



Analyse Service GmbH

## Verfahrensbeschreibung

RFA VB01 CRB Report

### Validierung von Prüfverfahren:

- Röntgenfluoreszenzanalyse
- Infrarotspektrometrie
- Röntgenmikroanalyse

	Datum	Name	Unterschrift
<b>Erstellt</b>	1996-08	Dr. Pierdzig	
<b>Geprüft/Freigabe</b>	20.04.2023	Dr. Seidel	
<b>Revision (Nr. 17)</b>	18.04.2023	Dr. Pierdzig	
<b>Gültig ab</b>	24.04.2023		

<b>1</b>	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	
<b>1</b>	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Mitgeltende Vorschriften</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>
7.1	<b>Richtigkeit - Systematische Fehler (<math>U_{\text{bias}}</math>), Wiederfindungsrate</b>	<b>8</b>
7.2	<b>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 1, U-Rwa (Wiederholpräzision), über Duplikatmessungen	11
7.2.3	Berechnung des zufälligen Fehlers 2, U-Rwb (Laborpräzision), über Mehrfachmessungen von Hausstandards	13
7.3	<b>Berechnung der kombinierten (<math>U_c</math>) und erweiterten Messunsicherheit (U)</b>	<b>14</b>
<b>8</b>	<b>Zielwert- und Mittelwert-Regelkarten</b>	<b>15</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>17</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>18</b>
10.1	Reproduzierbarkeitstest Schamotte	18
10.2	Reproduzierbarkeitstest Schmelzmagnesit	19
10.3	Reproduzierbarkeitstest Zirkonsand	20
10.4	Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer	21
10.5	Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer Pulverpressling, Teil 1	22
10.6	Reproduzierbarkeitstest Tonschiefer Pulverpressling, Teil 2	23
10.7	<b>Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 24</b>	<b>24</b>
10.8	<b>Kalibrationsparameter Messprogramm BEAD 40</b>	<b>25</b>

<b>10.9</b>	<b>Kalibrationsparameter Messprogramm Powder 50</b>	<b>27</b>
10.10	Kalibrationsparameter IR-Spektrometrie – Kohlenstoffbestimmung	30
10.11	Kalibrationsparameter Gravimetrie – Glühverlustbestimmung	30
10.12	Kalibrationsparameter Gravimetrie – Bestimmung Rohdichte	30
10.13	Kalibrationsparameter – Bestimmung HBCDD	30
10.14	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.	31
10.15	Tabelle Quantile t-Verteilung	32
<b>10.16</b>	<b>Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Bead24</b>	<b>33</b>
<b>10.17</b>	<b>Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Bead40</b>	<b>34</b>
<b>10.18</b>	<b>Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Powder</b>	<b>37</b>

## 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. 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 Prüfmethoden Röntgenfluoreszenzanalytik, Gravimetrie 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 Prüfmethoden zusammengefasst. Hier finden sich Zahlenwerte zu den Kalibrationsbereichen der Messprogramme, praktischen Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen, die konzentrations-abhängigen 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.

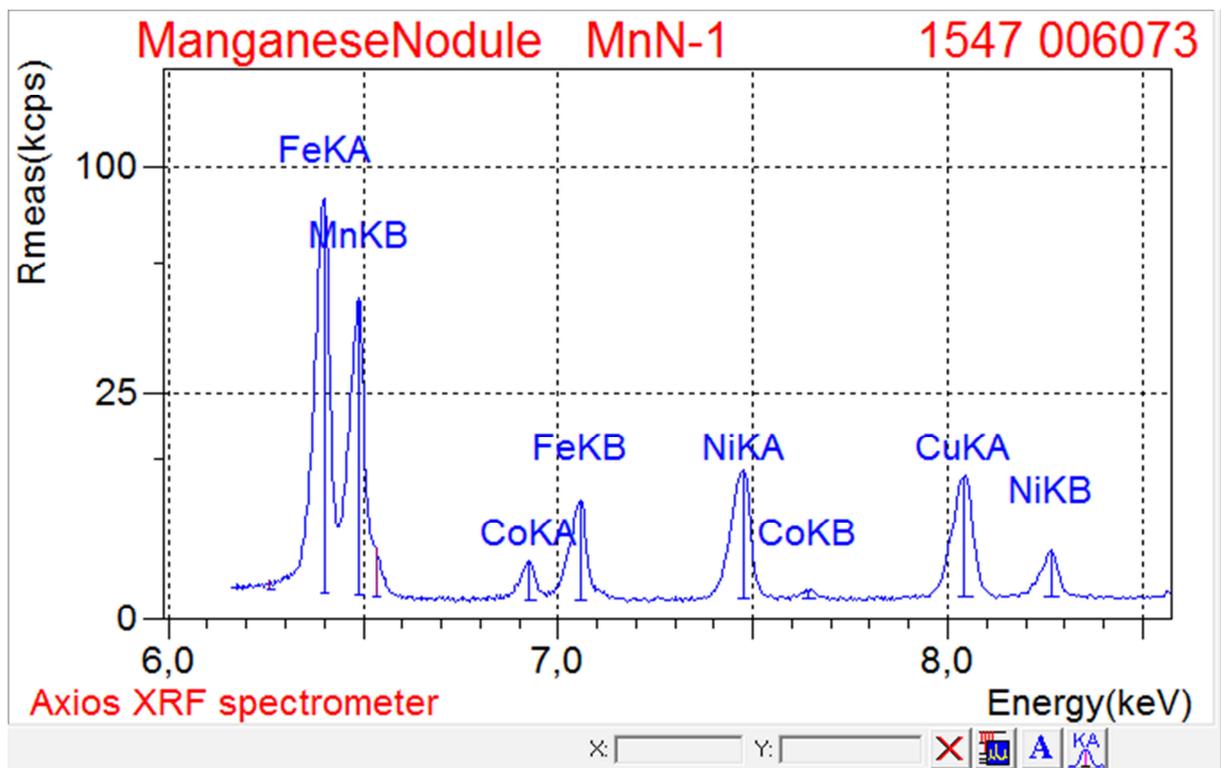
## 4 Anwendungsbereiche der Prüfverfahren

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.



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

## 6 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Insbesondere bei der Analyse hochreiner Roh- und Werkstoffe auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, MgO- oder 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.

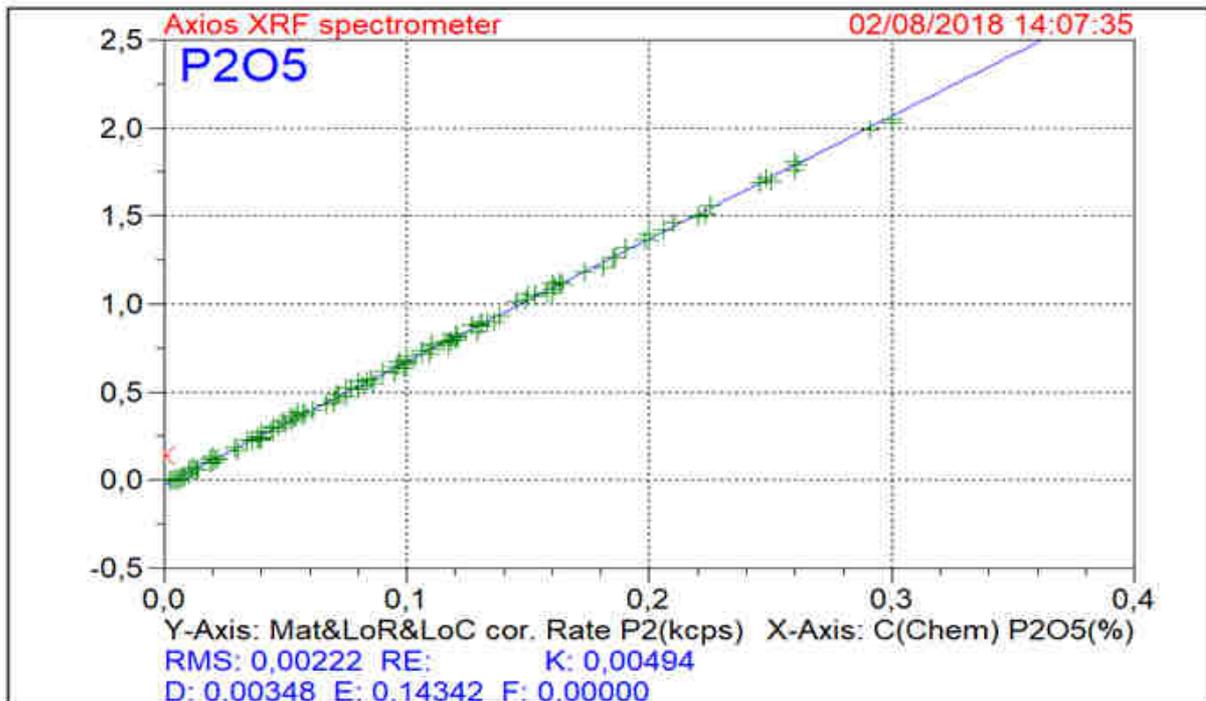
Die Berechnung der praktischen Verfahrensgrenzen erfolgt über die Kalibrierfunktion und deren Verfahrens-Standardabweichung.

Das folgende Beispiel zeigt die Berechnung für den Analyten P205 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.

**Abb. 2:** Bestimmung von Nachweis-, Erfassungsgrenze- 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. $S_{x0}$	0,00222

<b>Nachweisgrenze <math>X_{NG}</math></b>	<b>0,005</b>
<b>Erfassungsgrenze <math>X_{EG}</math></b>	<b>0,009</b>
<b>Bestimmungsgrenze <math>X_{BG}</math></b>	<b>0,017</b>

mit

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

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

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

## 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 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 (**U<sub>bias</sub>**) ergeben und solchen aus zufälligen Fehlern (**U<sub>Rw</sub>**).

### 7.1 Richtigkeit - Systematische Fehler (**U<sub>bias</sub>**), 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

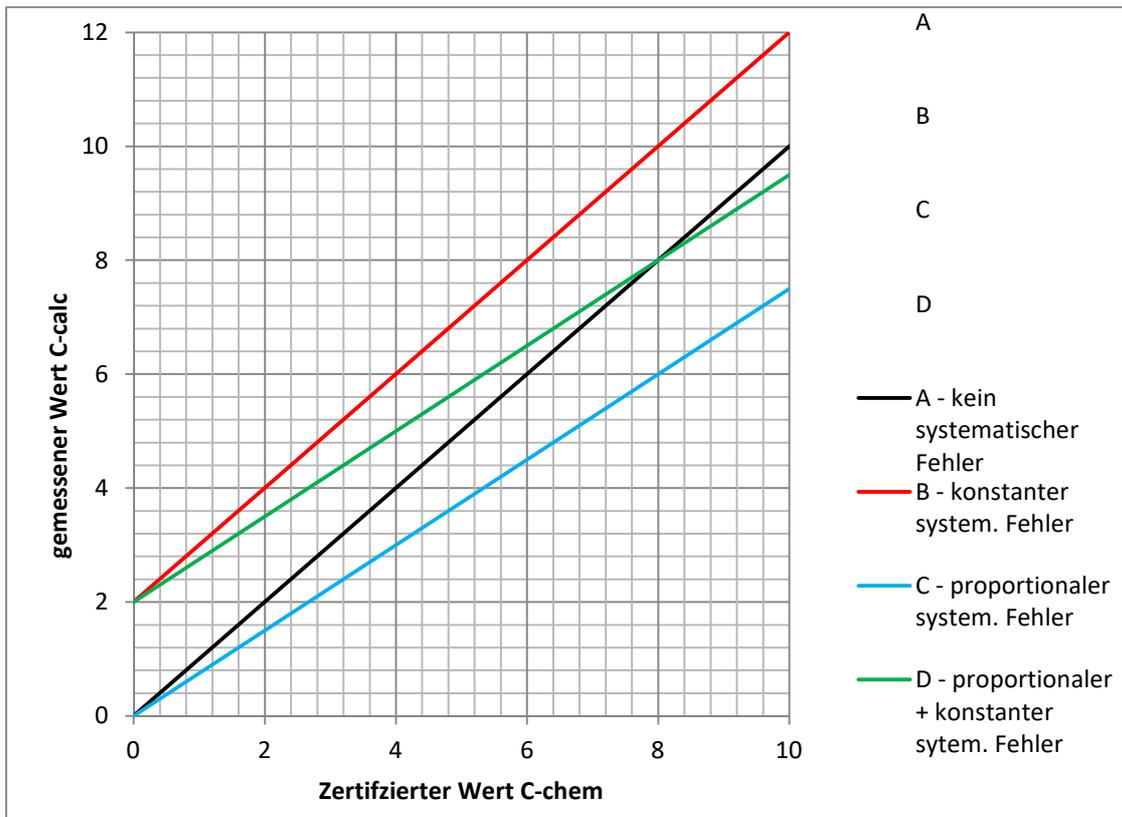
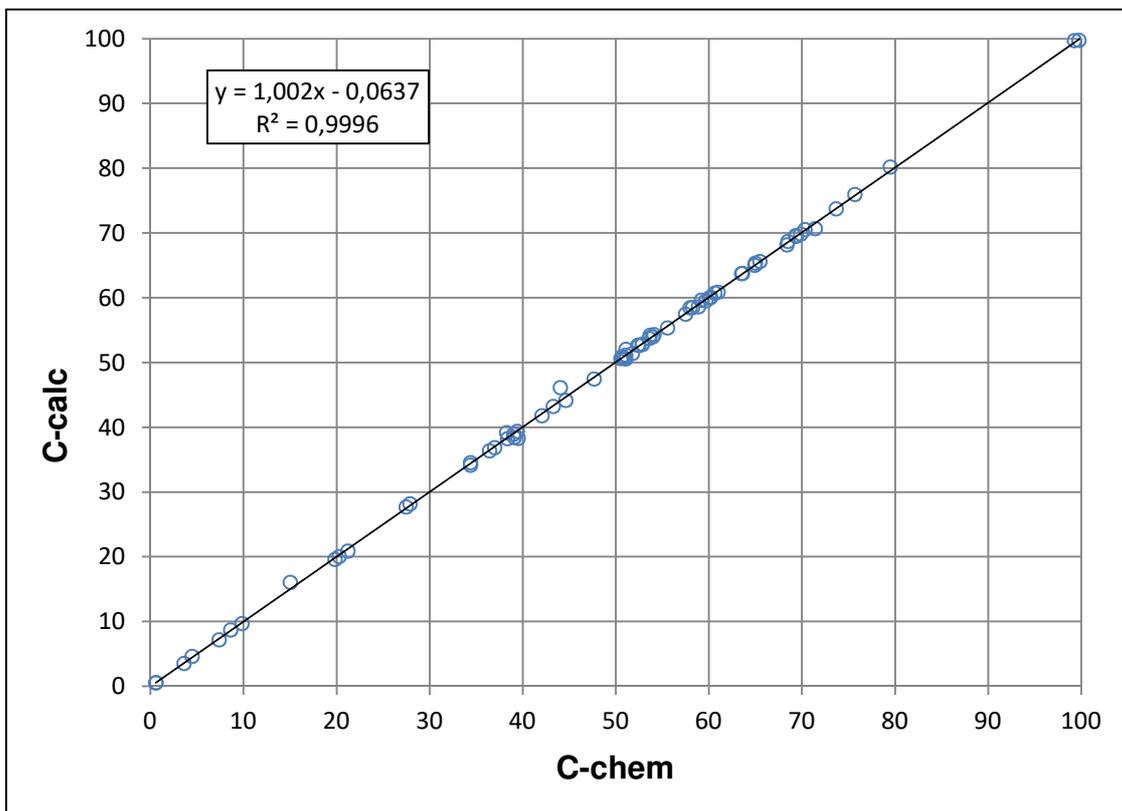
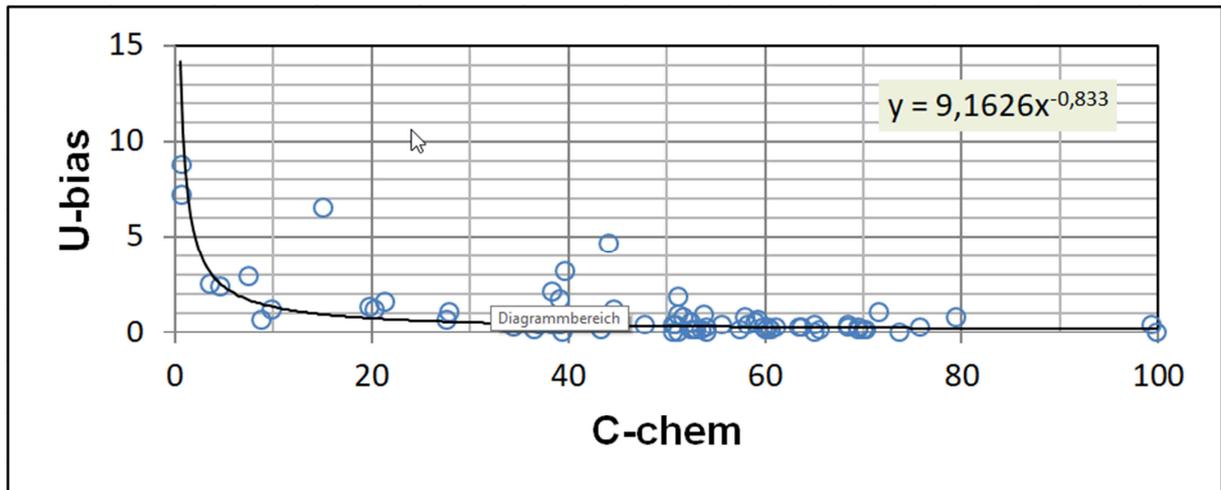


Abb. 4: Vergleich der Gehalte der Referenzproben (C-chem) mit dem Mittelwert der gemessenen Konzentrationen C-calc (Duplikate, n=2) für den Analyten SiO2



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

**Abb. 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
- Zement
- Zirkonsand
- Bauxit

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 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 SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 62.5 Gew.-% wird eine Standardabweichung der Messwerte von 0.3 Gew.-% bestimmt. Die Standardabweichung für die Nebenkomponente SiO<sub>2</sub> in einem Korund wird sicherlich einen anderen Betrag aufweisen.

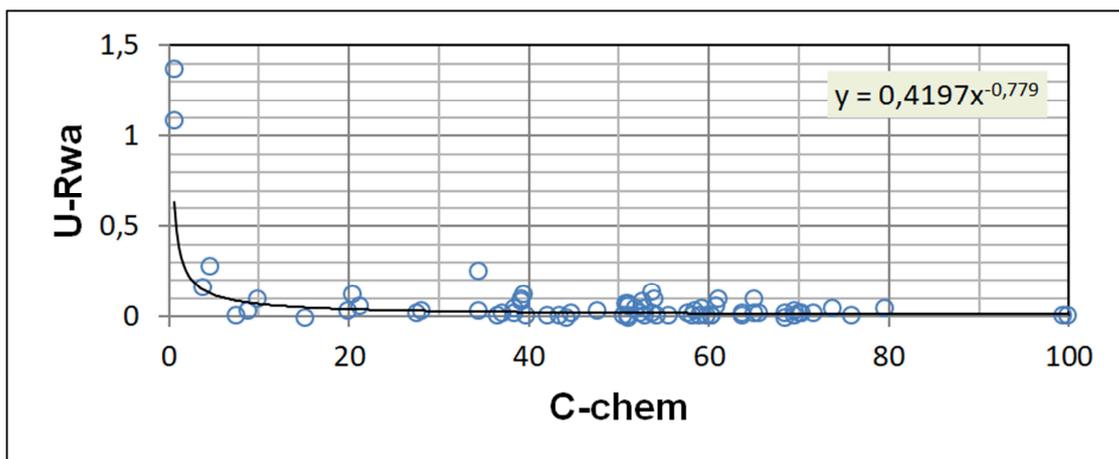
Eine elegante Methode zur Bestimmung der Wiederholpräzision von Analyseergebnissen für unterschiedliche Konzentrationsbereiche bietet die Präparation und Messung von Duplikaten. Die Wiederholpräzision der einzelnen Duplikatbestimmung berechnet sich in Form der Standardabweichung in relativ-% des Mittelwertes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

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

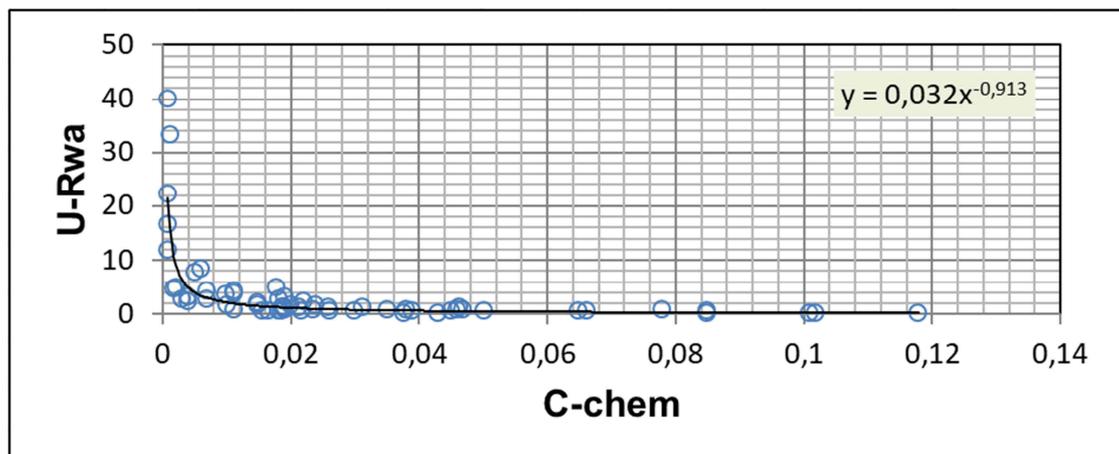
Es zeigt sich ein erwarteter Verlauf: Bei kleinen Messwerten zeigen sich hohe relative Abweichungen in % des Messwertes (Y-Achse, U-Rwa), bei hohen Messwerten ein kleinere relative Abweichungen.

In den Abb. 6 bis 7 wird die Wiederholpräzision für die Parameter  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  grafisch dargestellt.

**Abb. 6:** Grafische Darstellung der Ergebnisse von Duplikatmessungen zur Bestimmung des zufälligen Fehlers 1, U-Rwa, für  $\text{SiO}_2$  (Analyse aus einem Schmelzaufschluss, Wiederholpräzision).



**Abb. 7:** Grafische Darstellung der Ergebnisse von Duplikatmessungen zur Bestimmung des zufälligen Fehlers 1, U-Rwa, für  $\text{ZrO}_2$  (Analyse aus einem Schmelzaufschluss, Wiederholpräzision).



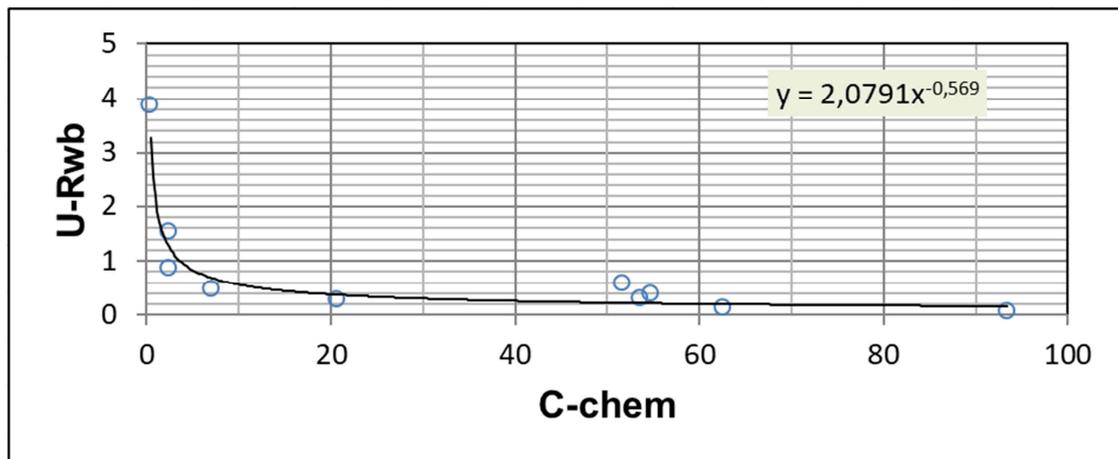
### 7.2.3 Berechnung des zufälligen Fehlers 2, U-Rwb (Laborpräzision), über Mehrfachmessungen von Hausstandards

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), Messgerätestabilitäten, usw. eingehen.

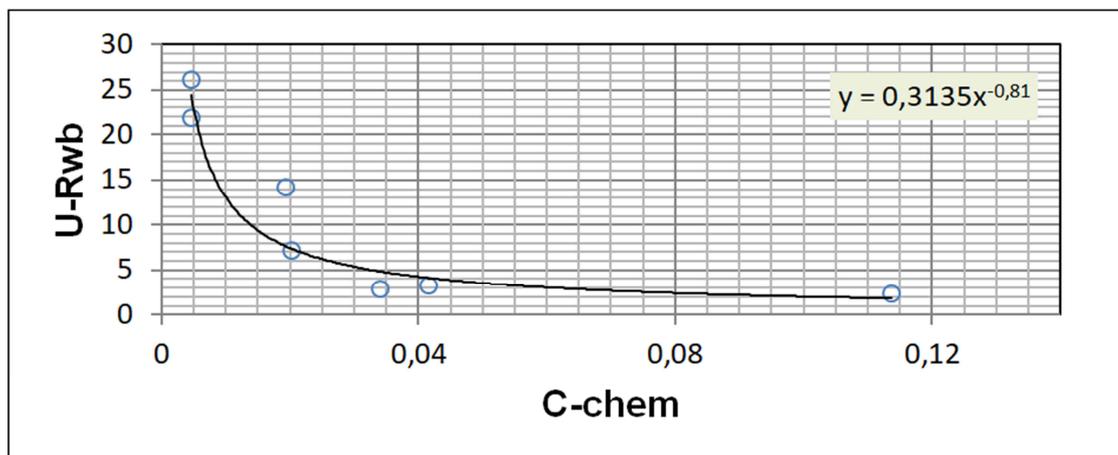
Auch hier wurde versucht, einen möglichst großen Konzentrationsbereich abzudecken, um auch den Betrag des zufälligen Fehlers 2, U-Rwb, dynamisch als Funktion der Konzentration berechnen zu können.

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 SiO<sub>2</sub> (Analyse aus einem Schmelzaufschluss).



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



### 7.3 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.

## 8 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.

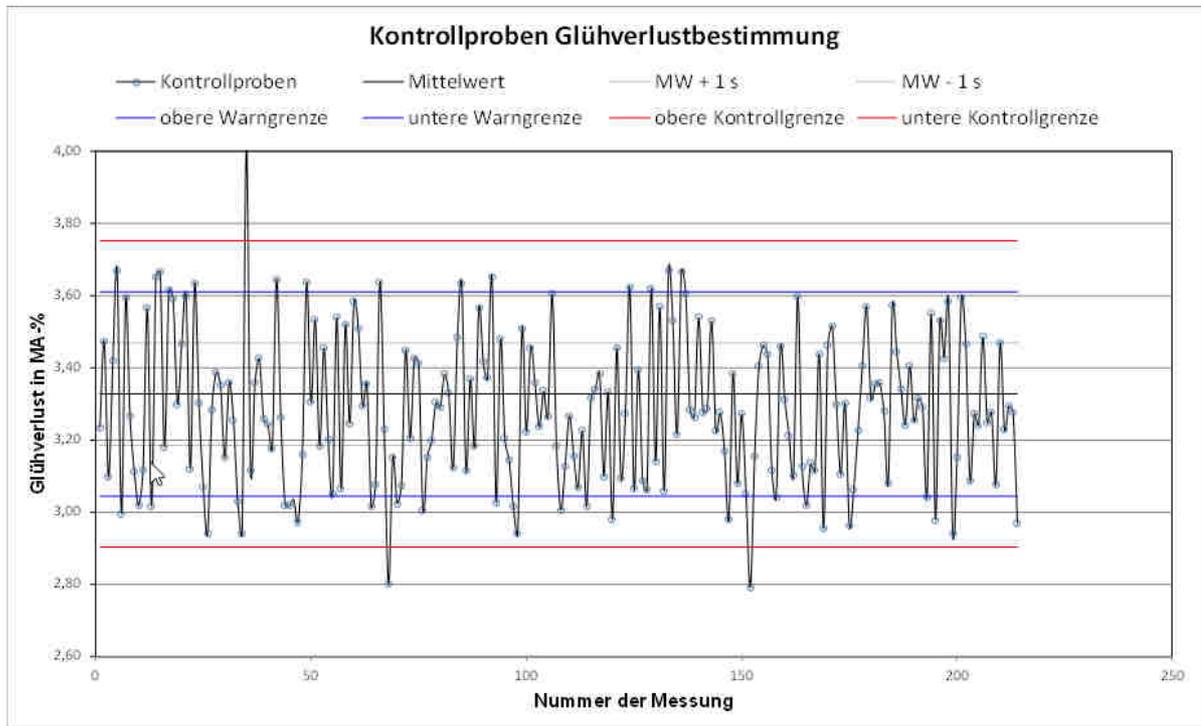
Außerkontrollsituationen sind:

- 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

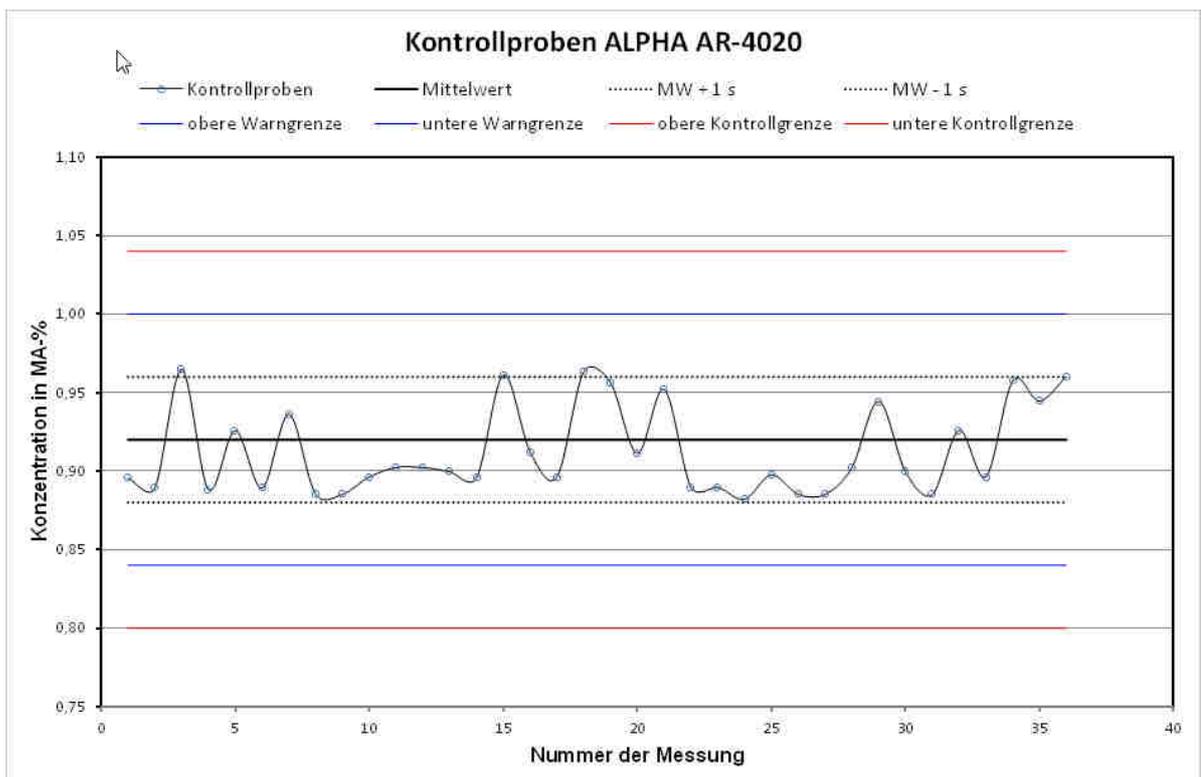
In Abbildung 11, Seite 16, wird eine Mittelwertregelkarte nach Shewhart für die Glühverlustbestimmung vorgestellt. Abgebildet werden der aus der Vorlaufserie bestimmte 'Mittelwert' sowie die obere und untere 'Warngrenze' (Mittelwert  $\pm 2$  sigma) und die obere und untere 'Kontrollgrenze' (Mittelwert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



## 9 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

## 10 Anhang

### 10.1 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
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	*	0,021
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

## 10.2 Reproduzierbarkeitstest Schmelzmagnetit

### Reproduzierbarkeitstest **Schmelzmagnetit, Schmelzaufschluß**

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

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

### 10.3 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
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	*	0,005
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

## 10.4 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
Na <sub>2</sub> O	MA %	1,02	1,14	1,06	0,02	0,03
MgO	MA %	2,52	2,63	2,56	0,02	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MA %	18,56	18,90	18,72	0,07	0,09
SiO <sub>2</sub>	MA %	59,29	60,13	59,66	0,19	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MA %	0,153	0,163	0,158	0,002	0,005
SO <sub>3</sub>	MA %	0,34	0,68	0,48	0,047	0,007
K <sub>2</sub> O	MA %	3,49	3,56	3,53	0,013	0,022
CaO	MA %	1,16	1,19	1,18	0,006	0,010
TiO <sub>2</sub>	MA %	0,876	0,894	0,884	0,005	0,009
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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

## 10.5 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
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

## 10.6 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

### 10.7 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	4,2	8,5
								10	0,1	0,2
12	MgO	MA-%	100	0,01	0,02	0,04	0,08	5	1,1	2,2
								50	0,3	0,6
13	Al2O3	MA-%	100	0,01	0,03	0,06	0,11	5	1,2	2,5
								50	0,3	0,6
14	SiO2	MA-%	100	0,01	0,03	0,06	0,11	20	0,9	1,7
								60	0,4	0,7
15	P2O5	MA-%	40	0,002	0,005	0,009	0,017	0,1	2,7	5,4
								1	1,4	2,8
16	SO3	MA-%	60	0,01	0,01	0,02	0,04	0,5	7,6	15,1
								3	4,1	8,2
19	K2O	MA-%	20	0,00	0,01	0,02	0,03	1	1,5	3,1
								5	0,8	1,6
20	CaO	MA-%	70	0,01	0,01	0,03	0,05	5	1,1	2,3
								50	0,5	0,9
22	TiO2	MA-%	8	0,002	0,005	0,010	0,019	0,1	5,9	11,8
								1	1,1	2,2
23	V2O5	MA-%	0,50	0,006	0,001	0,002	0,004	0,05	5,7	11,4
								0,5	1,6	3,2
24	Cr2O3	MA-%	55	0,004	0,001	0,002	0,003	0,05	6,2	12,5
								0,5	3,0	6,0
25	MnO	MA-%	50	0,001	0,001	0,002	0,004	0,05	3,6	7,2
								0,5	1,1	2,1
26	Fe2O3	MA-%	95	0,01	0,01	0,02	0,04	1	2,7	5,4
								10	1,0	2,1
28	NiO	MA-%	2	0,000	0,001	0,002	0,003	0,03	7,5	14,9
								0,3	3,2	6,5
29	CuO	MA-%	1,5	0,001	0,001	0,003	0,005	0,03	8,2	16,4
								0,3	2,3	4,5
30	ZnO	MA-%	1,2	0,000	0,001	0,002	0,003	0,03	4,6	9,1
								0,3	1,3	2,6
37	Rb2O	MA-%	1	0,000	0,000	0,001	0,001	0,01	4,1	8,3
								0,1	1,2	2,5
38	SrO	MA-%	1,2	0,000	0,001	0,001	0,002	0,03	3,6	7,2
								0,3	2,5	5,0
40	ZrO2	MA-%	100	0,001	0,001	0,002	0,005	0,03	6,4	12,9
								0,3	1,5	3,0
56	BaO	MA-%	1	0,001	0,001	0,003	0,005	0,03	11,8	23,5
								0,3	2,3	4,6

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

### 10.9 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	Na <sub>2</sub> O	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	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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	SiO <sub>2</sub>	MA-%	100	0,24	0,49	0,98	1,81	10	4,9	14,7
								50	1,4	4,2
15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MA-%	40	0,01	0,02	0,03	0,06	1	1,8	5,4
								5	0,7	2,1
16	SO <sub>3</sub>	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	K <sub>2</sub> O	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	TiO <sub>2</sub>	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	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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. m <sub>ax</sub>	Verfahrensgrenzen				Messunsicherheiten		
				S <sub>X0</sub>	X <sub>NG</sub>	X <sub>EG</sub>	X <sub>BG</sub>	Konz.-Ber.	U <sub>C</sub>	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 <sub>X0</sub>	X <sub>NG</sub>	X <sub>EG</sub>	X <sub>BG</sub>	Konz-Ber.	U <sub>C</sub>	U
58	Ce	ug/g	1500	3	6	13	24	50	8,4	25,1
								200	4,7	14,1
59	Pr	ug/g	250	2	4	9	16	50	4,6	13,8
								200	1,8	5,4
60	Nd	ug/g	750	1	1	2	10	50	6,6	19,8
								200	2,1	6,3
62	Sm	ug/g	120	1	1	2	10	20	4,1	12,3
								100	1,3	3,9
72	Hf	ug/g	200	0	1	1	3	10	6,9	20,8
								50	4,9	14,7
73	Ta	ug/g	800	2	4	7	25	50	5,2	15,6
								200	2,5	7,5
74	W	ug/g	1200	2	5	9	25	50	5,5	16,6
								200	3,2	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	4,5	13,5
								500	2,9	8,7
83	Bi	ug/g	2000	1	2	4	25	50	7,3	22,0
								200	5,6	16,8
90	Th	ug/g	1200	1	1	3	20	50	6,6	19,8
								200	3,5	10,5
92	U	ug/g	750	1	1	2	20	50	11,5	34,5
								200	9,7	29,1

### 10.10 Kalibrationsparameter IR-Spektrometrie – Kohlenstoffbestimmung

Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- ( $X_{NG}$ ), Erfassungsgrenzen ( $X_{EG}$ ) und Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG}$ ). 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

### 10.11 Kalibrationsparameter Gravimetrie – Glühverlustbestimmung

Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- ( $X_{NG}$ ), Erfassungsgrenzen ( $X_{EG}$ ) und Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG}$ ). 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

### 10.12 Kalibrationsparameter Gravimetrie – Bestimmung Rohdichte

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

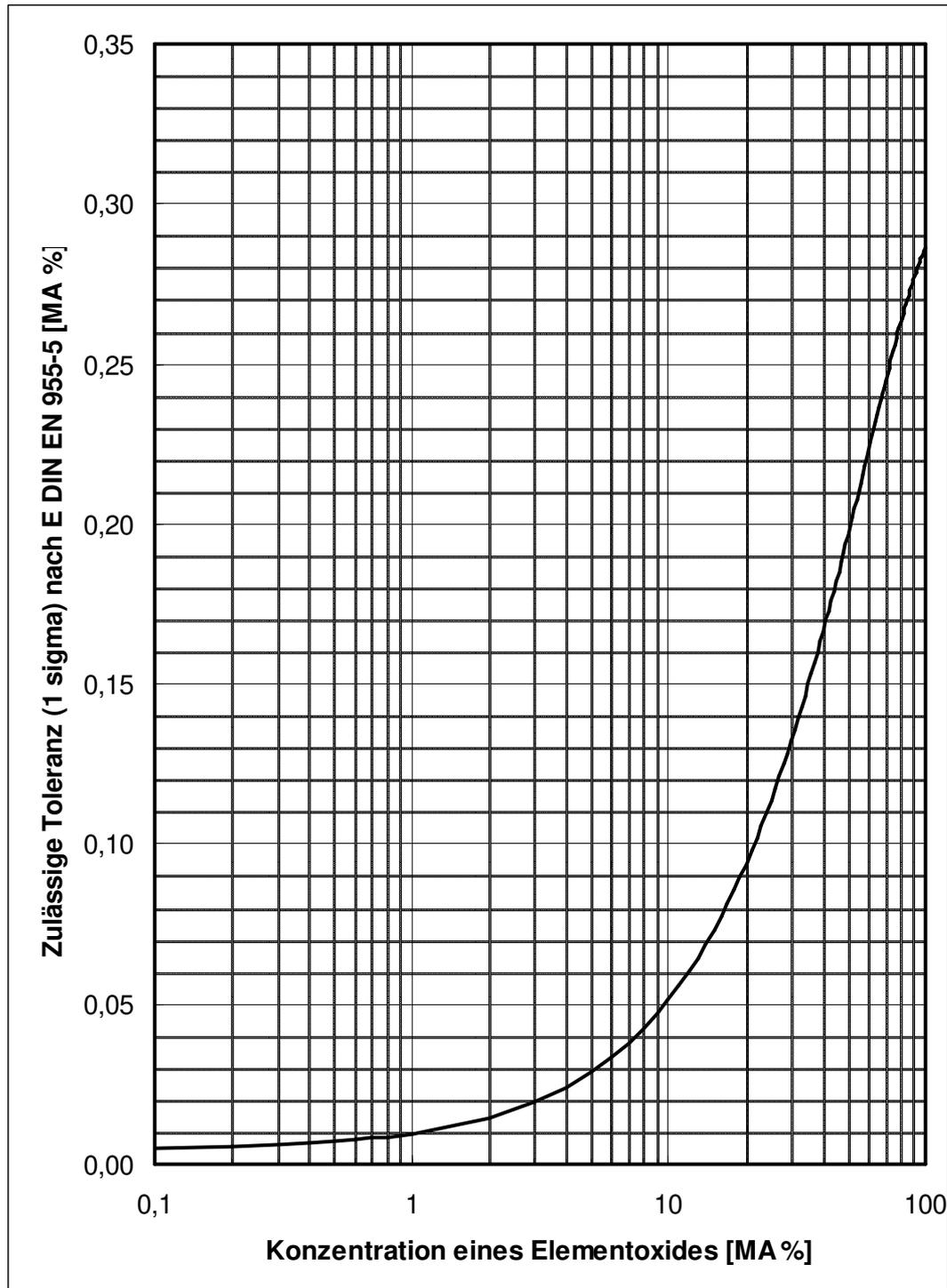
Parameter	Einheit	Kal.-Ber. max	Verfahrensgrenzen			Messunsicherheiten				
			$X_{NG}$	$X_{EG}$	$X_{BG}$	Konz.-Ber.	$U_{bias}$	$U_{RW}$	$U_C$	$U$
Rohdichte	$g\ cm^{-3}$	---	---	---	---	---	1,0	0,1	1,0	2,0

### 10.13 Kalibrationsparameter – Bestimmung HBCDD

Kalibrationsbereiche, praktische Nachweis- ( $X_{NG}$ ), Erfassungsgrenzen ( $X_{EG}$ ) und Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG}$ ). 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

**10.14 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.**



## 10.15 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
\infty	0,674	1,150	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090

**10.16 Faktoren zur Berechnung Konzentrationsabhängiger Messunsicherheiten – Messprogramm Bead24**

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

$\bar{x}$   
 Berechnung einzelne Messunsicherheiten  $U_{bias}$  und  $U_{RW} = \text{Faktor} \times \text{Messwert}^{\text{Exponent}} \times \text{Messwert}/100$

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

Berechnung erweiterte Messunsicherheit  $U = U_C \times 2$

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	-0,826	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

**10.17 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  $U_{RW} = \text{Faktor} \times \text{Messwert}^{\text{Exponent}} \times \text{Messwert}/100$

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

Berechnung erweiterte Messunsicherheit  $U = U_C * 3$

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

**10.18 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  $U_{RW} = \text{Faktor} \times \text{Messwert}^{\text{Exponent}} \times \text{Messwert}/100$

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

Berechnung erweiterte Messunsicherheit  $U = U_C \times 3$

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