516	B-10-50-6	0,99013
B-10-22-7	0,28234	B-10-30-7	0,42518	B-10-50-7	0,98998
Mittelwert	0,28235	Mittelwert	0,42538	Mittelwert	0,99032
s *	0,00004	s *	0,00018	s *	0,00023
s in %	0,01	s in %	0,04	s in %	0,02

* Standardabweichung der Stichprobe

Bei der positiven Thermionen-Massenspektrometrie wird Bor in Form des $Na_2BO_2^+$-Ions gemessen. Dadurch kommen die Massen 88 ($^{23}Na_2{}^{10}B^{16}O_2^+$) und 89 ($^{23}Na_2{}^{11}B^{16}O_2^+$) zustande. Da Sauerstoff unter anderem das Isotop ^{17}O aufweist, muss auf Masse 89 der Ionenstromanteil von $^{23}Na_2{}^{10}B^{16}O^{17}O^+$ korrigiert werden. Dies erfolgt nach Gleichung 2 [11,12].

$$R_S = \frac{1}{\left(\frac{1}{R_O} - K_S\right)} \qquad \text{Gleichung 2}$$

Dabei ist R_O das gemessene Isotopenverhältnis R(88/89), K_S der Korrekturfaktor und R_S das sogenannte sauerstoff-korrigierte Isotopenverhältnis R(10/11). Da bei TI-MS Massenfraktionierungseffekte auftreten muss R_S mit dem entsprechenden Korrekturfaktor, dem sogenannten K-Faktor, korrigiert werden (Gleichung 4). Bei Bor handelt es sich um ein Element mit natürlichen Isotopenvariationen wie bereits eingangs angesprochen. Daher muss der K-Faktor (Gleichung 4) mit einem Isotopen-ZRM bestimmt werden.

$$R_K = K \cdot R_S$$ Gleichung 3

$$K = \frac{R_Z}{R_{St}}$$ Gleichung 4

R_Z ist hierbei das zertifizierte Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$ und R_{St} das gemessene und sauerstoff-korrigierte Isotopenverhältnis des Isotopen-ZRM. R_K ist das Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$ der untersuchten Probe. Aus R_K können nun die Isotopenhäufigkeiten von ^{10}B (Gleichung 5) und ^{11}B (Gleichung 6) sowie die Molmasse von Bor (Gleichung 7) berechnet werden.

$$H_{10} = \frac{R_K}{(R_K + 1)}$$ Gleichung 5

$$H_{11} = 1 - H_{10}$$ Gleichung 6

$$M = H_{10} \cdot M_{10} + H_{11} \cdot M_{11}$$ Gleichung 7

Die Umrechnung der gemessenen Isotopenverhältnisse R(88/99) in korrigierte Isotopenverhältnisse $^{10}B/^{11}B$, Isotopenhäufigkeiten ^{10}B und ^{11}B sowie die Molmasse von Bor nach Gleichung 5 bis Gleichung 7 erfolgte mit dem Faktor für die Sauerstoffkorrektur, K_S=0.000790(20) [11,12], und dem Korrekturfaktor für Massenfraktionierungseffekte K. Der K-Faktor wurde mit dem Isotopen-ZRM Borsäure IRMM-011 bestimmt. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Zur Kontrolle wurde der K-Faktor auch mit dem Isotopen-ZRM NBS SRM 952 bestimmt. Diese Ergebnisse stimmen innerhalb der Unsicherheit mit den mit IRMM-011 erhaltenen Ergebnissen überein. Zur Berechnung aller Werte und Unsicherheiten wurden jedoch nur die mit IRMM-011 ermittelten Werte verwendet.

Tabelle 7: Gemessene und zertifizierte Isotopenverhältnisse des Isotopen-ZRM IRMM-011 sowie der berechnete K-Faktor

Probennummer	R(88/89) gemessen	Unsicherheit (k=2)
199/1	0,24741	
199/18	0,24785	
199/20	0,24775	
200/1	0,24766	
200/19	0,24768	
201/1	0,24743	
201/19	0,24785	
202/1	0,24775	
202/9	0,24772	
202/20	0,24708	
203/1	0,24747	
203/5	0,24761	
203/15	0,24757	
Mittelwert	0,24760	
s *	0,00021	
s in %	0,09	
R_S ($^{10}B/^{11}B$)	0,247651	0,000059
R($^{10}B/^{11}B$) zert.	0,24726	0,00016
K-Faktor	0,99842	0,00069

* Standardabweichung des Einzelwertes

Die so berechneten Isotopenverhältnisse $^{10}B/^{11}B$, die Isotopenhäufigkeiten ^{10}B und ^{11}B sowie die Molmasse von Bor der 3 Isotopen-ZRM sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Isotopenverhältnisse, Isotopenhäufigkeiten und Molmasse von Bor in BAM-I001, BAM-I002 und BAM-I003

	BAM-I001	BAM-I002	BAM I003
R($^{10}B/^{11}B$)	0,28197	0,42485	0,98953
Häufigkeit ^{10}B	0,21995	0,29817	0,49737
Häufigkeit ^{11}B	0,78005	0,70183	0,50263
Molmasse Bor	10,79015	10,71222	10,51374

7 Unsicherheiten

Die Rückführbarkeit für alle Verfahren wird durch gravimetrische Kontrolle und durch Verwendung primärer Isotopenreferenzmaterialien gewährleistet. Alle zertifizierten Größen sind von einem Unsicherheitsbudget begleitet, welches gemäß den ISO- und EURACHEM-Richtlinien [13,14] erstellt wurde.

Tabelle 9: Unsicherheitsbudget für BAM-I001

Größe	Wert	Standard-Unsicherheit	Index *	Beschreibung
R_O	0,282351	$16 \cdot 10^{-6}$	0,7 %	Gemessenes Isotopenverhältnis 88/89
K_S	0,000790	$20 \cdot 10^{-6}$	< 0,1 %	Korrekturfaktor für die Sauerstoffkorrektur
R_S	0,282414	$16 \cdot 10^{-6}$		Sauerstoff-korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$
R_Z	0,24726	$16 \cdot 10^{-5}$	87,4 %	Zertifiziertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$ des Isotopen-ZRM
R_{ZO}	0,247602	$59 \cdot 10^{-6}$	12,0 %	Gemessenes Isotopenverhältnis 88/89 des Isotopen-ZRM
R_{ZK}	0,247651	$59 \cdot 10^{-6}$		Sauerstoff-korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$ des Isotopen-ZRM
K	0,99842	$69 \cdot 10^{-5}$		Korrekturfaktor für die Massenfraktionierung
R_K	0,28197	$20 \cdot 10^{-5}$		Korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$, Zertifizierter Wert
H_{10}	0,21995	$12 \cdot 10^{-5}$		Isotopenhäufigkeit von ^{10}B
H_{11}	0,78005	$12 \cdot 10^{-5}$		Isotopenhäufigkeit von ^{11}B
M_{10}	10,01293690 $g \cdot mol^{-1}$	$30 \cdot 10^{-8}$ $g \cdot mol^{-1}$	< 0,1 %	Molmasse von ^{10}B [15]
M_{11}	11,00930540 $g \cdot mol^{-1}$	$40 \cdot 10^{-8}$ $g \cdot mol^{-1}$	< 0,1 %	Molmasse von ^{11}B [15]

Ergebnis		
M_B	10,79015 $g \cdot mol^{-1}$	Molmasse von Bor in BAM-I001
U_M	0,00012 $g \cdot mol^{-1}$	kombinierte Standardunsicherheit
$U(=k \cdot u_M)$	0,00024 $g \cdot mol^{-1}$	erweiterte Messunsicherheit (k=2)

* Der Index gibt hierbei an welcher prozentuale Anteil der Varianz im Budget von der gegebenen Eingabegröße stammt.

Alle angegebenen Unsicherheiten sind Standardmessunsicherheiten oder erweiterte Messunsicherheiten (Erweiterungsfaktor k=2), sofern nicht anders vermerkt. Die Berechnung der erweiterten Messunsicherheiten wurde mit der Software "GUM Workbench" [16] durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten dabei nach den Gleichung 2

bis 7. Die verwendeten Standardunsicherheiten entstammen dabei entweder einer Beobachtung (Messwerteverteilung) oder Unsicherheiten von zertifizierten Referenzmaterialien bzw. von tabellierten Werten. Der Index gibt hierbei an welcher prozentuale Anteil der Varianz im Budget von der gegebenen Eingabegröße stammt. Die Unsicherheitsbudgets für die Isotopen-ZRM BAM-I001, BAM-I002 und BAM-I003 sind in den Tabelle 9 bis 11 aufgeführt.

Tabelle 10: Unsicherheitsbudget für BAM-I002

Größe	Wert	Standard-Unsicherheit	Index *	Beschreibung
R_O	0,425381	$67 \cdot 10^{-6}$	4,9 %	Gemessenes Isotopenverhältnis 88/89
K_S	0,000790	$20 \cdot 10^{-6}$	< 0,1 %	Korrekturfaktor für die Sauerstoffkorrektur
R_S	0,425524	$67 \cdot 10^{-6}$		Sauerstoff-korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$
R_Z	0,24726	$16 \cdot 10^{-5}$	83,7 %	Zertifiziertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$ des Isotopen-ZRM
R_{ZO}	0,247602	$59 \cdot 10^{-6}$	11,4 %	Gemessenes Isotopenverhältnis 88/89 des Isotopen-ZRM
R_{ZK}	0,247651	$59 \cdot 10^{-6}$		Gemessenes und sauerstoff-korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$ des Isotopen-ZRM
K	0,99842	$69 \cdot 10^{-5}$		Korrekturfaktor für die Massenfraktionierung
R_K	0,42485	$30 \cdot 10^{-5}$		Korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$, Zertifizierter Wert
H_{10}	0,29817	$15 \cdot 10^{-5}$		Isotopenhäufigkeit von ^{10}B
H_{11}	0,70183	$15 \cdot 10^{-5}$		Isotopenhäufigkeit von ^{11}B
M_{10}	10,01293690 $g \cdot mol^{-1}$	$30 \cdot 10^{-8}$ $g \cdot mol^{-1}$	< 0,1 %	Molmasse von ^{10}B [15]
M_{11}	11,00930540 $g \cdot mol^{-1}$	$40 \cdot 10^{-8}$ $g \cdot mol^{-1}$	< 0,1 %	Molmasse von ^{11}B [15]

Ergebnis		
M_B	10,71221 $g \cdot mol^{-1}$	Molmasse von Bor in BAM-I003
U_M	0,00015 $g \cdot mol^{-1}$	kombinierte Standardunsicherheit
$U(=k \cdot u_M)$	0,00030 $g \cdot mol^{-1}$	erweiterte Messunsicherheit (k=2)

* Der Index gibt hierbei an welcher prozentuale Anteil der Varianz im Budget von der gegebenen Eingabegröße stammt.

Tabelle 11: Unsicherheitsbudget für BAM-I003

Größe	Wert	Standard-Unsicherheit	Index *	Beschreibung
R_O	0,990321	$88 \cdot 10^{-6}$	1,6 %	Gemessenes Isotopenverhältnis 88/89
K_S	0,000790	$20 \cdot 10^{-6}$	< 0,1 %	Korrekturfaktor für die Sauerstoffkorrektur
R_S	0,991097	$91 \cdot 10^{-6}$		Sauerstoff-korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$
R_Z	0,24726	$16 \cdot 10^{-5}$	86,5 %	Zertifiziertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$ des Isotopen-ZRM
R_{ZO}	0,247602	$59 \cdot 10^{-6}$	11,8 %	Gemessenes Isotopenverhältnis 88/89 des Isotopen-ZRM
R_{ZK}	0,247651	$59 \cdot 10^{-6}$		sauerstoff-korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$ des Isotopen-ZRM
K	0,99842	$69 \cdot 10^{-5}$		Korrekturfaktor für die Massenfraktionierung
R_K	0,98953	$69 \cdot 10^{-5}$		Korrigiertes Isotopenverhältnis $^{10}B/^{11}B$, Zertifizierter Wert
H_{10}	0,49737	$17 \cdot 10^{-5}$		Isotopenhäufigkeit von ^{10}B
H_{11}	0,50263	$17 \cdot 10^{-5}$		Isotopenhäufigkeit von ^{11}B
M_{10}	10,01293690 $g \cdot mol^{-1}$	$30 \cdot 10^{-8}$ $g \cdot mol^{-1}$	< 0,1 %	Molmasse von ^{10}B [15]
M_{11}	11,00930540 $g \cdot mol^{-1}$	$40 \cdot 10^{-8}$ $g \cdot mol^{-1}$	< 0,1 %	Molmasse von ^{11}B [15]

Ergebnis		
M_B	10,51374 $g \cdot mol^{-1}$	Molmasse von Bor in BAM-I001
U_M	0,00017 $g \cdot mol^{-1}$	kombinierte Standardunsicherheit
$U(=k \cdot u_M)$	0,00035 $g \cdot mol^{-1}$	erweiterte Messunsicherheit (k=2)

* Der Index gibt hierbei an welcher prozentuale Anteil der Varianz im Budget von der gegebenen Eingabegröße stammt.

8 Zusammenfassung der Zertifizierungsergebnisse

In diesem Kapitel sind die Zertifizierungsergebnisse, Richtwerte und die zugehörigen Unsicherheiten für die Isotopen-ZRM BAM-I001, BAM-I002 und BAM-I003 in Tabelle 12 zusammengefasst. Diese Werte sind ebenfalls auf den entsprechenden Zertifikaten zu finden. Die angegebenen Unsicherheiten sind erweiterte Unsicherheiten mit dem Erweiterungsfaktor k=2. Sie sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzten beiden Stellen des zugehörigen Wertes. Die Gewichts-

anteile der Borisotope sind aus den Isotopenhäufigkeiten, den Molmassen der Isotope und der Molmasse von Bor in der Lösung berechnet und sind ebenfalls zertifiziert.

Tabelle 12: Zertifizierte Werte und Richtwerte für die Isotopen-ZRM BAM-I001, BAM-I002 und BAM-I003

	Zertifizierte Werte		
	BAM-I001	BAM-I002	BAM-I003
Isotopenverhältnis			
$n(^{10}B)/n(^{11}B)$	0,28197 (40)	0,42485 (60)	0,9895 (14)
Stoffmengenanteil x 100			
$n(^{10}B)/n(B)$	21,995 (24)	29,817 (30)	49,737 (34)
$n(^{11}B)/n(B)$	78,005 (24)	70,183 (30)	50,263 (34)
Massenanteil x 100			
$m(^{10}B)/m(B)$	20,411 (22)	27,871 (28)	47,368 (34)
$m(^{11}B)/m(B)$	79,589 (22)	72,129 (28)	52,632 (34)
Molmasse			
M(B) in $g \cdot mol^{-1}$	10,79015 (24)	10,71222 (30)	10,51374 (34)

	Informative Werte		
	BAM-I001	BAM-I002	BAM-I003
Massenanteil in Lösung			
w(B) in $mg \cdot kg^{-1}$	1000 (20)	999 (20)	1000 (20)

9 Gebrauchsanweisung für das ZRM

Um unverändert die zertifizierten Werte gewährleisten zu können sollten unbedingt folgende Hinweise beachtet werden:

- Da es sich um Isotopenreferenzmaterialien mit nicht natürlicher Isotopenzusammensetzung handelt, verändert jede Kontamination das zertifizierte Isotopenverhältnis.
- Das Öffnen der Flaschen sollte immer unter einer Clean-Bench erfolgen.
- Die Lösung sollte daher niemals durch Pipetten o.ä. entnommen werden, sondern nur durch Umschütten in ein anderes Gefäß, um Kontaminationen zu vermeiden.
- Die entnommene Lösung sollte in gereinigte PFA- oder Quarzglas-Flaschen gefüllt werden.
- Das Isotopenreferenzmaterial sollte kühl (< 20°C) und dunkel gelagert werden um Verdunstungseffekte zu minimieren.
- Die Flaschen sind vor Gebrauch zu schütteln.

10 Literatur

1 Holleman AF, Wiberg E (1995) Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin

2 Palmer MR, London D, Morgan GB, Babb HA *Experimental Determination of Fractionation of $^{10}B/^{11}B$ between Turmaline and Aqueous Vapour: A Temperature and Pressure Dependent Isotopic System* (1992) Chem Geol 101:123-129

3 Palmer MR, Spivack AJ, Edmond JM *Temperature and pH controls over Isotopic Fractionation during Adsorption of Boron on Marine Clay* (1987) Geochim Cosmochim Acta 51:2319-2323

4 Lide DR (2001) (ed) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, Boca Raton

5 Klingbeil P, Vogl J, Pritzkow W, Riebe G, Müller J *Comparative studies on the certification of reference materials by ICP-MS and TIMS using isotope dilution procedures* (2001) Anal Chem 73:1881-1888

6 Eisenhut S, Identifizierung anthropogener Einflüsse in Gewässern und Sedimenten durch Bestimmung von Borisotopenverhältnissen mit der negativen Thermionen-Massenspektrometrie, Promotion Universität Regensburg (1997)

7 Zeininger H, Heumann KG (1983) Int J Mass Spectrom Ion Phys 48:373

8 Duchateau NL, De Bièvre P (1983) Int J Mass Spectrom Ion Phys 54:289

9 Heumann KG, Schindlmeier W, Zeininger H, Schmidt M *Application of an Economical and Small Thermal Ionization Mass Spectrometer for Accurate Anion Trace Analysis* (1985) Fresenius Z Anal Chem 320:457-462

10 Eisenhut S, Heumann KG, Vengosh A *Determination of Boron Isotopic Variations in Aquatic Systems with Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry as a Tracer for Anthropogenic Influences* (1996) Fresenius J Anal Chem 354:903-909

11 De Bièvre P, Debus GH (1969) Int J Mass Spectrom Ion Phys 2:115-231

12 Meinke WW, *Certificate of Analysis – Standard Reference Material 952* (1969) National Bureau of Standards, Washington jetzt: NIST, Gaithersburg

13 International Standards Organization (1995) Guide to Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, Geneva

14 EURACHEM (1995) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, LGC, Teddington, UK

15 Audi G, Wapstra A (1993) Nucl Phys A565:1-65

16 Metrodata GmbH, Internet Homepage: http://www.metrodata.de, Grenzach-Wyhlen, Germany