Analyse Service GmbH

Verfahrensbeschreibung

RFA VB01 CRB Report

Validierung von Prüfverfahren:

- **Röntgenfluoreszenzanalyse**
- **Infrarotspektrometrie**
- **Röntgenmikroanalyse**

	Datum	Name	Unterschrift
Erstellt	1996-08	Dr. Pierdzig	
Geprüft/Freigabe	11.11.2024	Dr. Seidel	
Revision (Nr. 17)	11.11.2024	Dr. Pierdzig	
Gültig ab	11.11.2024		

1 Inhaltsverzeichnis

1 Inhaltsverzeichnis 2

2 Mitgeltende Vorschriften 4

3 Einleitung 4

4 Anwendungsbereiche der Prüfverfahren 5

5 Prüfung der Selektivität und Spezifität eines Verfahrens 5

6 Robustheit eines Verfahrens 6

7 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen 7

8 Bestimmung der Messunsicherheit 9

8.1 Richtigkeit - Systematische Fehler (U_{bias}), Wiederfindungsrate 9

8.2 Präzision – zufällige Fehler U_{Rw} 11

8.2.1 Laborpräzision Reproduzierbarkeitstests über ´Hausinterne Standards´ 11

8.2.2 Berechnung des zufälligen Fehlers 1, U-Rwa (Wiederholpräzision), über Duplikatmessungen 12

8.2.3 Berechnung des zufälligen Fehlers 2, U-Rwb (Laborpräzision), über Mehrfachmessungen von Hausstandards 14

8.3 Berechnung der kombinierten (U_c) und erweiterten Messunsicherheit (U) 15

9 Zielwert- und Mittelwert-Regelkarten 16

10 Literaturverzeichnis 18

11 Anhang 19

11.1 Reproduzierbarkeitstest Schamotte 19

11.2 Reproduzierbarkeitstest Schmelzmagnesit 20

11.3 Reproduzierbarkeitstest Zirkonsand 21

11.4 Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer 22

11.5 Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer Pulverpressling, Teil 1 23

11.6 Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer Pulverpressling, Teil 2 24

11.7 Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 24 25

11.8 Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 40 26

11.9 Kalibrationsparameter Messprogramm Powder 50 28

11.10 Kalibrationsparameter IR-Spektrometrie – Kohlenstoffbestimmung 31

11.11 Kalibrationsparameter Gravimetrie – Glühverlustbestimmung 31

11.12 Kalibrationsparameter Gravimetrie – Bestimmung Rohdichte 31

11.13 Kalibrationsparameter – Bestimmung HBCDD 31

11.14 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. 32

11.15 Tabelle Quantile t-Verteilung 33

11.16 Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Bead24 34

11.17 Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Bead40 35

11.18 Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Powder 38

2 Mitgeltende Vorschriften

- **QM SAA 08**: Gerätespezifische Anweisungen zu Kalibration, Überwachung und Betrieb von Prüfmitteln aus den Prüfbereichen Röntgenfluoreszenzanalytik, Rasterelektronenmikroskopie, Kohlenstoffbestimmung und Gravimetrie
- **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 ...

3 Einleitung

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

Validierung

Die Validierung eines nicht-´genormten, hausinternen Prüfverfahrens dient dem Nachweis, dass eingesetzte Verfahren den besonderen Anforderungen, insbesondere den Vorgaben der Auftraggeber hinsichtlich Messunsicherheit und Nachweisempfindlichkeit, genügen.

Verifizierung

Die Verifizierung beschreibt die Bestätigung durch Untersuchung und Bereitstellung eines Nachweises, dass die festgelegten Anforderungen eines bereits validierten Verfahrens (DIN, ISO, VDI) durch die Konformitätsbewertungsstelle im normativ vorgesehenen Anwendungsbereich des Verfahrens erfüllt werden.

Dieser Bericht beschreibt Maßnahmen, die im Rahmen der Akkreditierung der Prüfmethoden Röntgenfluoreszenzanalytik, Gravimetrie und Infrarotspektrometrie zur Validierung und Verifizierung 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 Prüfmethoden zusammengefasst. Hier finden sich Zahlenwerte zu den Kalibrationsbereichen der Messprogramme, praktischen Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen, die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten (systematische und zufällige Fehler, der gesamten und erweiterten Messunsicherheit) sowie Reproduzierbarkeitstests an unterschiedlichen Roh- und Werkstoffen im Vergleich mit Toleranzwerten der DIN EN ISO 12677.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Verfahrenskenngrößen, die bei der Validierung/Verifizierung zu ermitteln sind.

Kenngröße	Hausverfahren / Validierung			Normverfahren / Verifizierung		
	Qualitativ	Spuren-Elemente	Haupt- und Nebenkomponenten, Semiquantitativ	Qualitativ	Spuren-Elemente	Haupt- und Nebenkomponenten, Semiquantitativ
Selektivität & Spezifität	ermitteln	ermitteln	ermitteln	überprüfen	überprüfen	überprüfen
Kalibration	nein	bestimmen	bestimmen	nein	bestimmen	bestimmen
Präzision	soweit relevant	bestimmen	bestimmen	soweit relevant	bestimmen	bestimmen
Richtigkeit	soweit relevant	bestimmen	bestimmen	nein	bestimmen	bestimmen
Nachweisgrenze	soweit relevant	bestimmen	nein	soweit relevant	bestimmen	nein
Bestimmungsgrenze	nein	bestimmen	nein	nein	bestimmen	nein
Robustheit	soweit relevant	empfohlen	empfohlen	nein	nein	nein

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 Silicium-betonte Roh- und Werkstoffe) für die jeweiligen Messprogramme die Analyten, die interessierenden Konzentrationsbereiche und Anforderungen an Präzision und Richtigkeit der Verfahren festgelegt.

5 Selektivität und Spezifität eines Verfahrens

Selektivität

Viele Substanzen können in unterschiedlichen physikalischen und chemischen Zustandsformen auftreten (z.B. verschiedene Oxidationsstufen oder Bindungsformen). Es muss sichergestellt werden, dass das gewählte Analyseverfahren alle geforderten Zustandsformen erfasst.

Spezifität

Die Spezifität ist die Fähigkeit einer Methode, verschiedene, nebeneinander zu bestimmende Komponenten ohne gegenseitige Störung zu erfassen und sie somit eindeutig zu identifizieren [Kromidias, 2011]. Eine spezifische 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.

Zudem ist ein geeignetes Präparationsverfahren, z.B. Pulverpressling für die Analyse volatiler Elemente wie Halogene, auszuwählen.

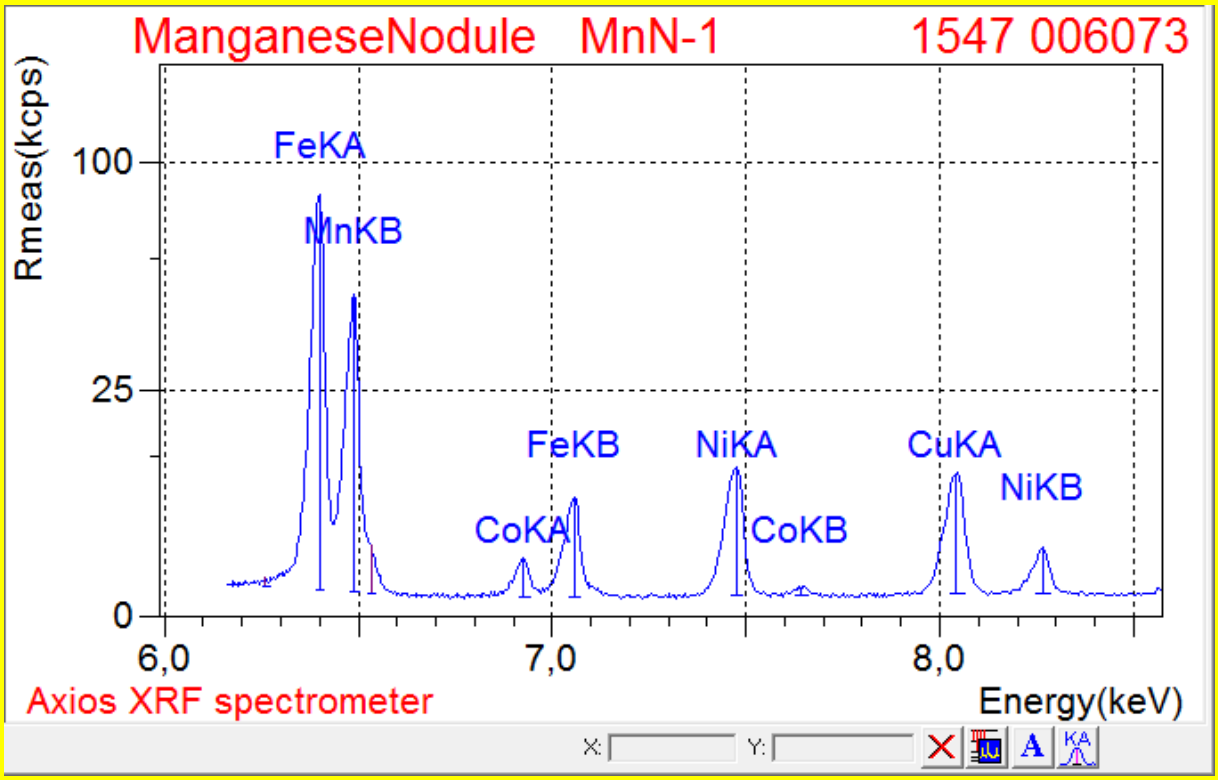


Abb. 1: Linescan zur Festlegung der Messpositionen Mn, Fe, Ni, Co, Cu

6 Robustheit eines Verfahrens

Die Robustheit beschreibt die Stabilität eines Prüfverfahrens, z.B. zu Beginn und Ende einer Messreihe oder über einen längeren Zeitraum. Die Kontrolle erfolgt über Regel- und Kontrollkarten (vergl. Kap. 9).

Auch ist, soweit relevant, insbesondere bei Hausverfahren zu prüfen, inwieweit Einflussparameter wie z.B. die Aufschlusstemperatur oder – dauer, Messergebnisse beeinflussen können.

7 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Insbesondere bei der Analyse hochreiner Roh- und Werkstoffe auf Al2O3-, MgO- oder SiO2-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 Wiederholbedíngungen – 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:

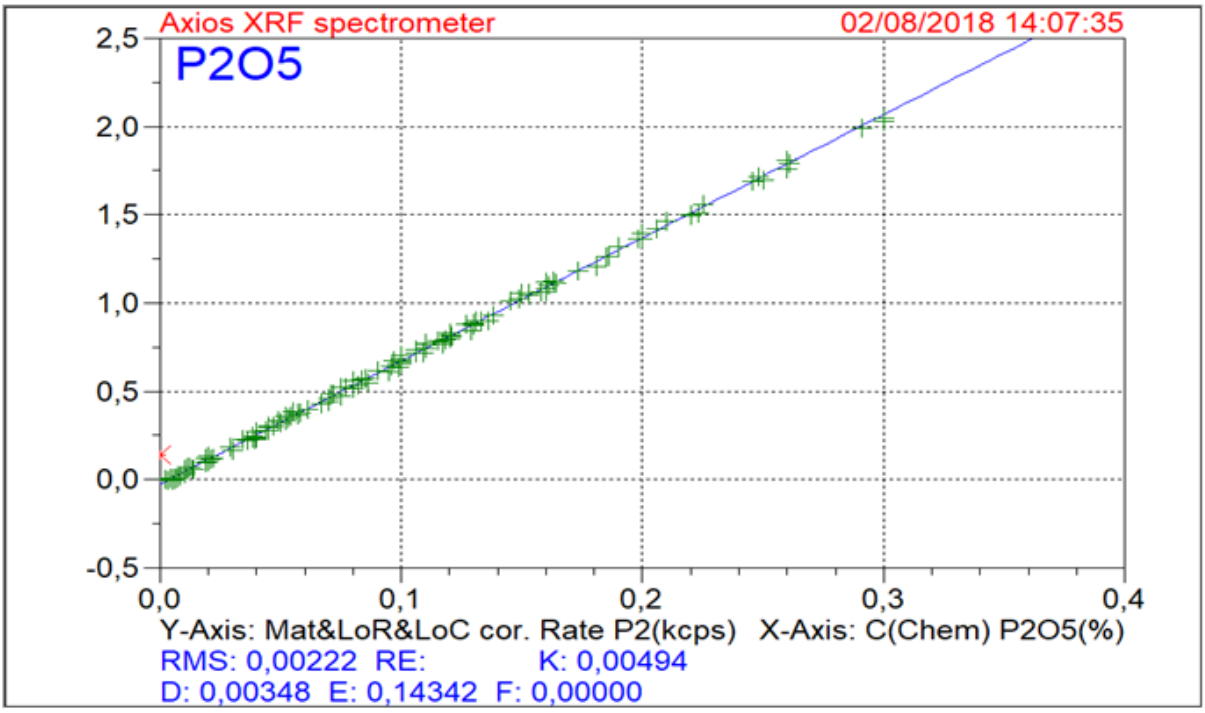
- **Nachweisgrenze X_{NG}** Dient als Entscheidungskriterium, wenn nach einer Analyse an Hand des vorliegenden Analyseergebnisses im Spurenbereich eine Entscheidung über An- oder Abwesenheit des gesuchten Stoffes zu treffen ist.
- **Erfassungsgrenze X_{EG}**: Dient als Entscheidungskriterium, ab wann 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 P2O5 für die Analyse aus einem Schmelzaufschluss.
Die Berechnung erfolgt generell für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% (Signifikanzniveaus α und ß = 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.

Abb. 2: Bestimmung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für den Analyten P2O5

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



Signifikanzniveau α	0,05
Signifikanzniveau ß	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_{x0}	0,00222
Nachweisgrenze X_{NG}	**0,005**
Erfassungsgrenze X_{EG}	**0,009**
Bestimmungsgrenze X_{BG}	**0,017**

mit:

$X_{NG} = 1{,}2 * \Phi_{n;\alpha} * S_{x0}$

$X_{EG} = 2 * 1{,}2 * \Phi_{n;\alpha} * S_{x0}$

$X_{BG} = 1{,}2 * k * \Phi_{n;\alpha/2} * S_{x0}$

8 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 im Measurement, GUM***' basieren. Für die Berechnung der Messunsicherheit wurden, neben weiterer Literatur (s. Kap. 10), folgende Ausführungsvorschläge herangezogen:

- **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

Gesamt-(kombinierte) Messunsicherheit (**UC**) und erweiterte Messunsicherheit (**U**) setzen sich zusammen aus Messunsicherheiten, die sich aus systematischen Fehlern ($\mathbf{U_{bias}}$) ergeben und solchen aus zufälligen Fehlern ($\mathbf{U_{Rw}}$).

8.1 Richtigkeit - Systematische Fehler (U_{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, Probenvorbereitung und Präparation, Matrixeinflüsse, nicht oder fehlerhaft korrigierte Linienüberlagerungen, etc.

Da die Größe systematischer Fehler konzentrationsabhängig ist (große relative Fehler bei kleinen Messwerten, niedrige relative Fehler bei hohen Messwerten), wird sie an einem großen Satz von Referenzproben und Standards unterschiedlicher Zusammensetzung 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 unterschiedlich von 0, so liegt ein konstanter systematischer Fehler vor, eine Steigung unterschiedlich von 1 deutet auf proportionale systematische Fehler hin, auch Kombinationen sind möglich (vergl. Abbildung 3).

Abb. 3: Beispiele für systematische Fehler

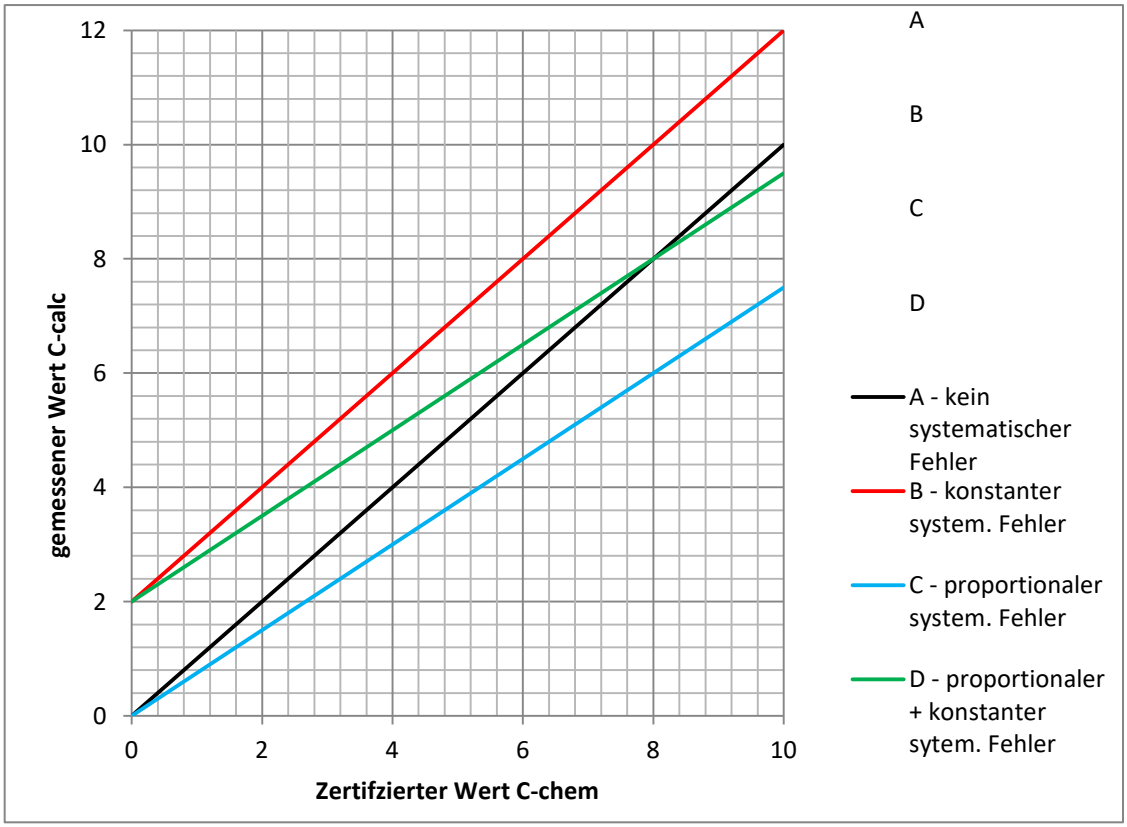
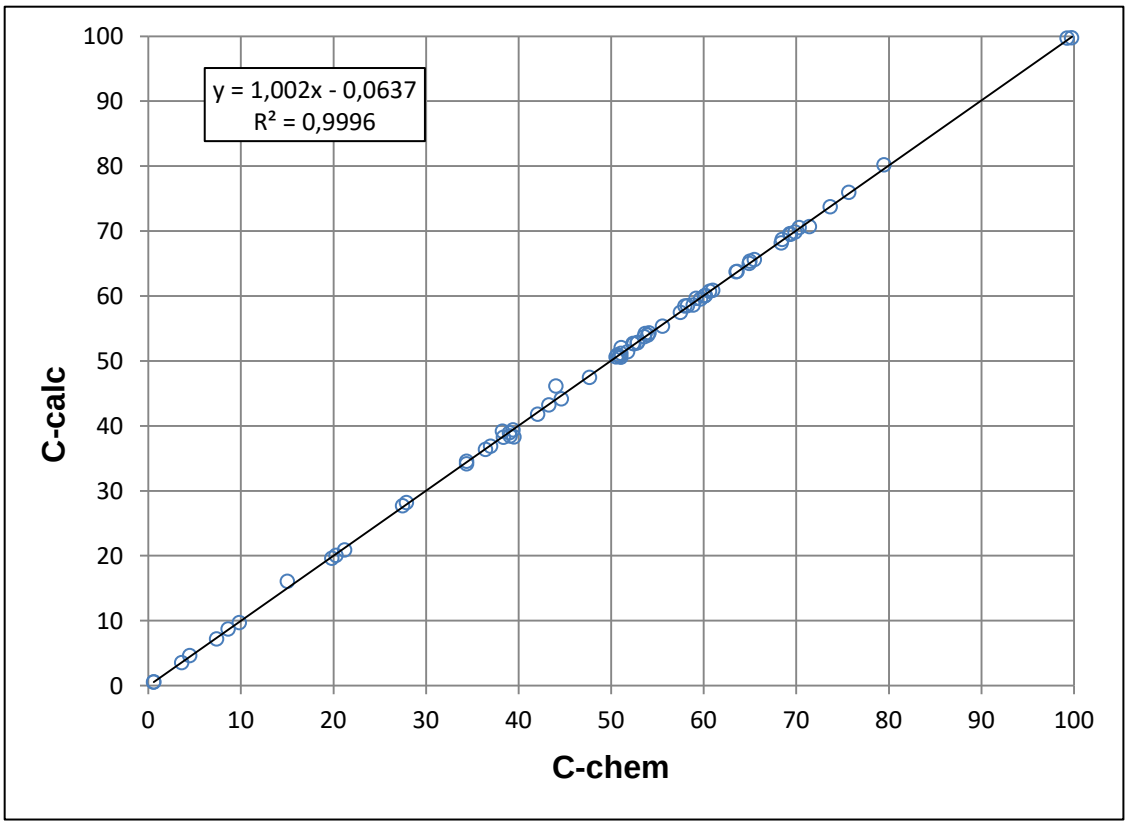
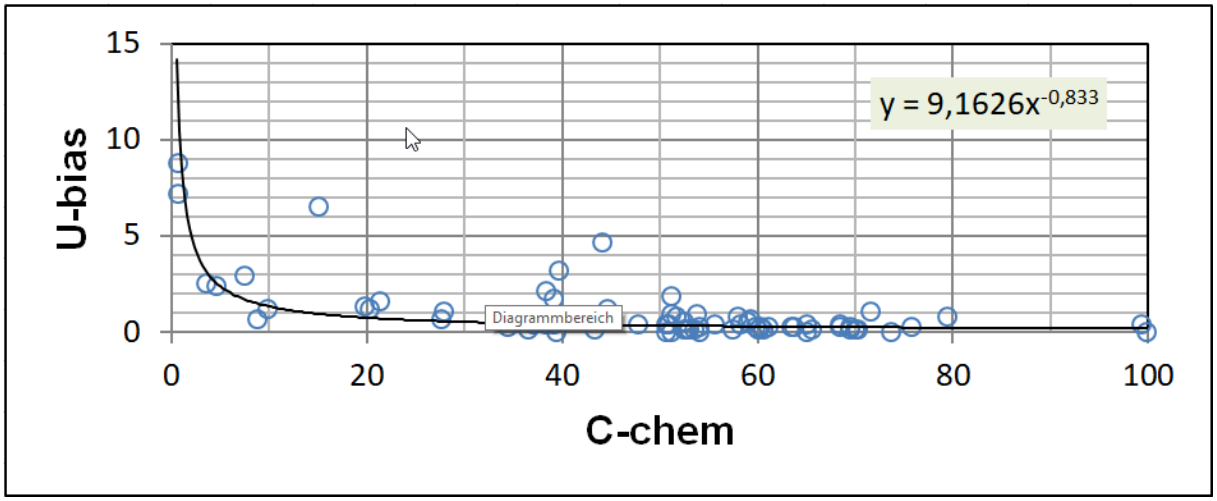


Abb. 4: Vergleich der Gehalte der Referenzproben (C-chem) mit dem Mittelwert der gemessen Konzentrationen C-calc (Duplikate, n=2) für den Analyten SiO2



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. Die über eine Potenzfunktion berechnete Regressionslinie beschreibt in guter Näherung den Verlauf der Fehlergröße.

Abb. 5: Systematischer Fehler U_{bias} für den Analyten SiO2 als Funktion der Konzentration.



8.2 Präzision – zufällige Fehler U_{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.

8.2.1 Laborpräzision 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
- Zement
- Zirkonsand
- Bauxit

Aus den Analyseergebnissen, die die Summe aller Fehler aus Probenpräparation und Messung wiederspiegeln, 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 Tf sein, der sich nach folgender Gleichung berechnet:

$$Tf = 0{,}0047 + 0{,}0048671 * Konzentration - 0{,}00002052 * Konzentration^2$$

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.

8.2.2 Berechnung des zufälligen Fehlers 1, U-Rwa (Wiederholpräzision), 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 SiO2-Gehalt von 62.5 Gew.-% wird eine Standardabweichung der Messwerte von 0.3 Gew.-% bestimmt. Die Standardabweichung für die Nebenkomponente SiO2 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:

Präzision = Betrag (Wert1 - Wert2) / (Wert1 + Wert2) / 2 * 100

Es zeigt sich ein erwarteter Verlauf: Bei kleinen Messwerten zeigen sich hohe relative Abweichungen in % des Messwertes (Y-Achse, U-Rwa), bei hohen Messwerten ein kleinere relative Abweichungen.

In den Abb. 6 bis 7 wird die Wiederholpräzision für die Parameter SiO_2 und ZrO_2 grafisch dargestellt.

Abb. 6: Grafische Darstellung der Ergebnisse von Duplikatmessungen zur Bestimmung des zufälligen Fehlers 1, U-Rwa, für SiO2 (Analyse aus einem Schmelzaufschluss, Wiederholpräzision).

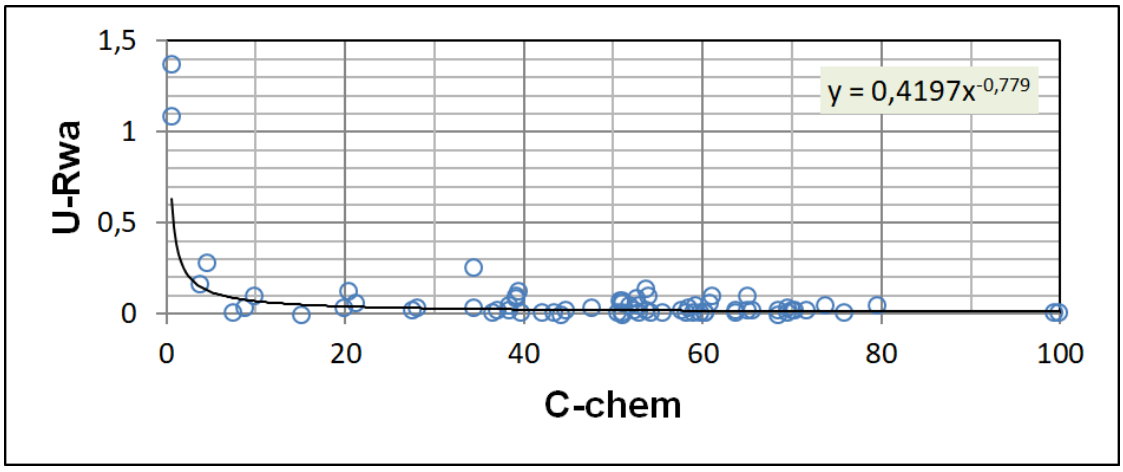
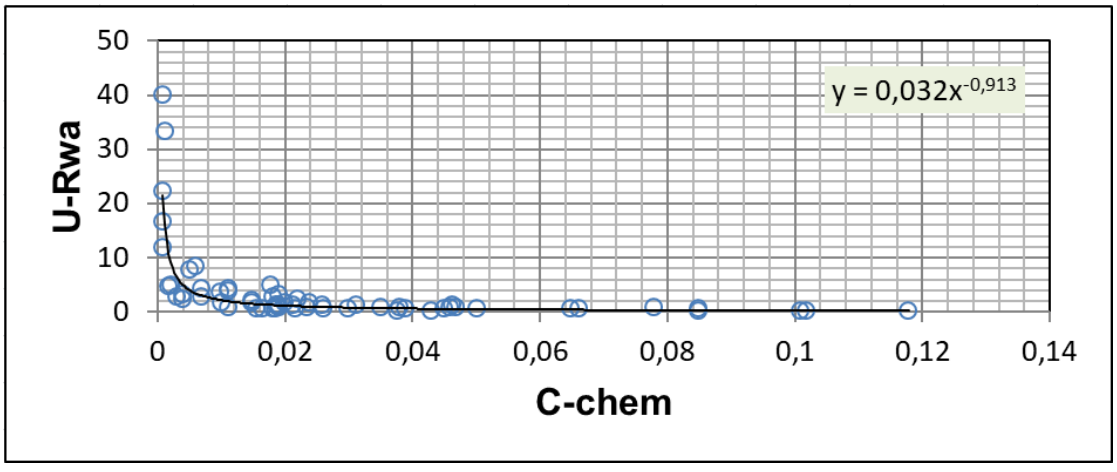


Abb. 7: Grafische Darstellung der Ergebnisse von Duplikatmessungen zur Bestimmung des zufälligen Fehlers 1, U-Rwa, für ZrO2 (Analyse aus einem Schmelzaufschluss, Wiederholpräzision).



8.2.3 Berechnung des zufälligen Fehlers 2, U-Rwb (Laborpräzision), über Mehrfachmessungen von Hausstandards

Aus 40 aufeinanderfolgenden Messungen verschiedener Hausstandards aus einem Zeitraum von 3-4 Monaten wurde die Laborpräzision berechnet, in die alle zufälligen Fehlerquellen wie Material-Inhomogenitäten, Fehler bei Einwaage & Präparation (Schmelzaufschluss, Pulverpressling), Messgeräteinstabilitäten, usw. eingehen.

Auch hier wurde versucht, einen möglichst großen Konzentrationsbereich abzudecken, um auch den Betrag des zufälligen Fehlers 2, U-Rwb, dynamisch als Funktion der Konzentration berechnen zu können.

Der Trend ist der gleiche, wie bei der Wiederholpräzision, allerdings ist die relative Abweichung deutlich höher als bei aufeinanderfolgenden Messungen zur Bestimmung der Wiederholpräzision.

Abb. 8: Grafische Darstellung der Mehrfachmessungen (n=40) von Hausstandards zur Bestimmung des zufälligen Fehlers 2, U-Rwb (Laborpräzision), für SiO2 (Analyse aus einem Schmelzaufschluss).

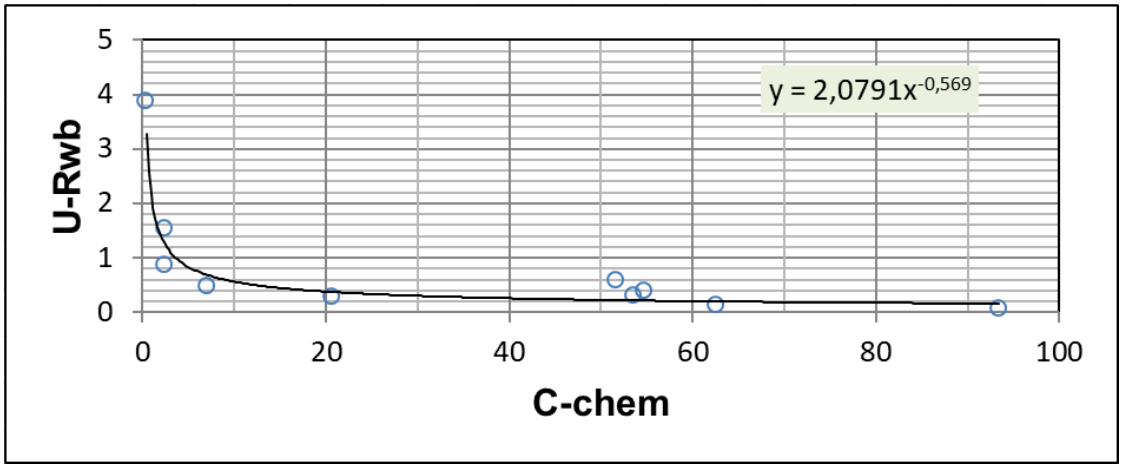
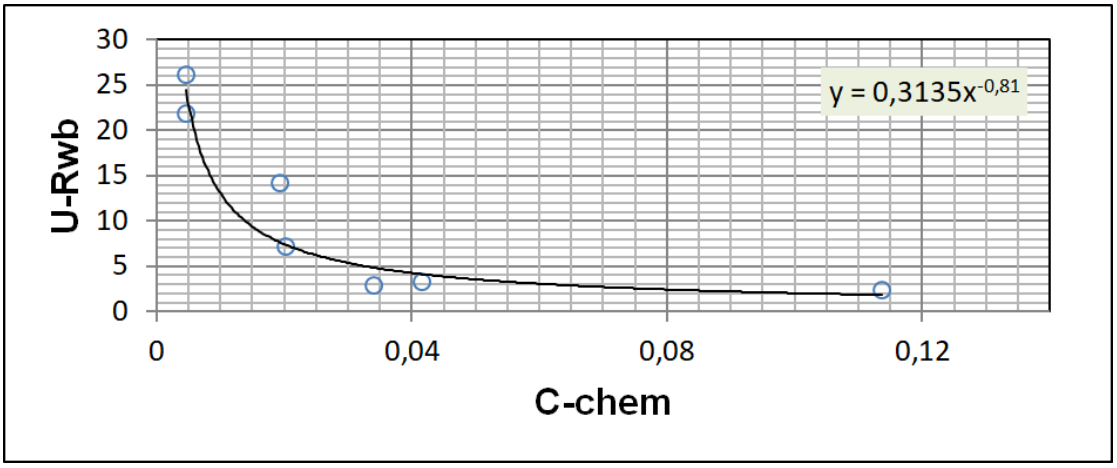


Abb. 9: Grafische Darstellung der Mehrfachmessungen (n=40) von Hausstandards zur Bestimmung des zufälligen Fehlers 2, U-Rwb (Laborpräzision), für ZrO2 (Analyse aus einem Schmelzaufschluss).



8.3 Berechnung der kombinierten (U_c) und erweiterten Messunsicherheit (U)

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

$$U_C = \sqrt{U_{bias}{}^2 + U_{Rwa}{}^2 + U_{Rwb}{}^2},\ U = U_C * 2$$

Die Zahlenwerte der kombinierten Messunsicherheit werden in den Tabellen im Anhang 10.7 bis 10.10 in relativ-% des Analysenwertes für verschiedene Konzentrationen eines jeden Analyten aufgelistet.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, anhand des über die quasilineare Regression, einer Potenzfunktion der Form:

$$U_{bias}, U_{Rwa}, U_{Rwb} = Faktor * Messwert^{Exponent},$$

bestimmten konzentrationsabhängigen Verlaufes von U_{bias} und U_{Rwa} / U_{Rwb} die kombinierte und erweiterte Messunsicherheit als Funktion der Konzentration jedes Parameters zu berechnen (vergl. Abb. 10).

Abb. 10: Parameter zur konzentrationsabhängigen Berechnung von Messunsicherheiten für die Analyse aus einem Schmelzaufschluss (Messprogramm Bead24).

Parameter	System. Fehler U_{bias}		Zufälliger Fehler U_{rwa}		Zufälliger Fehler U_{rwb}		Messwert	Messunsicherheit absolut					Messunsicherheit relativ-%				
	Faktor	Exponent	Faktor	Exponent	Faktor	Exponent		U_{bias}	U_{rwa}	U_{rwb}	U_C	U	U_{bias}	U_{rwa}	U_{rwb}	U_C	U
SiO2	9,1626	-0,833	0,4197	-0,779	2,079	-0,569	50	0,18	0,01	0,11	0,21	0,42	0,35	0,02	0,22	0,42	0,84
Al2O3	3,1611	-0,652	0,3910	-0,685	1,211	-0,515	20	0,09	0,01	0,05	0,10	0,21	0,45	0,05	0,26	0,52	1,04
Fe2O3	2,1844	-0,458	0,1369	-0,200	1,609	-0,359	25	0,13	0,02	0,13	0,18	0,36	0,50	0,07	0,51	0,72	1,43
Cr2O3	0,9720	-0,257	0,4035	-0,475	2,181	-0,317	0,1	0,002	0,001	0,005	0,005	0,010	1,76	1,20	4,53	5,00	10,00
MnO	0,7377	-0,180	0,2707	-0,600	0,299	-0,767	0,1	0,001	0,001	0,002	0,002	0,005	1,12	1,08	1,75	2,34	4,68
TiO2	1,0995	-0,413	0,4436	-0,614	1,277	-0,577	0,3	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	1,81	0,93	2,56	3,27	6,53
V2O5	0,3101	-0,585	0,5961	-0,505	0,867	-0,565	1	0,003	0,006	0,009	0,011	0,022	0,31	0,60	0,87	1,10	2,19
P2O5	1,3298	-0,150	0,2094	-0,609	0,296	-0,763	1	0,013	0,002	0,003	0,014	0,028	1,33	0,21	0,30	1,38	2,76
CaO	1,3990	-0,334	0,4947	-0,725	1,583	-0,444	5	0,04	0,01	0,04	0,06	0,11	0,82	0,15	0,77	1,14	2,27
MgO	2,1407	-0,511	0,3696	-0,760	1,825	-0,710	1	0,02	0,00	0,02	0,03	0,06	2,14	0,37	1,82	2,84	5,67
K2O	0,9572	-0,270	0,4814	-0,579	1,107	-0,503	1	0,01	0,00	0,01	0,02	0,03	0,96	0,48	1,11	1,54	3,08
Na2O	2,3125	-0,508	0,4686	-0,767	3,523	-0,626	1	0,02	0,00	0,04	0,04	0,08	2,31	0,47	3,52	4,24	8,48
SO3	2,4133	-0,311	0,3796	-0,689	5,425	-0,349	2,6	0,05	0,01	0,10	0,11	0,22	1,79	0,20	3,89	4,28	8,57
ZrO2	0,7076	-0,454	0,0320	-0,913	0,314	-0,810	0,100	0,002	0,000	0,002	0,003	0,006	2,01	0,26	2,02	2,87	5,73
NiO	1,5725	-0,183	0,1567	-0,639	1,539	-0,418	0,100	0,002	0,001	0,004	0,005	0,009	2,40	0,68	4,03	4,74	9,47
CuO	1,1943	-0,347	0,2112	-0,649	0,519	-0,735	0,100	0,003	0,001	0,003	0,004	0,008	2,66	0,94	2,82	3,98	7,97
ZnO	0,4164	-0,433	0,1668	-0,648	0,517	-0,570	0,100	0,001	0,001	0,002	0,002	0,005	1,13	0,74	1,92	2,35	4,69
Rb2O	0,4915	-0,372	0,0435	-0,819	0,032	-0,946	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	2,73	1,89	2,46	4,13	8,26
SrO	2,1503	-0,108	0,0482	-0,816	0,138	-0,694	0,100	0,003	0,000	0,001	0,003	0,006	2,76	0,32	0,68	2,86	5,72
BaO	1,2181	-0,296	0,8665	-0,381	0,116	-1,292	0,050	0,001	0,001	0,003	0,003	0,007	2,96	2,71	5,56	6,86	13,72
LOI	1,6649	-0,384	1,1209	-0,609			20,000	0,105	0,036	0,000	0,111	0,446	0,53	0,18	0,00	0,56	2,23

Für seltener genutzte Messprogramme, für die keine belastbare Datenbasis zur Berechnung der Laborpräzision U-Rwb zur Verfügung steht, wird die erweiterte Messunsicherheit U wie folgt berechnet:

$$U = U_C * 3$$

Für kritische Parameter wie SO3 wird ein Multiplikator von 6 zugrunde gelegt.

9 Zielwert- und Mittelwert-Regelkarten

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

Sind geeignete Referenzproben in ausreichender Menge verfügbar, erfolgt die Kontrolle von Prüfmitteln über Zielwertregelkarten.

Diese sind ein nützliches Instrument, um laufend die Reproduzierbarkeit eines Analysenwertes zu überprüfen. Hierzu werden in Regelmäßigen Abständen (i.d.R. 2-wöchentlich) je 2 Präparate der hausinternen Standards auf 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, bzw. alle Schritte der Probenpräparation überprüft.

Außerkontrollsituationen sind:

- 1 Wert außerhalb der Kontrollgrenzen
- 2 von 3 aufeinanderfolgende Werte außerhalb der Kontrollgrenzen
- 7 aufeinanderfolgende Werte auf einer Seite der Kontrolllinie
- 7 aufeinanderfolgende Werte mit ansteigender Tendenz
- 7 aufeinanderfolgende Werte mit abfallender Tendenz
- 10 von 11 aufeinanderfolgenden Werten auf einer Seite der Zentrallinie

In Abbildung 11, Seite 16, wird eine Mittelwertregelkarte nach Shewhart für die Glühverlustbestimmung vorgestellt. Abgebildet werden der aus der Vorlaufserie bestimmte 'Mittelwert' sowie die obere und untere 'Warngrenze' (Mittelwert +-2 sigma) und die obere und untere 'Kontrollgrenze' (Mittelwert +- 3 sigma).

Abbildung 12 zeigt eine Zielwertregelkarte für die nutzungstägliche Kontrolle der Kohlenstoffbestimmung m.H. einer Referenzprobe. Warn- und Kontrollgrenzen ergeben sich aus der im Zertifikat angegebenen Standarabweichung des Kohlenstoffgehaltes der Referenzprobe.

Abbildung 11: Mittelwertregelkarte für die Bestimmung Glühverlustes. Beobachtungszeitraum etwa 1 Jahr.

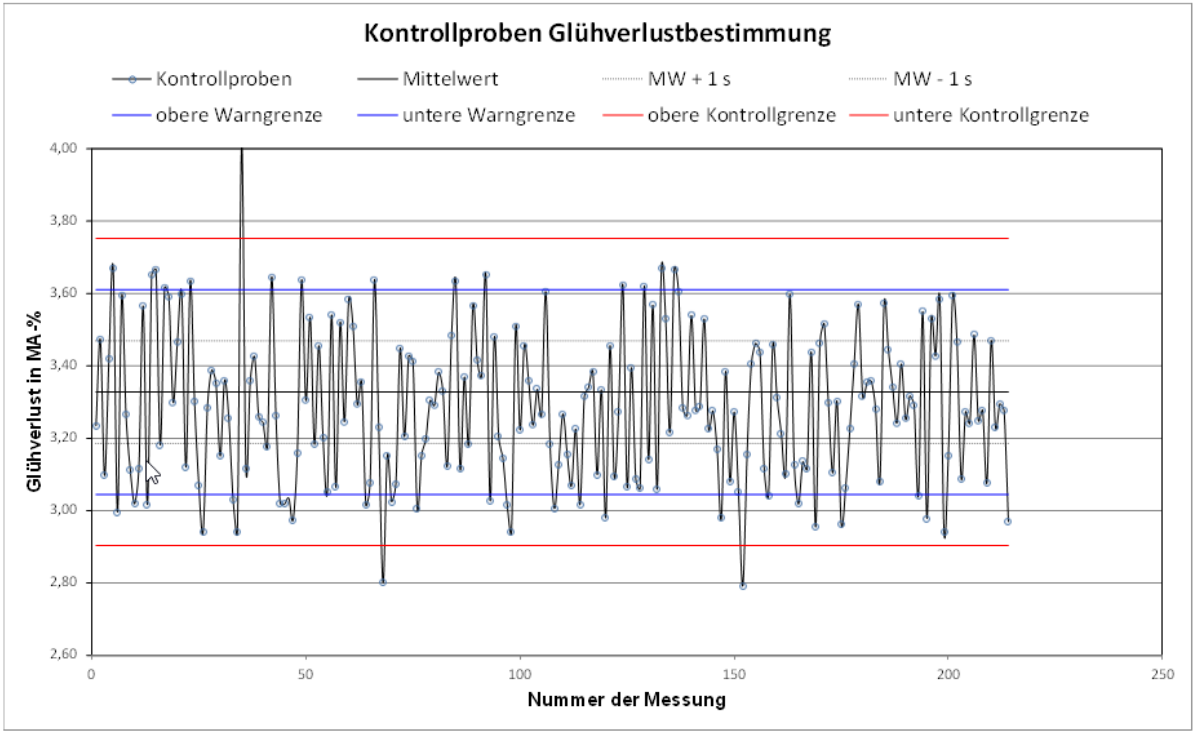
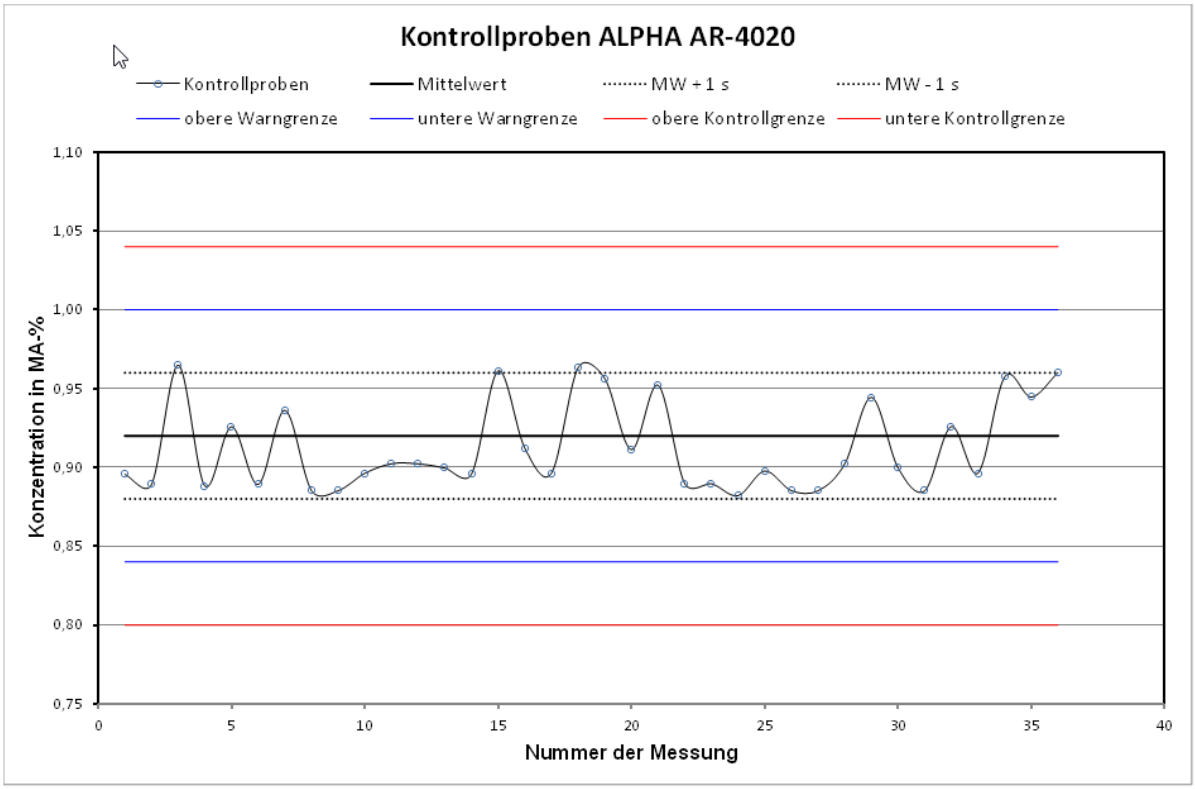


Abbildung 12: Zielwertregelkarte für die Bestimmung Kohlenstoff in einer in der Referenzprobe. Beobachtungszeitraum etwa 5 Monate.



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. & HERRMANNS, 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 DEN EN ISO 12677
SiO2	MA %	55,07	55,34	55,18		0,06	0,21
Al2O3	MA %	33,71	34,01	33,88		0,07	0,15
Fe2O3	MA %	4,20	4,28	4,24		0,02	0,02
Cr2O3	MA %	0,052	0,057	0,055		0,001	0,005
Mn2O3	MA %	0,014	0,018	0,016		0,0006	0,005
TiO2	MA %	3,86	3,93	3,89		0,02	0,02
V2O5	MA %	0,069	0,076	0,073		0,0015	0,005
P2O5	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
K2O	MA %	0,75	0,78	0,76		0,005	0,008
Na2O	MA %			0,011	*	0,011	0,021
SO3	MA %	0,143	0,173	0,162		0,007	0,005
ZrO2	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
Rb2O	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 Schmelzmagnesit

Reproduzierbarkeitstest **Schmelzmagnesit, Schmelzaufschluß**
n = 120 Präparate, weitere Erläuterungen s. Kap. 7.2.1.

Oxid	Einh.	min	max	Mittel		1 sigma	zulässige Toleranz DIN EN ISO 12677
SiO2	MA %	0,46	0,55	0,49		0,016	0,020
Al2O3	MA %	0,12	0,17	0,13		0,008	0,015
Fe2O3	MA %	0,55	0,59	0,57		0,007	0,007
Cr2O3	MA %	0,001	0,005	0,003		0,001	0,005
Mn2O3	MA %	0,038	0,043	0,041		0,0008	0,005
TiO2	MA %	0,00	0,01	0,01		0,001	0,005
V2O5	MA %	0,000	0,004	0,002		0,0009	0,005
P2O5	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
K2O	MA %	0,00	0,00	0,00		0,000	0,005
Na2O	MA %			0,027	*	0,018	0,021
SO3	MA %	0,000	0,039	0,018		0,009	0,005
ZrO2	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
Rb2O	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 DEN EN ISO 12677
ZrO2	MA %	65,49	66,11	65,81		0,11	0,24
Fe2O3	MA %	0,086	0,096	0,090		0,002	0,005
MnO	MA %	0	0	0	*	0	0,005
Cr2O3	MA %	0,000	0,003	0,001		0,001	0,005
HfO2	MA %	1,370	1,382	1,376		0,0021	0,011
TiO2	MA %	0,13	0,17	0,15		0,008	0,005
CaO	MA %	0,026	0,041	0,029		0,0022	0,005
K2O	MA %	0,004	0,008	0,006		0,001	0,005
P2O5	MA %	0,063	0,091	0,077		0,005	0,005
SiO2	MA %	31,69	32,26	31,96		0,11	0,139
Al2O3	MA %	0,39	0,44	0,42		0,01	0,02
MgO	MA %	0,0	0,068	0,038		0,01	0,01
Na2O	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 DIN EN ISO 12677
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. 7.2.1.

Oxid / Element	Einh.	min	max	Mittel		1 sigma	zulässige Toleranz DIN EN ISO 12677
Na2O	MA %	0,95	1,02	0,98		0,02	0,03
MgO	MA %	2,49	2,59	2,54		0,02	0,03
Al2O3	MA %	21,60	22,31	21,89		0,16	0,12
SiO2	MA %	64,36	65,95	65,16		0,38	0,25
P2O5	MA %	0,137	0,148	0,141		0,002	0,022
SO3	MA %	0,20	0,23	0,21		0,004	0,022
K2O	MA %	4,03	4,13	4,08		0,022	0,040
CaO	MA %	1,31	1,34	1,32		0,008	0,027
TiO2	MA %	1,004	1,035	1,018		0,006	0,026
Fe2O3	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. 7.2.1.

Oxid / Element	Einh.	min	max	Mittel		1 sigma	zulässige Toleranz DIN EN ISO 12677
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

Parameterumfang der Messprogramme, Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- (X_{NG}), Erfassungs- (X_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (X_{BG}). Konzentrationsabhängige kombinierte (U_C) und erweiterte Messunsicherheiten (U) in relativ-% des Messwerts.

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten		
				S_{X0}	X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz.	U_C	U
11	Na2O	MA-%	20	0,01	0,02	0,03	0,06	1 10	4,2 0,1	8,5 0,2
12	MgO	MA-%	100	0,01	0,02	0,04	0,08	5 50	1,1 0,3	2,2 0,6
13	Al2O3	MA-%	100	0,01	0,03	0,06	0,11	5 50	1,2 0,3	2,5 0,6
14	SiO2	MA-%	100	0,01	0,03	0,06	0,11	20 60	0,9 0,4	1,7 0,7
15	P2O5	MA-%	40	0,002	0,005	0,009	0,017	0,1 1	2,7 1,4	5,4 2,8
16	SO3	MA-%	60	0,01	0,01	0,02	0,04	0,5 3	7,6 4,1	15,1 8,2
19	K2O	MA-%	20	0,00	0,01	0,02	0,03	1 5	1,5 0,8	3,1 1,6
20	CaO	MA-%	70	0,01	0,01	0,03	0,05	5 50	1,1 0,5	2,3 0,9
22	TiO2	MA-%	8	0,002	0,005	0,010	0,019	0,1 1	5,9 1,1	11,8 2,2
23	V2O5	MA-%	0,50	0,006	0,001	0,002	0,004	0,05 0,5	5,7 1,6	11,4 3,2
24	Cr2O3	MA-%	55	0,004	0,001	0,002	0,003	0,05 0,5	6,2 3,0	12,5 6,0
25	MnO	MA-%	50	0,001	0,001	0,002	0,004	0,05 0,5	3,6 1,1	7,2 2,1
26	Fe2O3	MA-%	95	0,01	0,01	0,02	0,04	1 10	2,7 1,0	5,4 2,1
28	NiO	MA-%	2	0,000	0,001	0,002	0,003	0,03 0,3	7,5 3,2	14,9 6,5
29	CuO	MA-%	1,5	0,001	0,001	0,003	0,005	0,03 0,3	8,2 2,3	16,4 4,5
30	ZnO	MA-%	1,2	0,000	0,001	0,002	0,003	0,03 0,3	4,6 1,3	9,1 2,6
37	Rb2O	MA-%	1	0,000	0,000	0,001	0,001	0,01 0,1	4,1 1,2	8,3 2,5
38	SrO	MA-%	1,2	0,000	0,001	0,001	0,002	0,03 0,3	3,6 2,5	7,2 5,0
40	ZrO2	MA-%	100	0,001	0,001	0,002	0,005	0,03 0,3	6,4 1,5	12,9 3,0
56	BaO	MA-%	1	0,001	0,001	0,003	0,005	0,03 0,3	11,8 2,3	23,5 4,6

11.8 Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 40

Parameterumfang der Messprogramme, Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- (X_{NG}), Erfassungs- (X_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (X_{BG}). Konzentrationsabhängige kombinierte (U_C) und erweiterte Messunsicherheiten (U) in relativ-% des Messwerts.

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten		
				S_{X0}	X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz-Ber.	U_C	U
11	Na2O	MA-%	20	0,01	0,02	0,03	0,06	1	2,4	7,3
								5	0,9	2,6
								10	0,6	1,7
12	MgO	MA-%	100	0,01	0,02	0,04	0,07	2	2,1	6,3
								10	0,8	2,5
								50	0,3	1,0
13	Al2O3	MA-%	100	0,01	0,03	0,06	0,11	2	1,1	3,3
								10	0,6	1,9
								50	0,4	1,1
14	SiO2	MA-%	100	0,01	0,03	0,06	0,11	5	1,1	3,2
								20	0,5	1,6
								80	0,3	0,8
15	P2O5	MA-%	40	0,002	0,005	0,009	0,017	0,5	1,3	4,0
								2	0,6	1,9
16	SO3	MA-%	60	0,01	0,01	0,02	0,04	0,5	3,5	21,2
								2	1,6	9,5
19	K2O	MA-%	20	0,004	0,01	0,02	0,03	0,2	2,3	7,0
								2	1,1	3,2
								5	0,8	2,4
20	CaO	MA-%	70	0,01	0,02	0,03	0,06	2	1,1	3,4
								10	0,6	1,8
								50	0,3	1,0
21	Sc	ug/g	350	1,8	3,7	7,3	14	50	4,6	13,8
								200	1,6	4,8
22	TiO2	MA-%	8	0,002	0,005	0,010	0,019	0,5	1,4	4,2
								2	0,7	2,0
23	V	ug/g	5500	2	5	10	16	100	4,4	13,2
								500	2,6	7,7
24	Cr	ug/g	500000	2	4	9	16	100	4,6	13,9
								1000	3,2	9,6
25	Mn	ug/g	35000	4	7	15	30	200	3,1	9,3
								2000	0,9	2,6
26	Fe2O3	MA-%	85	0,01	0,01	0,02	0,04	1	1,8	5,4
								10	0,9	2,6
								30	0,6	1,8
27	Co	ug/g	3000	1	2	5	20	50	8,4	25,2
								500	4,5	13,4
28	Ni	ug/g	20000	2	3	6	11	50	5,4	16,2
								500	2,1	6,3
29	Cu	ug/g	15000	2	4	7	25	50	6,3	18,9
								500	4,2	12,6

Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 40, Tabellenseite 2 von 2

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten		
				S_{X0}	X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz-Ber.	U_C	U
30	Zn	ug/g	12000	2	4	7	14	50 500	5,7 1,9	17,1 5,8
31	Ga	ug/g	450	1	1	2	5	25 100	8,2 3,3	24,6 9,8
33	As	ug/g	4000	1	2	5	10	25 100	6,6 4,3	19,8 12,9
37	Rb	ug/g	10000	1	2	3	6	25 100	10,1 4,5	30,3 13,5
38	Sr	ug/g	10000	2	3	6	12	200 2000	6,0 2,4	18,0 7,3
39	Y	ug/g	850	1	2	5	9	25 100	6,9 3,6	20,7 10,8
40	Zr	ug/g	30000	4	8	17	31	100 1000	4,6 2,0	13,8 6,0
41	Nb	ug/g	1000	1	2	3	6	25 100	9,0 6,4	27,0 19,2
42	Mo	ug/g	800	2	5	9	50	100 500	5,9 4,3	17,7 12,9
50	Sn	ug/g	2500	3	6	13	60	100 500	9,3 5,7	27,9 17,1
56	Ba	ug/g	11000	6	12	24	44	200 1000	5,7 4,8	17,1 14,4
57	La	ug/g	1500	4	9	18	33	50 200	7,3 5,0	21,9 15,0
58	Ce	ug/g	1500	2	5	10	18	50 200	7,9 6,0	23,7 18,0
59	Pr	ug/g	250	1	1	2	5	25 100	8,7 5,1	26,1 15,3
60	Nd	ug/g	750	2	4	7	14	50 200	6,5 4,0	19,4 12,0
62	Sm	ug/g	120	1	1	2	5	25 100	7,4 6,1	22,2 18,3
72	Hf	ug/g	200	0,4	1	2	3	10 100	6,3 3,1	19,0 9,3
73	Ta	ug/g	800	3	5	10	30	50 200	6,1 3,6	18,2 10,7
74	W	ug/g	1200	4	8	16	50	100 500	6,9 5,0	20,7 15,0
82	Pb	ug/g	7500	2	4	8	25	50 500	5,3 3,0	15,9 8,9
83	Bi	ug/g	2000	2	4	7	30	50 200	6,8 4,6	20,4 13,7
90	Th	ug/g	1200	1	2	4	20	25 100	7,1 3,6	21,4 10,8
92	U	ug/g	750	1	1	2	10	25 100	5,8 3,9	17,4 11,7

11.9 Kalibrationsparameter Messprogramm Powder 50

Parameterumfang der Messprogramme, Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- (X_{NG}), Erfassungs- (X_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (X_{BG}). Konzentrationsabhängige kombinierte (U_C) und erweiterte Messunsicherheiten (U) in relativ-% des Messwerts.

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten		
				S_{X0}	X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz.	U_C	U
9	F	MA-%	7	0,006	0,013	0,026	0,048	0,1	15,7	47,1
								1	6,4	19,2
11	Na2O	MA-%	20	0,02	0,05	0,10	0,18	1	6,1	18,3
								5	3,7	11,1
12	MgO	MA-%	100	0,02	0,03	0,06	0,12	1	6,6	19,8
								5	2,7	8,1
								20	1,3	3,8
13	Al2O3	MA-%	100	0,10	0,20	0,41	0,76	2	8,6	25,8
								10	4,5	13,5
								40	2,6	7,8
14	SiO2	MA-%	100	0,24	0,49	0,98	1,81	10	4,9	14,7
								50	1,4	4,2
15	P2O5	MA-%	40	0,01	0,02	0,03	0,06	1	1,8	5,4
								5	0,7	2,1
16	SO3	MA-%	60	0,01	0,02	0,04	0,07	0,5	5,3	32,1
								3	2,0	12,0
								10	1,0	6,0
17	Cl	MA-%	5	0,004	0,008	0,015	0,068	0,2	8,1	24,3
								2	3,1	9,2
19	K2O	MA-%	20	0,00	0,01	0,02	0,03	0,5	4,9	14,7
								2	2,5	7,5
								10	1,2	3,5
20	CaO	MA-%	70	0,01	0,02	0,05	0,09	2	3,3	9,9
								10	2,0	6,0
								50	1,2	3,6
22	TiO2	MA-%	8	0,01	0,01	0,02	0,04	0,2	3,5	10,5
								2	1,2	3,6
23	V	ug/g	5500	2	5	9	17	100	3,9	11,6
								500	1,1	3,2
24	Cr	ug/g	50000	2	4	9	16	100	4,3	13,0
								500	1,8	5,4
25	Mn	ug/g	35000	4	9	18	33	200	7,0	21,0
								1000	3,8	11,4
26	Fe2O3	MA-%	85	0,01	0,03	0,06	0,11	1	4,5	13,5
								20	1,4	4,2
27	Co	ug/g	3000	1	2	5	9	50	7,7	23,2
								200	3,0	9,0
28	Ni	ug/g	20000	2	4	8	15	50	5,8	17,5
								200	2,3	6,9
29	Cu	ug/g	15000	2	3	7	15	50	8,6	25,7
								200	6,1	18,3

Kalibrationsparameter Messprogramm Powder 50, Tabellenseite 2 von 3

Z	Element/ Oxid	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten		
				S_{X0}	X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz-Ber.	U_C	U
30	Zn	ug/g	12000	2	4	8	15	50 200	4,5 3,1	13,5 9,3
31	Ga	ug/g	450	1	2	3	6	20 100	5,7 3,4	17,2 10,2
32	Ge	ug/g	400	0	0	1	2	5 20	6,9 3,3	20,8 9,9
33	As	ug/g	4000	1	1	3	15	50 100	7,3 5,3	22,0 15,9
34	Se	ug/g	50	0	1	1	5	10 20	8,9 7,1	26,8 21,3
35	Br	ug/g	350	1	2	3	6	20 100	10,4 5,3	31,2 15,9
37	Rb	ug/g	10000	1	2	4	7	20 100	10,2 4,2	30,6 12,6
38	Sr	ug/g	10000	2	3	6	11	100 1000	4,7 1,8	14,1 5,4
39	Y	ug/g	850	1	1	2	5	20 100	8,3 4,6	24,9 13,8
40	Zr	ug/g	30000	2	5	9	17	100 1000	4,6 2,3	13,8 6,9
41	Nb	ug/g	1000	1	2	4	7	20 100	8,1 3,7	24,3 11,1
42	Mo	ug/g	800	2	4	7	25	50 200	8,7 7,5	26,2 22,5
47	Ag	ug/g	200	1	1	2	15	20 100	5,1 2,2	15,3 6,6
48	Cd	ug/g	500	0	1	1	2	5 20	13,1 10,4	39,3 31,2
49	In	ug/g	10	0	0	0	1	5	5,7	17,0
50	Sn	ug/g	2500	5	9	19	35	50 200	11,5 8,4	34,6 25,2
51	Sb	ug/g	800	1	3	5	25	50 200	8,7 7,4	26,1 22,2
52	Te	ug/g	15	0	0	1	2	5	4,5	13,6
53	I	ug/g	450	1	3	5	10	20 100	11,0 8,2	33,0 24,5
55	Cs	ug/g	450	3	6	12	22	50 200	9,8 7,1	29,5 21,3
56	Ba	ug/g	11000	3	6	13	24	200 1000	6,6 3,6	19,8 10,8
57	La	ug/g	1500	3	5	10	19	50 200	8,9 3,5	26,7 10,5

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_C	U
58	Ce	ug/g	1500	3	6	13	24	50 200	8,4 4,7	25,1 14,1
59	Pr	ug/g	250	2	4	9	16	50 200	4,6 1,8	13,8 5,4
60	Nd	ug/g	750	1	1	2	10	50 200	6,6 2,1	19,8 6,3
62	Sm	ug/g	120	1	1	2	10	20 100	4,1 1,3	12,3 3,9
72	Hf	ug/g	200	0	1	1	3	10 50	6,9 4,9	20,8 14,7
73	Ta	ug/g	800	2	4	7	25	50 200	5,2 2,5	15,6 7,5
74	W	ug/g	1200	2	5	9	25	50 200	5,5 3,2	16,6 9,6
80	Hg	ug/g	40	0	1	1	5	10	10,1	30,4
81	Tl	ug/g	50	0	1	1	5	10	7,6	22,9
82	Pb	ug/g	12000	3	5	10	19	50 500	4,5 2,9	13,5 8,7
83	Bi	ug/g	2000	1	2	4	25	50 200	7,3 5,6	22,0 16,8
90	Th	ug/g	1200	1	1	3	20	50 200	6,6 3,5	19,8 10,5
92	U	ug/g	750	1	1	2	20	50 200	11,5 9,7	34,5 29,1

11.10 Kalibrationsparameter IR-Spektrometrie – Kohlenstoffbestimmung

Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- (X_{NG}), Erfassungs- (X_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (XBG). Konzentrationsabhängige systematische (U_{bias}), zufällige (U_{Rw}), kombinierte (U_C) und erweiterte Messunsicherheiten (U) in relativ-% des Messwertes.

Z	Parameter	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen			Messunsicherheiten				
				X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz-Ber.	U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U
9	C-gesamt	MA-%	100	0,012	0,030	0,060	0 - 5	2,6	1,7	3,1	6,2
							> 5	1,1	0,9	1,4	2,8
9	TOC	MA-%	100	0,012	0,030	0,060	0 - 1	4,3	7,9	9,0	18,0
							> 1	3,8	1,7	4,2	8,4
9	TIC	MA-%	50	0,012	0,030	0,060	0 - 2	10,0	5,7	11,5	23,0
							> 2	2,4	0,4	2,5	4,9

11.11 Kalibrationsparameter Gravimetrie – Glühverlustbestimmung

Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- (X_{NG}), Erfassungs- (X_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (XBG). Konzentrationsabhängige systematische (U_{bias}), zufällige (U_{Rw}), kombinierte (U_C) und erweiterte Messunsicherheiten (U) in relativ-% des Messwertes.

Z	Parameter	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen			Messunsicherheiten				
				X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz-Ber.	U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U
-	Glühverlust (LOI)	MA-%	100	0,008	0,021	0,042	0 - 5	2,8	1,6	3,2	6,4
							> 5	1,2	1,0	1,5	3,1

11.12 Kalibrationsparameter Gravimetrie – Bestimmung Rohdichte

Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- (X_{NG}), Erfassungs- (X_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (XBG). Konzentrationsabhängige systematische (U_{bias}), zufällige (U_{Rw}), kombinierte (U_C) und erweiterte Messunsicherheiten (U) in relativ-% des Messwertes.

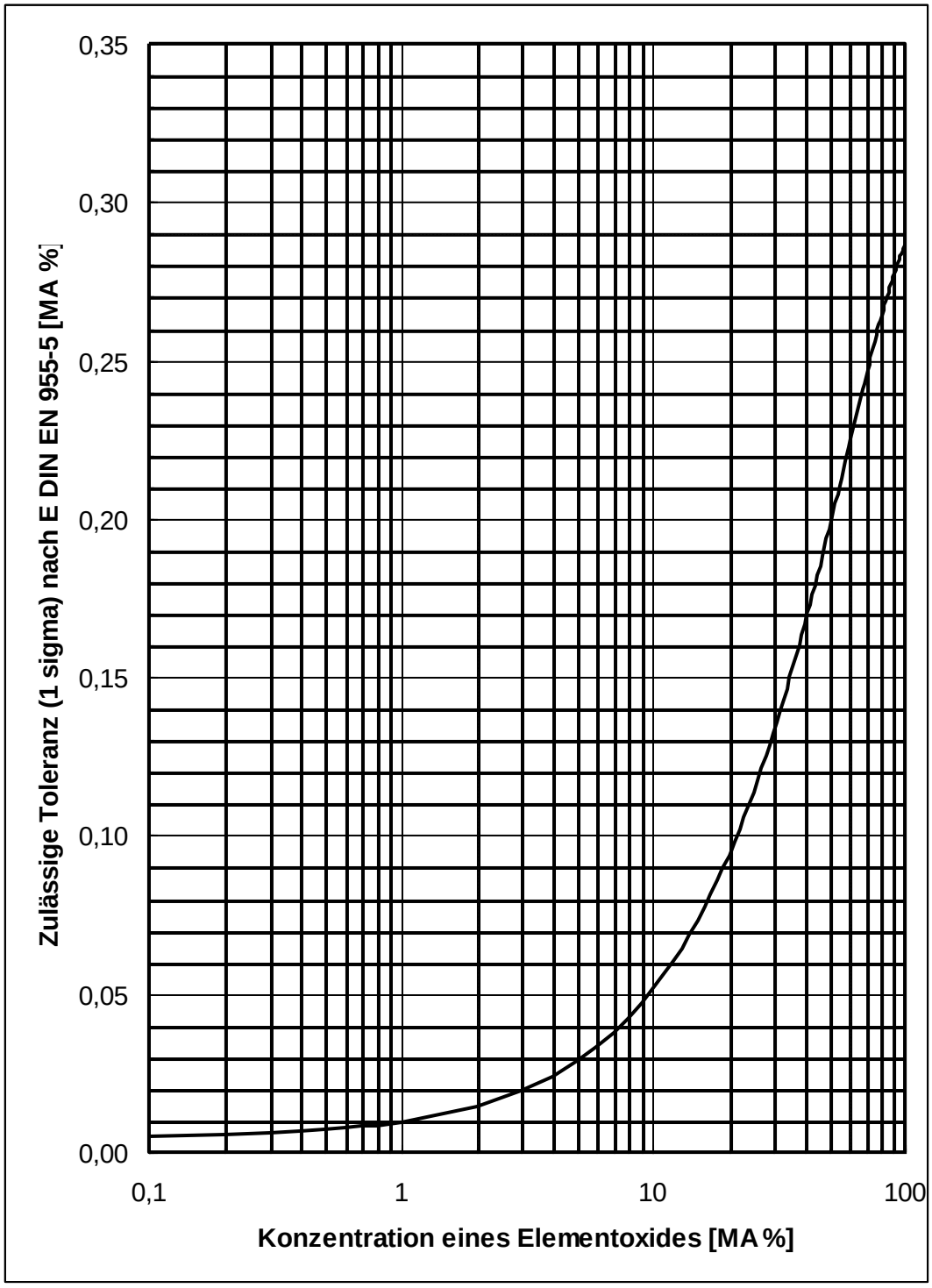
Parameter	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen			Messunsicherheiten				
			X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz-Ber.	U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U
Rohdichte	g cm^{-3}	---	---	---	---	---	1,0	0,1	1,0	2,0

11.13 Kalibrationsparameter – Bestimmung HBCDD

Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- (X_{NG}), Erfassungs- (X_{EG}) und Bestimmungsgrenzen (XBG). Konzentrationsabhängige systematische (U_{bias}), zufällige (U_{Rw}), kombinierte (U_C) und erweiterte Messunsicherheiten (U) in relativ-% des Messwertes.

Z	Parameter	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen			Messunsicherheiten				
				X_{NG}	X_{EG}	X_{BG}	Konz-Ber.	U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U
-	HBCDD	mg/kg	10000			100	< 2000	1,6	3,4	3,8	7,6
							> 2000	1,6	2,6	3,0	6,0

11.14 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.



11.15 Tabelle Quantile t-Verteilung

Quelle: http://de.wikipedia.org/wiki/Studentsche_t-Verteilung								
Anzahl	**P für zweiseitigen Vertrauensbereich**							
Freiheitsgr.	**0,5**	**0,75**	**0,8**	**0,9**	**0,95**	**0,98**	**0,99**	**0,998**
n	**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
\infty	0,674	1,150	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090

11.16 Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Bead24

Parameter	alle	Maßeinheit	MA-%	Datum	18.04.2023	
Messprogramm	Bead 24			Durchführung	Dr. S. Pierdzig	

Berechnung einzelne Messunsicherheiten U_{bias} und U_{RW} = Faktor x Messwert^{Exponent} x Messwert/100

Berechnung kombinierte Messunsicherheit U_C = Wurzel ($U_{bias}^2 + U_{Rwa}^2 + U_{Rwb}^2$)

Berechnung erweiterte Messunsicherheit U = U_C x 2

Para-meter	System. Fehler U_{bias}		Zufälliger Fehler U_{rwa}		Zufälliger Fehler U_{rwb}		Mess-wert	Messunsicherheit absolut					Messunsicherheit relativ-%				
	Faktor	Exponent	Faktor	Exponent	Faktor	Exponent		U_{bias}	U_{rwa}	U_{rwb}	U_C	U	U_{bias}	U_{rwa}	U_{rwb}	U_C	U
SiO2	9,1626	-0,833	0,4197	-0,779	2,079	-0,569	**50**	0,18	0,01	0,11	0,21	0,42	0,35	0,02	0,22	0,42	0,84
Al2O3	3,1611	-0,652	0,3910	-0,685	1,211	-0,515	**20**	0,09	0,01	0,05	0,10	0,21	0,45	0,05	0,26	0,52	1,04
Fe2O3	2,1844	-0,458	0,1369	-0,200	1,609	-0,359	**25**	0,13	0,02	0,13	0,18	0,36	0,50	0,07	0,51	0,72	1,43
Cr2O3	0,9720	-0,257	0,4035	-0,475	2,181	-0,317	**0,1**	0,002	0,001	0,005	0,005	0,010	1,76	1,20	4,53	5,00	10,00
MnO	0,7377	-0,180	0,2707	-0,600	0,299	-0,767	**0,1**	0,001	0,001	0,002	0,002	0,005	1,12	1,08	1,75	2,34	4,68
TiO2	1,0995	-0,413	0,4436	-0,614	1,277	-0,577	**0,3**	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	1,81	0,93	2,56	3,27	6,53
V2O5	0,3101	-0,585	0,5961	-0,505	0,867	-0,565	**1**	0,003	0,006	0,009	0,011	0,022	0,31	0,60	0,87	1,10	2,19
P2O5	1,3298	-0,150	0,2094	-0,609	0,296	-0,763	**1**	0,013	0,002	0,003	0,014	0,028	1,33	0,21	0,30	1,38	2,76
CaO	1,3990	-0,334	0,4947	-0,725	1,583	-0,444	**5**	0,04	0,01	0,04	0,06	0,11	0,82	0,15	0,77	1,14	2,27
MgO	2,1407	-0,511	0,3696	-0,760	1,825	-0,710	**1**	0,02	0,00	0,02	0,03	0,06	2,14	0,37	1,82	2,84	5,67
K2O	0,9572	-0,270	0,4814	-0,579	1,107	-0,503	**1**	0,01	0,00	0,01	0,02	0,03	0,96	0,48	1,11	1,54	3,08
Na2O	2,3125	-0,508	0,4686	-0,767	3,523	-0,626	**1**	0,02	0,00	0,04	0,04	0,08	2,31	0,47	3,52	4,24	8,48
SO3	2,4133	-0,311	0,3796	-0,689	5,425	-0,349	**2,6**	0,05	0,01	0,10	0,11	0,22	1,79	0,20	3,89	4,28	8,57
ZrO2	0,7076	-0,454	0,0320	-0,913	0,314	-0,810	**0,100**	0,002	0,000	0,002	0,003	0,006	2,01	0,26	2,02	2,87	5,73
NiO	1,5725	-0,183	0,1567	-0,639	1,539	-0,418	**0,100**	0,002	0,001	0,004	0,005	0,009	2,40	0,68	4,03	4,74	9,47
CuO	1,1943	-0,347	0,2112	-0,649	0,519	-0,735	**0,100**	0,003	0,001	0,003	0,004	0,008	2,66	0,94	2,82	3,98	7,97
ZnO	0,4164	-0,433	0,1668	-0,648	0,517	-0,570	**0,100**	0,001	0,001	0,002	0,002	0,005	1,13	0,74	1,92	2,35	4,69
Rb2O	0,4915	-0,372	0,0435	-0,819	0,032	-0,946	**0,010**	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	2,73	1,89	2,46	4,13	8,26
SrO	2,1503	-0,108	0,0482	-0,816	0,138	-0,694	**0,100**	0,003	0,000	0,001	0,003	0,006	2,76	0,32	0,68	2,86	5,72
BaO	1,2181	-0,296	0,8665	-0,381	0,116	-1,292	**0,050**	0,001	0,001	0,003	0,003	0,007	2,96	2,71	5,56	6,86	13,72
LOI	1,6649	-0,384	1,1209	-0,609			**20,000**	0,105	0,036	0,000	0,111	0,334	0,53	0,18	0,00	0,56	1,67

11.17 Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Bead40

Parameter	alle	Maßeinheit	MA-%	Datum	18.04.2023
Messprogramm	**Bead 40**	Seite 1		Durchführung	Dr. S. Pierdzig

Berechnung einzelne Messunsicherheiten U_{bias} und U_{RW} = Faktor x Messwert^{Exponent} x Messwert/100

Berechnung kombinierte Messunsicherheit U_C = Wurzel ($U_{bias}^2 + U_{Rw}^2$)

Berechnung erweiterte Messunsicherheit U = U_C * 3

Parameter	System. Fehler U_{bias}		Zufälliger Fehler U_{Rw}		Mess-wert	Messunsicherheit absolut				Messunsicherheit relativ-%			
	Faktor	Exponent	Faktor	Exponent		U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U	U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U
SiO2	1,9837	-0,451	2,7173	-1,161	**80**	0,22	0,01	**0,22**	**0,66**	0,27	0,02	**0,28**	**0,83**
Al2O3	1,3741	-0,343	0,2441	-0,464	**50**	0,18	0,02	**0,18**	**0,54**	0,36	0,04	**0,36**	**1,08**
Fe2O3	1,7993	-0,323	0,2355	-0,632	**30**	0,18	0,01	**0,18**	**0,54**	0,60	0,03	**0,60**	**1,80**
TiO2	0,9105	-0,515	0,2820	-0,853	**2**	0,0127	0,0031	**0,013**	**0,039**	0,64	0,16	**0,66**	**1,97**
P2O5	0,9076	-0,538	0,1091	-0,854	**2**	0,0125	0,0012	**0,013**	**0,038**	0,63	0,06	**0,63**	**1,88**
SO3	2,3685	-0,576	0,0870	-1,124	**2**	0,03	0,00	**0,03**	**0,19**	1,59	0,04	**1,59**	**9,54**
CaO	1,3994	-0,364	0,4077	-0,576	**50**	0,17	0,02	**0,17**	**0,51**	0,34	0,04	**0,34**	**1,02**
MgO	3,0986	-0,572	0,4168	-0,798	**50**	0,17	0,01	**0,17**	**0,50**	0,33	0,02	**0,33**	**0,99**
K2O	1,2352	-0,268	0,4060	-0,734	**5**	0,04	0,01	**0,04**	**0,12**	0,80	0,12	**0,81**	**2,44**
Na2O	2,3949	-0,630	0,3626	-0,571	**10**	0,06	0,01	**0,06**	**0,17**	0,56	0,10	**0,57**	**1,71**

Parameter	**alle**	Maßeinheit	mg/kg	Datum	18.04.2023
Messprogramm	**Bead 40**	Seite 2		Durchführung	Dr. S. Pierdzig

Parameter	System. Fehler U_{bias}		Zufälliger Fehler U_{Rw}		**Mess-wert**	Messunsicherheit absolut				Messunsicherheit relativ-%			
	Faktor	Exponent	Faktor	Exponent		U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U	U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U
Mn	56,3700	-0,555	18,9570	-0,577	**2000**	16,6	4,7	**17**	**52**	0,8	0,2	**0,9**	**2,6**
Sc	61,1920	-0,705	111,7100	-0,977	**200**	2,9	1,3	**3**	**10**	1,5	0,6	**1,6**	**4,8**
V	16,1190	-0,314	13,2430	-0,389	**500**	11,5	5,9	**13**	**39**	2,3	1,2	**2,6**	**7,7**
Cr	5,7909	-0,088	55,0030	-0,664	**1000**	31,5	5,6	**32**	**96**	3,2	0,6	**3,2**	**9,6**
Co	19,3970	-0,239	39,4570	-0,609	**50**	3,8	1,8	**4**	**13**	7,6	3,6	**8,4**	**25,3**
Ni	19,4030	-0,365	34,5840	-0,646	**50**	2,3	1,4	**3**	**8**	4,7	2,8	**5,4**	**16,2**
Cu	7,1479	-0,092	32,5230	-0,541	**50**	2,5	2,0	**3**	**10**	5,0	3,9	**6,3**	**19,0**
Zn	24,7770	-0,418	50,3680	-0,714	**50**	2,4	1,5	**3**	**9**	4,8	3,1	**5,7**	**17,2**
Ga	32,0250	-0,512	178,0800	-1,089	**25**	1,5	1,3	**2**	**6**	6,2	5,3	**8,2**	**24,5**
As	14,6150	-0,275	16,0880	-0,564	**100**	4,1	1,2	**4**	**13**	4,1	1,2	**4,3**	**12,9**
Rb	27,9280	-0,433	90,6140	-0,780	**100**	3,8	2,5	**5**	**14**	3,8	2,5	**4,5**	**13,6**
Sr	47,5480	-0,392	13,4870	-0,602	**200**	11,9	1,1	**12**	**36**	6,0	0,6	**6,0**	**18,0**
Y	14,1340	-0,304	175,1300	-1,146	**100**	3,5	0,9	**4**	**11**	3,5	0,9	**3,6**	**10,8**
Zr	22,2830	-0,346	55,1540	-0,897	**100**	4,5	0,9	**5**	**14**	4,5	0,9	**4,6**	**13,8**
Nb	18,3440	-0,230	54,0620	-1,030	**100**	6,4	0,5	**6**	**19**	6,4	0,5	**6,4**	**19,1**
Mo	13,4400	-0,183	20,9990	-0,652	**500**	21,6	1,8	**22**	**65**	4,3	0,4	**4,3**	**13,0**
Sn	35,9380	-0,494	30,5060	-0,277	**100**	3,7	8,5	**9**	**28**	3,7	8,5	**9,3**	**27,9**

Ba	8,4732	-0,097	7,0147	-0,183	**1000**	43,4	19,8	48	143	4,3	2,0	4,8	14,3
La	13,5580	-0,258	15,7090	-0,276	**50**	2,5	2,7	4	11	4,9	5,3	7,3	21,8
Ce	11,9680	-0,139	40,5260	-0,607	**200**	11,5	3,3	12	36	5,7	1,6	6,0	17,9
Pr	26,4360	-0,417	14,5910	-0,318	**100**	3,9	3,4	5	15	3,9	3,4	5,1	15,4
Nd	18,5380	-0,302	27,2280	-0,559	**200**	7,5	2,8	8	24	3,7	1,4	4,0	12,0
Sm	10,8640	-0,126	13,0280	-0,649	**100**	6,1	0,7	6	18	6,1	0,7	6,1	18,3
Hf	12,5070	-0,302	11,9730	-1,085	**10**	0,6	0,1	1	2	6,2	1,0	6,3	19,0
Ta	79,5030	-0,762	11,1720	-0,231	**50**	2,0	2,3	3	9	4,0	4,5	6,1	18,2
W	14,8710	-0,179	25,1700	-0,528	**500**	24,4	4,7	25	75	4,9	0,9	5,0	14,9
Pb	10,5030	-0,205	43,7840	-0,734	**50**	2,4	1,2	3	8	4,7	2,5	5,3	16,0
Bi	18,1360	-0,28	10,6720	-0,316	**200**	8,2	4,0	9	27	4,1	2,0	4,6	13,7
Th	20,8550	-0,397	47,8280	-0,762	**100**	3,4	1,4	4	11	3,4	1,4	3,6	10,9
U	11,0080	-0,229	36,7200	-0,848	**100**	3,8	0,7	4	12	3,8	0,7	3,9	11,7

11.18 Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Powder

Parameter	alle	Maßeinheit	MA-%	Datum	18.04.2023
Messprogramm	**Powder**	Seite 1		Durchführung	Dr. S. Pierdzig

Berechnung einzelne Messunsicherheiten U_{bias} und U_{RW} = Faktor x Messwert^{Exponent} x Messwert/100

Berechnung kombinierte Messunsicherheit U_C = Wurzel ($U_{bias}^2 + U_{Rw}^2$)

Berechnung erweiterte Messunsicherheit U = U_C * 3

Parameter	System. Fehler U_{bias}		Zufälliger Fehler U_{Rw}		Mess-wert	Messunsicherheit absolut				Messunsicherheit relativ-%			
	Faktor	Exponent	Faktor	Exponent		U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U	U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U
SiO2	11,6740	-0,544	15,1490	-1,626	**50**	0,69	0,03	**0,70**	**2,09**	1,4	0,1	**1,4**	**4,2**
Al2O3	11,3780	-0,404	0,3889	-0,638	**40**	1,03	0,01	**1,03**	**3,08**	2,6	0,0	**2,6**	**7,7**
Fe2O3	4,4652	-0,396	0,4536	-0,555	**20**	0,27	0,02	**0,27**	**0,82**	1,4	0,1	**1,4**	**4,1**
TiO2	1,5985	-0,455	0,2577	-0,817	**2**	0,023	0,003	**0,024**	**0,071**	1,2	0,1	**1,2**	**3,5**
P2O5	1,7908	-0,598	0,2985	-0,663	**1**	0,018	0,003	**0,018**	**0,054**	1,8	0,3	**1,8**	**5,4**
CaO	4,0570	-0,314	0,3949	-0,670	**50**	0,59	0,01	**0,59**	**1,78**	1,2	0,0	**1,2**	**3,6**
MgO	6,5827	-0,546	0,3667	-0,709	**20**	0,26	0,01	**0,26**	**0,77**	1,3	0,0	**1,3**	**3,8**
K2O	3,5137	-0,485	0,2271	-0,650	**2**	0,05	0,00	**0,05**	**0,15**	2,5	0,1	**2,5**	**7,5**
Na2O	6,1118	-0,307	0,2982	-0,891	**5**	0,19	0,00	**0,19**	**0,56**	3,7	0,1	**3,7**	**11,2**
SO3	3,6314	-0,554	0,3118	-0,361	**10**	0,10	0,01	**0,10**	**0,61**	1,0	0,1	**1,0**	**6,1**
F	6,3668	-0,390	0,5435	-0,472	**1,000**	0,064	0,005	**0,064**	**0,192**	6,4	0,5	**6,4**	**19,2**
Cl	4,0987	-0,419	0,2252	-0,937	**0,200**	0,016	0,002	**0,016**	**0,049**	8,0	1,0	**8,1**	**24,3**

Parameter	**alle**	Maßeinheit	mg/kg	Datum	18.04.2023
Messprogramm	**Powder**	Seite 1		Durchführung	Dr. S. Pierdzig

Parameter	System. Fehler U_{bias}		Zufälliger Fehler U_{Rw}		Mess-wert	Messunsicherheit absolut				Messunsicherheit relativ-%			
	Faktor	Exponent	Faktor	Exponent		U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U	U_{bias}	U_{Rw}	U_C	U
V	276,940	-0,951	19,315	-0,523	**500**	3,8	3,7	**5**	**16**	0,8	0,7	**1,1**	**3,2**
Mn	47,9110	-0,368	30,8260	-0,579	**1000**	37,7	5,6	**38**	**114**	3,8	0,6	**3,8**	**11,4**
Cr	42,3180	-0,512	47,2410	-0,723	**500**	8,8	2,6	**9**	**28**	1,8	0,5	**1,8**	**5,5**
Co	97,2790	-0,666	69,9420	-0,814	**50**	3,6	1,4	**4**	**12**	7,2	2,9	**7,7**	**23,2**
Ni	64,7760	-0,643	43,8890	-0,727	**200**	4,3	1,9	**5**	**14**	2,1	0,9	**2,3**	**7,0**
Cu	19,5123	-0,221	20,3410	-0,551	**200**	12,1	2,2	**12**	**37**	6,1	1,1	**6,1**	**18,4**
Zn	8,1382	-0,189	36,0160	-0,710	**200**	6,0	1,7	**6**	**19**	3,0	0,8	**3,1**	**9,3**
Ga	11,9980	-0,276	26,8610	-0,820	**100**	3,4	0,6	**3**	**10**	3,4	0,6	**3,4**	**10,3**
Ge	10,952	-0,411	23,158	-1,092	**20**	0,6	0,2	**1**	**2**	3,2	0,9	**3,3**	**9,9**
As	32,2290	-0,406	70,6250	-0,790	**100**	5,0	1,9	**5**	**16**	5,0	1,9	**5,3**	**15,9**
Se	16,4894	-0,301	12,4190	-0,558	**20**	1,3	0,5	**1**	**4**	6,7	2,3	**7,1**	**21,3**
Br	35,3110	-0,411	7,9297	-0,595	**20**	2,1	0,3	**2**	**6**	10,3	1,3	**10,4**	**31,2**
Rb	48,7170	-0,535	26,432	-0,754	**20**	2,0	0,6	**2**	**6**	9,8	2,8	**10,2**	**30,6**
Sr	33,1550	-0,426	6,4652	-0,534	**1000**	17,5	1,6	**18**	**53**	1,7	0,2	**1,8**	**5,3**
Y	20,9220	-0,336	17,6080	-0,576	**100**	4,5	1,2	**5**	**14**	4,5	1,2	**4,6**	**13,9**
Zr	17,3650	-0,291	11,0260	-0,664	**1000**	23,3	1,1	**23**	**70**	2,3	0,1	**2,3**	**7,0**
Nb	33,7830	-0,482	17,900	-0,851	**20**	1,6	0,3	**2**	**5**	8,0	1,4	**8,1**	**24,3**
Mo	13,2690	-0,108	27,7610	-0,926	**200**	15,0	0,4	**15**	**45**	7,5	0,2	**7,5**	**22,5**

Ag	15,0250	-0,457	20,7030	-0,605	**100**	1,8	1,3	2	7	1,8	1,3	2,2	6,7
Cd	14,9830	-0,128	14,3250	-0,675	**20**	2,0	0,4	2	6	10,2	1,9	10,4	31,2
In	12,9810	-0,625	13,763	-0,924	**5**	0,2	0,2	0	1	4,7	3,1	5,7	17,0
Sn	14,6640	-0,172	25,3250	-0,271	**200**	11,8	12,1	17	51	5,9	6,0	8,4	25,3
Sb	11,1300	-0,080	26,5450	-0,554	**200**	14,6	2,8	15	45	7,3	1,4	7,4	22,3
Te	10,4130	-0,773	12,7650	-0,824	**5**	0,2	0,2	0	1	3,0	3,4	4,5	13,6
I	13,9550	-0,130	19,322	-0,416	**100**	7,7	2,8	8	25	7,7	2,8	8,2	24,5
Cs	10,3880	-0,081	42,0030	-0,548	**200**	13,5	4,6	14	43	6,8	2,3	7,1	21,4
Ba	35,8950	-0,339	133,6100	-0,731	**1000**	34,5	8,6	36	107	3,5	0,9	3,6	10,7
La	99,9870	-0,660	71,5310	-0,694	**200**	6,1	3,6	7	21	3,0	1,8	3,5	10,6
Ce	27,2650	-0,350	57,738	-0,641	**50**	3,5	2,4	4	13	6,9	4,7	8,4	25,1
Nd	368,6500	-1,166	86,7370	-0,713	**200**	1,5	4,0	4	13	0,8	2,0	2,1	6,4
Pr	66,0520	-0,689	9,3645	-0,525	**200**	3,4	1,2	4	11	1,7	0,6	1,8	5,4
Sm	30,7260	-0,749	19,5970	-0,688	**100**	1,0	0,8	1	4	1,0	0,8	1,3	3,8
Hf	11,0060	-0,208	7,215	-0,733	**50**	2,4	0,2	2	7	4,9	0,4	4,9	14,7
Ta	27,1030	-0,493	33,5060	-0,590	**200**	4,0	2,9	5	15	2,0	1,5	2,5	7,4
W	22,2620	-0,372	44,3150	-0,801	**200**	6,2	1,3	6	19	3,1	0,6	3,2	9,5
Hg	30,0100	-0,485	14,4250	-0,769	**10**	1,0	0,2	1	3	9,8	2,5	10,1	30,4
Tl	30,1040	-0,618	11,1760	-0,664	**10**	0,7	0,2	1	2	7,3	2,4	7,6	22,9
Pb	14,7830	-0,263	48,9720	-0,880	**50**	2,6	0,8	3	8	5,3	1,6	5,5	16,5
Bi	12,3360	-0,154	46,0750	-0,713	**200**	10,9	2,1	11	33	5,5	1,1	5,6	16,7
Th	39,6780	-0,461	56,4460	-0,984	**200**	6,9	0,6	7	21	3,4	0,3	3,5	10,4
U	18,7760	-0,125	27,6630	-0,942	**200**	19,4	0,4	19	58	9,7	0,2	9,7	29,1