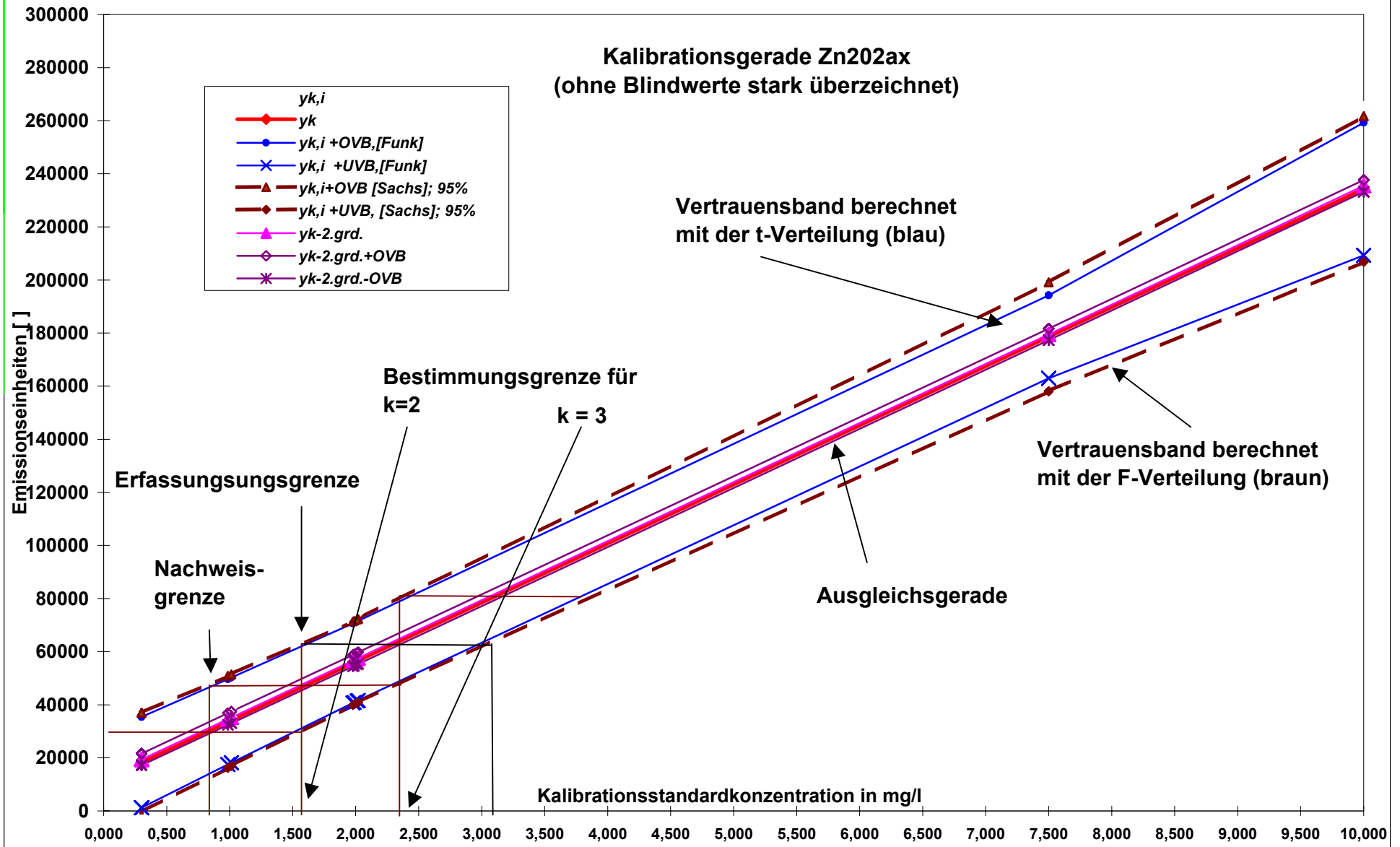


### Kalibrationsgerade Zn202ax (ohne Blindwerte stark überzeichnet)



## Anlage zu den Kapiteln 3.1.3 und 3.1.4

### „Kompromissformel“ zur Berücksichtigung geometrischer Formen der deterministischen Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler

In der Natur kommen selten rein kugelförmige noch rein würfelförmige kubische Partikel mit exakt  $a^3$  konstanten Seitenlängen vor. Alkalisalze können sich dieser Bedingung jedoch sehr stark annähern. Häufig sind Kristalle zu finden mit den Seitenlängen  $a * b * c$ , mit (ca.)  $b, c \cong a$ . Hier könnte wegen des um  $l * \frac{\pi}{6}$  differierenden Ausdrucks folgender Kompromiss

gemacht werden:

Ausgehend von den Formeln (3-13 bis 3-25) kann zur Verbesserung der Aussagekraft folgender Weg beschritten werden:

- Aufspaltung der Formel in die Einzelkomponenten, wie dies von verschiedenen Autoren schon praktiziert wird, siehe unten
- Veränderung der Formel je nach Geometrie der Partikel der untersuchten Probe
- Aufbau eines Dichtefaktors
- Vereinfachung der Formel gemäß der von Benedetti-Pichler vorgeschlagenen Schreibweise, jedoch den unterschiedlichen Bedürfnissen (z.B. Spurenanalyse und Erzprobenahme) angepasst.
- Verallgemeinern der Formel Benedetti-Pichlers mit Kombination der Wilsons mit einer "Partikel-Durchschnittsgeometrie".
- Einbau der Verjüngungsunsicherheit (Vorschlag)
- Optionale Nutzung von  $k^2$  oder  $l$  je nach gewünschtem statistischen Modell
- Einbau der Probenahmeanzahl (Verringerung der absoluten Unsicherheit) durch die Anzahl der repräsentativen Einzelprobenahmen
- Variable Nutzung der Partikelanzahl und der eingesetzten Probenmasse

Damit wird folgende Formel zur Bestimmung der Probenahmeunsicherheit vorgeschlagen:

$$s_{PTotal}^2 = \frac{l(l+1)}{2} * \bar{\rho} * \frac{l}{m_p} * \frac{\bar{d}^3(\pi+6)}{12} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{l}{q_z * r_z} * p_l(1-p_l) * \left\{1 - \frac{3n}{4N}\right\}^2 \quad (3-A166)$$

Für die Annahme der Gleichheit der Formeln nach Baule und Benedetti-Pichler und Wilson lassen sich folgende Vorschläge, kombiniert mit einer Verjüngungs- und Teilungsunsicherheit als Mischformel für kubische und kugelförmige Partikel ausarbeiten (für  $l$ , siehe Formel (3-37)), für eine Probenanzahl  $q$  und Analysenanzahl  $r$ .

Nach Wilson:

$$s_{PTotal}^2 = l * \bar{\rho} * \frac{l}{m_p} * \frac{\bar{d}^3(\pi+6)}{12} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{l}{q_z * r_z} * g_l(1-g_l) * \left\{1 - \frac{3n}{4N}\right\}^2 \quad (3-A167)$$

Nach Baule und Benedetti-Pichler:

$$s_{PTotal}^2 = k^2 * \bar{\rho} * \frac{l}{m_p} * \frac{\bar{d}^3(\pi+6)}{12} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{l}{q_z * r_z} * \frac{g_l \bar{\rho}}{\rho_l} * \left(1 - \frac{g_l \bar{\rho}}{\rho_l}\right) * \left\{1 - \frac{3n}{4N}\right\}^2 \quad (3-A168)$$

Der Ansatz Wilsons ist nur dann mit Baule und Benedetti-Pichlers Formel identisch, wenn für

$p_1(1-p_1)$  in  $p_1 \cdot p_2$  umgeschrieben und dann aus  $\frac{g_1 \bar{\rho}}{\rho_1} * \frac{g_2 \bar{\rho}}{\rho_2}$  die Dichten aus Baules und Benedetti-Pichlers Formel herausgekürzt werden.

Für das vorzuschlagene Kieselsteinmodell (geometrische Vorgabe von Rotationsellipsoiden) als natürliches Ergebnis von einem bekannten Zerkleinerungs- und Egalisierungsvorganges können die obigen Formeln (3-A167 und 3-A168) angewendet werden.

## Anlage (25) zu Kap. 3.4

### Die Kalibrierunsicherheit bei Anwendung von linearen Kalibrierfunktionen und die Berechnung linearer Korrelation und Regression

Bei der ICP-OES- oder Atomabsorptions-Spektrometrie sind keine Absolutmessungen möglich. Aus diesem Grund werden Ergebnisse über eine Kalibrierfunktion gewonnen und validiert. Zur Durchführung der für diese Arbeit verwendeten linearen Kalibrierfunktion war die Optimierung der Kalibrierung bei verschiedenen Wellenlängen sinnvoll. Sie begann mit der Auswahl des Arbeitsbereiches und wurde ergänzt durch die Überprüfung der Varianzhomogenität verschiedener Messpunkte und deren Linearität zueinander. Es wurde unterstellt, dass die Standardabweichung vom Responsewert  $y_i$  ( $y_{k,i}$ ), erhalten aus den Mehrfachbestimmungen der einzelnen Kalibrierstandards  $x$  ( $x_i$ , bzw.  $c_{k,i}$ ), über den gesamten Messbereich konstant ist. Es gilt allgemein das mathematische Modell für die Regression zwischen der Messgröße oder Signalgröße  $Y$  ( $y_k$ ) und der Analytgröße  $X$  ( $c_{k,i}$ ), mit der ein Kausalzusammenhang zwischen beiden Größen hergestellt wird. Die Variable  $X$  ist unabhängig und „beobachtungsunsicherheitsfrei“,  $Y$  ist abhängig und eine unsicherheitsbehaftete Zufallsvariable [84]. Der kausale mathematische Zusammenhang zwischen der Signal- und der Analytgröße wird als Regression von  $Y$  auf  $X$  bezeichnet.

$$Y = a_0 + a_1 * X \quad (3 - 135)$$

Für die Regression von  $X$  auf  $Y$  gilt analog, wobei die Variable  $Y$  unabhängig und „beobachtungsunsicherheitsfrei“ ist,  $X$  ist abhängig und eine unsicherheitsbehaftete Zufallsvariable [84]. Sie wird als Regression von  $X$  auf  $Y$  bezeichnet:

$$X = b_0 + b_1 * Y \quad (3 - 136).$$

Nach Funk [85] soll außerdem die Blindwertprobe unabhängig von den Messungen der Eichstandards sein. Die Responsewerte des Blindwertes sind ebenfalls zur Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von großem Wert. Aus den Kalibrierdatenpaaren des Responsewertes  $y_i$  und der Konzentrationswerte  $c_i$  ergeben sich nach Auswertung der linearen Regression auch andere Konstanten und Kenndaten, wie beispielsweise die Steigerung bzw. Empfindlichkeit und der Ordinatenabschnitt, der den berechneten nicht eliminierbaren Blindwert widerspiegelt. Für alle Wertepaare der Funktion (3-135) gilt bei gegebener Korrelation allgemein:

$$y_{k,i} = a_0 + a_1 * x_{k,i} \quad (3 - 137)$$

Die Schätzung der Kalibriergerade  $\hat{y}$  aus  $x$ , wobei die Einzelwerte  $y_i$  abhängig und unsicherheitsbehaftete Zufallswerte [84] aus  $x_i$  sind, wird wie folgt definiert:

$$\hat{y}_k = a_0 + a_1 * \bar{x}_k \quad (3 - 138)$$

oder für die Schätzung der Kalibriergerade  $\hat{x}$  aus  $y$ , wobei die Einzelwerte  $x_i$  abhängig und unsicherheitsbehaftete Zufallswerte aus  $y_i$  sind, wird analog obiger Formel definiert:

$$\hat{x}_k = b_0 + b_1 * \bar{y}_k \quad (3 - 139)$$

Für diese Arbeit wurde der Einfachheit halber auf  $y$  für den Responsewert zurückgegriffen:

$$\hat{y}_k = a_0 + a_1 * \bar{c}_k \quad (3 - 140) \quad \text{bzw.} \quad \hat{c}_k = b_0 + b_1 * \bar{y}_k \quad (3 - 141)$$

Folgende Randbedingungen sollten idealerweise bei der Berechnung der Kalibriergeraden angenommen bzw. vorausgesetzt werden [A88], [88]:

1. Die Messwertunsicherheit  $c_{k,i}$  soll bzw. muss vernachlässigbar sein (sie tritt aber tatsächlich auf, wobei hier die Normalverteilung vorausgesetzt wird).
2. Alle Responsewerte  $y_{k,i}$  müssen ebenfalls der Normalverteilung unterliegen.
3. Die Standardabweichung der Responsewerte aller Kalibrierpunkte soll über den gesamten Messbereich etwa gleich groß (homoskedastische Streuung) sein, was wegen unterschiedlicher Empfindlichkeiten der ICP-OES und der AAS bei den unterschiedlichen Konzentrationslagen über mehrere Zehnerpotenzen nicht immer zu erwarten ist, besonders nicht in der Nähe der Bestimmungsgrenze.
4. Eine äquidistante Kalibrierung ist wegen des sonst sich besonders aufweitenden Vertrauensbandes anzuraten (aber nicht immer möglich oder sinnvoll).
5. Der Kalibrierbereich sollte in der Arbeitsbereichsmittle liegen, da hier der Unsicherheitsbeitrag der Proben ein Minimum wird. In der Praxis ist wegen der unterschiedlichen Metallgehalte in den Proben nur in Ausnahmefällen eine individuelle Kalibrierung für das spezielle Probengut sinnvoll bzw. angeraten. Der Aufwand erhöht sich jedoch beträchtlich.

Trifft im 3. Fall die Vorgabe nicht zu, sind die Einzelergebnisse entsprechend zu wichten. (Gewichtete Regression bei z. B. unterschiedlichen Extinktionsbereichen der photometrischen Analyse)[A88].

### 3.7.1 Voraussetzungen für die Herstellung der Kalibrierstandards

Alle Kalibrierstandards und deren Analyse müssen unabhängig voneinander entweder durch unabhängige Arbeitsschritte, z. B. Einwaagen, oder durch unabhängige Verdünnungen eines Kalibrierstandards bzw. aus deren Stammlösung hergestellt worden sein [86], [87].

Die zur Anwendung kommende Kalibrierfunktion sollte für den zu erwartenden Mess- und Arbeitsbereich linear sein, wie es in der Nähe der Nachweis- und Bestimmungsgrenze erfahrungsgemäß der Fall ist (dies gilt aber nicht grundsätzlich).

Für den interessierenden Mess- und Arbeitsbereich sollten die Varianzen konstant bleiben (was aber bei der Unsicherheitsbetrachtung der Kalibrierstandards im unteren Bereich nicht immer zutrifft und z. T. stärker abweicht (siehe Auswertung)).

Die Konzentrationen  $x_i$  hier  $c_{ki}$  der Kalibrierlösungen sollten laut Funk [86],[88] „genau bekannt und richtig“ sein. Kontaminationen durch Chemikalien und unerwünschte Nebenreaktionen müssen vermieden werden.

In dieser Arbeit wurde auch der Versuch und Vergleich unternommen, mittels einer bekannten Ringversuchsprobe die Kalibrierung durchzuführen und die in einem Ringversuch ermittelte Vergleichsunsicherheit sofort mitzukalkulieren. Das Vielfache einer Einwaage analog zu den Bodenproben wurde hierfür extrahiert. Die Ergebnisse der Messung wurden zur Grundlage einer alternativen Kalibrierung gemacht, um den Standardunsicherheitsanteil der Kalibrierung zu vermeiden, als alternative Berechnungsmethode der üblichen Kalibrierung durch wässrige Standards. Hier muss aber der Unsicherheitsanteil jedes  $x_i$ - bzw.  $m_p$ -Wertes berücksichtigt werden.

Die Vergleichsstandardabweichung der Ringversuchsprobe in der Kalibrierung diente gleichzeitig als Unsicherheitsbeitrag im Berechnungsverfahren zur Bildung der kombinierten Unsicherheit. Vereinbarung ist hierbei, dass das Ergebnis des Ringversuchs für den zu bestimmenden und zu messenden Parameter als der „wahre Wert“ mit einem entsprechenden Unsicherheitsbeitrag als „richtig“ angesehen wird. Aus den Daten der

Kalibriergeraden lassen sich wichtige Schätzwerte wie die Nachweis- und Bestimmungsgrenze, sowie den Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion berechnen.

Diese Schätzwerte lt. Funk [86] sind abhängig von:

- der Anzahl der gewählten Kalibrierkonzentrationen
- der Lage und Größe des gewählten Arbeitsbereiches ( $x_I-x_i$ ), hier ( $c_{kI}-c_{ki}$ )
- der Verteilung der Eichkonzentrationen im Arbeitsbereich (Äquidistanz)
- der gewählten statistischen Sicherheit
- der Unsicherheit der Kalibrierfunktion (Prognoseintervalle), aber auch
- von den Unsicherheitsanteilen im Rahmen der Vorbereitung der Kalibrierstandards.

Für die Standardunsicherheit der Kalibrierfunktion ist die Reststandardabweichung das heranzuziehende Maß für die Güte der Kalibrierfunktion und Unsicherheitsanteil der Gesamtunsicherheit.

Die Standardabweichung (*Formel 3-140*), die für die verwendete Kalibrierfunktion und Regressionsschätzung als Funktion der Reststandardabweichung [89] bezeichnet wird, bestimmte man aus den Messergebnissen der Responsewerte  $y_i$  der Einzelstandards und dem dazugehörigen Konzentrationsniveaus  $c_{ki}$ . Hier ist mit  $y_i$  über  $c_{ki}$  zur Ermittlung der Konstanten  $a_1, b_1$  und  $a_0, b_0$ , wobei folgende Beziehung zwischen den Wertepaaren gilt:

**Tabelle15: Beziehungen für Wertepaare der Korrelationsbetrachtung**

$y_{k1} = a_1 \cdot c_{k1} + a_0$	$c_{k1} = b_1 \cdot y_{k1} + b_0$
$y_{k2} = a_1 \cdot c_{k2} + a_0$	$c_{k2} = b_1 \cdot y_{k2} + b_0$
:	:
:	:
$y_{kn} = a_1 \cdot c_{kn} + a_0$	$c_{kn} = b_1 \cdot y_{kn} + b_0$

Zur Schätzung der Regressionsgeraden und der weiteren Kenngrößen dienen folgende Geradengleichungen für  $\hat{y}$  und  $\hat{c}_p$  der Gleichungen (*3-140* und *3-141*). Die weiteren wichtigen Kenngrößen, die Konstanten  $a_1, b_1, a_0, b_0$  für die Formeln (*3-138* und *3-139*), werden mit Hilfe der nachfolgenden Formeln geschätzt [83], [85], [88].

### Anlage zu Kapitel 3.4: Bestimmung des Achsenabschnitts und der Steigung

Mit Hilfe von Kalibrierdatensätzen werden die Parameter des Achsenabschnitts ( $a_0$ ) und der Steigung ( $a_1$ ) bestimmt, unter Zuhilfenahme der Berechnung der kleinsten Fehlerquadrate als statistisches Berechnungsverfahren. Folgende Formeln sind hierfür verwendbar [85], [83], [88]:

$$a_1 = \frac{\sum c_{k,i} * y_{k,i} - \frac{(\sum c_{k,i}) * \sum (y_{k,i})}{n}}{\sum c_{k,i}^2 - \frac{(\sum c_{k,i})^2}{n}} = \frac{n \sum c_{k,i} * y_{k,i} - (\sum c_{k,i}) * \sum (y_{k,i})}{n \sum c_{k,i}^2 - (\sum c_{k,i})^2} =$$

$$\frac{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)(y_{k,i} - \bar{y}_k)}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2} = \frac{\sum c_{k,i} * y_{k,i} - n * \bar{c}_k \bar{y}_k}{s_{c_k}^2 (n-1)} = \frac{s_{c_k y}}{s_{c_k}^2} = \frac{Q_{c_k y}}{Q_{c_k}} \quad (3-237)$$

$$b_1 = \frac{\sum c_{k,i} * y_{k,i} - \frac{(\sum c_{k,i}) * \sum (y_{k,i})}{n}}{\sum y_{k,i}^2 - \frac{(\sum y_{k,i})^2}{n}} = \frac{n \sum c_{k,i} * y_{k,i} - (\sum c_{k,i}) * \sum (y_{k,i})}{n \sum y_{k,i}^2 - (\sum y_{k,i})^2} =$$

$$\frac{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)(y_{k,i} - \bar{y}_k)}{\sum (y_{k,i} - \bar{y}_k)^2} = \frac{\sum c_{k,i} * y_{k,i} - n * \bar{c}_k \bar{y}_k}{s_{y_k}^2 (n-1)} = \frac{s_{c_k y}}{s_{y_k}^2} = \frac{Q_{c_k y}}{Q_{y_k}} \quad (3-238)$$

Die Ordinatenabschnitte lassen sich aus den Regressionsbeziehungen, aber auch aus den Summen der einzelnen Werte direkt, und mittels der Varianzen und der Kovarianzen berechnen [83].

$$a_0 = \frac{\sum y_{p,i} - a_1 * \sum c_{p,i}}{n} = \frac{(\sum y_{p,i}) * (\sum c_{p,i}^2) - (\sum c_{p,i}) * (\sum c_{p,i} * y_{p,i})}{n \sum c_{p,i}^2 - (\sum c_{p,i})^2} = \bar{y}_p - \frac{s_{c_k y}}{s_{c_k}^2} * \bar{c}_k =$$

$$\bar{y}_k - a_1 * \bar{c}_k = \frac{1}{n} \sum_1^n y_{k,i} - a_1 * \frac{1}{n} \sum_1^n c_{k,i} \quad (3-239)$$

$$b_0 = \frac{\sum c_{k,i} - b_1 * \sum y_{k,i}}{n} = \frac{(\sum c_{k,i}) * (\sum y_{k,i}^2) - (\sum y_{k,i}) * (\sum c_{k,i} * y_{k,i})}{n \sum y_{k,i}^2 - (\sum y_{k,i})^2} = \bar{c}_k - \frac{s_{c_k y}}{s_{y_k}^2} * \bar{y}_k =$$

$$\bar{c}_k - b_1 * \bar{y}_k = \frac{1}{n} \sum_1^n c_{k,i} - b_1 * \frac{1}{n} \sum_1^n y_{k,i} \quad (3-240)$$

Alle Koeffizienten sollten geprüft werden [89], z. B. Dixon-Test und Cochran-Test. Auf Details wird in der Literatur verwiesen [90a]. Es sei hier wieder angesprochen, dass  $x_i$ -Werte, hier  $c_{ki}$ -Werte auch unsicherheitsbehaftet sein können. Für diese Möglichkeit sind bei [84] das Bartlett-Verfahren und das Kerrich-Verfahren als Ausweg angegeben. Es wird nach [90b] auch vorgeschlagen, alle Einzelwerte eines Kalibrierstandards zu bewerten, die im Rahmen des Kalibrierprogramm des Spektrometers ausgegeben werden.

90a: Lothar Sachs, Statistische Methoden, Kap. 37, Schnelltests die angenähert normalverteilte Messwerte voraussetzen, S. 360-363, Siebte Auflage 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7

90b: Diskussion zur Kalibrierunsicherheit mit Prof. Dr. Zwanziger und Prof. Dr. Werner und Prof. Dr. Broekaert am 11.06.01 in Leipzig, Universität Leipzig, Institut für Chemie und Mineralogie

Dies wird hier im Rahmen der vorgegebenen Standardabweichung für  $c_{k,i}$ , und der erhaltenen Standardabweichung der gemessenen Responsewerte  $y_{k,i}$  versucht.

Die Standardabweichung, die aus den Einzelstandardunsicherheiten der Volumenunsicherheiten der Pipetten und Messkolben und der Verdünnungsunsicherheit des Einzelstandards kombiniert wurde, stellt die oberen und unteren Grenzen der  $c_{k,i}$  dar, denen zufällig die dazugehörigen  $y_{k,i}$  Messergebnisse zugeordnet wurden. Es wird ein Kalibrierband erhalten, das in  $y_k$ -Richtung wie in  $c_k$ -Richtung berechnet werden kann. Das Vertrauensband ändert sich ebenfalls entsprechend. Es ist aber darauf zu achten, dass die Summe aller zufälligen  $c_{k,i}$ -Werte-Abweichungen gleich  $\theta$  ist und sich aus den  $c_{k,i}$ -Standardeinzelwerten der Mittelwert des  $c_{k,i}$ -Standards ergibt. Somit berücksichtigt die Standardabweichung der Kalibrierstandards bereits die Standardunsicherheit der Volumen- und Verdünnungsschritte! Die zumeist unter gleichen Analysenbedingungen vermessenen Proben werden dann mit der Kalibriergeraden verglichen und ein Messwert aus den Responsewerten (Bezugswerten) über die berechnete Kalibrierungskurve (Regressionskurve) mittels ihrer Umkehrfunktion ermittelt und damit  $n_i$  Parallelbestimmungen der Proben bestimmt. Für die Berechnung der Umkehrfunktion zieht man die Mittelwerte der Kalibrierungsdatenpaare heran.

$$\bar{y}_k = \frac{\sum y_{k,i}}{n_i} \quad (3 - 241) \qquad \bar{c}_k = \frac{\sum c_{k,i}}{n_i} \quad (3 - 242) \qquad \text{Die gesuchte}$$

Konzentration der Probe findet man dann durch Umkehrung der Analysenfunktion:

$$c_p = \frac{(\bar{y}_k - a_0)}{a_1} \quad (3 - 243) \qquad y_p = \frac{(\bar{c}_k - b_0)}{b_1} \quad (3 - 244)$$

Nachfolgende Formeln aus [85], [83], [90c] dienen der Berechnungsvereinbarung und erlauben einen schnelleren Zugang zu den für die später folgenden Unsicherheitsbetrachtungen erforderlichen Schätzungen der Standardabweichungen. In der Fachliteratur wurden zur Erleichterung der Formel ausdrücke Kürzel für die zu berechnenden Quadratsummen verwendet. Diese Quadratsummen ermöglichen auch die einfachere weitere Verwendung der Summenausdrücke in Kombination mit der Standardabweichung, zum Beispiel für die Berechnung des Korrelationskoeffizienten. Sie werden als Maß der Messparameter und für den stochastischen Zusammenhang linearer Abhängigkeiten mit herangezogen. Sie sind jedoch für die Bewertung der Kalibrierfunktion ungeeignet, und stattdessen dient die Standardabweichung als Unsicherheitsbeitrag zur Gesamtunsicherheit.

$$Q_{c_k y_k} = \sum (x_{k,i} - \bar{x}_k) * (y_{k,i} - \bar{y}_k) = \sum (c_{k,i} - \bar{c}_k) * (y_{k,i} - \bar{y}_k) = \sum c_k y_k - \bar{c}_k \sum y_k = \sum c_k y_k - \bar{y}_k \sum c_k = \sum c_k y_k - \frac{\sum y_k * \sum c_k}{n} \quad (3 - 245)$$

$$Q_{c_k} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2 \quad (3 - 246)$$

$$Q_{y_k} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (y_{k,i} - \bar{y}_k)^2 \quad (3 - 247)$$

Bei der Berechnung der Standardabweichungen ist folgendes zu beachten: Nach Sachs [90d] werden für die Abweichungen der Ordinatenwerte (Responsewerte), für die Abweichung der Schätzwerte der Abszisse, die Standardabweichungen für die Empfindlichkeit (Steigung) bzw. des Regressionskoeffizienten ermittelt.

---

[90c]: Matthias Otto, Chemometrie und Computereinsatz in der Analytik, Kap. 6.1, Einfache lineare Regression, S. 198-216, hier S. 198, VCH-Verlag, Weinheim 1997, ISBN 3-527-28849-X

[90d]: Lothar Sachs, Statistische Methoden, Kap. 543, Die Schätzung einiger Standardabweichungen, S. 524-529, hier S. 525, 7. Aufl. 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7



Ferner ist bei der Betrachtung der Regressionsabweichungen auch der Beitrag der sogenannten Kovarianz zu berücksichtigen. Er ist als Maß für den wechselseitigen Zusammenhang der linearen Regression zwischen  $c_k$  und  $y_k$ , zum Beispiel bei der Berechnung des Korrelationskoeffizienten, erforderlich. Folgende Formeln sind für die Berechnung der linearen Zusammenhänge einer Kalibrierung hilfreich, bzw. für deren Interpretation erforderlich:

Die Standardabweichung für die Variablen  $c_{k,i}$  und  $y_{k,i}$  können dann wie folgt definiert werden:

$$s_{c_k} = \sqrt{\frac{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{Q_{c_k}}{n-1}} \quad (3-248) \quad s_{y_k} = \sqrt{\frac{\sum (y_{k,i} - \bar{y}_k)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{Q_{y_k}}{n-1}} \quad (3-249)$$

Die Schätzung des „mittleren Abweichungsproduktes“ [90d]  $s_{c_k y_k}$  wird auch als Schätzung der Kovarianz  $\sigma_{c_k y_k} = \sigma_{y_k c_k}$  bezeichnet, was als Maß des „Miteinandervariierens“ von Beobachtungswerten gebräuchlich ist:

$$s_{c_k y_k} = \frac{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k) * (y_{k,i} - \bar{y}_k)}{n_k - 1} = \frac{Q_{c_k y_k}}{n_k - 1} \quad (3-250)$$

Sie dient zur Berechnung des für die Kalibrierung weniger hilfreichen Korrelationskoeffizienten. Er sei an dieser Stelle erwähnt [90d]:

$$r = \frac{Q_{c_k y_k}}{\sqrt{Q_{c_k} * Q_{y_k}}} = \frac{s_{c_k y_k}}{s_{c_k} * s_{y_k}} \quad (3-251)$$

Die Standardabweichung der Regressionsschätzung, Kalibrierfunktion ( $y$  über  $c$ ), beträgt (siehe auch [80])  $\hat{y}_{k,i} = a_0 + a_1 x_{k,i}$ :

$$s_{(y_k * c_k)} = \sqrt{\frac{\sum (y_{k,i} - \hat{y}_k)^2}{n_k - 2}} = \sqrt{\frac{(y_{k,i} - a_0 - a_1 c_{k,i})^2}{n_k - 2}} = \sqrt{\frac{Q_{y_k} - (Q_{c_k y_k})^2 / Q_{c_k}}{n_k - 2}} \quad (3-252)$$

Sie wird auch als Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion bezeichnet und dient der Berechnung der Standardabweichung für  $\hat{y}$  Werte für vorgegebene  $c_{k,i}$  Werte. Analog für die Regressionsgerade:  $\hat{c}_{k,i} = b_0 + b_1 y_{k,i}$  gilt:

$$s_{(c_k * y_k)} = \sqrt{\frac{\sum (c_{k,i} - \hat{c}_k)^2}{n_k - 2}} = \sqrt{\frac{(c_{k,i} - b_0 - b_1 y_{k,i})^2}{n_k - 2}} = \sqrt{\frac{Q_{c_k} - (Q_{c_k y_k})^2 / Q_{y_k}}{n_k - 2}} \quad (3-253)$$

Für die Standardabweichung der Empfindlichkeit  $a_1$ ,  $b_1$  (Steigerung der Kalibrierfunktion) ist folgende Formel anzuwenden:

$$s_{a_1} = \sqrt{\frac{\left( \frac{\sum (y_{k,i} - \hat{y}_k)^2}{n_k - 2} \right)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} = \frac{s_{(y_k * c_k)}}{\sqrt{Q_{c_k}}} = \sqrt{\frac{s_{(y_k * c_k)}^2}{Q_{c_k}}} \quad (3-254)$$

$$s_{b_1} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\sum (x_{k,i} - \hat{x}_k)^2}{n_k - 2}\right)^2}{\sum (y_{k,i} - \bar{y}_k)^2}} = \frac{s_{(c_k * y_k)}}{\sqrt{Q_{y_k}}} = \sqrt{\frac{s_{(c_k * y_k)}^2}{Q_{y_k}}} \quad (3-255)$$

Für die Berechnung der Standardabweichung des zu berechnenden Ordinatenabschnittes  $a_0$  und  $b_0$  gilt (Blindwert):

$$s_{a_0} = s_{(y_k * c_k)} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{\bar{c}_k^2}{Q_{c_k}}} = s_{(y_k * c_k)} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{\bar{c}_k^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3-256)$$

oder ausführlich:

$$s_{a_0} = \sqrt{\frac{\sum (y_{k,i} - \hat{y}_i)^2}{n_k - 2}} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{\bar{c}_k^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3-257)$$

für  $s_{b_0}$  gilt analog:

$$s_{b_0} = s_{(c_k * y_k)} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{\bar{y}_k^2}{Q_{y_k}}} = s_{(c_k * y_k)} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{\bar{y}_k^2}{\sum (y_{k,i} - \bar{y}_k)^2}} \quad (3-258)$$

oder ausführlich analog Formel (3-257):

$$s_{b_0} = \sqrt{\frac{\sum (x_{k,i} - \hat{x}_k)^2}{n_k - 2}} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{\bar{y}_k^2}{\sum (y_{k,i} - \bar{y}_k)^2}} \quad (3-259)$$

Für die zu erwartenden  $x$ -Werte gilt für die ermittelten  $y$ -Responsewerte nicht nur der Unsicherheitsbeitrag des Informationswertes, sondern auch der Unsicherheitsbeitrag der Kalibrierung. Damit ergeben sich formelmäßig zwei Vertrauensbereiche, die oberhalb und unterhalb als Hyperbeläste um die Kalibriergerade definiert sind. Mit untenstehender Formel kann das Vertrauensband (Prognoseintervall) berechnet werden, in dem auch die Kalibriergerade, mit gegebenem Faktor  $t$  ( $P, f$ ) nach Student mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit anzunehmen ist. Das Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz kommt hier zur Anwendung [90e].

$$y_{kV} = a_0 + a_1 c_k \pm s_{(y_k * c_k)} * t(P; f) * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{(\hat{c}_{k,i} - \bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3-260)$$

Nach Funk [90e] wird die Schätzung des Konzentrationswertes von der Lösung der quadratischen Gleichung der Hyperbelfunktion abhängig gemacht. Es ergibt sich eine äußerst komplizierte Formelstruktur, die sich mit Konstanten vereinfachen lässt, wobei die Vereinfachung, siehe Formel (3-267), durch Vernachlässigung des Medianwertes erkauft wird.

---

90e: W. Funk, V. Dammann, C. Vonderheid u. G. Oehlmann; Statistische Methoden in der Wasseranalytik VCH-Verlag 1985, ISBN 3-527-26307-1, S. 35-48

$$c_{p1,2} = \bar{c}_k + \frac{a_1 * (\hat{y}_{p,i} - \bar{y})}{C} \pm \frac{s_{(c_k * y_k)} * t}{C} * \sqrt{C * \left( \frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_{p,i}} \right) + \frac{(\hat{c}_p - \bar{c}_{k,i})^2}{\sum (c_k - \bar{c}_{k,i})^2}} \quad (3-261)$$

oder analog für  $c_p$ -Werte über  $y$ :

$$y_{p1,2} = \bar{y}_k + \frac{b_1 * (\hat{c}_{p,i} - c_k)}{D} \pm \frac{s_{(y_k * c_k)} * t}{D} * \sqrt{D * \left( \frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_{p,i}} \right) + \frac{(\hat{y}_p - \bar{y}_k)^2}{\sum (y_{k,i} - \bar{y}_k)^2}} \quad (3-262) \text{ mit:}$$

$$C = a_1^2 - \frac{t^2 * s_{(y_k * c_k)}^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2} \quad (3-263) \quad D = b_1^2 - \frac{t^2 * s_{(c_k * y_k)}^2}{\sum (y_{k,i} - \bar{y}_k)^2} \quad (3-264)$$

Es wird ferner unterstellt, dass der zweite Term von Gleichung (3-263, 3-264) vernachlässigbar klein wird, somit nur noch der Ausdruck  $a_1^2$ ;  $b_1^2$  in der Gleichung verbleibt. Diese Gleichung findet sich bei Funk [90e] und bei [80].

$$c_{p1,2} = \frac{\hat{y}_p - a_0}{a_1} \pm \frac{s_{(y_k * c_k)} * t}{a_1} * \sqrt{\left( \frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_{p,i}} \right) + \frac{(\hat{y}_p - \bar{y}_k)^2}{a_1^2 * \sum (c_{p,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3-265)$$

$$y_{p1,2} = \frac{\hat{c}_p - b_0}{b_1} \pm \frac{s_{(c_k * y_k)} * t}{b_1} * \sqrt{\left( \frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_{p,i}} \right) + \frac{(\hat{c}_p - \bar{c}_k)^2}{b_1^2 * \sum (y_{p,i} - \bar{y}_k)^2}} \quad (3-266)$$

Diese Formeln gelten jedoch nur für ideale Systeme. Bei den Messungen zu dieser Arbeit mussten leider zu lange Messzeiten in Kauf genommen werden, so dass über eine Messzeit von zwölf Stunden Veränderungen der Kalibrierungsgeraden durch Driftprobleme unvermeidbar waren. Zu diesem Zweck vermaß man nach jeder fünften Probe einen Kalibrierstandard  $c_{k,i} = 5 \text{ mg/l}$  als Vergleichsstandard, um diese im nachhinein als Maßstab für eine veränderte Empfindlichkeit, das heißt für eine veränderte Kalibrierfunktion  $a_1$ ,  $b_1$ , nachzukalibrieren bzw. nach zu berechnen. Diesem Unsicherheitsbeitrag muss bei der Berechnung der Endergebnisse besonders Rechnung getragen werden, da er sich an allen Messtagen wiederholt. Anhand der weiter unten stehenden Formeln soll die Kalibrierung als Bestandteil der Unsicherheitsbetrachtung eingehen. Desgleichen gilt auch für die Wiederfindung der Standardlösung als auch für die des Referenzmaterials. Diese Formel unterscheidet sich von der [80] nur darin, dass hier Mehrfachbestimmungen der Proben und der AQS – Messungen der analytischen Qualitätssicherungsmaßnahmen mit Hilfe eines Standardreferenzmaterials (CRM) mit berücksichtigt wurden. Die erweiterte Unsicherheit  $k$  wird am Schluss bei der Gesamtunsicherheitsbetrachtung berücksichtigt.

$$u_{c_p}^2 = \frac{s_{(y_k * c_k)}^2}{a_1^2} \left[ \left( \frac{V_{P,verd}}{M_P} \right)^2 \left( \frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_{p,i}} + \frac{(\hat{y}_p - \bar{y}_k)^2}{a_1^2 \sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2} \right) + \left( \frac{V_{aqc,dig} \bar{c}_p}{M_{Aqc} \bar{c}_{aqc}} \right)^2 \left( \frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_{Aqc}} + \frac{(\hat{y}_{Aqc} - \bar{y}_k)^2}{a_1^2 \sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2} \right) \right] \quad (3-267)$$

Für Schätzungen des Korrelationskoeffizienten bzw. der Kalibriergeraden haben sich in der Vergangenheit Korrelationstabellen, z. B. in [90d], als nützlich erwiesen. Sie geben in übersichtlicher Form alle Parameter an, die zur Berechnung der Standardabweichungen der Regressionsgeraden (Kalibriergeraden) und anderer Parameter erforderlich sind. Es sei hierauf auch verwiesen, da Rechenkontrollen für diese Parameter dort angegeben sind.

Es sei an dieser Stelle noch einmal hingewiesen, dass alle  $c_{k,i}$ -Werte durch einen Verdünnungsschritt oder -schritte mit einer Verdünnungsunsicherheit behaftet sind. Das bedeutet, dass wir es nicht mit Kalibrierpunkten, sondern mit Kalibrierebenen, oder besser mit einem **Kalibrierband** zu tun haben, da nicht nur der ermittelte Responsewert  $y_{k,i}$  für jeden zugehörigen  $c_{k,i}$ -Wert, sondern der  $c_{k,i}$ -Wert selbst mit einer Standardunsicherheit behaftet ist. Die Prognoseintervalle (Vertrauensbänder) werden bei sehr engen Vertrauensbändern meistens aufgeweitet. Dies ist in der Regel bei sehr präzisen Kalibrierungen der Fall. Es führt zu einer Verschlechterung der Reststandardabweichung. Umgekehrt kann bei stärker streuenden Kalibrierpunkten der zufälligen Wahl der  $c_{k,i}$ -Werte innerhalb des  $c_{k,i}$ -Unsicherheitsbereiches sich eine Verbesserung der Reststandardabweichung ergeben. Bei der Einbeziehung kann die Addition des Unsicherheitsanteils der Kalibrierlösungen als Einzelbeitrag in der kombinierten Unsicherheitsformel entfallen. Durch das aufgeweitete Probenband wird bei der Berechnung der Probenunsicherheit dieser Anteil mit einbezogen. Dieser Einzelbeitrag wurde in der Literatur bislang vernachlässigt, da man von „idealen Standards“ ausging. Selbstverständlich ist die absolute exakte vorgegebene Standardkonzentration ebenfalls ein in den Unsicherheitsgrenzen möglicher  $c_{k,i}$ -Wert. Er ist aber als exakter Wert für alle Standards sehr unwahrscheinlich.

Mit Hilfe des F-Tests lässt sich zudem die Linearität der Kalibrierung bestätigen.

$$F = \left[ \frac{\sqrt{\frac{\sum_1^m R_{k,i}^2 - b_0 \sum_1^m R_{k,i} - b \sum_1^m c_{k,i} * R_{k,i}}{m-2}}}{\sqrt{\frac{\sum_{l=j}^m \sum_{i=1}^{n_j} (c_{k,j,i} - \bar{c}_{k,j})^2}{n-m}}} \right]^2 = \left( \frac{s_\theta}{s_{yy}} \right)^2 \quad (3 - 268)$$

### Anlage zu Kap. 3.4: Die Vertrauensbereichs- und Vertrauensbandanalyse

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Bestimmung der Qualität einer Kalibrierung ist neben der Bestimmung der Verfahrenskenndaten, die mit  $a_I$ , bzw.  $b_I$  zu kalkulierende Reststandardabweichung, die Berechnung der Erfassungs-, Nachweis- und Bestimmungsgrenze und deren Hilfsgrößen. Weitere wichtige Ergebnisse sind dann Bewertungen der Steilheiten bzw. der Empfindlichkeiten. So können sehr empfindliche Kalibrierungen schlechtere Bewertungen erfahren, wenn die Streuungen der Einzelwerte deutlich größer sind, als bei einem weniger empfindlichen Verfahren, somit die Verfahrensstandabweichung größer ist, als bei einem unempfindlichen Verfahren. So sind bei den atomabsorptionsspektrometrischen Analysen, z. B. der ICP-OES, stets die Standardabweichungen der Kalibrierstandards für die Bewertung der Kalibrierung mit heranzuziehen. Dies kann am besten anhand der gelieferten Einzelwerte geschehen. Erfahrungsgemäß haben sich 5 Einzelwerte für die Mittelwertfindung eines Standards bei einer Kalibrierung bewährt. Es wird aber empfohlen, bei der Bewertung der Varianzhomogenität die Einzelergebnisse auf 10 zu erhöhen, wobei auch weniger Werte genügen können, wenn die Prüfgrößen  $PG = (s_{I0}/s_I)^2$  und  $(s_{I0} < s_I)$  mittels F-Test mit  $F(99\%, f_I, f_{I0})$  nur zufällig voneinander abweichen.

Die DIN 32645 gibt zunächst für die Berechnung der Nachweisgrenze die Berechnung des kritischen Wertes  $y_{k,krit}$  vor. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Berechnung der Verfahrenskenndaten nur aus den Kalibrierdaten ermittelt wurde. Die auch mögliche Leerwertmethode war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Kritischer Wert der Messgröße:

$$y_{k,krit} = a_0 \pm s_{(y_k * c_k)} * t(P; f; \alpha) * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_k} + \frac{(\bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 269)$$

Die Nachweisgrenze nach der Kalibriermethode, DIN 32645, wird wie folgt berechnet:

$$c_{NG} = \frac{y_k - a}{b} \quad \text{oder} \quad c_{NG} = s_{x0} * t(P; f; \alpha) * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_k} + \frac{(\bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 270)$$

Die Erfassungsgrenze nach der Kalibriermethode, DIN 32645, wird wie folgt berechnet:

$$c_{EG} = c_{NG} + s_{x0} * t(P; f; \alpha) * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_k} + \frac{(\bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} = 2 * c_{NG} \quad (3 - 271)$$

In aller Regel wird für die Bestimmungsgrenze der ~3-fache Wert der Nachweisgrenze gewählt. Die DIN 32645 gibt jedoch eine Iterationsvorschrift vor. Zunächst wird ein  $\Delta x_{BG}$  vorgegeben:

$$\Delta x_{BG} = k * s_{x0} * t(P; f; \alpha) * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_k} + \frac{(c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 272)$$

Das nach DIN 32645 relative Prognoseintervall wird wie folgt berechnet:

$$\frac{\Delta c_{BG}}{c_{BG}} \quad \text{mit} \quad \frac{\Delta c_{BG}}{c_{BG}} = \frac{1}{k} \quad \text{mit der Randbedingung: } (k > 1) \quad \text{berechnet sich für } x_{BG}:$$

$$c_{BG} = k * \Delta c_{BG} \quad (3 - 273)$$

Die daraus definierte Iterationsvorschrift, wobei  $c = c_{BG}$  gesetzt, wird in der DIN wie folgt beschrieben:

$$c_{BG} = k * s_{x0} * t(P; f; \alpha) * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{m_k} + \frac{(c_{BG} - \bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 274)$$

Da die Endergebnisse auch in sehr niedrigen Gehalten auftreten können, bedingt durch lokale Unterschiede in den Metallgehalten, kann für die ICP-Spektrometrie in der Routineanalytik nicht individuell auf die Einzelelementgehalte jeder Probe Rücksicht genommen werden. So sind die Vorgaben einer Gleichbehandlung aller Elementstandardkonzentrationen ein oft hinzunehmender Nachteil, der nur durch verschiedene Kalibrierkurven und die Kenntnis der Kenndaten vermindert werden kann, indem man die Kalibrierung wählt, die eine akzeptable Bestimmungsgrenze und eine kleine Reststandardabweichung nachweist. Dies macht aber eine umfangreiche Datenanalyse aller Kalibrierkurven der durchgeführten Analysenserie erforderlich. In den vorliegenden Analysenserien geschah dies manuell, da bei kommerziellen Programmen wegen oft missverständlicher Formeldiskussion, Formelprotokollierung und -vorgabe die gewonnenen Ergebnisse nicht immer ausreichend nachvollziehen lassen. Hier sind von Programm zu Programm Differenzen oft unvermeidlich. Auch wird bei analytischen Kalibrierprogrammen oder Regressionsanalysen die Anzahl der möglichen berechenbaren Kalibrierungsstandards limitiert. Dies gilt auch für die aus der Kalibriermessung erhaltenen Responsewerte [80]. Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze gemäß Funk [90e] wird über die Ermittlung von Hilfsgrößen ermöglicht, die sich aber wertmäßig von denen nach DIN 32645 unterscheiden. In der Routineanalytik sind wegen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse die DIN-Angaben und Berechnungen vorzuziehen.

Für Forschungsarbeiten sind gegenüberstellende Ergebnisse empfehlenswert. Es sei aber

darauf hingewiesen, dass der Ausdruck  $\frac{1}{m_k} = 1$  ist.

Inwieweit dies zu den Berechnungen des Vertrauensbereiches in Widerspruch steht, ist aus den Annahmen  $n_k = m_k$  zu ersehen, die vergleichbare Ergebnisse zu den Vertrauensbereichen mittels F-Verteilung nach Sachs [90f] zeigten.

Mit der Randbedingung  $y = a_0$  und  $c_k = 0$  gilt für  $y_c$ :

$$y_c = a_0 + s_{(y_k * c_k)} * t(P; f; \alpha) * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{1} + \frac{(0 - \bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 275)$$

und ist damit wertidentisch mit dem nach DIN zu berechnenden  $y_{krit}$  für den Fall  $m_k = 1$ .

$c_{NG}$  wird nun als obere Prognosegrenze für die Bedingung  $y = y_c$  dann die Nachweisgrenze (NG) als:

$$c_{NG} = 2 * VBx(y=y_c) \text{ oder:}$$

$$c_{NG} = 2 * \frac{s_{(y_k * c_k)} * t(P; f; \alpha)}{a_1} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{1} + \frac{(y_c - \bar{y}_k)^2}{a_1^2 * \sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 276)$$

Die weitere Hilfsgröße  $c_c$  berechnet sich in [90e] wie folgt:

---

[90e] W. Funk, V. Dammann, C. Vonderheid u. G. Oehlmann; Statistische Methoden in der Wasseranalytik VCH-Verlag 1985, ISBN 3-527-26307-1, S. 35-48

[90f] C. B. Boss, K. j. Fredeen in Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Informationsschrift von Perkin-Elmer, L-1239, 1989

$$C_C = VBC(C_K = 0) \text{ oder:}$$

$$c_c = \frac{s_{(y_k * c_k)} * t(P; f; \alpha)}{a_1} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{1} + \frac{(\bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 277)$$

Die Berechnung der Hilfsgröße  $y_h$  für Kalkulation der Bestimmungsgrenze für  $c = c_c$ :  
 $Y_H = A_0 + 2 * VBY(C = C_C)$

$$y_h = a_0 + 2 * s_{(y_k * c_k)} * t(P; f; \alpha) * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{1} + \frac{(c_c - \bar{c}_k)^2}{\sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 278)$$

Die Bestimmungsgrenze berechnet sich nun wie folgt:

$$c_{BG} = c(y = y_h) + VBc(y = y_h)$$

$$c_{BG} = \frac{y_h - a_0}{a_1} + \frac{s_{(y_k * c_k)} * t(P; f; \alpha)}{a_1} * \sqrt{\frac{1}{n_k} + \frac{1}{1} + \frac{(y_h - \bar{y}_k)^2}{a_1^2 * \sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2}} \quad (3 - 279)$$

## **Anlage 2 zu Kapitel 3.9.2: Beschreibung des ICP-Spektrometers (Einstellungen)**

Zur Durchführung der Messungen wurde ein ICP-OES Spektrometer der Optima 3000-Serie XL Spektrometer eingesetzt. Es handelt sich um ein sequentielles Messgerät, das mit genauen Wellenlängeneinstellungen mittels eines segmentierten SCD (Segmentierter Charge Device Detector) [106] ausgestattet ist. Dieser stellt über die den gesamten messrelevanten Spektrumbereich eine komplette Auswahl voreingestellter und optimierter Wellenlängen zur Verfügung. Für die Elementbestimmung konnten die laut Herstellerangaben empfohlenen Standardeinstellungen für die Routineanalyse mit herangezogen werden. Der Vorteil dieser Gerätegeneration hochgetakteter schneller Prozessoren ist die simultane Abarbeitung des Analysenprogramms mit gleichzeitig ablaufenden Auswerterroutinen. Besonders die Möglichkeit der kompletten Datenerfassung, die Nachkalibrierung mit vorgegebenen Datensätzen, ermöglicht eine Neuerstellung des Analyseergebnisses. Die anschließende Übernahme und Weiterverarbeitung der Daten in handelsübliche Kalkulations-Officeprogramme konnte nach Umstellung in den englischen Zeichensatz problemlos durchgeführt werden. Die Elementlinien für Cr, Zn, Pb lagen für die Bestimmung der Schwermetalle in axialer und horizontaler Messmethode vor (siehe Tabelle 30 und 31).

<b>Nr. der Eingabevariablen im ICP-Prozessrechner</b>	<b>Parameter</b>
1	Element
2	Genauere Wellenlängenangabe in nm
3	Analyte
4	Messmethode des Elements als axiale und radiale Messung
5	Auswertemethode des Messsignals, als Peakhöhe
6	Anzahl der Messpunkte für die Berechnung der Peakhöhe je Peak
7	Auswertemethode des Messsignals, als Peakfläche
8	Anzahl der Messpunkte des für die Berechnung der Peakfläche je Peak
9	Untergrundkorrektur
10	Konzentrationsangabe
11	Überlappende Untergrundkorrektur
12	Linksseitiger Untergrundmesspunkt
13	Rechtsseitiger Untergrundmesspunkt
14	Probendurchflussrate (Pumprate) ml/min
15	Zerstäuberfluss für die Peakhöhenauswertung in ml/min
16	Induktionsleistung in mW (Peakhöhe)
17	Beobachtungshöhe in mm
18	Auswertung in mg/kg (Maschinenerstberechnung)



Nr. der  
Eingabevariablen  
im ICP-Prozess-  
rechner  
1-18

Weitere Parameter (Fortsetzung)

Bei allen Messungen wurde der Blindwert automatisch  
abgezogen

Eingabevariablen von 1-18 (siehe oben)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cr	205,560 A	Cr 205 ax	Peak Ht.	11	Peak Area	11	2-Punkt	mg/L	
Cr	205,560 A	Cr 205 rd	Peak Ht.	11	Peak Area	11	2-Punkt	mg/L	
Cr	206,158 A	Cr 206 ax	Peak Ht.	11	Peak Area	11	2-Punkt	mg/L	
Cr	206,158 A	Cr 206 rd	Peak Ht.	13	Peak Area	13	2-Punkt	mg/L	
Cr	267,716 A	Cr 267 ax	Peak Ht.	12	Peak Area	12	2-Punkt	mg/L	
Cr	267,716 A	Cr 267 rd	Peak Ht.	13	Peak Area	13	2-Punkt	mg/L	
Pb	220,353 A	Pb 220 ax	Peak Ht.	10	Peak Area	10	2-Punkt	mg/L	
Pb	220,353 A	Pb 220 rd	Peak Ht.	12	Peak Area	12	2-Punkt	mg/L	
Pb	283,306 A	Pb 283 ax	Peak Ht.	6	Peak Area	6	2-Punkt	mg/L	
Pb	283,306 A	Pb 283 rd	Peak Ht.	6	Peak Area	6	2-Punkt	mg/L	
Zn	202,548 A	Zn 202 ax	Peak Ht.	12	Peak Area	12	2-Punkt	mg/L	
Zn	202,548 A	Zn 202 rd	Peak Ht.	11	Peak Area	11	2-Punkt	mg/L	
Zn	206,200 A	Zn 206 ax	Peak Ht.	10	Peak Area	10	2-Punkt	mg/L	
Zn	206,200 A	Zn 206 rd	Peak Ht.	10	Peak Area	10	2-Punkt	mg/L	
Zn	213,856 A	Zn 213 ax	Peak Ht.	12	Peak Area	12	2-Punkt	mg/L	
Zn	213,856 A	Zn 213 rd	Peak Ht.	12	Peak Area	12	2-Punkt	mg/L	

Tabelle 30: Basiseinstellungen

Folgende weitere Randbedingungen müssen ebenfalls erwähnt werden, siehe Tabelle 31:

1	2	4	9	11	13	14	15	16	17	18
Cr	205,560	Cr 205 ax	2-Punkt	keine	-0.018	0.016	0,7	1300	15	mg/kg
Cr	205,560	Cr 205 rd	2-Punkt	keine	-0.017	0.017	0,9	1300	8	mg/kg
Cr	206,158	Cr 206 ax	2-Punkt	keine	-0.016	0.016	0,7	1300	15	mg/kg
Cr	206,158	Cr 206 rd	2-Punkt	keine	-0.016	0.017	0,9	1300	8	mg/kg
Cr	267,716	Cr 267 ax	2-Punkt	keine	-0.025	0.026	0,7	1300	15	mg/kg
Cr	267,716	Cr 267 rd	2-Punkt	keine	-0.024	0.026	0,9	1300	8	mg/kg
Pb	220,353	Pb 220 ax	2-Punkt	keine	-0.021	0.013	0,8	1300	15	mg/kg
Pb	220,353	Pb 220 rd	2-Punkt	keine	-0.02	0.019	0,8	1300	15	mg/kg
Pb	283,306	Pb 283 ax	2-Punkt	keine	-0.015	0.008	0,8	1300	15	mg/kg
Pb	283,306	Pb 283 rd	2-Punkt	keine	-0.017	0.009	0,8	1300	15	mg/kg
Zn	202,548	Zn 202 ax	2-Punkt	keine	-0.016	0.018	0,8	1300	15	mg/kg
Zn	202,548	Zn 202 rd	2-Punkt	keine	-0.016	0.018	0,8	1300	15	mg/kg
Zn	206,200	Zn 206 ax	2-Punkt	keine	-0.013	0.019	0,8	1300	15	mg/kg
Zn	206,200	Zn 206 rd	2-Punkt	keine	-0.013	0.018	0,8	1300	15	mg/kg
Zn	213,856	Zn 213 ax	2-Punkt	keine	-0.02	0.017	0,8	1300	15	mg/kg
Zn	213,856	Zn 213 rd	2-Punkt	keine	-0.019	0.016	0,8	1300	15	mg/kg

Tabelle 31: Weitere Randbedingungen zur Elementwellenlängeneinstellung

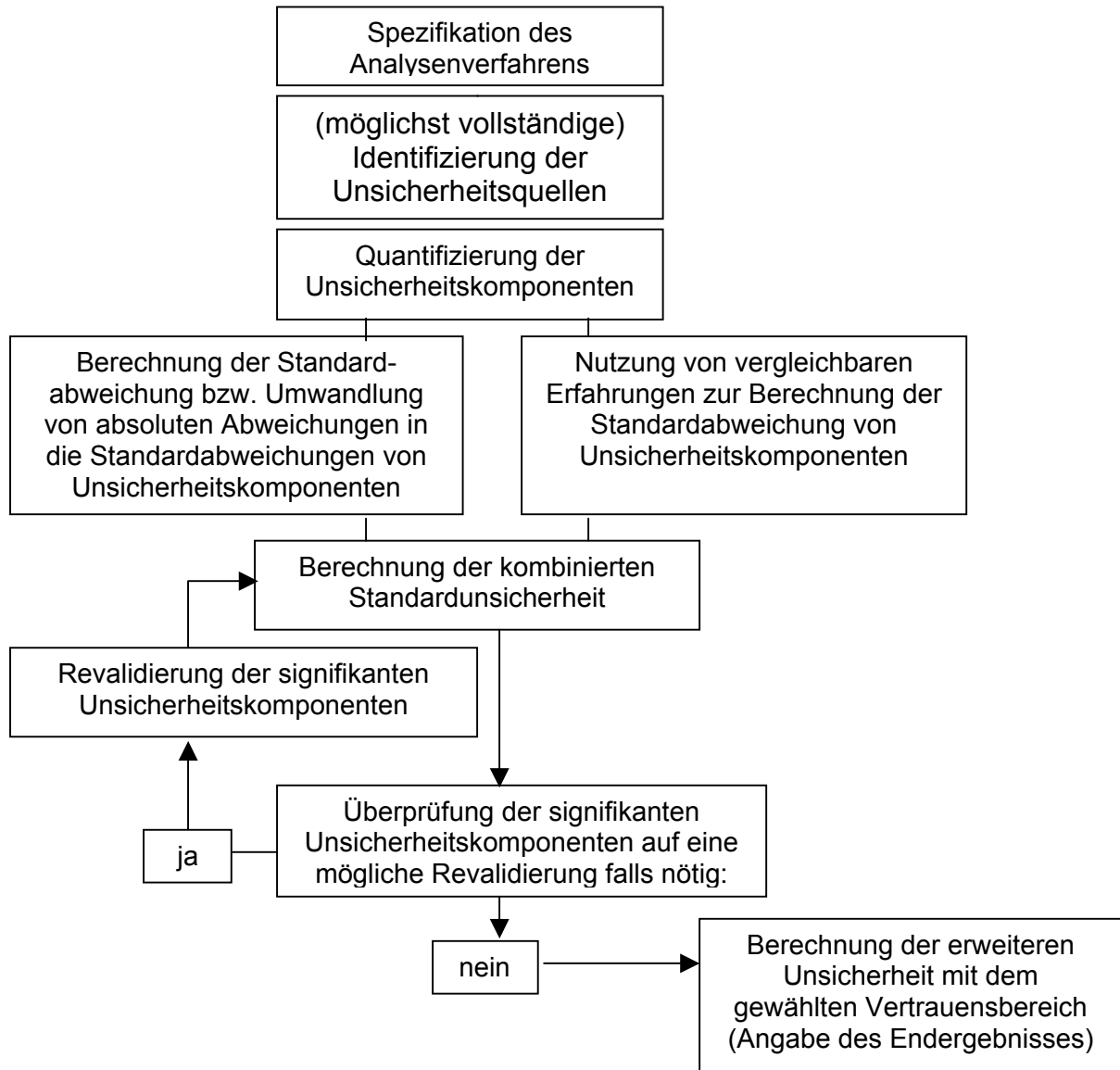


Abbildung 8: Der Bestimmungs- bzw. Abschätzungsprozess der Unsicherheitskomponenten nach der „Bottom up Methode“

**Anlage Zweitserie-Pb:** Vergleich der Bleigehalte von 2 Probenahmen der Proben 5, 9, 11, 14 und 17 bei 0-30 cm Stichtiefe, Quelle 2dianova-alle-LinienZnCrPb, bzw: 2dimanova-Pb, Blatt :

**Vergleich der Bleigehalte von 2 Probenahmen der Proben 5, 9, 11, 14 und 17 bei 0-15cm (Zeilen 3+4), 15-25cm (Zeilen 5+6) , und 25-30 cm Stichtiefe (Zeilen 7+8).** Diese Angaben gelten auch für die Tabellen 82a-85a.

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte			2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std- abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		Stdabw.									
ICP Ana- lytik: x1	AAS- Analytik	10,4879	15,2276	3,3515			2,4685				
9,9750	Probe 5.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	15,9206			15,189	9,975	x1	10,4879	0,4129	4	0,3586
10,9836	Probe 5.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	16,4696			15,267	10,984	x2	15,2276	0,0551	2	
10,4615	Probe 5.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		14,8226			10,462	x3 (HLVA)	10,9200	0,5905	4	0,5114
10,5313	Probe 5.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		14,2329			10,531					
	Probe 5.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			13,7246							
	Probe 5.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		Ersatz- wert	13,7246							

Tabelle 81a: Vergleiche der Pb-Ergebnisse der Probenahmestelle 5

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte			2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std- abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		Stdabw.									
ICP Ana- lytik: x1	AAS- Analytik	11,0366	15,6461	3,2594			2,4153				
11,0577	Probe 9.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	13,7246			15,006	11,058	x1	11,0366	0,0786	4	0,4580
10,9759	Probe 9.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	16,4696			16,287	10,976	x2	15,6461	0,9058	2	
10,9739	Probe 9.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		16,4696			10,974	x3 (HLVA) *	12,3341	0,3144	4	0,2729
11,1389	Probe 9.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		16,4696			11,139					
	Probe 9.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			15,9206							
	Probe 9.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			15,3716							

Tabelle 82a: Vergleiche der Pb-Ergebnisse der Probenahmestelle 9, (\* nicht repräsentativ)

1. Probenahme	2. Probenahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std-abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std-abw.	Anzahl n	Std-abw. gew. neu
ICP Analytik: x1	AAS-Analytik	17,0696	16,8813	0,1331			2,2364				
14,6782	Probe 11.1-1 gemahlen, ISO-Aufschluss	13,4432			17,293	16,130	x1	17,0696	2,8649	4	2,4981
13,3452	Probe 11.1-2 gemahlen, ISO-Aufschluss	13,4432			16,470	16,047	x2	16,8813	0,5828	2	
13,6737	Probe 11.2-1 gemahlen, ISO-Aufschluss		12,3532			14,828	x3 (HLVA)	16,3802	2,9708	4	2,5728
13,7941	Probe 11.2-2 gemahlen, ISO-Aufschluss		11,6265			21,273					
	Probe 11.3-1 gemahlen, ISO-Aufschluss			10,5366							
	Probe 11.3-2 gemahlen, ISO-Aufschluss			12,3532							

Tabelle 83a: Vergleiche der Pb-Ergebnisse der Probenahmestelle 11

1. Probenahme	2. Probenahme	Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std-abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std-abw.	Anzahl n	Std-abw. gew. neu
ICP Analytik: x1	AAS-Analytik	13,5730	21,3190	5,4772			4,0420				
13,6481	Probe 14.1-1 gemahlen, ISO-Aufschluss	21,9594			20,495	13,648	x1	13,5730	0,3331	4	0,6498
14,0082	Probe 14.1-2 gemahlen, ISO-Aufschluss	23,6064			22,142	14,008	x2	21,3190	1,1645	2	
13,2555	Probe 14.2-1 gemahlen, ISO-Aufschluss		19,2145			13,256	x3 (HLVA)	15,3112	0,3213	4	0,2782
13,3803	Probe 14.2-2 gemahlen, ISO-Aufschluss		21,9594			13,380					
	Probe 14.3-1 gemahlen, ISO-Aufschluss			18,6655							
	Probe 14.3-2 gemahlen, ISO-Aufschluss			18,1165							

Tabelle 84a: Vergleiche der Pb-Ergebnisse der Probenahmestelle 14

1. Probenahme	2. Probenahme	Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std-abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std-abw.	Anzahl n	Std-abw. gew. neu
ICP Analytik: x1	AAS-Analytik	14,7684	17,2204	1,7338			1,2931				
14,8205	Probe 17.1-1 gemahlen, ISO-Aufschluss, geringe Probenmenge, 1,3063g	18,9117			17,416	14,820	x1	14,7684	0,2991	4	0,2937
14,3992	Probe 17.1-2 gemahlen, ISO-Aufschluss, Probe fehlt	18,9117			17,025	14,399	x2	17,2204	0,2767	2	
14,7281	Probe 17.2-1 gemahlen, ISO-Aufschluss		16,4696			14,728	x3 (HLVA)	15,3623	0,1676	4	0,1451
15,1258	Probe 17.2-2 gemahlen, ISO-Aufschluss		15,9206			15,126					
	Probe 17.3-1 gemahlen, ISO-Aufschluss			14,8226							
	Probe 17.3-2 gemahlen, ISO-Aufschluss			13,5713							

Tabelle 85a: Vergleiche der Pb-Ergebnisse der Probenahmestelle 17

**Anlage Zweitserie-Zn:** Vergleich der Bleigehalte von 2 Probenahmen der Proben 5, 9, 11, 14 und 17 bei 0-30 cm Stichtiefe, Quelle 2dianova-alle-LinienZnCrPb, bzw: 2dimanova-Zn, Blatt: Probenahmeunsicherheit-Zn

**Vergleich der Zinkgehalte von 2 Probenahmen der Proben 5, 9, 11, 14 und 17 bei 0-15cm (Zeilen 3+4), 15-25cm (Zeilen 5+6), und 25-30 cm Stichtiefe (Zeilen 7+8).** Diese Angaben gelten auch für die Tabellen 82b-85b.

1. Probenahme	2. Probenahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std-abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std-abw.	Anzahl n	Std-abw. gew. neu
ICP Analytik: x1	AAS-Analytik	19,3937	36,0505	11,7781			9,2649				
19,8568	Probe 5.1-1 gemahlen, ISO-Aufschluss	28,4000			30,6278	19,8568	x1	19,3937	0,3876	4	3,8490
18,9492	Probe 5.1-2 gemahlen, ISO-Aufschluss	30,5000			41,4732	18,9492	x2	36,0505	7,6689	2	
19,5229	Probe 5.2-1 gemahlen, ISO-Aufschluss		35,8333			19,5229	x3 (HLVA)	22,4270	0,6217	4	0,5383
19,2458	Probe 5.2-2 gemahlen, ISO-Aufschluss		45,5861			19,2458					
	Probe 5.3-1 gemahlen, ISO-Aufschluss			26,9000		x					
	Probe 5.3-2 gemahlen, ISO-Aufschluss			66,1667							

Tabelle 81a: Vergleiche der Zn-Ergebnisse der Probenahmestelle 5 (Zweitprobenahme belegt Hotspotverdacht)

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte			2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std- abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		Stdabw.									
ICP Ana- lytik: x1	AAS- Analytik	23,9152	36,8861	9,1718			6,8922				
22,9483	Probe 9.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	45,6667			39,2500	22,9483	x1	23,9152	0,8178	4,0	1,8154
23,5506	Probe 9.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	40,6667			34,5222	23,5506	x2	36,8861	3,3430	2,0	
24,7425	Probe 9.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		35,4667			24,7425	x3 (HLVA)	26,7660	0,6829	4,0	0,5914
24,4193	Probe 9.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		27,8000			24,4193					
	Probe 9.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			27,5667							
	Probe 9.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			29,5333							

Tabelle 82b: Vergleiche der Zn-Ergebnisse der Probenahmestelle 9, (\* nicht repräsentativ)

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte			2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std- abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		Stdabw.									
ICP Ana- lytik: x1	AAS-Analytik	28,3793	26,1000	1,6117			1,3572				
29,6481	Probe 11.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	27,1333			25,84	29,65	x1	28,3793	0,8459	4	0,7555
27,9666	Probe 11.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	25,9667			26,36	27,97	x2	26,1000	0,3693	2	
27,9561	Probe 11.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		25,7333			27,96	x3 (HLVA)	28,3086	0,8418	4	0,7291
27,9465	Probe 11.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		24,0333			27,95					
	Probe 11.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			22,1667							
	Probe 11.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			32,2000							

Tabelle 83b: Vergleiche der Zn-Ergebnisse der Probenahmestelle 11

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std-abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		33,3276	72,6472								
ICP Ana- lytik: x1	AAS-Analytik						20,3372				
33,3274	Probe 14.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	80,9333			70,89	33,33	x1	33,3276	0,3870	4	1,2877
33,7996	Probe 14.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	53,9000			74,41	33,80	x2	72,6472	2,4867	2	
32,8516	Probe 14.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		59,2000			32,85	x3 (HLVA)	36,0360	0,9997	4	0,8658
33,3319	Probe 14.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		103,5000			33,33					
	Probe 14.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			64,1333							
	Probe 14.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			77,7333							

Tabelle 84b: Vergleiche der Zn-Ergebnisse der Probenahmestelle 14, mit Hot-Spot, der Zweitprobenahme

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std-abw. x1+x2	$\bar{c}_p$	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		18,4446	24,5314								
ICP Ana- lytik: x1	AAS- Analytik						3,3551				
18,7442	Probe 17.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss, geringe Probenmenge, 1,3063g	34,6781			26,37	18,74	x1	18,4446	0,2067	4	1,3121
18,2931	Probe 17.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss, Probe fehlt	22,7000			22,69	18,29	x2	24,5314	2,5996	2	
18,4178	Probe 17.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		16,3667			18,42	x3 (HLVA)	19,5596	0,1687	4	0,1461
18,3233	Probe 17.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		23,8667			18,32					
	Probe 17.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			21,4500							
	Probe 17.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			20,3259							

Tabelle 85b: Vergleiche der Zn-Ergebnisse der Probenahmestelle 17



## **Veröffentlichungen:**

Unsicherheit im Analysenergebnis für feste Proben mit Atomspektrometrie, U. Kurfürst, A. Rehnert, H. Hollenbach, B. Peil, GIT Fachz. Lab. 7/95

Unsicherheit im Analysenergebnis von festen Proben mit Atomspektroskopie - Gesamtbetrachtung und Methodenvergleich von B. Peil, H. Hollenbach, A. Rehnert und U. Kurfürst, Fulda, Ispra, für das CANAS-Symposium, Veranstaltung in Konstanz 1995

Eurolab Technical Report No. X/2007

Technical report: Measurement Uncertainty Revisited: How to compare and combine uncertainty estimates, 2007; Eurachem/Eurolab-Measurement-Uncertainty-Expert-Group, S. Ellison, M. Golze, W. Hässelbarth, (*Convenor*), U. Hammerschmidt, W. Hinrichs, U. Kurfürst, B. Magnusson, T. Näykki, M. Priel, B. Peil, P. R. Ruiz, A. Schmidt, Measurement Uncertainty Revisited: How to compare and combine uncertainty estimates

ISO/DIS 11352 (DIN/ISO-Arbeitskreis)

Promotionsarbeit: Vergleichende Untersuchungen der Probenahmeunsicherheit von Böden nach Baule und Benedetti-Pichler unter Berücksichtigung der Messunsicherheit atomspektrometrischer Messungen, an der Freien Universität Berlin, 2010

Formel (3-1) nach  
Baule und Benedetti-Pichler

$$m_P = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * s_P^2} * \bar{\rho} * a^3 * p_1(1 - p_1) \quad (3-1)$$

Formel (3-1a) nach  
Wilson

$$m_P = \frac{\rho_1 * \rho_2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^2 * s_P^2} * \bar{\rho} * a^3 * g_1(1 - g_1) \quad (3-1a)$$

Angenommene Randbedingungen: tat. Schwermetallgehalt: ca. 22,41 mg Zn/kg Boden Korndurchmesser: 0,003 cm = 30 µm (max.) s <sub>p</sub> = 5 % des Endgehaltes, mit 1-facher Sicherheit										
Zn	A=(P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> )	999977,587								
	cp-quer(max)= in mg/kg	22,413	Rho1	Rho2	Anteil P1	Anteil P2	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis
	Rho-quer	2,56384	7,14	2,5638	Faktor mg/kg	2	2,5638	0,0030	8,048E-06	8,048E-06
Formel (3-1) nach	3,4402	g =	(1000000 - 22,41)							
Baule und Benedetti-Pichler			*(1000000 - 22,41)							
	theorth. Korngröße in cm	0,0030	2,5638				1,12065			
			Rho-quer				Probenmasse m <sub>p</sub>			
									Probenmasse m <sub>p</sub>	Vol.-faktor
									576	3,142
									28910640	6
									Gesamtmasse m <sub>G</sub>	

28910640

Angenommene Randbedingungen: tat. Schwermetallgehalt: ca. 22,41 mg Zn/kg Boden Korndurchmesser: 0,003 cm = 30 µm (max.) s <sub>p</sub> = 5 % des Endgehaltes, mit 1-facher Sicherheit										
Zn	A=(P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> )	999977,587								
	cp-quer(max)= in mg/kg	22,413	Rho1	Rho2	Anteil P1	Anteil P2	Rho-quer	Korndurchmesser	Gehaltsanteile	Gehaltsanteile
	Rho-quer	2,56384	7,14	2,5638	Faktor mg/kg	2	2,5638	0,0030	g <sub>1</sub>	g <sub>2</sub>
Formel (3-1a) nach	3,4402	g =	(1000000 - 22,41)						2,241E-05	2,241E-05
Wilson			*(1000000 - 22,41)							
	theorth. Korngröße in cm	0,0030	2,5638				1,12065			
			Rho-quer				Probenmasse m <sub>p</sub>			
									Probenmasse m <sub>p</sub>	Vol.-faktor
									576	3,142
									28910640	6
									Gesamtmasse m <sub>G</sub>	

28910640

Angenommene Randbedingungen: tat. Schwermetallgehalt: ca. 22,41 mg Zn/kg Boden Korndurchmesser: 0,0009 cm = 9 µm Würfel s <sub>p</sub> = 5 % des Endgehaltes, mit 3-facher Sicherheit										
Zn	A=(P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> )	999977,587								
	cp-quer(max)= in mg/kg	22,413	Rho1	Rho2	Anteil P1	Anteil P2	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis
	Rho-quer	2,56384	7,14	2,5638	Faktor mg/kg	2	2,5638	0,0009	8,048E-06	8,048E-06
Formel (3-1) nach	0,8525	g =	(1000000 - 22,41)							
Baule und Benedetti-Pichler			*(1000000 - 22,41)							
	theorth. Korngröße in cm	0,00090591	2,5638				0,37355			
			Rho-quer				Probenmasse m <sub>p</sub>			
									Probenmasse m <sub>p</sub>	Vol.-faktor
									576	3,142
									28910640	6
									Gesamtmasse m <sub>G</sub>	

28910640

Angenommene Randbedingungen: tat. Schwermetallgehalt: ca. 22,41 mg Zn/kg Boden Kornvolumen: 743,4 µm <sup>3</sup> s <sub>p</sub> = 5 % des Endgehaltes, mit 3-facher Sicherheit										
Zn	A=(P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> )	999977,587								
	cp-quer(max)= in mg/kg	22,413	Rho1	Rho2	Anteil P1	Anteil P2	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis
	Rho-quer	2,56384	7,14	2,5638	Faktor mg/kg	2	2,5638	7,43E-10	8,048E-06	8,048E-06
Formel (3-1) nach	0,0947	g =	(1000000 - 22,41)							
Baule und Benedetti-Pichler			*(1000000 - 22,41)							
	theorth. Korngröße in cm <sup>3</sup>	7,43E-10	2,5638				1,12065			
			Rho-quer				Probenmasse m <sub>p</sub>			
									Probenmasse m <sub>p</sub>	Vol.-faktor
									576	3,142
									28910640	6
									Gesamtmasse m <sub>G</sub>	

28910640

$$0,98923 \cdot \left( \frac{1 - 0,75 * 576}{80000} \right)^2$$

Angenommene Randbedingungen: tat. Schwermetallgehalt: ca. 0,05881 mgHg/kg Boden Kornvolumen: 743,4 µm <sup>3</sup> s <sub>p</sub> = 5 % des Endgehaltes, mit 1-facher Sicherheit										
Hg	A=(P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> )	1000000								
	cp-quer(max)= in mg/kg	0,05881	Rho1	Rho2	Anteil P1	Anteil P2	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis
	Rho-quer	68,5025	13,548	2,5638	Faktor mg/kg	2	2,5638	7,43E-10	1,113E-08	1,113E-08
Formel (3-1) nach	68,5025	g =	(1000000 - 0,059)							
Baule und Benedetti-Pichler			*(1000000 - 0,059)							
	theorth. Korngröße in cm <sup>3</sup>	7,43E-10	2,5638				2,9E-03			
			Rho-quer				Probenmasse m <sub>p</sub>			
									Probenmasse m <sub>p</sub>	Vol.-faktor
									576	3,142
									28910640	6
									Gesamtmasse m <sub>G</sub>	

28910640

$$0,98923 \cdot \left( \frac{1 - 0,75 * 576}{80000} \right)^2$$

Angenommene Randbedingungen: tat. Schwermetallgehalt: ca. 0,0928 mg Cd/kg Boden Kornvolumen: 743,4 µm <sup>3</sup> s <sub>p</sub> = 5 % des Endgehaltes, mit 1-facher Sicherheit										
Cd	A=(P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> )	999999,907								
	cp-quer(max)= in mg/kg	0,09276042	Rho1	Rho2	Anteil P1	Anteil P2	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis
	Rho-quer	27,7291	8,65	2,5638	Faktor mg/kg	2	2,5638	7,43E-10	2,749E-08	2,749E-08
Formel (3-1) nach	27,7291	g =	(1000000 - 0,093)							
Baule und Benedetti-Pichler			*(1000000 - 0,093)							
	theorth. Korngröße in cm <sup>3</sup>	7,43E-10	2,5638				4,64E-03			
			Rho-quer				Probenmasse m <sub>p</sub>			
									Probenmasse m <sub>p</sub>	Vol.-faktor
									576	3,142
									28910640	6
									Gesamtmasse m <sub>G</sub>	

28910640

$$0,98923 \cdot \left( \frac{1 - 0,75 * 576}{80000} \right)^2$$