

Planung Eignungsprüfung RV-2025-01 für Dolomit

FLX-2004



Bedburg-Hau, 27.09.2024

Koordinator EP

Charlotte Winkels-Herding

Statistik und Bericht

Dr. Rainer Schramm

Einführung

FLUXANA GmbH & Co. KG ist ein Dienstleistungsunternehmen im Bereich der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

2020 wurde die Akkreditierung des FLUXANA Analysenlabors in Bedburg-Hau auf DIN EN ISO/IEC 17025:2018 aktualisiert und das Unternehmen zusätzlich als Referenzmaterialienhersteller nach DIN EN ISO 17034:2017 akkreditiert.

Die Durchführung von Eignungsprüfungen ist nicht akkreditiert, wird aber in Anlehnung an die entsprechenden Normen durchgeführt.

Wichtige Informationen

Kosten für die Teilnehmer

Die Teilnehmer erhalten eine Rechnung von **500 Euro** (netto, EXW Bedburg-Hau, Deutschland) für die Probe FLX-2004 der Eignungsprüfung (EP).

Analyse

Probenvorbereitung

Die Proben müssen vor der Analyse bei 105°C für mindestens 1 Stunde getrocknet werden.
Alle Analysen müssen sich auf getrocknete Probe beziehen.

Zu bestimmende Parameter

Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Mn₂O₃, Na₂O, P₂O₅, SiO₂, SO₃, SrO, TiO₂, ZnO, LOI

- Die Teilnahme ist auch erlaubt, wenn nicht alle Parameter bestimmt werden.
- Jede Probe muss 2 mal analysiert werden und jeder Wert muss mit 3 Nachkommastellen angegeben werden (0,000).

Bevorzugte Analysemethoden

- **RFA mit Schmelzaufschluss als Probenpräparation (wie für Zement, ISO 29581-2:2010)**
- **Glühverlustbestimmung**
- **Jede andere rückführbare Methode wie ICP, Nasschemie, etc.**

Andere Methoden wie z.B. RFA mit der Probenpräparation 'Presslinge' oder RFA mit der 'standardlosen Analyse', welche nicht rückführbar sind, können auch verwendet werden. Diese Werte werden nicht in die Auswertung mit einbezogen. Sie werden jedoch als Infowerte im Bericht und im Laborvergleich gezeigt.

Empfohlene Probenvorbereitung für die Bestimmung von Glühverlust (loss on ignition, LOI):

Das Material wird erst getrocknet und dann bei 1050°C für mindestens **2** Stunden geblüht. Beim Herausnehmen aus dem Ofen darauf achten, dass das Material nach kurzer Verweildauer vor dem Ofen (max. 3 Minuten) in einen Exsikkator gestellt wird, der für Dolomit geeignet ist. Bitte beachten Sie, dass nur spezielle Trocknungsmittel verwendet werden können, z.B. Silikagel ist ungeeignet. Ist kein solches Material vorhanden, ist es besser einen Exsikkator ohne Trockenmittel zu verwenden und das Material, sobald es handwarm ist, auszuwiegen.

Empfohlene Probenvorbereitung für die Bestimmung von Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Mn₂O₃, Na₂O, P₂O₅, SiO₂, SO₃, SrO, TiO₂, ZnO:

Probenpräparation mit Schmelzaufschluss und Messung mit RFA

Üblicherweise werden für den Schmelzaufschluss von Rohstoffen die Proben vor dem Einsatz getrocknet und dann geblüht, um eine hohe Präzision zu erreichen. Bei diesem Schritt können aber bei Dolomiten Elemente verloren gehen (Na₂O, K₂O und SO₃), weil man für einen vollständigen Glühverlust bis zur Massenkonstanz Temperaturen für längere Zeit über 1000°C benötigt. Bei einem Dolomit besteht außerdem die Gefahr, dass nach dem Glühen schon während der Weiterverarbeitung wieder Feuchtigkeit aufgenommen wird und dadurch die Bestimmung der Elemente verfälscht wird. Deshalb empfehlen wir hier eine Alternativmethode die eine höhere Präzision liefert.

Präparation von Schmelztabletten aus getrocknetem Material mit Mehreinwaage

In diesen Verfahren wird eine Schmelze des Dolomits aus **getrocknetem Material** mit Mehreinwaage (um den LOI) vorgenommen. So findet der Glühverlust während des Schmelzaufschlusses statt und Komponenten, die sonst beim Glühen im Muffelofen verloren gehen, bleiben erhalten, weil sie vom Schmelzmittel gebunden werden.

Beispiele für die Berechnung der Probeneinwaagen:

Ihre Kalibrierung der RFA fordert z.B. eine Einwaage von 1,0000g geblühter Probe und 8,0000g Schmelzmittel.

Sie bestimmen den Glühverlust des Dolomits aus der getrockneten Probe und erhalten z.B. 43% LOI.

Das entspricht dann einer Summe aller restlichen Komponenten von 57% (100% - 43% LOI).

Dann berechnen Sie die Einwaage der getrockneten Probe wie folgt:

$$\text{Einwaage Probe in g} = \frac{1,0000\text{g}}{57\%} * 100\% = 1,7544\text{g}$$

In der Praxis bedeutet das, dass Sie 1,7544 getrockneten Dolomit einwiegen und während des Schmelzaufschlusses davon 0,7544g verloren gehen, so dass dann das Verhältnis Probe zu Schmelzmittel 1,0000 : 8,0000 beträgt.

Bestellung

Um die Proben zu erhalten, müssen sie mit der Bezeichnung **RV-2025-01** bis spätestens 31.10.2024 bestellt werden.

Versand

Die Proben werden im November 2024 verschickt.

Abgabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse müssen bis spätestens 31.12.2024 eingereicht werden. Zur Übermittlung erhalten Sie einen Link, über den Sie eine von uns vorbereitete Excel-Tabelle herunterladen und später, ausgefüllt, wieder hochladen können. Wir gehen davon aus, dass Sie eine Methode zur Bestimmung eines Parameters verwenden. Dafür erhalten Sie einen anonymen Laborcode. Wenn Sie aber z.B. mit 2 Methoden für einen Parameter teilnehmen möchten, müssen Sie einen 2. (kostenlosen) Laborcode beantragen.

Bericht

Wir beabsichtigen den Bericht bis Ende Januar 2025 fertigzustellen.
Alle Auswertungen und Methoden werden auf Basis von international gültigen Normen wie DIN EN ISO/IEC 17043:2023, DIN EN ISO 17034:2017 und ISO 13528:2022 ausgeführt.

EP Organisation / Bestelladresse für die Proben

FLUXANA GmbH & CO.KG
Borschelstraße 3
47551 Bedburg-Hau, Deutschland
pt@fluxana.de

Koordinator: Charlotte Winkels-Herding, QM
Verantwortlich für Auswertung und Statistik: Dr. Rainer Schramm, PT

Unterauftragnehmer

Durchführung der Analysen von den Teilnehmern der EP.

EP Proben

Das Material wurde direkt aus dem Produktionsstrom entnommen.
Das Material wurde angeliefert und homogen auf 50ml Flaschen von FLUXANA verteilt. Die Flaschen wurden sofort unter kontrollierten Bedingungen gelagert.

Proben	Beschreibung
FLX-2004	Dolomit

Homogenität und Stabilität

Das Material wurde wie angeliefert verwendet. Basierend auf ISO 33405-2024 und ISO 13528:2022 wurde eine Homogenitätsstudie durchgeführt.

Die Stabilität des Materials ist für den Zeitraum der Eignungsprüfung sowie den Transport unkritisch zu sehen, da das Material vor Benutzung entsprechend vorbehandelt wird.

Metrologische Rückführbarkeit

Die zum Einsatz kommenden analytischen Verfahren der Teilnehmer (wie z.B. RFA mit Schmelzaufschluss, ICP oder jedes andere nasschemische Verfahren) müssen in Übereinstimmung mit international gültigen Normen rückführbar sein. Andere Methoden wie z.B. RFA mit Presslingen oder RFA mit standardloser Analyse werden als nicht rückführbar betrachtet. Ergebnisse dieser Verfahren werden nicht in die Berechnung des zugewiesenen Wertes und der Zielstandardabweichung mit einbezogen. Jedoch werden diese Werte zur Information im Bericht und im Laborvergleich gezeigt.

Akkreditierte Teilnehmer

Zur Auswertung ist es wichtig, dass der Teilnehmer den Organisator der EP darüber informiert, ob das eingesetzte Verfahren nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert ist. Im Bericht wird anonymisiert angezeigt, welche Werte unter Akkreditierung bestimmt wurden.

Anzahl Teilnehmer

Es müssen mindestens 10 Labore teilnehmen.

Potentielle Fehlerquellen

Es ist darauf zu achten, dass das Material vor der RFA Analyse z.B. wie oben angegeben, vorbehandelt werden muss, damit der Bezug der Ergebnisse auf getrocknete Probe erzielt werden kann.

Auswertung

Basierend auf DIN EN ISO/IEC 17043:2023 setzen wir robuste statistische Verfahren nach ISO 13528:2022, ISO/TS 20612:2007 und DIN 38402-45:2024 ein.

Vorteile robuster statistischer Verfahren

Statistische Verfahren sind in dem Sinne robust, dass Ausreißer nur einen begrenzten Einfluss auf das Endergebnis haben. Es wurden Schritte unternommen, die sicherstellen, dass das Endergebnis auch dann noch repräsentativ ist, wenn der Anteil der Ausreißer bis zu 1/3 beträgt. Robuste statistische Verfahren sind auch dann vorzuziehen, wenn die Teilnehmerzahl klein ist.

Ausreißer

Ausreißer im statistischen Sinne gibt es bei der Anwendung robuster statistischer Verfahren typischerweise nicht im Gegensatz zu dem klassischen Ansatz (Ausreißer Detektion plus arithmetischer Mittelwert und klassische Standardabweichung).

Anzahl der Messungen

Alle Teilnehmer müssen 2 Messungen durchführen. Das ist obligatorisch, um die Wiederholstandardabweichung für die Labore berechnen zu können. Teilnehmer die nur einen Wert oder mehr als 2 Werte abgeben, müssen dies vorher mit dem Organisator absprechen. Ansonsten werden sie ausgeschlossen.

Publikation der Ergebnisse

Alle Teilnehmer werden über die Ergebnisse der EP in Form eines Berichtes informiert. Welche Werte von welchem Labor abgegeben werden, wird vertraulich behandelt. Alle Labore werden mit einem Code verschlüsselt. Den Code kennen nur der Organisator und das entsprechende Labor. Zuerst wird ein vorläufiger Bericht zur Überprüfung an alle Teilnehmer verschickt. Innerhalb eines Monats wird dann der endgültige Bericht auf der Website von FLUXANA veröffentlicht.

Labor Leistungsfähigkeit

Jeder Teilnehmer erhält eine Auswertung seiner Leistungsfähigkeit basierend auf Z-Scores. Das Diagramm zeigt die relative Differenz zu den zugewiesenen Werten.

Weitere Informationen

Bei dieser EP werden die Ergebnisse der Teilnehmer nur mittels der Excel-Tabelle „Result Sheet“, die nicht verändert werden darf, an den Organisator übermittelt. Die Übermittlung auf Papier oder mit Hilfe von anderen Excel-Dateien wird nur nach Rücksprache mit dem Organisator akzeptiert. Auf diese Weise möchten wir Fehler bei der Übertragung vermeiden helfen.

Statistische Auswertung für diese EP

Berechnung des robusten Mittelwerts m

Der robuste Mittelwert wird berechnet auf Basis des Hampel Schätzers (ISO/TS 20612:2007 9.2.3) der auf den Labormittelwerten \bar{y} basiert.

Berechnung der Vergleichsstandardabweichung s_R

Die Vergleichsstandardabweichung s_R wird auf Basis der Q-Methode berechnet (ISO/TS 20612:2007 9.2.3).

Berechnung der Wiederholstandardabweichung s_r

Die Wiederholstandardabweichung s_r wird auch auf Basis der Q-Methode berechnet.

Berechnung der robusten Standardabweichung s^*

Die robuste Standardabweichung s^* wird aus den Labormittelwerten μ auf Basis der Q-Methode berechnet.

Berechnung der Unsicherheit U_{SR}^{\square} (nach Nordtest TR 537 ed 3.1.)

Aus der **Vergleichsstandardabweichung** s_R) und der Anzahl der teilnehmenden **Laboratorien** p kann die **Unsicherheit** U_{SR}^{\square} für einen Vertrauensbereich von P=95% (k=2) berechnet werden (Faktor 1,25 wenn Mittelwert Median, robuste Statistik):

$$U_{SR} = 2 * 1.25 * \frac{s_R}{\sqrt{p}}$$

Berechnung der Unsicherheit $U_{s^*}^{\square}$ (nach ISO 13528:2022)

Aus der **robusten Standardabweichung** s^*) und der Anzahl der teilnehmenden **Laboratorien** p kann die **Unsicherheit** $U_{s^*}^{\square}$ für einen Vertrauensbereich von P=95% (k=2) berechnet werden (Faktor 1,25 wenn Mittelwert Median, robuste Statistik):

$$U_{s^*} = 2 * 1.25 * \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

Die Unsicherheit $U_{s^*}^{\square}$ bezieht nur die Unsicherheit zwischen den Laboren mit ein, während die Unsicherheit U_{SR}^{\square} auch die Unsicherheit innerhalb der Labore betrachtet. Deshalb wird empfohlen, U_{SR}^{\square} in akkreditierten Laboren zu verwenden

Labor Leistungsfähigkeit

Die Beurteilung der Laborleistungsfähigkeit basiert auf Z-Scores.
Von allen Labormittelwerten μ wird der **Z-Score** z berechnet:

$$z = \frac{m - \mu}{S_R}$$

m	Mittelwert aller Labore (zugewiesener Wert)
μ	Mittelwert des betrachteten Labors
S_R	Vergleichsstandardabweichung

Beurteilung der Z-Scores:

$ z \leq 2,0$	Analyse ‚zufriedenstellend‘ = keine Aktion erforderlich
$2,0 < z < 3,0$	Analyse ‚fraglich‘ = erzeugt Warnsignal
$ z \geq 3,0$	Analyse ‚nicht zufriedenstellend‘ = Aktion erforderlich

Alle Labormittelwerte μ mit $3 \geq |z| \geq 2$ werden mit gelber Farbe gekennzeichnet, Z-Scores mit $|z| \geq 3$ werden mit roter Farbe gekennzeichnet.

feedback@fluxana.de

