



Analyse Service GmbH

## Verfahrensbeschreibung

**RFA VB01 CRB Report****Validierung von Prüfverfahren:**

- Röntgenfluoreszenzanalyse
- Infrarotspektrometrie
- Röntgenmikroanalyse

	<b>Datum</b>	<b>Name</b>	<b>Unterschrift</b>
<b>Erstellt</b>	1996-08	Dr. Pierdzig	
<b>Revision (Nr. 8)</b>	19.12.2014	Dr. Pierdzig	
<b>Geprüft/Freigabe</b>	19.12.2014	Dr. Benner	
<b>Gültig ab</b>	19.12.2014		

## 1 Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Mitgeltende Vorschriften und Standardarbeitsanweisungen</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Anwendungsbereiche der Prüfverfahren</b>	<b>5</b>
<b>5</b>	<b>Prüfung der Selektivität eines Verfahrens</b>	<b>5</b>
<b>6</b>	<b>Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen</b>	<b>6</b>
<b>7</b>	<b>Bestimmung der Messunsicherheit</b>	<b>8</b>
	<b>7.1 Richtigkeit - Systematische Fehler (<math>U_{\text{bias}}</math>), Wiederfindungsrate</b>	<b>8</b>
	<b>7.2 Präzision – zufällige Fehler <math>U_{\text{Rw}}</math></b>	<b>10</b>
7.2.1	Reproduzierbarkeitstests über 'Hausinterne Standards'	10
7.2.2	Berechnung des zufälligen Fehlers über Duplikatmessungen	11
	<b>7.3 Berechnung der kombinierten Messunsicherheit <math>U_c</math></b>	<b>14</b>
<b>8</b>	<b>Mittelwert- und Spannweiten-Regelkarten</b>	<b>14</b>
<b>9</b>	<b>Ringversuche</b>	<b>17</b>
	<b>9.1 Durchführung von Ringversuchen (Proficiency Tests), Eignungsprüfungen, Laborvergleichen</b>	<b>17</b>
	<b>9.2 Kriterien für die Bewertung von Ringversuchsergebnissen</b>	<b>17</b>
	<b>9.3 Kriterien für eine erfolgreiche Ringversuchsteilnahme</b>	<b>17</b>
	<b>9.4 Definition „Fehlbestimmung“</b>	<b>18</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>21</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>22</b>
	<b>11.1 Reproduzierbarkeitstest Schamotte</b>	<b>22</b>
	<b>11.2 Reproduzierbarkeitstest Schmelzmagnesit</b>	<b>23</b>
	<b>11.3 Reproduzierbarkeitstest Zirkonsand</b>	<b>24</b>

<b>11.4</b>	<b>Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer</b>	<b>25</b>
<b>11.5</b>	<b>Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer Pulverpressling, Teil 1</b>	<b>26</b>
<b>11.6</b>	<b>Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer Pulverpressling, Teil 2</b>	<b>27</b>
<b>11.7</b>	<b>Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 24, Tabellenseite 1 von 1</b>	<b>28</b>
<b>11.8</b>	<b>Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 40, Tabellenseite 1 von 2</b>	<b>29</b>
<b>11.9</b>	<b>Kalibrationsparameter Messprogramm Powder 50, Tabellenseite 1 von 3</b>	<b>31</b>
<b>11.10</b>	<b>Kalibrationsparameter IR-Spektrometrie – Kohlenstoffbestimmung</b>	<b>33</b>
<b>11.11</b>	<b>Zulässige Toleranzen in 1 sigma für die Reproduzierbarkeit eines Messwertes als Funktion der Konzentration eines Elementoxides. Berechnet nach DIN EN ISO 12677 für die Röntgenfluoreszenzanalyse feuerfester Erzeugnisse.</b>	<b>34</b>
<b>11.12</b>	<b>Tabelle Quantile t-Verteilung</b>	<b>35</b>

## 2 Mitgeltende Vorschriften und Standardarbeitsanweisungen

- **RFA SAA 10 (2013-09):** Anleitungen zu Betrieb und Wartung des Röntgenfluoreszenzspektrometers und interne und externe Qualitätslenkungsmaßnahmen. Betrieb und Wartung von Einrichtungen für die Probenpräparation.
- **DIN EN ISO 12677 (2013-02):** Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) – Schmelzaufschluss-Verfahren
- **DIN 32645 (2008-11):** Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen ...
- **Anlage 7 zum QMH:** Verzeichnis durchgeführter und laufender Ringversuche

## 3 Einleitung

Jeder experimentell erzeugte Messwert ist mit Unsicherheiten behaftet, welche der Aussagekraft jeder Methode Grenzen setzen. Die Validierung untersucht und charakterisiert Prüfverfahren auf diese Leistungsgrenzen. Sie soll belegen, dass ein Prüfverfahren sich unter Berücksichtigung der Unsicherheiten für die Erfüllung einer bestimmten Aufgabe eignet.

Die Validierung ist gemäß ISO/IEC 17025 „die Bestätigung durch Untersuchung und Bereitstellung eines Nachweises, dass die besonderen Anforderungen für einen speziellen beabsichtigten Gebrauch erfüllt werden“.

Dieser Bericht beschreibt Maßnahmen, die im Rahmen der Akkreditierung der Prüfmethode Röntgenfluoreszenzanalytik und Infrarotspektrometrie zur Validierung von Prüfverfahren vorgenommen werden.

Hierunter fallen eine Reihe interner und externer Maßnahmen des Qualitätsmanagements, die der Kontrolle von Vergleichbarkeit und Richtigkeit der laufenden Analytik dienen sowie zur Berechnung von wichtigen Verfahrenseckdaten wie Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen, der Messunsicherheiten und Wiederfindungsraten herangezogen werden.

Im Tabellenanhang des Berichtes werden die aktuell gültigen Ergebnisse dieser Berechnungen für die einzelnen Prüfmethode zusammengefasst. Hier finden sich Zahlenwerte zu den Kalibrationsbereichen der Messprogramme, praktischen Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen, die konzentrations-abhängigen Messunsicherheiten (systematische und zufällige Fehler, Gesamt-Messunsicherheit) sowie Reproduzierbarkeitstests an unterschiedlichen Roh- und Werkstoffen im Vergleich mit Toleranzwerten der DIN EN ISO 12677.

## 4 Anwendungsbereiche der Prüfverfahren

Die Anwendungsbereiche der einzelnen Prüfverfahren ergeben sich aus Vorgaben der Auftraggeber. Entsprechend werden für die einzelnen Matrixklassen (z.B. Magnesium-, Aluminium, Zirkonium- oder Siliciumbetonte Roh- und Werkstoffe) für die jeweiligen Messprogramme die Analyten, die interessierenden Konzentrationsbereiche und Anforderungen an Präzision und Richtigkeit der Verfahren festgelegt.

## 5 Prüfung der Selektivität eines Verfahrens

Die Selektivität ist die Fähigkeit einer Methode, verschiedene, nebeneinander zu bestimmende Komponenten ohne gegenseitige Störung zu erfassen und sie somit eindeutig zu identifizieren [Kromidias, 2011]. Eine selektive Methode liefert direkt interpretierbare Ergebnisse für alle interessierenden Analyten.

Hierzu werden in aufwändigen Voruntersuchungen durch linescans die Messpositionen und Messbedingungen für alle Analyten und Untergrundpositionen festgelegt sowie Matrix-, Linienüberlagerungs- und Untergrundfaktoren berechnet.

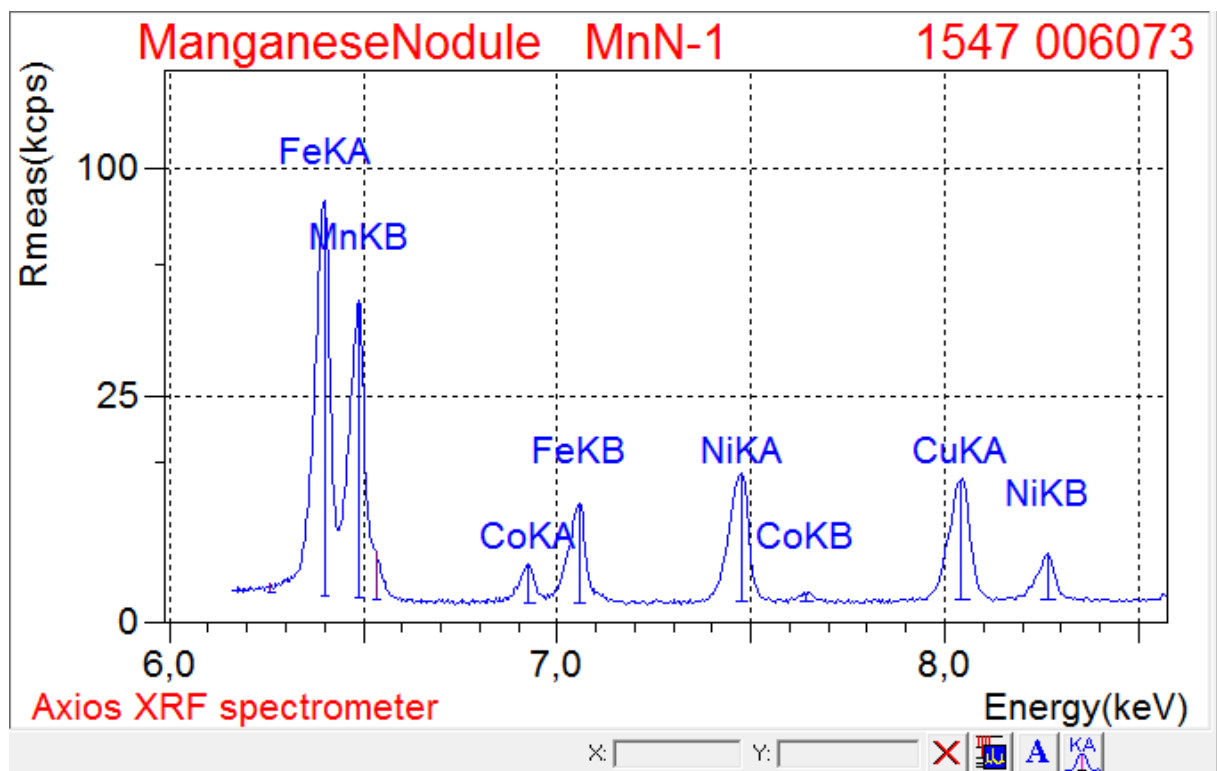


Abbildung 1: Linescan zur Festlegung der Messpositionen Mn, Fe, Ni, Co, Cu

## 6 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Insbesondere bei der Analyse von hochreinen Roh- und Werkstoffen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, MgO-, SiO<sub>2</sub>-Basis treten Elemente oder Oxide, die in ‚normalen‘ geologischen Proben als Hauptbestandteile vorhanden sind, als Nebenkomponenten in häufig sehr kleinen Konzentrationen auf.

Die Kenntnis der Verfahrensgrenzen wichtig, um die Plausibilität von Analyseergebnissen in kleinen Konzentrationsbereichen zu beurteilen. Hierzu werden nach

- **DIN 32645 (2008-11):** *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*

die praktischen Verfahrensgrenzen berechnet und im Tabellenanhang dieses Berichtes ab Seite 27 für die einzelnen Prüfverfahren dokumentiert.

Die Begriffe sind wie folgt definiert:

- **Nachweisgrenze  $X_{NG}$ :** Dient als Entscheidungskriterium, wenn nach einer Analyse an Hand des vorliegenden Analyseergebnisses im Spurenbereich eine Entscheidung über An- oder Abwesenheit des gesuchten Stoffes zu treffen ist.
- **Erfassungsgrenze  $X_{EG}$ :** Dient als Entscheidungskriterium, ab wann eine quantitative Bestimmung mit Konzentrationsangabe möglich ist.
- **Bestimmungsgrenze  $X_{BG}$ :** Die Bestimmungsgrenze gibt die minimale Stoffmengenkonzentration an, die mit einer vorgegebenen maximalen Ergebnisunsicherheit noch analysiert werden kann.

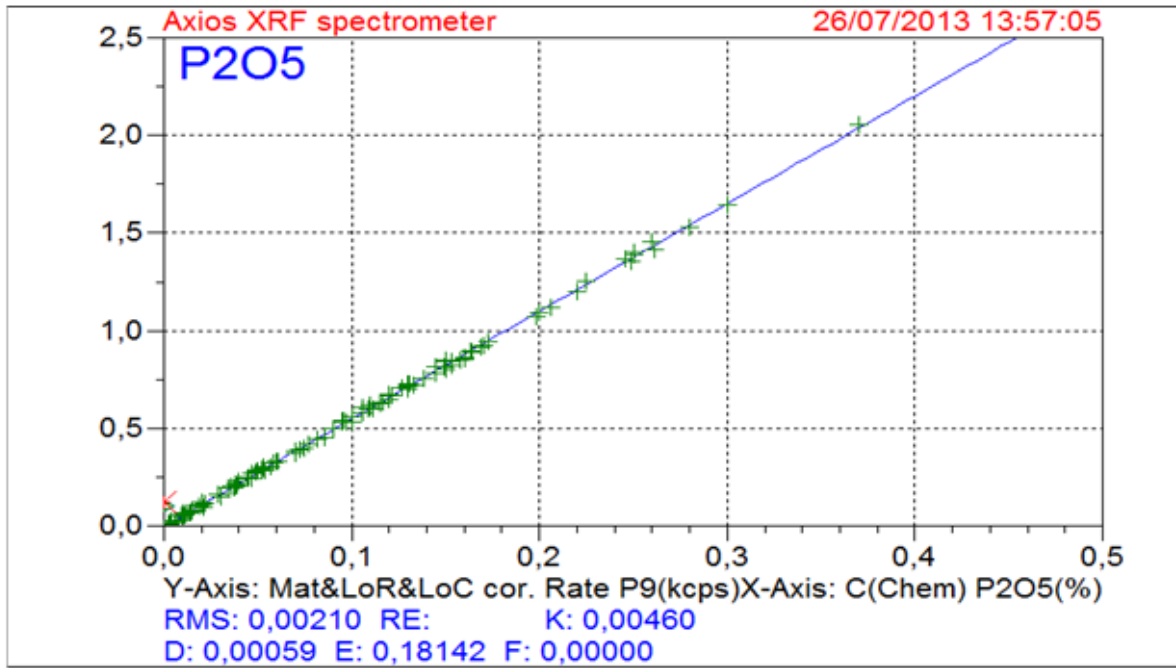
Die Berechnung der praktischen Verfahrensgrenzen erfolgt über die Kalibrierfunktion und deren Verfahrens-Standardabweichung.

Das folgende Beispiel zeigt die Berechnung für den Analyten P2O<sub>5</sub> für die Analyse aus einem Schmelzaufschluss.

Die Berechnung erfolgt generell für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% (Signifikanzniveaus  $\alpha$  und  $\beta = 0,05$ ), die Quantile der t-Verteilung (vergl. Tabelle Kap. 11.11) für den einseitigen ( $\Phi_{n,\alpha}$ ) und zweiseitigen Vertrauensbereich ( $\Phi_{n,\alpha/2}$ ) stehen für eine Anzahl an Kalibrierproben von  $n > 20$  nach den am Ende von in Abbildung 2 angegebenen Formeln.

**Abbildung 2:** Bestimmung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für den Analyten P2O5

Messprogramm      **Bead24, Bead01, Ableger**  
 Parameter        **P2O5**



Signifikanzniveau $\alpha$	0,05
Signifikanzniveau $\beta$	0,05
Faktor Bestimmungsgrenze k	3
Anzahl Kalibrierproben n	> 20
Anzahl Messungen m	1
Faktor $\Phi_{n,\alpha}$	1,7
Faktor $\Phi_{n,\alpha/2}$	2,1
Verfahrensstandardabw. $S_{XD}$	0,0021

<b>Nachweisgrenze <math>X_{NG}</math></b>	<b>0,004</b>
<b>Erfassungsgrenze <math>X_{EG}</math></b>	<b>0,009</b>
<b>Bestimmungsgrenze <math>X_{BG}</math></b>	<b>0,016</b>

mit:

$$X_{NG} = 1,2 * \Phi_{n,\alpha} * S_{XD}$$

$$X_{EG} = 2 * 1,2 * \Phi_{n,\alpha} * S_{XD}$$

$$X_{BG} = 1,2 * k * \Phi_{n,\alpha/2} * S_{XD}$$

## 7 Bestimmung der Messunsicherheit

Es gibt eine Reihe von Ansätzen zur Berechnung der Messunsicherheit, die im Wesentlichen auf dem 1993 veröffentlichten **„Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM“** basieren. Für die Berechnung der Messunsicherheit wurden, neben weiterer Literatur (s. Kap. 10), folgende Ausführungsvorschläge heran gezogen:

- **Schweizerische Akkreditierungsstelle, SAS** (2013-02): Leitfaden zur Validierung chemisch-physikalischer Prüfverfahren und zur Abschätzung der Messunsicherheit
- **EURACHEM / CITAC Leitfaden** (2004-02): Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen
- **EUROLAB Technical Report** (2006-01): Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results
- **Nordtest Technical Report** (2012-11): Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories

Die Gesamt-Messunsicherheit (**UC**) setzt sich zusammen aus Messunsicherheiten, die sich aus systematischen Fehlern ( $U_{\text{bias}}$ ) ergeben und solchen aus zufälligen Fehlern ( $U_{\text{Rw}}$ ).

### 7.1 Richtigkeit - Systematische Fehler ( $U_{\text{bias}}$ ), Wiederfindungsrate

Die Richtigkeit (englisch: trueness) bezeichnet die systematische Abweichung eines bestimmten Wertes von einem als richtig angesehenen Wert. Die Messabweichung wird im Englischen als bias (lack of trueness) bezeichnet.

Ursachen für systematische Fehler können vielfältig sein: Reinheit und Stabilität von Referenzmaterialien, Instrumentelle systematische Abweichungen, Probenvor- und –aufbereitung, Matrixeinflüsse, nicht oder fehlerhaft korrigierte Linienüberlagerungen, etc.

Da die Richtigkeit konzentrationsabhängig ist, wird sie immer an mehreren Proben (zertifizierten Referenzproben) unterschiedlichen Gehaltes bestimmt.

Hierzu werden 2 Präparate eines jeden Referenzmaterials mit dem entsprechenden Prüfverfahren analysiert und für jeden Analyten über dessen Kalibrierfunktion die Mittelwerte der beiden Referenzproben-Messungen (C-calc) berechnet und in einem X-Y-Diagramm gegen den zertifizierten Gehalt (C-chem) abgetragen. Eine Regressionsgerade durch die Punkte beschreibt die **Wiederfindungsrate** und sollte im Idealfalle eine Steigung von 1 und einen Achsenabschnitt von 0 aufweisen.

Ist der Achsenabschnitt deutlich  $\neq$  von 0, so liegt ein konstanter systematischer Fehler vor, eine Steigung  $\neq$  von 1 deutet auf proportionale systematische Fehler hin, auch Kombinationen sind möglich (vergl. Abbildung 3).



Abbildung 3: Beispiele für systematische Fehler

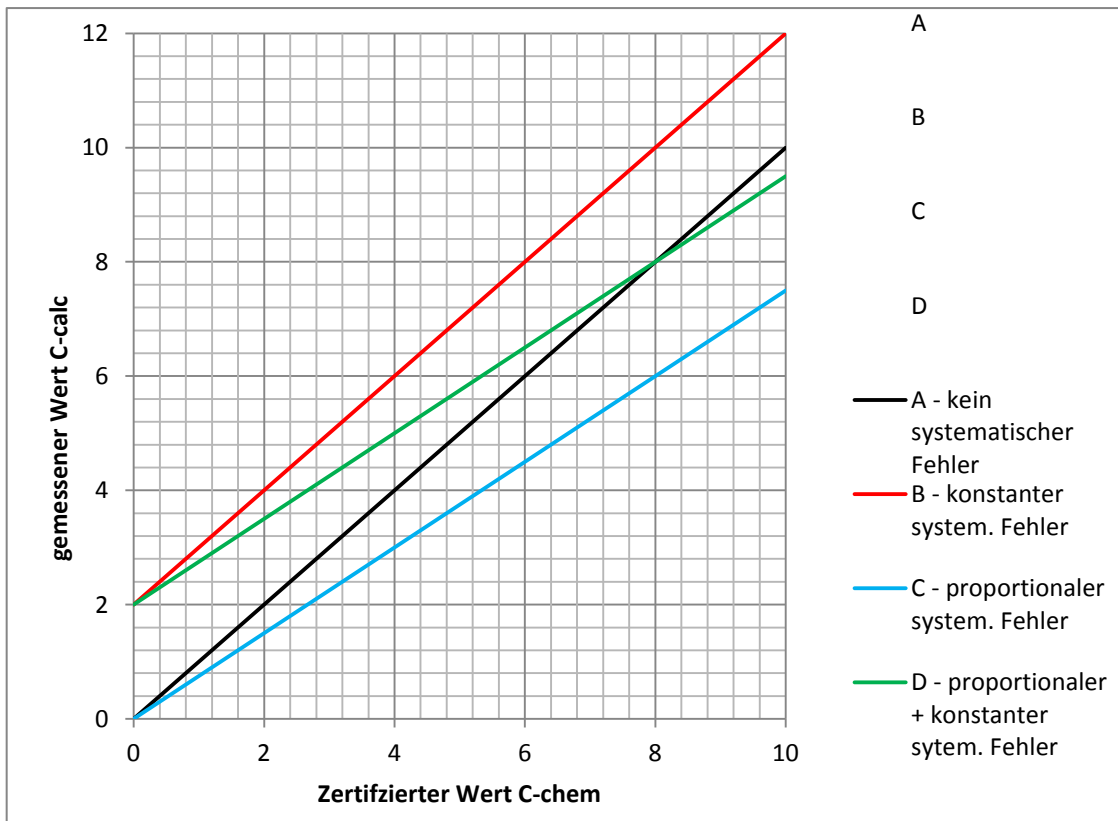
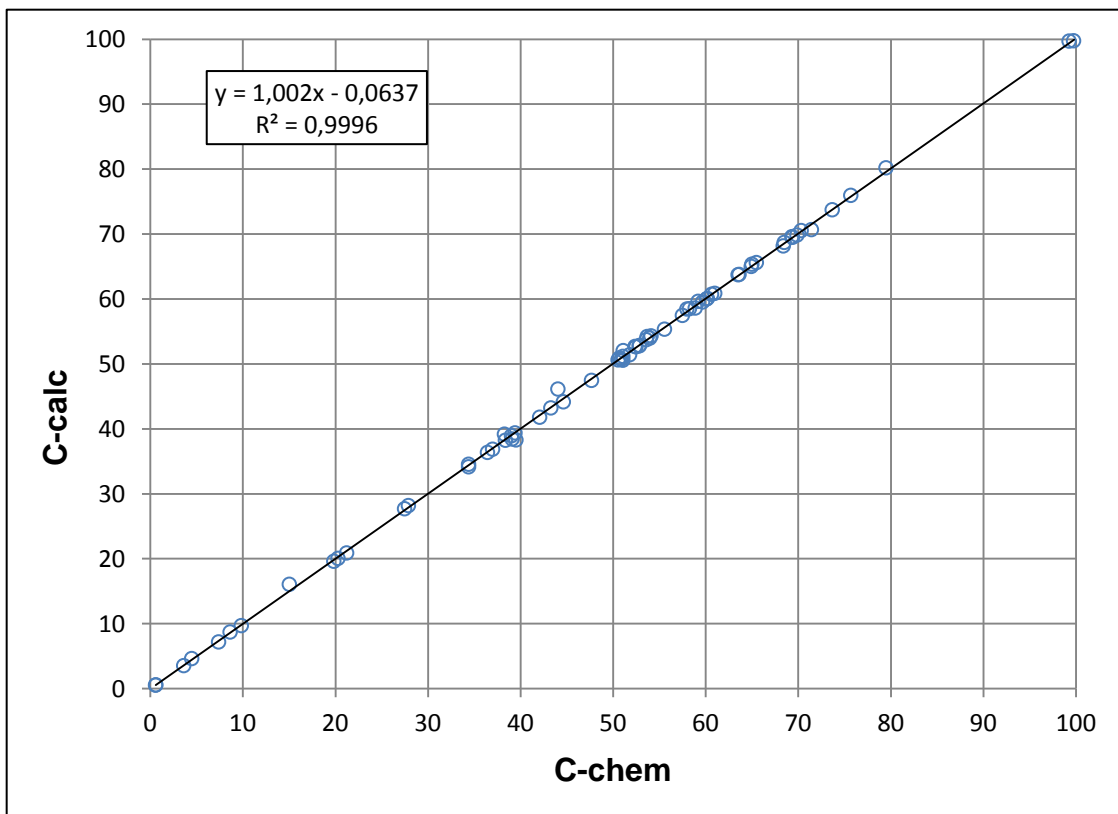
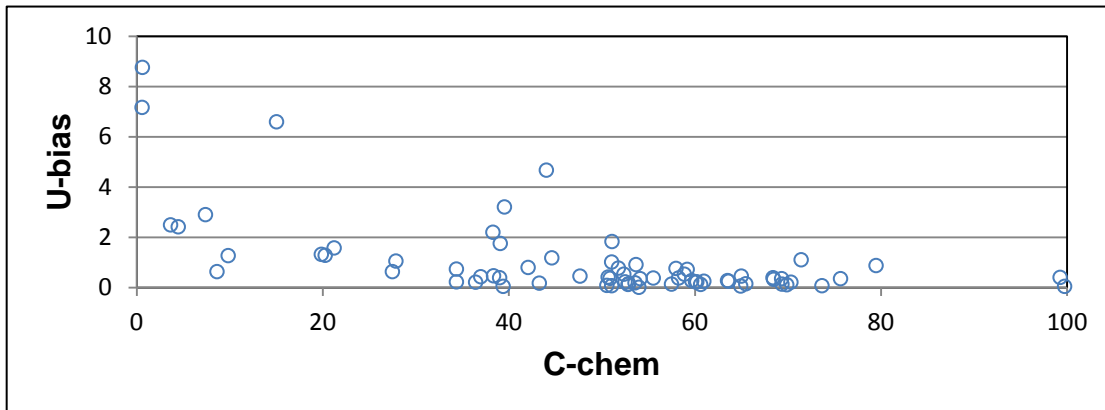


Abbildung 4: Vergleich der Gehalte der Referenzproben (C-chem) mit dem Mittelwert der gemessenen Konzentrationen C-calc (Duplikate, n=2) für den Analyten SiO2



Der systematische Fehler in relativ-% des Messwertes wird für jeden Analyten für verschiedene Konzentrationsbereiche über Abweichung des Mittelwertes der Duplikatmessung einer Referenzprobe vom Sollwert der Referenzprobe berechnet (vergl. Abbildung 5). Er ist in der Regel konzentrationsabhängig und zeigt eine abnehmende Höhe von kleinen zu großen Messwerten.

**Abbildung 5:** Systematischer Fehler  $U_{\text{bias}}$  für den Analyten SiO<sub>2</sub> als Funktion der Konzentration.



## 7.2 Präzision – zufällige Fehler $U_{\text{Rw}}$

Die Präzision (Laborpräzision) beschreibt die zufällige Abweichung von Werten um einen Mittelwert. Ihre Größe ist abhängig von der Stabilität der Messgeräte, Güte der Probenaufbereitung und –präparation.

### 7.2.1 Reproduzierbarkeitstests über 'Hausinterne Standards'

Da zertifizierte Referenzmaterialien zu wertvoll sind, um neben den Maßnahmen des externen QM auch im Rahmen interner Qualitätslenkungsmaßnahmen für Material-aufwendige Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Wiederholgenauigkeit der Messungen eingesetzt zu werden, wird häufig auf hausinterne 'Standards' oder Projekt-'Standards' zurückgegriffen.

Die hausinternen Standards und Projekt-Standards sollten in ihrer Zusammensetzung den zu untersuchenden Materialien ähneln. Die Chargen-Mengen sollten so bemessen sein, dass sie incl. den Präparaten einer Vorlaufserie für Reproduzierbarkeitstests innerhalb eines größeren Analyseprojektes ausreichen, bzw. als hausinterner Standard über einen Zeitraum von mehreren Jahren zur Verfügung stehen. Als sinnvolle Mengen haben sich Chargen von 10-20 kg erwiesen.

Die gesamte Menge des Materials wird analysefein vermahlen, getrocknet, ausgiebig homogenisiert und in handliche Probenmengen geteilt.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Analysenwerte wurden von den mit der Routineanalytik betrauten Personen von jedem hausinternen Standard zwischen 30 und 50 Präparate hergestellt und analysiert. Zur Zeit sind 9 hausinterne Standards im Einsatz:

- Tonschiefer
- Schmelzmagnesit
- Sintermagnesit
- Chromerz
- Schamotte
- Wirbelstromflugasche
- Zirkonsand
- Bauxit
- Wollastonit

Aus den Analyseergebnissen, die die Summe aller Fehler aus Probenpräparation und Messung widerspiegeln, lassen sich statistische Kenngrößen wie Kleinst- und Größtwert, Mittelwert und die Standardabweichung eines Messwertes (sein Vertrauensbereich) für die einzelnen Stoffgruppen berechnen. Diese Kenndaten werden im Anhang in den Tabellen 11.1 bis 11.6 für die einzelnen Elemente / Oxide aufgelistet.

Die DIN EN ISO 12677 „Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch die RFA – Schmelzaufschlussverfahren“ gibt einen Vorschlag zur Berechnung der ‘annehmbaren Toleranzen’. So soll die Standardabweichung ‘für die Vergleichspräzision des Schmelzaufschlusses’, aufgerundet auf 0,01%, kleiner oder gleich einem Toleranzfaktor  $T_f$  sein, der sich nach folgender Gleichung berechnet:

$$T_f = 0,0047 + 0,0048671 * \text{Konzentration} - 0,00002052 * \text{Konzentration}^2$$

Diese empirische Toleranz der Standardabweichung, die unabhängig vom analysierten Oxid und Material über 92 % der von der Arbeitsgruppe CEN/TC 187/WG 4 in Ringversuchen erreichten Standardabweichungen wiedergibt, wird der aus den Messwerten berechneten Standardabweichung in den Tabellen 11.1 – 11.6 gegenübergestellt und in Abb. 11.11, Seite 34 als Funktion der Konzentration grafisch dargestellt.

## 7.2.2 Berechnung des zufälligen Fehlers über Duplikatmessungen

Die in Kap. 7.2.1 beschriebenen Maßnahmen zur Prüfung der Reproduzierbarkeit eines analytischen Verfahrens lassen keine Rückschlüsse auf die Wiederholpräzision von Analyseergebnissen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen eines Elementes zu.

Beispiel: Über eine Mehrfachpräparation und -messung einer Granitprobe mit einem mittleren SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 62.5 Gew.-% wird eine Standardabweichung der Messwerte von 0.3 Gew.-% bestimmt. Die Standardabweichung für die Spurenkomponente SiO<sub>2</sub> in einem Korund wird sicherlich einen anderen Betrag aufweisen.

Eine elegante Methode zur Bestimmung der Wiederholpräzision von Analyseergebnissen für unterschiedliche Konzentrationsbereiche bietet die Präparation und Messung von Duplikaten. Die Wiederholpräzision der einzelnen Duplikatbestimmung berechnet sich in Form der Standardabweichung in relativ-% des Mittelwertes der Doppelbestimmung wie folgt:

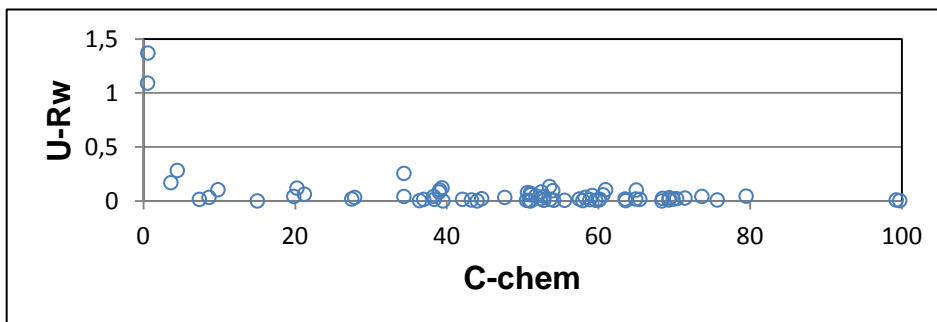
$$\text{Präzision} = \text{Betrag} (\text{Wert1} - \text{Wert2}) / (\text{Wert1} + \text{Wert2})/2 * 100$$

Die Daten können, sortiert nach dem Mittelwert der Doppelbestimmung, tabellarisch aufgelistet werden (vergleiche Abb. 8, Ausschnitt für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für kleine Konzentrationsbereiche) und für einzelne Konzentrationsbereiche z.B. eine mittlere Wiederholpräzision bestimmt werden.

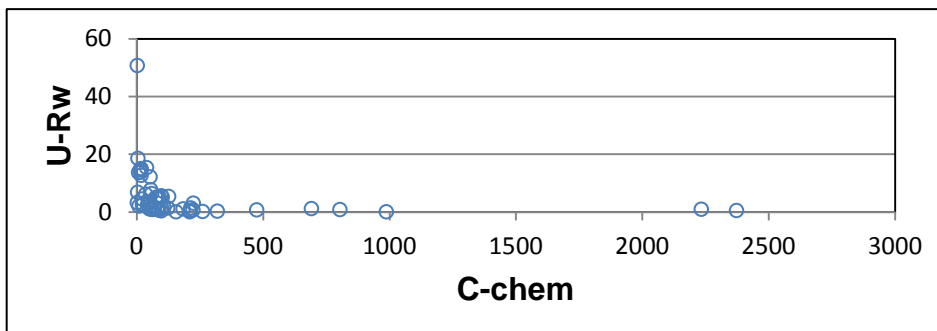
**Beispiel:** Die mittlere Wiederholpräzision für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 1 Gew.-% bei 1.6 rel-% (1s) des Messwertes, d. h. der 95%-Vertauensbereich (2s) eines Messwertes von 1.00 Gew.-% beträgt  $1.00 \pm 0.032$  %.

In den Abb. 6 bis 7 wird die Wiederholpräzision für die Elemente SiO<sub>2</sub> und Cr grafisch dargestellt.

**Abbildung 6:** Grafische Darstellung der Ergebnisse von Duplikatmessungen zur Bestimmung des zufälligen Fehlers für SiO<sub>2</sub> (Analyse aus einem Schmelzaufschluss).



**Abbildung 7:** Grafische Darstellung der Ergebnisse von Duplikatmessungen zur Bestimmung des zufälligen Fehlers für Cr (Analyse aus einem Pulverpressling).



**Abbildung 8:** Bestimmung der Wiederholpräzision aus Duplikatmessungen für kleine Konzentrationsbereiche von  $Al_2O_3$ . Weitere Erläuterungen s. Kap. 7.2.2.

### Duplikatmessungen BEADS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in MA-%

Probenbezeichnung	Wert 1	Wert 2	Betrag der Differenz	Mittelwert	Precision in %	Precision pro Klasse
KREIDE 66	0,0219	0,0231	0,0012	0,0225	5,3333	
FeIIIOxid Merck	0,0379	0,0402	0,0023	0,0391	5,8899	
FeIIIOxid Specpure	0,0471	0,0404	0,0067	0,0438	15,3143	
Nedmag	0,0617	0,0608	0,0009	0,0613	1,4694	< 0,1 %
MgO	0,0751	0,0777	0,0026	0,0764	3,4031	
1607/94 Klinker	0,0796	0,0858	0,0062	0,0827	7,4970	6,5
FeR3	0,0925	0,0996	0,0071	0,0961	7,3920	
Fe-Oxid	0,1012	0,0958	0,0054	0,0985	5,4822	
BCS-393	0,1120	0,1097	0,0023	0,1109	2,0749	
AK	0,1186	0,1191	0,0005	0,1189	0,4207	
Baalberge Kalkstein	0,1332	0,1354	0,0022	0,1343	1,6381	
BCS-368	0,1442	0,1499	0,0057	0,1471	3,8762	
75/95 Magnesit	0,1529	0,1502	0,0027	0,1516	1,7816	
BCS-313	0,1720	0,1779	0,0059	0,1750	3,3724	
96/95 Magnesit	0,2076	0,2003	0,0073	0,2040	3,5793	
MgCO <sub>3</sub>	0,2258	0,2213	0,0045	0,2236	2,0130	
Schmelzmagnesit	0,2380	0,2384	0,0004	0,2382	0,1679	
BCS-388	0,2507	0,2551	0,0044	0,2529	1,7398	
Sinter	0,2966	0,2906	0,0060	0,2936	2,0436	
M9710	0,4017	0,4058	0,0041	0,4038	1,0155	0,1 - 1 %
91/95 Quarz	0,4335	0,4218	0,0117	0,4277	2,7359	1,6
FeR1	0,4908	0,4960	0,0052	0,4934	1,0539	
MnSO <sub>4</sub>	0,5055	0,4955	0,0100	0,5005	1,9980	
Graphit	0,6074	0,6089	0,0015	0,6082	0,2466	
BCS-381	0,6739	0,6667	0,0072	0,6703	1,0741	
DGG-1 -2-	0,6995	0,7079	0,0084	0,7037	1,1937	
BCS-267	0,8712	0,8678	0,0034	0,8695	0,3910	
NIM-L	0,8901	0,8835	0,0066	0,8868	0,7442	
BCS-319	0,9478	0,9506	0,0028	0,9492	0,2950	
SG-5G 2000 Cr	1,0377	1,0419	0,0042	1,0398	0,4039	
SG-5G 7500 Cr	1,0541	1,0588	0,0047	1,0565	0,4449	1 - 10 %
SG-5G 2000 Ni	1,0650	1,0555	0,0095	1,0603	0,8960	
BCS-368 SGS-5	1,1190	1,1239	0,0049	1,1215	0,4369	0,48
98/15 KvA	1,1494	1,1434	0,0060	1,1464	0,5234	

In den Tabellen im Anhang 11.7 bis 11.10 werden die konzentrationsabhängigen Zahlenwerte der Wiederholpräzision in rel-% des Analysenwertes aufgelistet.

### 7.3 Berechnung der kombinierten Messunsicherheit $U_c$

Die kombinierte Messunsicherheit setzt sich zusammen aus systematischer und zufälliger Messunsicherheit und wird nach folgender Funktion berechnet

$$U_c = \text{Wurzel} ( U_{bias}^2 + U_{Rw}^2 )$$

Die konzentrationsabhängigen Zahlenwerte der kombinierten Messunsicherheit werden in den Tabellen im Anhang 11.7 bis 11.10 in Relativ-% des Analysenwertes aufgelistet.

## 8 Mittelwert- und Spannweiten-Regelkarten

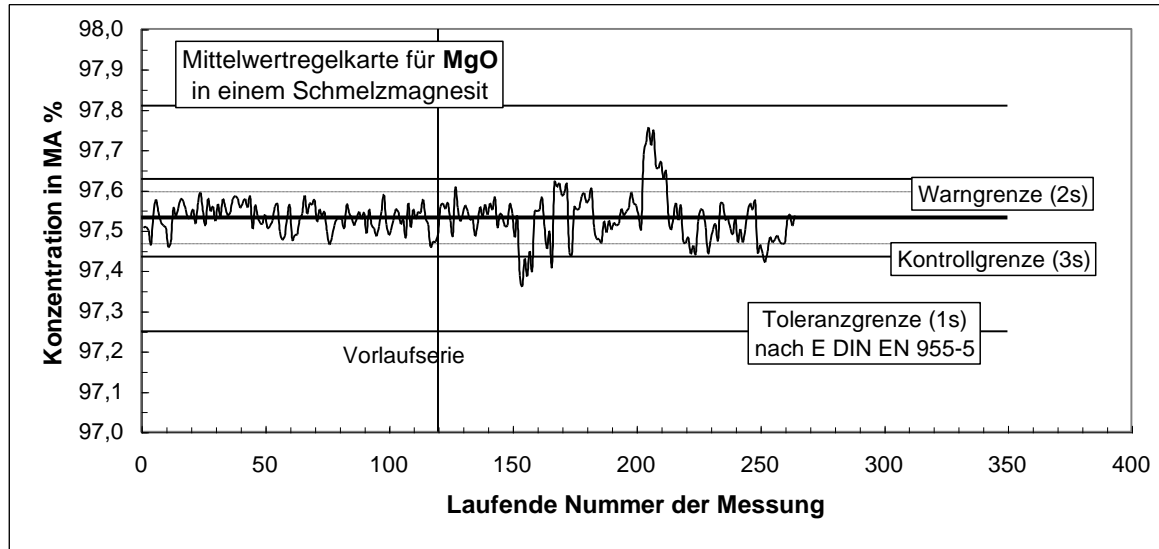
Die statistischen Kenngrößen der Analysewerte (Mittelwert, Standardabweichung) der Reproduzierbarkeitstests an den hausinternen Standards wurden als 'Vorlaufserie' für die Erstellung von Mittelwert- und Spannweitenregelkarten nach Shewhart [Shewhart, 1931] genutzt.

Diese sind ein nützliches Instrument, um laufend die Reproduzierbarkeit eines Analysenwertes zu überprüfen. Hierzu werden wöchentlich je 2 Präparate der hausinternen Standards die in den Tabellen 2 bis 4 angegebenen Parameter analysiert. Bei Ausreißern oder 'Außer-Kontroll-Situationen' werden Maßnahmen zur Drift-Korrektur bzw. Kalibration des Spektrometers eingeleitet.

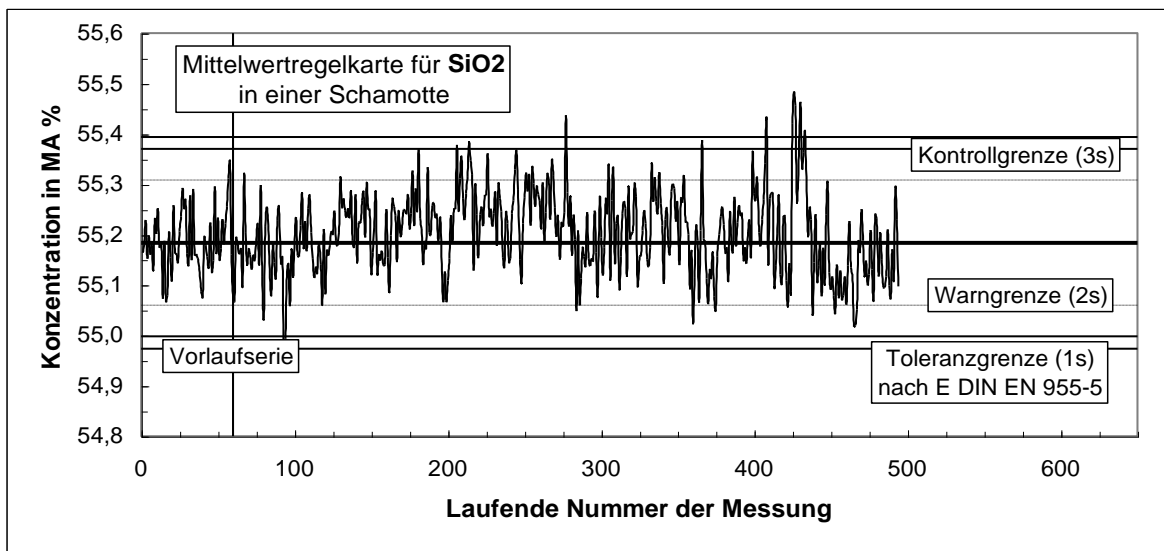
Bei größeren Probenprojekten werden die Proben in 5er oder 10er-Blöcke aufgeteilt und innerhalb jedes Block ein hausinterner bzw. Projektstandard mitpräpariert und gemessen. Bei Ausreißern oder 'Außer-Kontroll-Situationen' werden oben beschriebene Maßnahmen zur Stabilisierung des Gerätes eingeleitet und die Proben des entsprechenden Blockes noch einmal gemessen.

In den Abbildungen 9 bis 11, Seiten 15 und 16, werden Mittelwertregelkarten nach Shewhart für die Oxide MgO (Schmelzmagnesit) sowie SiO<sub>2</sub> (Schamotte) und C-gesamt und TOC vorgestellt. Abgebildet werden der aus der Vorlaufserie bestimmte 'Mittelwert' sowie die obere und untere 'Warngrenze' (Mittelwert  $\pm 2$  sigma) und die obere und untere 'Kontrollgrenze' (Mittelwert  $\pm 3$  sigma). Zum Vergleich wurden in die Regelkarten der Oxide auch die nach DIN EN ISO 12677 (955) berechneten Toleranzwerte eingetragen.

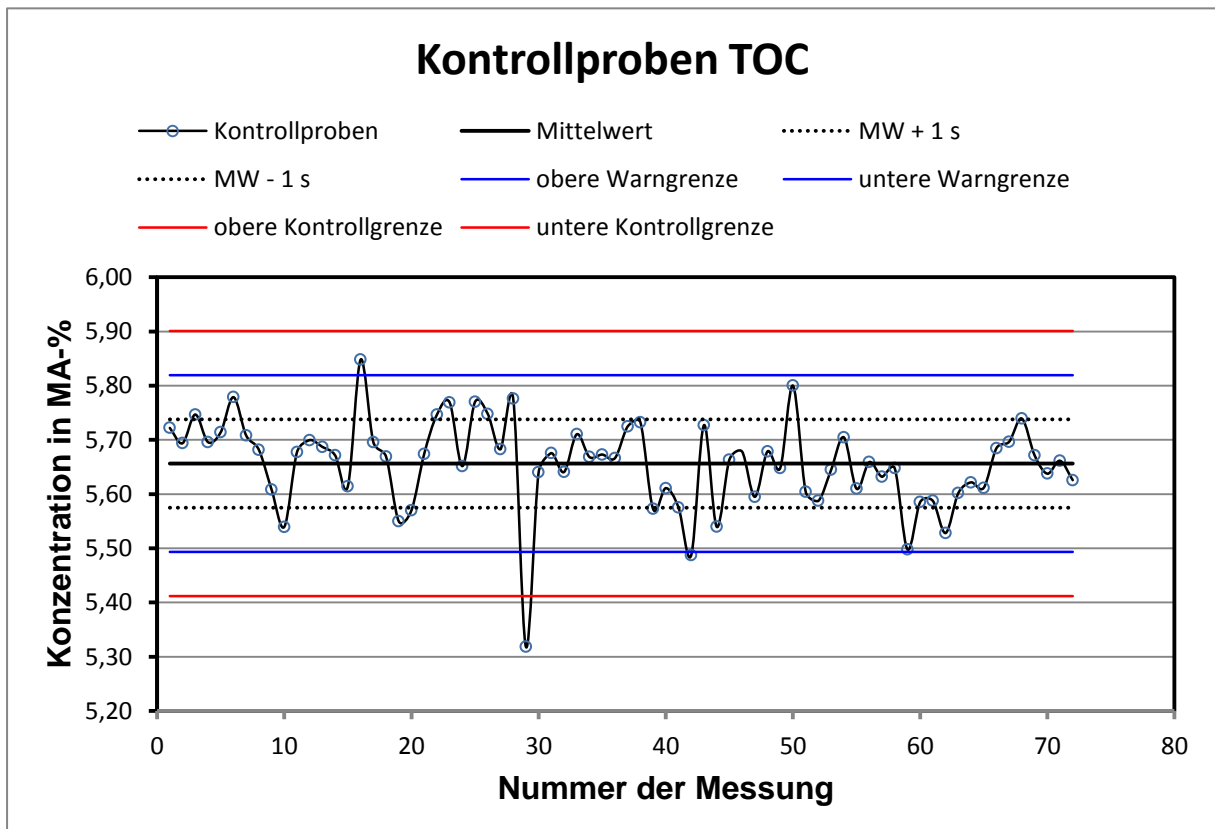
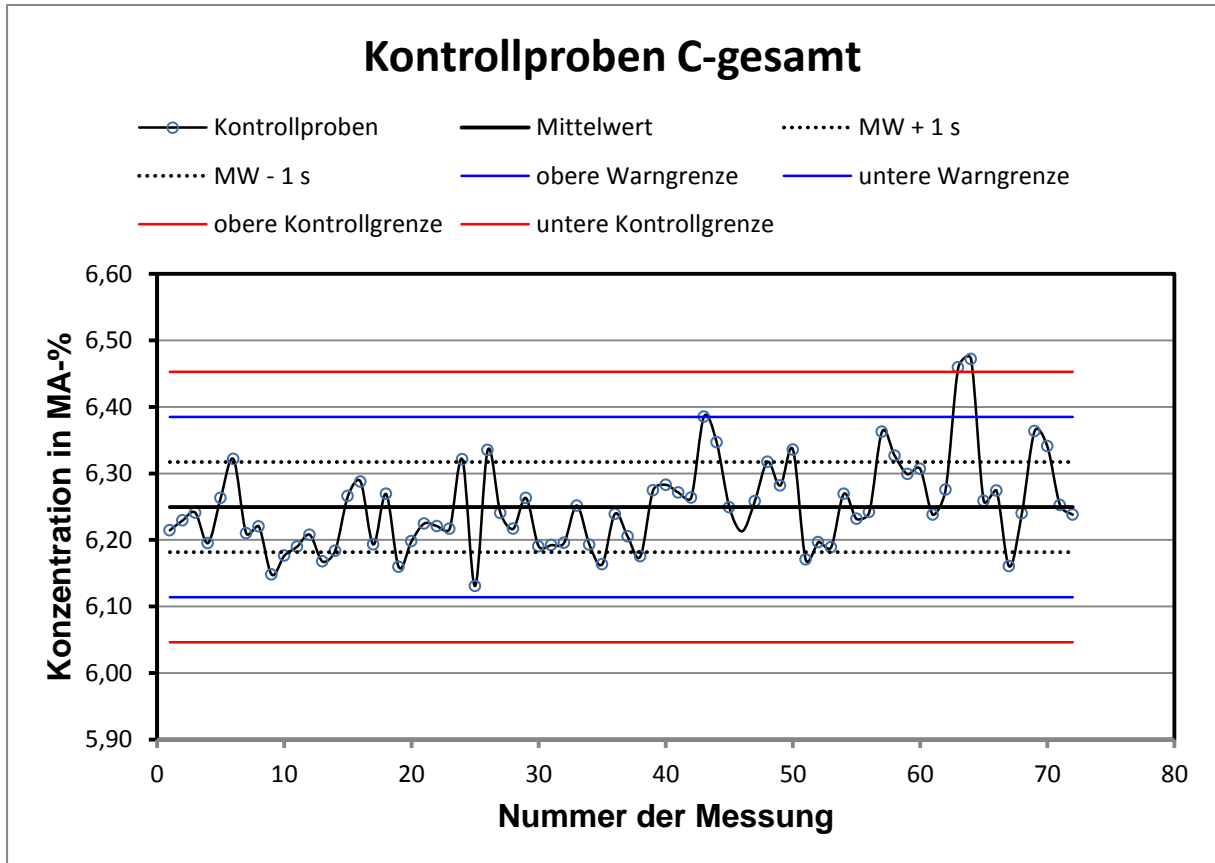
**Abbildung 9:** Mittelwertregelkarte für die Bestimmung von MgO in einem Schmelzmagnesit. Beobachtungszeitraum etwa 7 Monate.



**Abbildung 10:** Mittelwertregelkarte für die Bestimmung von SiO<sub>2</sub> in einer Schamotte. Beobachtungszeitraum etwa 2 Jahre.



**Abbildung 11a und 11b:** Mittelwertregelkarten für die Bestimmung von C-gesamt und TOC in einer Wirbelstromflugasche.





## 9 Ringversuche

### 9.1 Durchführung von Ringversuchen (Proficiency Tests), Eignungsprüfungen, Laborvergleichen

Seit 1993 nimmt die CRB Analyse Service GmbH regelmäßig an Ringversuchen teil. Sie erfüllt die am 1.7.2013 in Kraft getretenen Vorgaben zur Erstellung und Dokumentation einer Eignungsprüfungspolitik gemäß DAkkS-Papier 71 SD 0 010.

Zurzeit besteht eine Akkreditierung zur regelmäßigen Teilnahme an folgenden, internationalen Ringversuchsprogrammen:

- GeoPT proficiency testing programme der IAG (International Association of Geoanalysts). Jährlich 2 geologische Proben (Böden, Gesteine, Rohstoffe) zur Prüfung mit der RFA.
- Asbestos In Materials Scheme (AIMS). Veranstalter Health & Safety Laboratory (HSL), UK. Jährlich 4 Sätze á 4 Materialproben zur Prüfung auf Asbest und künstliche Mineralfasern.
- Scanning Electron Microscopy Fibre Counting Scheme (SEMS). Veranstalter Health & Safety Laboratory (HSL), UK. Jährlich 2 Sätze á 4 Filterproben zur Prüfung auf Asbest und künstliche Mineralfasern.

Darüber hinaus nimmt die CRB an weiteren, zugänglichen Ringversuchen unterschiedlicher Veranstalter sowie an Laborvergleichen zu Untersuchungen in akkreditierten und nicht akkreditierten Prüfbereichen teil.

In den Abbildungen 12 und 13 auf Seiten 19 und 20 werden die Ergebnisse von 2 Ringversuchen dargestellt. Die Ergebnisse zu sämtlichen, durchgeführten Ringversuchen sind auf der homepage der CRB Analyse Service GmbH unter <http://www.crb-gmbh.de/ringversuche-roentgenfluoreszenzanalytik-rfa> veröffentlicht.

### 9.2 Kriterien für die Bewertung von Ringversuchsergebnissen

Die CRB Analyse Service GmbH arbeitet mit ihren Prüfverfahren überwiegend in ‚gesetzlich nicht geregelten Bereichen‘. Bei den meisten der regelmäßig durchgeführten Ringversuche erfolgt keine Bewertung der Ergebnisse in bestanden / nicht bestanden, so dass eigene, an allgemein gültige Verfahren angelehnte Kriterien (s.u.) zur Bewertung der Ergebnisse herangezogen werden.

### 9.3 Kriterien für eine erfolgreiche Ringversuchsteilnahme

- Ein Ringversuch gilt als erfolgreich bestanden, wenn maximal 20 % der Ergebnisse als Fehlbestimmungen ermittelt wurden.
- Werden für eine Parametergruppe zwei oder mehr Proben in die Ringuntersuchung einbezogen, gilt der Ringversuch für die betreffende Parametergruppe nur dann als erfolgreich bestanden, wenn zusätzlich zur Erfüllung der Forderung nach 1. für jeden Einzelparameter mindestens 50 % der Ergebnisse richtig bestimmt wurden.
- Wird die unter 1. und 2. genannte Anzahl von Fehlbestimmungen (in einer Parametergruppe) überschritten, gilt der Ringversuch als nicht bestanden.

- Zertifikat des Ringversuchsveranstalters zur Bewertung des Ringversuches (Bewertungen: ‚erfolgreich teilgenommen‘, ‚bestanden‘, ‚satisfactory‘).

#### 9.4 Definition „Fehlbestimmung“

Als Fehlbestimmungen im Sinne des Ringversuchs gelten:

- Über den angewendeten statistischen Ausreißertest ermittelte statistische Ausreißer (überhöhte Abweichungen des jeweiligen Labormittelwerts vom Ringversuchsmittelwert), die in der Berechnung der jeweiligen statistischen Endkennwerten des Ringversuchs nicht zu berücksichtigen sind.
- Bewusst werden Werte kleiner Bestimmungsgrenze (3-facher Betrag der Nachweisgrenze) als informelle Werte und zur Überprüfung des Verfahrens mit angegeben. Diese Werte werden aus der Beurteilung des Ringversuchsergebnisses ausgeklammert
- Analysenwerte, die außerhalb der durch „Z“- oder „Zu“-Scores definierten Toleranzbereiche (mit einem Signifikanzniveau  $Z=2$ ) liegen.
- Wurde kein Z-Score ermittelt, gilt ein Analysewert als fehlbestimmt, der außerhalb des doppelten Betrages der Standardabweichung ( $2s$ ) eines Parameters des Ringversuchsergebnisses liegt.
- Offensichtlich falsche, methodisch bedingt oder durch Rechenfehler beim Ringversuchsteilnehmer nicht zuordenbare bzw. nicht plausible Werte.

Der Vorteil der Teilnahme an Ringversuchen zur Zertifizierung zukünftiger Referenzmaterialien liegt darin, dass diese nicht mit hohen Teilnahmegebühren verbunden sind, sich eine Vielzahl internationaler Labors mit unterschiedlichsten Analysemethoden beteiligen und man kostenlos in den Besitz zukünftiger und dann meist sehr gut dokumentierter Referenzmaterialien kommt, die in die Kalibrationen der Messprogramme mit eingebaut werden können.

**Abbildung 12:** Ringversuch der zur Zertifizierung eines magmatischen Gesteins (Dolerit)**IWG-Ringversuch Dolerite WS-E 4/54****statistische Auswertung, zertifizierte Werte**

Channel	Unit	Min	Max	Mean	Median	std-dev 1-sigma *	certified values
<b>Na2O</b>	MA [%]	2,45	2,52	<b>2,50</b>	2,50	0,020	<b>2,47</b>
<b>MgO</b>	MA [%]	5,43	5,52	<b>5,47</b>	5,47	0,02	<b>5,55</b>
<b>Al2O3</b>	MA [%]	13,71	13,85	<b>13,75</b>	13,75	0,04	<b>13,78</b>
<b>SiO2</b>	MA [%]	50,72	51,21	<b>50,90</b>	50,86	0,14	<b>50,70</b>
<b>P2O5</b>	MA [%]	0,288	0,304	<b>0,297</b>	0,296	0,004	<b>0,30</b>
<b>SO3</b>	MA [%]	0,156	0,165	<b>0,161</b>	0,162	0,003	<b>0,15</b>
<b>K2O</b>	MA [%]	0,98	1,00	<b>0,99</b>	0,99	0,005	<b>1,00</b>
<b>CaO</b>	MA [%]	8,89	8,96	<b>8,91</b>	8,91	0,02	<b>8,95</b>
<b>TiO2</b>	MA [%]	2,44	2,47	<b>2,45</b>	2,45	0,008	<b>2,40</b>
<b>Fe2O3</b>	MA [%]	13,19	13,32	<b>13,24</b>	13,24	0,04	<b>13,15</b>
<b>Mn</b>	µg/g	1316	1335	<b>1322</b>	1321	6	<b>1320</b>
<b>Sc</b>	µg/g	18	36	<b>28</b>	29	4,7	<b>28</b>
<b>V</b>	µg/g	332	346	<b>337</b>	336	4	<b>340</b>
<b>Cr</b>	µg/g	88	102	<b>95</b>	95	4	<b>99</b>
<b>Co</b>	µg/g	24	52	<b>42</b>	42	5,9	<b>44</b>
<b>Ni</b>	µg/g	54	61	<b>57</b>	57	2	<b>55</b>
<b>Cu</b>	µg/g	63	95	<b>80</b>	80	9	<b>65</b>
<b>Zn</b>	µg/g	108	117	<b>112</b>	111	3	<b>117</b>
<b>Ga</b>	µg/g	16	31	<b>22</b>	22	3,7	<b>23</b>
<b>As</b>	µg/g			<b>&lt; 4</b>			<b>1</b>
<b>Rb</b>	µg/g	22	28	<b>24</b>	24	1	<b>25</b>
<b>Sr</b>	µg/g	407	411	<b>409</b>	409	1	<b>410</b>
<b>Y</b>	µg/g	29	35	<b>32</b>	32	1,9	<b>30,4</b>
<b>Zr</b>	µg/g	199	207	<b>203</b>	203	1,9	<b>203</b>
<b>Nb</b>	µg/g	14	19	<b>16</b>	17	1,7	<b>16</b>
<b>Mo</b>	µg/g	2	7	<b>4</b>	4	1,5	<b>3,7</b>
<b>Sn</b>	µg/g	14	32	<b>24</b>	24	5,7	<b>18</b>
<b>Ba</b>	µg/g	310	346	<b>334</b>	335	9	<b>338</b>
<b>La</b>	µg/g	16	44	<b>29</b>	29	8	<b>27</b>
<b>Ce</b>	µg/g	60	86	<b>75</b>	76	7	<b>61</b>
<b>Pr</b>	µg/g	3	12	<b>6</b>	6	2,4	<b>7,8</b>
<b>Nd</b>	µg/g	13	49	<b>34</b>	35	9,2	<b>33</b>
<b>Sm</b>	µg/g	4	11	<b>6</b>	6	1,6	<b>9</b>
<b>Hf</b>	µg/g	3	5	<b>4</b>	4	0,5	<b>5,3</b>
<b>Ta</b>	µg/g			<b>&lt; 2</b>			<b>1,16</b>
<b>W</b>	µg/g			<b>&lt; 3</b>			<b>0,5</b>
<b>Pb</b>	µg/g	5	20	<b>13</b>	14	4,3	<b>13,8</b>
<b>Bi</b>	µg/g			<b>&lt; 3</b>			
<b>Th</b>	µg/g			<b>&lt; 2</b>			<b>3</b>
<b>U</b>	µg/g			<b>&lt; 2</b>			<b>0,65</b>

\* statistische Daten aus je drei Einzelmessungen von 5 Präparaten ( n = 15 Einzelwerte )

Abbildung 13: Ringversuch Kalk-Natron-Glas

<b>Ringversuch</b>	<b>Gruenzweig + Hartmann, Werk Luebz</b>
<b>Probenmaterial</b>	<b>BG Nr. 168 vom 29.11.1999</b>
<b>Probeneingang</b>	<b>27.01.2000</b>
<b>Prüfbericht-Nr.:</b>	<b>00 / 0124</b>

**Quantitative RF-Analyse aus dem Schmelzaufschluß auf 20 Oxide**  
**n = 6 Präparate**

<b>Oxid / Element</b>	<b>Einheit</b>	<b>IST CRB</b>	<b>SOLL Ringvers.</b>	<b>MIN Ringvers.</b>	<b>MAX Ringvers.</b>	<b>1s Ringvers.</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	MA%	<b>64,81</b>	<b>65,29</b>	64,81	66,49	0,58
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	MA%	<b>1,99</b>	<b>1,94</b>	1,85	2,02	0,07
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	MA%	<b>0,39</b>	<b>0,41</b>	0,35	0,56	0,07
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	MA%	<b>0,015</b>	--			
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	MA%	<b>0,492</b>	<b>0,455</b>	0,427	0,500	0,059
<b>TiO<sub>2</sub></b>	MA%	<b>0,067</b>	<b>0,064</b>	0,048	0,070	0,009
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	MA%	<b>&lt; 0.001</b>	--			
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	MA%	<b>0,159</b>	<b>0,151</b>	0,130	0,170	0,014
<b>CaO</b>	MA%	<b>7,40</b>	<b>7,33</b>	7,20	7,49	0,10
<b>MgO</b>	MA%	<b>2,25</b>	<b>2,28</b>	2,20	2,35	0,06
<b>K<sub>2</sub>O</b>	MA%	<b>0,78</b>	<b>0,80</b>	0,71	0,86	0,05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	MA%	<b>15,77</b>	<b>15,74</b>	15,28	16,17	0,33
<b>SO<sub>3</sub></b>	MA%	<b>0,11</b>	<b>0,20</b>	0,09	0,31	0,07
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	MA%	<b>0,015</b>	--			
<b>NiO</b>	MA%	<b>0,003</b>	--			
<b>CuO</b>	MA%	<b>&lt; 0.001</b>	--			
<b>ZnO</b>	MA%	<b>0,015</b>	<b>0,018</b>	0,015	0,020	0,003
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	MA%	<b>&lt; 0.001</b>	--			
<b>SrO</b>	MA%	<b>0,033</b>	--			
<b>BaO</b>	MA%	<b>0,132</b>	<b>0,151</b>	0,120	0,185	0,024
<b>Summe</b>	MA%	<b>94,41</b>	<b>94,80</b>			
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1)</b>	MA%	<b>5,6</b>	<b>5,1</b>	4,2	5,6	0,5
<b>KI-Wert<sup>2)</sup> (berechnet)</b>		<b>27,9</b>	<b>27,5</b>			

<sup>1)</sup> Bestimmt über Differenzbildung der Summe zu 100%

<sup>2)</sup> KI-Wert, Kanzerogenitätsindex,  $KI = CaO + MgO + NaO + K_2O + BaO + B_2O_3 - 2xAl_2O_3$

## 10 Literaturverzeichnis

- **Beckhoff, B. et al. (2006):** Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis – Springer, Berlin, 863 S.
- **DIN 32645 (2008-11):** Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung
- **DIN EN ISO 12677 (2013-02):** Chemische Analyse von feuerfesten Erzeugnissen durch Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) – Schmelzaufschluss-Verfahren
- **EURACHEM / CITAC Leitfaden (2004-02):** Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen
- **EUROLAB Technical Report (2006-01):** Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results
- **FUNK, W., DAMMANN, V. & DONNEVERT, G. (2005):** Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. – Wiley-VCH, Weinheim, 274 S.
- **HEINRICHS, H. & HERRMANN, A. G. (1990):** Praktikum der Analytischen Geochemie. - Springer Verlag, Berlin, 669 S.
- **ISO/IEC Guide 98-3 (2008):** Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
- **Kromidas, S. (2011):** Validierung in der Analytik - Wiley-VCH, Weinheim, 341 S
- **Krystec, M. (2012):** Berechnung der Messunsicherheit – Beuth, Berlin, 305 S.
- **Nordtest Technical Report (2012-11):** Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories
- **Pesch, B. (2004):** Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM. Grundlagen der Metrologie. – Books on Demand GmbH, Norderstedt, 324 S.
- **Sachs, L. (1994):** Angewandte Statistik – Springer, Berlin, 846 S.
- **Schweizerische Akkreditierungsstelle, SAS (2013-02):** Leitfaden zur Validierung chemisch-physikalischer Prüfverfahren und zur Abschätzung der Messunsicherheit
- **Shewhart, W. (1931):** The Economic Control of Quality of Manufactured Product. D. van Nostrand Inc. New York

## 11 Anhang

### 11.1 Reproduzierbarkeitstest Schamotte

#### Reproduzierbarkeitstest **Schamotte, Schmelzaufschluß**

n = 60 Präparate, weitere Erläuterungen s. Kap. 7.2.1.

Oxid	Einh.	min	max	Mittel	1 sigma	zulässige Toleranz (1s) E DIN-EN 955-5
SiO <sub>2</sub>	MA %	55,07	55,34	55,18	0,06	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	33,71	34,01	33,88	0,07	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	4,20	4,28	4,24	0,02	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,052	0,057	0,055	0,001	0,005
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,014	0,018	0,016	0,0006	0,005
TiO <sub>2</sub>	MA %	3,86	3,93	3,89	0,02	0,02
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MA %	0,069	0,076	0,073	0,0015	0,005
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MA %	0,109	0,125	0,117	0,004	0,005
CaO	MA %	0,81	0,84	0,83	0,006	0,009
MgO	MA %	0,58	0,63	0,61	0,011	0,010
K <sub>2</sub> O	MA %	0,75	0,78	0,76	0,005	0,008
Na <sub>2</sub> O	MA %			0,011 *	0,011	0,021
SO <sub>3</sub>	MA %	0,143	0,173	0,162	0,007	0,005
ZrO <sub>2</sub>	MA %	0,044	0,050	0,045	0,0010	0,005
NiO	MA %	0,022	0,025	0,023	0,0006	0,005
CuO	MA %	0,015	0,019	0,017	0,0011	0,005
ZnO	MA %	0,008	0,010	0,009	0,0005	0,005
Rb <sub>2</sub> O	MA %	0,006	0,008	0,007	0,0002	0,005
SrO	MA %	0,026	0,028	0,027	0,0004	0,005
BaO	MA %	0,048	0,057	0,052	0,0022	0,005

\* Wert kleiner Nachweisgrenze

## 11.2 Reproduzierbarkeitstest Schmelzmagnetit

### Reproduzierbarkeitstest **Schmelzmagnetit, Schmelzaufschluß**

n = 120 Präparate, weitere Erläuterungen s. Kap. 7.2.1.

Oxid	Einh.	min	max	Mittel	1 sigma	zulässige Toleranz (1s) E DIN-EN 955-5
SiO <sub>2</sub>	MA %	0,46	0,55	0,49	0,016	0,020
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,12	0,17	0,13	0,008	0,015
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,55	0,59	0,57	0,007	0,007
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,001	0,005	0,003	0,001	0,005
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,038	0,043	0,041	0,0008	0,005
TiO <sub>2</sub>	MA %	0,00	0,01	0,01	0,001	0,005
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MA %	0,000	0,004	0,002	0,0009	0,005
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MA %	0,036	0,053	0,045	0,003	0,005
CaO	MA %	1,13	1,15	1,14	0,005	0,010
MgO	MA %	97,46	97,59	97,53	0,03	0,284
K <sub>2</sub> O	MA %	0,00	0,00	0,00	0,000	0,005
Na <sub>2</sub> O	MA %			0,027 *	0,018	0,021
SO <sub>3</sub>	MA %	0,000	0,039	0,018	0,009	0,005
ZrO <sub>2</sub>	MA %	0,000	0,001	0,000	0,0003	0,005
NiO	MA %	0,000	0,002	0,001	0,0004	0,005
CuO	MA %			0 *		0,005
ZnO	MA %	0,000	0,001	0,000	0,0003	0,005
Rb <sub>2</sub> O	MA %	0,000	0,001	0,000	0,0001	0,005
SrO	MA %	0,000	0,002	0,001	0,0002	0,005
BaO	MA %	0,000	0,005	0,001	0,0013	0,005

\* Wert kleiner Nachweisgrenze

### 11.3 Reproduzierbarkeitstest Zirkonsand

#### Reproduzierbarkeitstest Zirkon ( $ZrSiO_4$ ), Schmelzaufschluß

n = 80 Präparate, weitere Erläuterungen s. Kap. 7.2.1.

Oxid	Einh.	min	max	Mittel	1 sigma	zulässige Toleranz (1s) E DIN-EN ISO 12677
ZrO <sub>2</sub>	MA %	65,49	66,11	65,81	0,11	0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,086	0,096	0,090	0,002	0,005
MnO	MA %	0	0	0	0	0,005
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,000	0,003	0,001	0,001	0,005
HfO <sub>2</sub>	MA %	1,370	1,382	1,376	0,0021	0,011
TiO <sub>2</sub>	MA %	0,13	0,17	0,15	0,008	0,005
CaO	MA %	0,026	0,041	0,029	0,0022	0,005
K <sub>2</sub> O	MA %	0,004	0,008	0,006	0,001	0,005
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MA %	0,063	0,091	0,077	0,005	0,005
SiO <sub>2</sub>	MA %	31,69	32,26	31,96	0,11	0,139
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	0,39	0,44	0,42	0,01	0,02
MgO	MA %	0,0	0,068	0,038	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	MA %	0,000	0,089	0,043	0,02	0,02

\* Wert kleiner Nachweisgrenze



## 11.4 Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer

### Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer, Schmelzaufschluß

n = 60 Präparate, weitere Erläuterungen s. Kap. 7.2.1.

Oxid / Element	Einh.	min	max	Mittel	1 sigma	zulässige Toleranz (1s) E DIN-EN 955-5
Na2O	MA %	1,02	1,14	1,06	0,02	0,03
MgO	MA %	2,52	2,63	2,56	0,02	0,02
Al2O3	MA %	18,56	18,90	18,72	0,07	0,09
SiO2	MA %	59,29	60,13	59,66	0,19	0,22
P2O5	MA %	0,153	0,163	0,158	0,002	0,005
SO3	MA %	0,34	0,68	0,48	0,047	0,007
K2O	MA %	3,49	3,56	3,53	0,013	0,022
CaO	MA %	1,16	1,19	1,18	0,006	0,010
TiO2	MA %	0,876	0,894	0,884	0,005	0,009
Fe2O3	MA %	7,02	7,28	7,20	0,06	0,04
Mn	ug/g	985	1020	1001	6	
Sc	ug/g	9	28	19	3,5	
V	ug/g	134	151	143	4	
Cr	ug/g	124	145	135	4	
Co	ug/g	21	28	24	1,4	
Ni	ug/g	76	87	80	3	
Cu	ug/g	9	49	19	7	
Zn	ug/g	94	103	98	2	
Ga	ug/g	21	30	25	1,8	
As	ug/g	11	21	16	2,2	
Rb	ug/g	161	173	167	2	
Sr	ug/g	112	122	116	2	
Y	ug/g	28	33	30	1,2	
Zr	ug/g	170	181	176	2	
Nb	ug/g	14	18	16	0,9	
Mo	ug/g			1,7	*	
Sn	ug/g			4	*	
Ba	ug/g	426	478	444	10	
La	ug/g	28	64	43	7	
Ce	ug/g	74	116	95	8	
Pr	ug/g	6	14	10	1,5	
Nd	ug/g	32	49	40	3,8	
Sm	ug/g	4	9	7	1,0	
Hf	ug/g	3,2	4,9	4,1	0,3	
Ta	ug/g			1,6	*	
W	ug/g			1,4	*	
Pb	ug/g	1	16	8	2,6	
Bi	ug/g			1,5	*	
Th	ug/g	10	20	15	2,3	
U	ug/g	0	9	4	2,0	

\* Wert kleiner Nachweisgrenze

## 11.5 Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer Pulverpressling, Teil 1

### Reproduzierbarkeitstest **Tonschiefer, Pulverpreßling**, Teil 1

n = 60 Präparate, weitere Erläuterungen s. Kap. 4.2.1.

Oxid / Element	Einh.	min	max	Mittel	1 sigma	zulässige Toleranz (1s) E DIN-EN 955-5
Na <sub>2</sub> O	MA %	0,95	1,02	0,98	0,02	0,03
MgO	MA %	2,49	2,59	2,54	0,02	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	21,60	22,31	21,89	0,16	0,12
SiO <sub>2</sub>	MA %	64,36	65,95	65,16	0,38	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MA %	0,137	0,148	0,141	0,002	0,022
SO <sub>3</sub>	MA %	0,20	0,23	0,21	0,004	0,022
K <sub>2</sub> O	MA %	4,03	4,13	4,08	0,022	0,040
CaO	MA %	1,31	1,34	1,32	0,008	0,027
TiO <sub>2</sub>	MA %	1,004	1,035	1,018	0,006	0,026
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	7,97	8,20	8,08	0,04	0,06
F	ug/g	1406	1633	1520	48	
Cl	ug/g	63	97	72	9	
V	ug/g	149	160	154	2	
Cr	ug/g	137	153	144	3	
Mn	ug/g	1079	1122	1097	9	
Co	ug/g	4	10	7	1,2	
Ni	ug/g	83	92	87	2	
Cu	ug/g	17	30	23	2,1	
Zn	ug/g	109	117	113	2	
Ga	ug/g	23	27	26	1,0	
Ge	ug/g	0,8	1,9	1,2	0,2	
As	ug/g	7	19	14	2,7	
Se	ug/g	0,0	1,8	0,6	0,4	
Br	ug/g			0	*	
Rb	ug/g	179	186	182	2	

\* Wert kleiner Nachweisgrenze

## 11.6 Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer Pulverpressling, Teil 2

### Reproduzierbarkeitstest **Tonschiefer, Pulverpreßling**, Teil 2

n = 60 Präparate, weitere Erläuterungen s. Kap. 4.2.1.

Oxid / Element	Einh.	min	max	Mittel	1 sigma	zulässige Toleranz (1s) E DIN-EN 955-5
Sr	ug/g	123	129	126	1	
Y	ug/g	32	36	34	0,8	
Zr	ug/g	190	198	193	1	
Nb	ug/g	16	18	17	0,4	
Mo	ug/g	0,0	2,5	1,1	*	0,5
Ag	ug/g	0,0	3,0	1,1		0,8
Cd	ug/g	0,0	2,3	0,8		0,7
In	ug/g	0,04	0,08	0,06	*	0,01
Sn	ug/g	1	6	3		1,1
Sb	ug/g	0	4	2		0,9
Te	ug/g	0,06	0,11	0,08	*	0,01
I	ug/g	0,0	3,1	0,6	*	0,8
Cs	ug/g	4	14	9		1,7
Ba	ug/g	493	520	504		7
La	ug/g	44	54	48		2
Ce	ug/g	74	101	88		6
Nd	ug/g	26	40	33		2,4
Ta	ug/g	2	7	4		1,2
W	ug/g	3	11	7		1,9
Hg	ug/g	0,00	0,24	0,09	*	0,07
Tl	ug/g	0,0	0,5	0,2	*	0,1
Pb	ug/g	0	8	4	*	1,5
Bi	ug/g	0	5	2		1,0
Th	ug/g	15	19	17		0,9
U	ug/g	1	6	4		1,1

\* Wert kleiner Nachweisgrenze

### 11.7 Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 24, Tabellenseite 1 von 1

Parameterumfang der Messprogramme, Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- ( $X_{NG}$ ), Erfassungs- ( $X_{EG}$ ) und Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG}$ ). Konzentrationsabhängige systematische ( $U_{bias}$ ), zufällige ( $U_{RW}$ ) und kombinierte Messunsicherheiten ( $U_C$ )

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten			
				$S_{X0}$	$X_{NG}$	$X_{EG}$	$X_{BG}$	Konz-Ber.	$U_{bias}$	$U_{RW}$	$U_C$
11	Na2O	MA-%	20	0,010	0,020	0,039	0,072	0 - 2	5,5	1,7	5,7
								> 2	1,5	0,3	1,5
12	MgO	MA-%	100	0,013	0,026	0,052	0,096	0 - 5	3,8	0,6	3,9
								> 5	0,6	0,1	0,6
13	Al2O3	MA-%	100	0,019	0,039	0,076	0,140	0 - 5	3,8	0,6	3,8
								5 - 20	1,1	0,1	1,1
								> 20	0,4	0,0	0,4
14	SiO2	MA-%	100	0,023	0,046	0,093	0,172	0 - 30	2,9	0,3	2,9
								> 30	0,6	0,0	0,6
15	P2O5	MA-%	40	0,002	0,004	0,009	0,016	0 - 0,1	4,5	1,8	4,8
								> 0,1	2,4	0,8	2,5
16	SO3	MA-%	60	0,014	0,029	0,057	0,106	0 - 0,5	8,4	2,1	8,7
								> 0,5	2,4	0,3	2,5
19	K2O	MA-%	20	0,007	0,014	0,027	0,051	0 - 2	2,1	1,0	2,3
								> 2	0,9	0,3	0,9
20	CaO	MA-%	70	0,008	0,015	0,031	0,057	0 - 5	3,1	1,1	3,3
								> 5	0,8	0,1	0,8
22	TiO2	MA-%	8	0,004	0,007	0,015	0,027	0 - 0,5	4,2	2,3	4,7
								> 0,5	1,7	0,6	1,8
23	V2O5	MA-%	0,50	0,0009	0,0020	0,0040	0,0070	0 - 0,1	6,0	11,1	12,6
								> 0,1	5,1	5,1	7,2
24	Cr2O3	MA-%	55	0,001	0,002	0,003	0,006	0 - 0,01	4,0	5,4	6,9
								0,01 - 0,1	4,0	3,1	5,0
								> 0,1	1,4	0,6	1,6
25	MnO	MA-%	50	0,0084	0,0020	0,0030	0,0060	0 - 0,1	1,9	3,7	4,1
								> 0,1	2,0	0,9	2,2
26	Fe2O3	MA-%	85	0,012	0,024	0,047	0,088	0 - 5	2,8	0,3	2,8
								> 5	1,2	0,1	1,2
28	NiO	MA-%	2	0,0008	0,0016	0,0033	0,0060	0 - 0,01	6,3	5,7	8,4
								> 0,01	3,8	1,2	4,0
29	CuO	MA-%	1,5	0,0008	0,0016	0,0031	0,0057	0 - 0,01	10,5	8,5	13,6
								> 0,01	5,5	2,7	6,1
30	ZnO	MA-%	1,2	0,0005	0,0009	0,0019	0,0035	0 - 0,01	5,1	6,0	7,8
								> 0,01	3,1	3,2	4,5
37	Rb2O	MA-%	1	0,0002	0,0005	0,0009	0,0017	0 - 0,01	5,7	3,3	6,6
								> 0,01	2,7	1,3	3,0
38	SrO	MA-%	1,2	0,0003	0,0006	0,0012	0,0023	0 - 0,01	8,9	6,5	11,0
								> 0,01	3,5	0,7	3,5
40	ZrO2	MA-%	100	0,0008	0,0016	0,0032	0,0059	0 - 0,05	6,1	1,8	6,4
								0,05 - 2	2,8	0,3	2,9
								> 2	0,8	0,1	0,8
56	BaO	MA-%	1	0,0018	0,0036	0,0071	0,0132	0 - 0,05	6,1	5,2	8,0
								> 0,05	3,0	3,5	4,6

### 11.8 Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 40, Tabellenseite 1 von 2

Parameterumfang der Messprogramme, Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- ( $X_{NG}$ ), Erfassungs- ( $X_{EG}$ ) und Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG}$ ). Konzentrationsabhängige systematische ( $U_{bias}$ ), zufällige ( $U_{Rw}$ ) und kombinierte Messunsicherheiten ( $U_C$ )

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten			
				$S_{X0}$	$X_{NG}$	$X_{EG}$	$X_{BG}$	Konz-Ber.	$U_{bias}$	$U_{Rw}$	$U_C$
11	Na2O	MA-%	20	0,016	0,033	0,066	0,123	0 - 1	7,0	1,6	7,2
								1 - 5	2,1	0,3	2,1
								> 5	1,0	0,2	1,1
12	MgO	MA-%	100	0,018	0,036	0,073	0,134	0 - 2	5,5	1,1	5,6
								2 - 10	1,7	0,2	1,7
								> 10	0,9	0,2	0,9
13	Al2O3	MA-%	100	0,02	0,05	0,01	0,18	0 - 10	1,9	0,2	1,9
								10 - 30	1,1	0,1	1,1
								> 30	0,3	0,03	0,3
14	SiO2	MA-%	100	0,02	0,04	0,08	0,15	0 - 10	2,2	1,5	2,6
								10 - 30	1,4	0,1	1,4
								> 30	0,6	0,0	0,6
15	P2O5	MA-%	40	0,005	0,010	0,021	0,038	0 - 0,5	2,4	1,1	2,6
								> 0,5	1,4	0,1	1,4
16	SO3	MA-%	60	0,014	0,029	0,057	0,106	0 - 0,5	10,0	1,6	10,2
								> 0,5	2,5	0,2	2,5
19	K2O	MA-%	20	0,008	0,018	0,037	0,068	0 - 1	3,5	1,3	3,7
								1 - 5	1,2	0,3	1,2
								> 5	0,9	0,3	1,0
20	CaO	MA-%	70	0,022	0,045	0,089	0,166	0 - 2	3,5	1,0	3,6
								2 - 10	1,0	0,3	1,1
								> 10	0,8	0,1	0,8
21	Sc	ug/g	350	4,6	9,4	18,8	34,8	0 - 50	11,8	11,6	16,6
								> 50	2,6	0,7	2,7
22	TiO2	MA-%	8	0,006	0,011	0,022	0,042	0 - 0,5	3,6	1,7	4,0
								> 0,5	1,5	0,3	1,6
23	V	ug/g	5500	3,1	6,3	12,6	23,4	0 - 100	6,2	4,8	7,8
								> 100	5,1	2,7	5,8
24	Cr	ug/g	500000	2,5	5,1	10,2	18,9	0 - 100	7,1	7,0	10,0
								100 - 1000	5,0	2,5	5,6
								> 1000	3,4	0,3	3,4
25	Mn	ug/g	35000	7,1	14,5	29,0	53,7	0 - 500	6,9	2,7	7,4
								500 - 2000	2,1	0,7	2,2
								> 2000	1,1	0,4	1,1
26	Fe2O3	MA-%	85	0,012	0,030	0,047	0,100	0 - 1	5,6	1,0	5,6
								1 - 5	1,5	0,1	1,5
								> 5	1,3	0,1	1,3
27	Co	ug/g	3000	2,5	5,1	10,2	18,9	0 - 50	15,9	13,8	21,1
								> 50	6,5	3,0	7,2
28	Ni	ug/g	20000	3,8	7,8	15,5	28,7	0 - 100	9,3	7,0	11,7
								> 100	2,9	0,8	3,0
29	Cu	ug/g	15000	5,2	10,6	21,2	39,3	0 - 100	8,5	8,3	11,9
								> 100	4,8	2,2	5,3

## 11.8 Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 40, Tabellenseite 2 von 2

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten			
				S <sub>X0</sub>	X <sub>NG</sub>	X <sub>EG</sub>	X <sub>BG</sub>	Konz-Ber.	U <sub>bias</sub>	U <sub>Rw</sub>	U <sub>C</sub>
30	Zn	ug/g	12000	2,5	5,1	10,2	18,9	0 - 100 > 100	9,3 3,1	5,4 1,4	10,7 3,4
31	Ga	ug/g	450	1,6	3,3	6,5	12,1	0 - 25 > 25	10,8 7,3	11,1 6,0	15,5 9,5
33	As	ug/g	4000	2,2	4,5	9,0	16,6	0 - 50 > 50	12,1 5,1	5,8 1,3	13,4 5,3
37	Rb	ug/g	10000	2,0	4,1	8,2	15,1	0 - 100 > 100	8,6 3,4	73,0 1,8	11,2 3,8
38	Sr	ug/g	10000	5,1	10,2	18,9	0,0	0 - 200 > 200	13,6 4,2	2,1 0,4	13,8 4,2
39	Y	ug/g	850	2,7	5,5	11,0	20,4	0 - 50 > 50	9,8 4,1	7,9 1,2	12,6 4,3
40	Zr	ug/g	30000	5,3	10,8	21,6	40,1	0 - 200 > 200	8,5 3,0	1,5 0,4	8,6 3,1
41	Nb	ug/g	1000	1,5	3,1	6,1	11,3	0 - 50 > 50	14,0 6,8	5,4 0,9	15,0 6,8
42	Mo	ug/g	800	3,3	6,7	13,5	24,9	0 - 50 > 50	19,4 2,9	15,3 0,6	24,7 3,0
50	Sn	ug/g	2500	14,3	29,2	58,3	108,1	0 - 50 > 50	13,2 2,9	19,3 5,5	23,4 6,2
56	Ba	ug/g	11000	12,1	24,7	59,4	91,5	0 - 500 > 500	8,3 5,6	4,9 2,4	9,7 6,1
57	La	ug/g	1500	10,2	20,8	41,6	77,1	0 - 100 > 100	8,3 4,0	9,5 4,1	12,7 5,7
58	Ce	ug/g	1500	7,1	14,5	29,0	53,7	0 - 100 > 100	8,5 8,5	6,8 2,5	10,9 8,8
59	Pr	ug/g	250	0,8	1,6	3,3	6,0	0 - 25 > 25	17,0 5,7	10,9 7,0	20,2 9,0
60	Nd	ug/g	750	2,2	4,5	9,0	16,6	0 - 50 > 50	8,5 8,2	7,5 2,9	11,4 8,7
62	Sm	ug/g	120	0,6	1,2	2,4	4,5	0 - 15 > 15	13,3 7,9	7,3 3,5	15,2 8,7
72	Hf	ug/g	200	0,8	1,6	3,3	6,0	0 - 10 > 10	12,1 6,6	3,6 1,6	12,6 6,8
73	Ta	ug/g	800	3,3	6,7	13,5	24,9	0 - 20 > 20	15,2 6,4	8,1 6,0	17,2 8,8
74	W	ug/g	1200	4,8	9,8	19,6	36,3	0 - 20 > 20	11,3 7,5	10,4 2,6	15,3 7,9
82	Pb	ug/g	7500	2,4	4,9	9,8	18,1	0 - 100 > 100	9,8 4,0	7,8 1,0	12,5 4,1
83	Bi	ug/g	2000	2,4	4,9	9,8	18,1	0 - 20 > 20	15,1 4,2	14,0 3,0	20,6 5,1
90	Th	ug/g	1200	2,5	5,1	10,2	18,9	0 - 20 > 20	13,8 5,8	14,2 0,6	19,8 5,8
92	U	ug/g	750	1,4	2,9	5,7	10,6	0 - 20 > 20	11,3 6,9	13,2 1,4	17,4 7,0

### 11.9 Kalibrationsparameter Messprogramm Powder 50, Tabellenseite 1 von 3

Parameterumfang der Messprogramme, Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- ( $X_{NG}$ ), Erfassungs- ( $X_{EG}$ ) und Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG}$ ). Konzentrationsabhängige systematische ( $U_{bias}$ ), zufällige ( $U_{Rw}$ ) und kombinierte Messunsicherheiten ( $U_C$ )

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten			
				$S_{X0}$	$X_{NG}$	$X_{EG}$	$X_{BG}$	Konz.-Ber.	$U_{bias}$	$U_{Rw}$	$U_C$
9	F	MA-%	7	0,013	0,027	0,054	0,099	0 - 1 > 1	25,5 3,5	8,9 0,4	27,1 3,5
11	Na2O	MA-%	20	0,024	0,049	0,099	0,183	0 - 1 1 - 4 > 4	14,5 9,5 3,8	1,7 0,7 0,1	14,6 9,5 3,8
12	MgO	MA-%	100	0,030	0,061	0,122	0,226	0 - 1 1 - 5 > 5	31,2 6,0 2,6	2,3 0,3 0,1	31,3 6,0 2,6
13	Al2O3	MA-%	100	0,14	0,29	0,58	1,07	0 - 10 > 30	12,7 4,6	0,4 0,18	12,7 4,6
14	SiO2	MA-%	100	0,17	0,35	0,70	1,29	0 - 20 > 20	6,7 2,3	2,2 0,1	7,2 2,3
15	P2O5	MA-%	40	0,015	0,030	0,060	0,112	0 - 0,2 > 0,2	9,3 4,6	1,1 1,1	9,3 4,7
16	SO3	MA-%	60	0,027	0,054	0,109	0,202	0 - 0,5 0,5 - 10 > 10	15,8 3,9 0,1	1,0 1,1 0,04	15,8 4,0 0,1
17	Cl	MA-%	5	0,014	0,029	0,058	0,107	0 - 1 > 1	24,3 4,7	17,49 0,94	29,9 4,8
19	K2O	MA-%	20	0,018	0,036	0,073	0,135	0 - 1 1 - 4 > 4	11,3 3,3 2,7	1,1 0,3 0,1	11,4 3,3 2,7
20	CaO	MA-%	70	0,030	0,062	0,123	0,228	0 - 5 5 - 10 > 10	8,4 2,7 1,4	0,5 0,1 0,2	8,5 2,7 1,5
22	TiO2	MA-%	8	0,007	0,016	0,031	0,058	0 - 0,5 0,5 - 1,0 > 1,0	6,1 2,9 1,7	1,5 0,2 0,2	6,3 2,9 1,8
23	V	ug/g	5500	2,4	4,9	9,8	18,1	0 - 200 > 200	7,8 2,0	3,2 1,8	8,4 2,7
24	Cr	ug/g	500000	2,6	5,3	10,6	19,7	0 - 200 > 200	8,4 3,7	5,1 0,8	9,8 3,8
25	Mn	ug/g	35000	7,4	15,1	30,2	55,9	0 - 1000 > 1000	8,7 3,6	1,4 0,5	8,8 3,7
26	Fe2O3	MA-%	85	0,019	0,039	0,078	0,144	0 - 5 > 5	6,5 2,8	0,7 0,2	6,6 2,8
27	Co	ug/g	3000	1,1	2,2	4,5	8,3	0 - 50 > 50	10,5 3,1	9,7 1,4	14,3 3,4
28	Ni	ug/g	20000	2,5	5,1	10,2	18,9	0 - 50 > 50	10,8 2,6	10,6 1,8	15,1 3,2
29	Cu	ug/g	15000	2,3	4,7	9,4	17,4	0 - 100 > 100	8,0 3,4	8,3 1,2	11,6 3,6

## 11.9 Kalibrationsparameter Messprogramm Powder 50, Tabellenseite 2 von 3

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten			
				S <sub>XO</sub>	X <sub>NG</sub>	X <sub>EG</sub>	X <sub>BG</sub>	Konz.-Ber.	U <sub>bias</sub>	U <sub>RW</sub>	U <sub>C</sub>
30	Zn	ug/g	12000	2,7	5,5	11,0	20,4	0 - 200 > 200	5,1 3,5	8,0 0,6	9,5 3,6
31	Ga	ug/g	450	1,3	2,7	5,3	9,8	0 - 25 > 25	12,2 5,5	5,7 1,8	13,4 5,7
32	Ge	ug/g	400	0,6	1,2	2,4	4,5	0 - 5 > 5	17,0 10,0	19,0 0,3	25,5 10,0
33	As	ug/g	4000	2,2	4,5	9,0	16,6	0 - 50 > 50	18,4 7,5	12,7 5,0	22,3 9,0
34	Se	ug/g	50	0,2	0,4	0,8	1,5	0 - 5 > 5	9,7 6,0	14,8 3,9	17,7 7,1
35	Br	ug/g	350	0,9	1,8	3,7	6,8	0 - 50 > 50	14,4 7,4	8,4 0,6	16,7 7,4
37	Rb	ug/g	10000	2,5	5,1	10,2	18,9	0 - 100 > 100	11,2 3,5	4,5 0,5	12,1 3,5
38	Sr	ug/g	10000	2,3	4,7	9,4	17,4	0 - 1000 > 1000	7,3 1,5	0,8 0,2	7,3 1,5
39	Y	ug/g	850	0,9	1,8	3,7	6,8	0 - 50 > 50	9,2 3,1	418,0 1,8	10,1 3,6
40	Zr	ug/g	30000	2,7	5,5	11,0	20,4	0 - 200 > 200	8,2 3,9	1,5 0,3	8,6 3,9
41	Nb	ug/g	1000	0,9	1,8	3,7	6,8	0 - 50 > 50	14,0 4,4	3,3 0,4	14,4 4,4
42	Mo	ug/g	800	1,8	3,7	7,3	13,6	0 - 50 > 50	15,3 7,8	9,7 0,2	18,1 7,8
47	Ag	ug/g	200	1,1	2,2	4,5	8,3	0 - 10 > 10	10,9 4,7	15,7 6,6	19,1 8,1
48	Cd	ug/g	500	0,4	0,8	1,6	3,0	0 - 10 > 10	22,9 5,8	19,1 1,8	29,8 6,0
49	In	ug/g	10	0,1	0,2	0,4	0,8	0 - 10	9,9	21,4	23,6
50	Sn	ug/g	2500	13,4	27,3	54,7	101,3	0 - 50 > 50	18,2 4,0	16,7 6,8	24,7 7,9
51	Sb	ug/g	800	2,9	5,9	11,8	21,9	0 - 50 > 50	12,5 9,3	13,9 1,6	18,7 9,5
52	Te	ug/g	15	0,1	0,2	0,4	0,8	0 - 15	17,2	15,5	23,1
53	I	ug/g	450	1,8	3,7	7,3	13,6	0 - 50 > 50	17,3 7,9	13,4 2,2	21,9 8,2
55	Cs	ug/g	450	4,8	9,8	19,6	36,3	0 - 50 > 50	8,8 7,1	7,4 2,3	11,5 7,5
56	Ba	ug/g	11000	8,7	17,7	35,5	65,8	0 - 500 > 500	9,7 4,6	3,0 1,2	10,1 4,7
57	La	ug/g	1500	7,0	14,3	29,6	52,9	0 - 100 > 100	8,1 4,6	9,8 3,5	12,7 5,8



**11.9 Kalibrationsparameter Messprogramm Powder 50, Tabellenseite 3 von 3**

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten			
				$S_{X0}$	$X_{NG}$	$X_{EG}$	$X_{BG}$	Konz-Ber.	$U_{bias}$	$U_{Rw}$	$U_C$
58	Ce	ug/g	1500	3,7	7,5	15,1	28,0	0 - 100	10,1	5,9	11,7
								> 100	9,3	3,1	9,8
59	Pr	ug/g	250	1,3	2,7	5,3	9,8	0 - 15	20,3	6,1	21,2
								> 15	8,4	2,0	8,6
60	Nd	ug/g	750	2,9	5,9	11,8	21,9	0 - 50	11,3	15,9	19,5
								> 50	5,4	4,3	6,9
62	Sm	ug/g	120	0,9	1,8	3,7	6,8	0 - 15	11,4	10,8	15,7
								> 15	10,6	3,8	11,3
72	Hf	ug/g	200	0,3	0,6	1,2	2,3	0 - 10	9,3	2,7	9,7
								> 10	7,6	0,7	7,6
73	Ta	ug/g	800	3,9	8,0	15,9	29,5	0 - 20	8,2	3,6	9,0
								> 20	5,1	5,4	7,4
74	W	ug/g	1200	2,0	4,1	8,2	15,1	0 - 100	10,7	9,7	14,5
								> 100	5,8	1,0	5,8
80	Hg	ug/g	40	0,2	0,4	0,8	1,5	0 - 40	7,4	7,1	10,3
81	Tl	ug/g	50	0,2	0,4	0,8	1,5	0-50	10,5	2,2	10,8
82	Pb	ug/g	12000	3,5	7,1	14,3	26,5	0 - 200	8,2	3,6	9,0
								> 200	2,1	0,2	2,1
83	Bi	ug/g	2000	1,0	2,0	4,1	7,6	0 - 100	10,3	8,6	13,4
								> 100	5,4	1,1	5,5
90	Th	ug/g	1200	0,9	1,8	3,7	6,8	0 - 20	13,7	5,7	14,9
								> 20	5,3	2,2	5,7
92	U	ug/g	750	0,5	1,0	2,0	3,8	0 - 20	10,7	11,0	15,3
								> 20	4,6	1,2	4,8

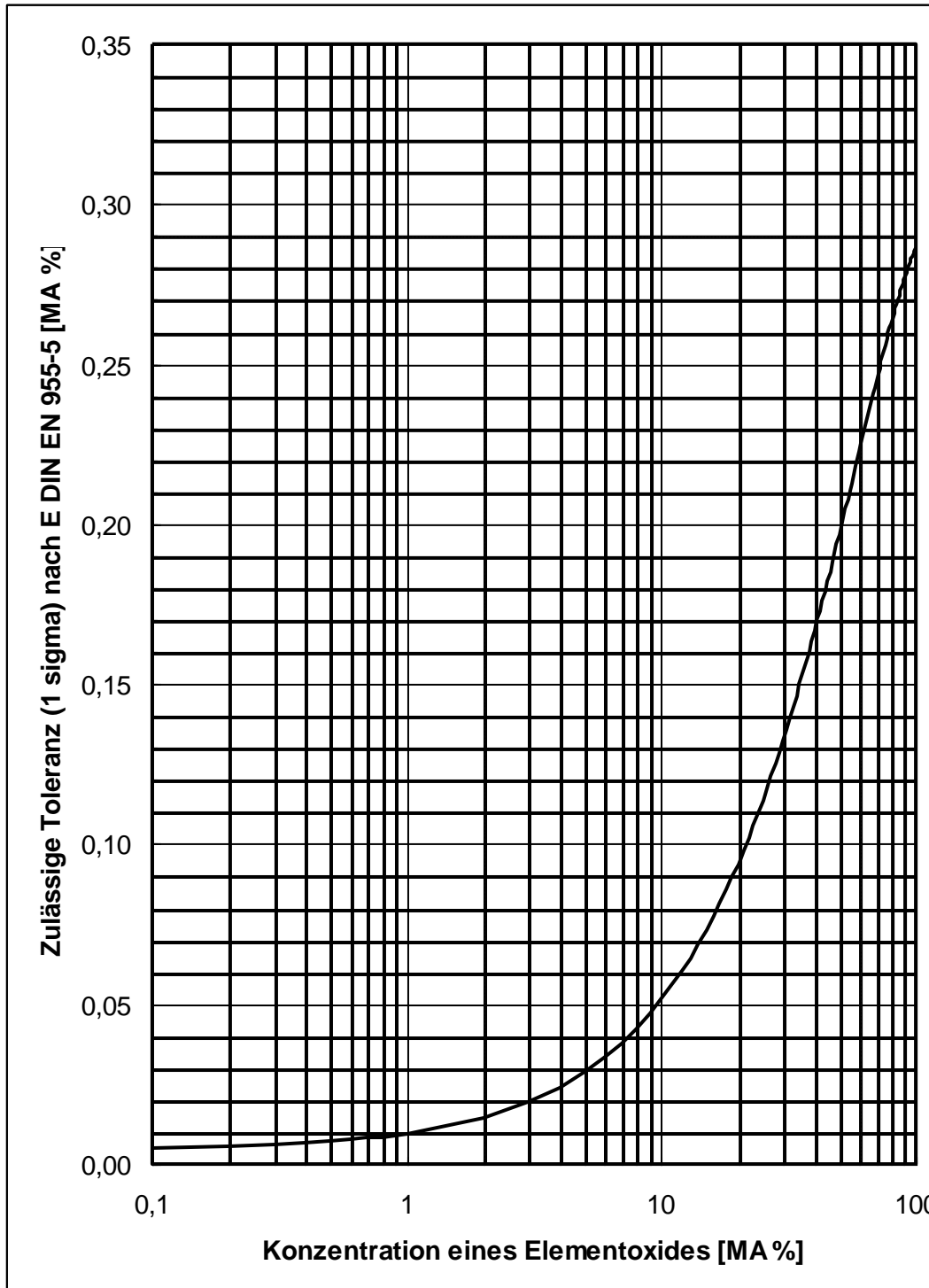
**11.10 Kalibrationsparameter IR-Spektrometrie – Kohlenstoffbestimmung**

Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- ( $X_{NG}$ ), Erfassungsgrenzen ( $X_{EG}$ )

und Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG}$ ). Konzentrationsabhängige systematische ( $U_{bias}$ ), zufällige ( $U_{Rw}$ ) und kombinierte Messunsicherheiten ( $U_C$ )

Z	Parameter	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen			Messunsicherheiten			
				$X_{NG}$	$X_{EG}$	$X_{BG}$	Konz-Ber.	$U_{bias}$	$U_{Rw}$	$U_C$
9	C-gesamt	MA-%	100	0,012	0,030	0,060	0 - 5	2,6	1,7	3,1
							> 5	1,1	0,9	1,4
9	TOC	MA-%	100	0,012	0,030	0,060	0 - 1	4,3	7,9	9,0
							> 1	3,8	1,7	4,2
9	TIC	MA-%	50	0,012	0,030	0,060	0 - 2	10,0	5,7	11,5
							> 2	2,4	0,4	2,5

**11.11 Zulässige Toleranzen in 1 sigma für die Reproduzierbarkeit eines Messwertes als Funktion der Konzentration eines Elementoxides. Berechnet nach DIN EN ISO 12677 für die Röntgenfluoreszenzanalyse feuerfester Erzeugnisse.**



## 11.12 Tabelle Quantile t-Verteilung

Quelle: [http://de.wikipedia.org/wiki/Studentsche\\_t-Verteilung](http://de.wikipedia.org/wiki/Studentsche_t-Verteilung)

Anzahl Freiheitsgr. n	P für zweiseitigen Vertrauensbereich							
	0,5	0,75	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99	0,998
	P für einseitigen Vertrauensbereich							
	0,75	0,875	0,9	0,95	0,975	0,99	0,995	0,999
1	1,000	2,414	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	318,309
2	0,816	1,604	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,327
3	0,765	1,423	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,215
4	0,741	1,344	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173
5	0,727	1,301	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893
6	0,718	1,273	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208
7	0,711	1,254	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785
8	0,706	1,240	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501
9	0,703	1,230	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297
10	0,700	1,221	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144
11	0,697	1,214	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025
12	0,695	1,209	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930
13	0,694	1,204	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852
14	0,692	1,200	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787
15	0,691	1,197	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733
16	0,690	1,194	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686
17	0,689	1,191	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646
18	0,688	1,189	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,610
19	0,688	1,187	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579
20	0,687	1,185	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552
21	0,686	1,183	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527
22	0,686	1,182	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505
23	0,685	1,180	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485
24	0,685	1,179	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467
25	0,684	1,178	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450
26	0,684	1,177	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435
27	0,684	1,176	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421
28	0,683	1,175	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408
29	0,683	1,174	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396
30	0,683	1,173	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385
40	0,681	1,167	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307
50	0,679	1,164	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	3,261
60	0,679	1,162	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,232
70	0,678	1,160	1,294	1,667	1,994	2,381	2,648	3,211
80	0,678	1,159	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195
90	0,677	1,158	1,291	1,662	1,987	2,368	2,632	3,183
100	0,677	1,157	1,290	1,660	1,984	2,364	2,626	3,174
200	0,676	1,154	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131
300	0,675	1,153	1,284	1,650	1,968	2,339	2,592	3,118
400	0,675	1,152	1,284	1,649	1,966	2,336	2,588	3,111
500	0,675	1,152	1,283	1,648	1,965	2,334	2,586	3,107
∞	0,674	1,150	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090