

**Ringversuch zur Bestimmung der Zusammensetzung von SAV-Produkt  
(1996/1997)**

Parameter	N	L	$\bar{X}$ (%)	VR (% rel)	VI (% rel)
<b>Glühverlust bei 400 °C</b>	43	11	<b>8,63</b>	<b>1,37</b>	<b>0,66</b>
<b>Calciumsulfid 1</b>	44	11	<b>46,74</b>	<b>4,39</b>	<b>0,52</b>
<b>Gesamtschwefel</b>	36	9	<b>13,46</b>	<b>3,19</b>	<b>0,99</b>
<b>Calciumsulfat (berechnet) <sup>1</sup> 2</b>			<b>4,18</b>		
<b>Calciumhydroxid 3</b>	39	10	<b>0,59</b>	<b>14,81</b>	<b>3,86</b>
<b>Calciumcarbonat 4</b>	20	5	<b>44,05</b>	<b>20,28</b>	<b>1,20</b>
<b>Calciumchlorid 5</b>	40	10	<b>2,77</b>	<b>10,65</b>	<b>1,65</b>
<b>Calciumfluorid 6</b>	24	6	<b>0,20</b>	<b>49,81</b>	<b>9,35</b>
<b>HCl-Unlösliches 7</b>	36	9	<b>0,71</b>	<b>9,84</b>	<b>3,18</b>
<b>Summe 1 bis 7</b>			<b>99,24</b>		

<sup>1</sup> 13,46% Schwefel entspricht 50,43% Calciumsulfid – gefunden wurden 46,74% Calciumsulfid, aus der die Differenz von 3,69% Calciumsulfid berechnet sich 4,18% Calciumsulfat.

**Ringversuch zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (Makroelemente) von Brennstoffaschen**  
(November 1997)

Probe: Kohlenasche, USA (Galaha)

	RFA				ICP-OES				AAS
	$\bar{X}$ (%)	VR (%)	VI (%)	<i>N(L)</i>	$\bar{X}$ (%)	VR (%)	VI (%)	<i>N(L)</i>	$\bar{X}_L$ (%)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>26,87</b>	1,42	0,22	<i>20(4)</i>	<b>26,62</b>	2,99	2,25	<i>48(9)</i>	<b>26,72</b>
<b>BaO</b>	<b>0,0698</b>	21,60	6,63	<i>20(4)</i>	<b>0,0712</b>	8,46	3,10	<i>44(8)</i>	
<b>CaO</b>	<b>1,02</b>	2,18	0,45	<i>20(4)</i>	<b>0,98</b>	5,62	3,30	<i>50(9)</i>	<b>1,02</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>11,25</b>	0,48	0,39	<i>18(3)</i>	<b>11,33</b>	3,36	2,54	<i>55(10)</i>	<b>10,90</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>3,42</b>	3,95	0,69	<i>20(4)</i>	<b>3,45</b>	5,43	2,73	<i>50(9)</i>	<b>3,59</b>
<b>MgO</b>	<b>1,17</b>	1,84	1,26	<i>20(4)</i>	<b>1,14</b>	6,79	2,93	<i>56(10)</i>	<b>1,10</b>
<b>MnO</b>	<b>0,0163</b>	28,43	4,54	<i>20(4)</i>	<b>0,0185</b>	17,49	16,54	<i>56(10)</i>	<b>0,0197</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,68</b>	7,16	4,07	<i>20(4)</i>	<b>0,59</b>	5,58	4,32	<i>48(8)</i>	<b>0,61</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0,44</b>	4,80	1,52	<i>20(4)</i>	<b>0,41</b>	11,17	4,95	<i>38(7)</i>	<b>0,46<sup>1</sup></b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>52,47</b>	0,52	0,048	<i>18(3)</i>	<b>52,38</b>	3,98	2,28	<i>56(10)</i>	<b>54,38</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>0,70</b>	25,47	2,45	<i>19(4)</i>	<b>0,54</b>	8,77	4,70	<i>26(5)</i>	<b>0,52<sup>2</sup></b>
<b>SrO</b>	<b>0,12</b>	13,92	2,80	<i>20(4)</i>	<b>0,11</b>	12,49	6,04	<i>55(10)</i>	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>1,32</b>	2,82	0,94	<i>20(4)</i>	<b>1,32</b>	7,33	5,46	<i>56(10)</i>	-
<b>Summe</b>	<b>99,55</b>				<b>98,96</b>				<b>99,32</b>

<sup>1</sup> photometrisch, <sup>2</sup> mittels Leco-Automat

Probe: Kohlenasche, Süd-Afrika (Kongra)

	RFA				ICP-OES				AAS
	$\bar{X}$ (%)	VR (%)	VI (%)	<i>N(L)</i>	$\bar{X}$ (%)	VR (%)	VI (%)	<i>N(L)</i>	$\bar{X}_L$ (%)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>28,75</b>	1,49	0,29	<i>20(4)</i>	<b>28,34</b>	3,79	1,12	<i>56(10)</i>	<b>27,47</b>
<b>BaO</b>	<b>0,20</b>	25,58	3,80	<i>20(4)</i>	<b>0,20</b>	5,99	2,49	<i>42(7)</i>	-
<b>CaO</b>	<b>5,67</b>	2,52	0,58	<i>20(4)</i>	<b>5,58</b>	4,98	1,91	<i>56(10)</i>	<b>5,60</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>5,02</b>	3,74	0,41	<i>20(4)</i>	<b>4,80</b>	5,11	1,97	<i>56(10)</i>	<b>4,89</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,52</b>	3,75	0,92	<i>20(4)</i>	<b>0,55</b>	8,34	5,45	<i>50(9)</i>	<b>0,59</b>
<b>MgO</b>	<b>1,96</b>	1,45	1,40	<i>18(3)</i>	<b>1,85</b>	4,92	1,92	<i>56(10)</i>	<b>1,82</b>
<b>MnO</b>	<b>0,0500</b>	0	0	<i>14(3)</i>	<b>0,0533</b>	10,24	7,85	<i>56(10)</i>	<b>0,0585</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,20</b>	34,99	11,40	<i>17(4)</i>	<b>0,20</b>	36,18	15,82	<i>56(10)</i>	<b>0,20</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0,62</b>	2,18	2,35	<i>14(3)</i>	<b>0,61</b>	12,63	4,01	<i>38(7)</i>	<b>0,63<sup>1</sup></b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>51,42</b>	2,32	0,25	<i>20(4)</i>	<b>50,52</b>	2,31	1,65	<i>50(9)</i>	<b>53,10</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>3,41</b>	18,07	1,07	<i>20(4)</i>	<b>3,87</b>	26,60	2,17	<i>38(7)</i>	<b>4,40<sup>2</sup></b>
<b>SrO</b>	<b>0,24</b>	14,43	0,95	<i>20(4)</i>	<b>0,23</b>	6,37	3,91	<i>56(10)</i>	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>1,49</b>	1,67	0,88	<i>20(4)</i>	<b>1,47</b>	7,03	1,89	<i>56(10)</i>	-
<b>Sum</b>	<b>99,55</b>				<b>98,27</b>				<b>98,76</b>

<sup>1</sup> photometrisch, <sup>2</sup> mittels Leco-Automat

Probe: Kohlenasche, Süd-Afrika (Koorfontein)

	RFA				ICP-OES				AAS
	$\bar{X}$ (%)	VR (%)	VI (%)	N(L)	$\bar{X}$ (%)	VR (%)	VI (%)	N(L)	$\bar{X}_L$ (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,94	1,41	0,25	20(4)	33,01	3,90	1,85	56(10)	31,35
BaO	0,23	24,29	1,96	20(4)	0,23	7,62	2,60	44(8)	-
CaO	8,66	2,52	0,42	20(4)	8,33	6,26	3,22	56(10)	8,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,76	4,48	1,07	20(4)	2,63	5,67	3,21	56(10)	2,67
K <sub>2</sub> O	0,59	5,02	0,75	20(4)	0,60	5,77	3,53	44(8)	0,61
MgO	2,27	5,12	1,85	20(4)	2,16	3,78	2,36	56(10)	2,12
MnO	0,0499	8,04	3,61	20(4)	0,0512	10,33	6,71	55(10)	0,0560
Na <sub>2</sub> O	0,26	35,33	7,83	18(4)	0,22	25,45	8,04	56(10)	0,21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,41	0,86	0,53	14(3)	1,34	43,52	3,16	38(7)	1,57 <sup>1</sup>
SiO <sub>2</sub>	43,67	1,62	0,16	20(4)	43,23	4,39	2,64	56(10)	48,03
SO <sub>3</sub>	4,71	4,99	0,62	19(4)	4,27	23,52	3,04	38(7)	4,90 <sup>2</sup>
SrO	0,28	26,41	1,02	20(4)	0,30	3,36	2,34	44(8)	-
TiO <sub>2</sub>	1,74	1,35	1,26	18(3)	1,66	5,67	3,62	56(10)	-
Sum	99,57				98,03				99,62

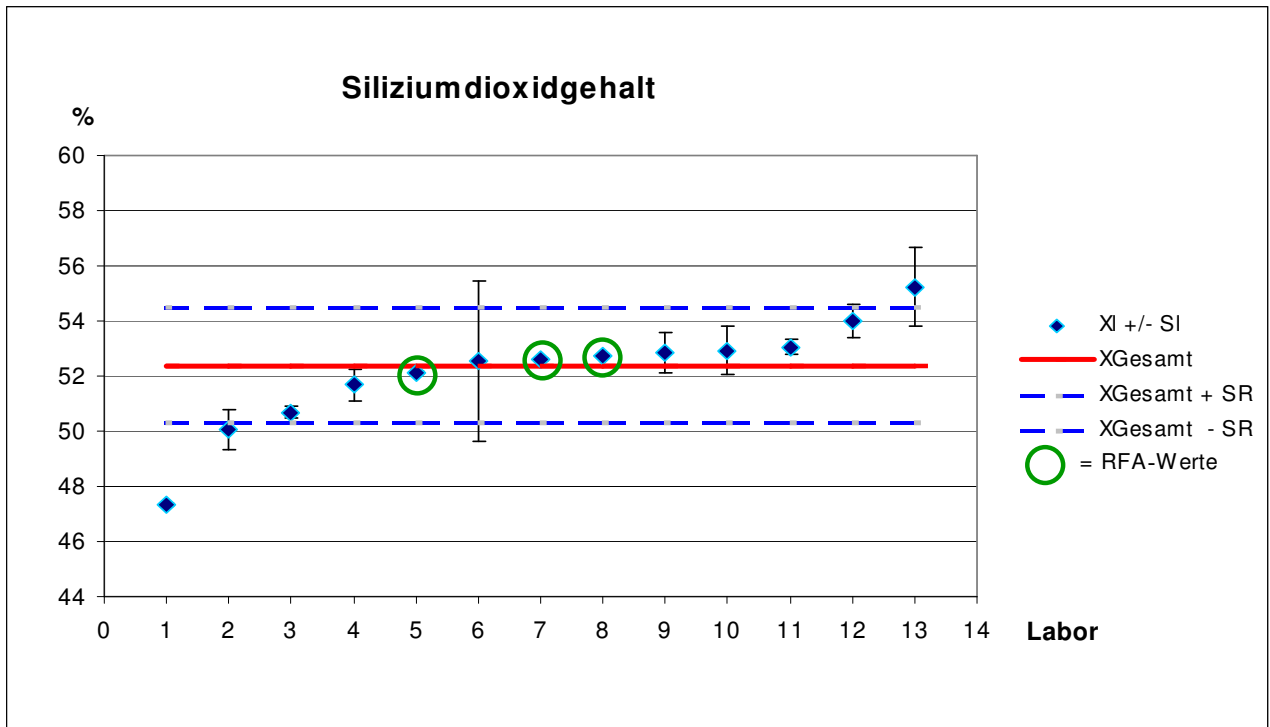
<sup>1</sup> photometrisch, <sup>2</sup> mittels Leco-Automat

$\bar{X}$  = Gesamtmittelwert

VR = Gesamtvariationskoeffizient  
VI = Wiederholvariationskoeffizient

N = Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte  
L = Anzahl der Laboratorien

Verteilung der der Labormittelwerte mit Laborstandardabweichung.  
Beispiel für die Kohlenasche, USA (Galaha)



**Ringversuch zur Bestimmung von Chrom (VI) und Gesamtchrom in Flugascheeluat**  
(Juni 1988)

		Eluat 1 Flugasche aus Trockenfeuerung		Eluat 2 Flugasche aus Trockenfeuerung		Eluat 3 Flugasche aus Schmelzklammerfeuerung	
		Cr(VI)	Cr(ges.)	Cr(VI)	Cr(ges.)	Cr(VI)	Cr(ges.)
<b>Gesamtmittelwert</b>	$\bar{X}$	<b>505</b>	<b>535</b>	<b>975</b>	<b>942</b>	<b>165</b>	<b>178</b>
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	14,2	9,4	6,3	11,3	18,9	7,5
Wiederholvariationskoeffizient	VI	5,4	5,9	4,0	3,7	3,4	2,8
Anzahl der Laboratorien	L	10	10	8	10	10	10
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	N	39	39	33	39	39	39
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	3	3	9	3	3	3

**Ringversuch zur Gesamtphosphorbestimmung in zwei Kühlturmwasserproben**  
(Februar 1999)

**Kühlturmwasserprobe 1**

Bestimmungsverfahren		ICP OES nach DIN 38406-E22	Photometrisch nach DIN 1189 Abschnitt 6
<b>Gesamtmittelwert</b>	$\bar{X}$	<b>0,54 mg/l</b>	<b>0,52 mg/l</b>
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	9,91 %	4,14 %
Wiederholvariationskoeffizient	VI	1,47 %	1,24 %
Anzahl der Laboratorien	L	11	7
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	N	32	11

Anmerkung: Ein durchgeführter t-Test zur Nullhypothese zeigte, dass der Unterschied zwischen den beiden o. g. Gesamtmittelwerten nicht signifikant sondern zufällig ist.

**Kühlturmwasserprobe 2**

Bestimmungsverfahren		ICP OES nach DIN 38406-E22	Photometrisch nach DIN 1189 Abschnitt 6
<b>Gesamtmittelwert</b>	$\bar{X}$	<b>0,13 mg/l</b>	<b>0,13 mg/l</b>
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	21,98 %	12,94 %
Wiederholvariationskoeffizient	VI	11,09 %	3,45 %
Anzahl der Laboratorien	L	9	8
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	N	26	24

**Ringversuch zur Spurenelementbestimmung in zwei Flugaschen**  
(September 1999)

Probe: Flugasche aus einer Trockenfeuerung

	<b>AAS / ICP OES</b> (Druckaufschluss)				<b>RFA</b> (Wachspressling)				<b>AAS / ICP OES</b> (Königsw.-Aufschluss)			
	$\bar{X}$ (mg/kg)	VR (%)	VI (%)	<i>N(L)NA</i>	$\bar{X}$ (mg/kg)	VR (%)	VI (%)	<i>N(L)NA</i>	$\bar{X}$ (mg/kg)	VR (%)	VI (%)	<i>N(L)NA</i>
<b>As</b>	<b>137</b>	13,18	5,89	74(13)0	<b>143</b>	9,31	5,40	23(5)1	<b>139</b>	8,47	3,37	26(5)6
<b>Cd</b>	<b>5,65</b>	19,11	7,83	78(13)0	<b>8,77</b> <sup>1)</sup>	28,69	8,71	17(3)1	<b>4,16</b>	17,21	6,22	32(6)0
<b>Co</b>	<b>67,22</b>	15,00	4,49	74(13)0	<b>64,18</b>	20,45	5,08	27(5)0	<b>38,63</b>	17,52	5,27	32(6)0
<b>Cr</b>	<b>186</b>	6,46	2,80	78(13)0	<b>181</b> <sup>2)</sup>	4,30	2,99	26(5)1	<b>51,29</b>	10,18	4,47	26(5)6
<b>Cu</b>	<b>274</b>	6,01	3,91	78(13)0	<b>277</b>	5,00	1,97	27(5)0	<b>192</b>	13,69	3,40	32(6)0
<b>Hg</b>	<b>1,51</b>	12,80	8,45	66(11)12					<b>1,42</b>	46,31	18,27	26(5)0
<b>Mn</b>	<b>450</b>	6,25	2,49	72(12)6	<b>482</b>	3,28	2,15	27(5)0	<b>324</b>	6,03	2,27	31(6)1
<b>Ni</b>	<b>190</b>	5,58	2,65	74(13)1	<b>202</b>	5,10	1,71	27(5)0	<b>94,68</b>	15,35	3,77	32(6)0
<b>Pb</b>	<b>410</b>	7,09	2,56	70(13)1	<b>436</b> <sup>3)</sup>	8,21	1,63	27(5)0	<b>268</b>	21,18	2,75	32(6)0
<b>Sb</b>	<b>31,33</b>	18,76	7,53	72(12)0	<b>28,82</b> <sup>4)</sup>	10,35	6,12	21(4)0	<b>17,45</b>	48,08	9,30	32(6)0
<b>Se</b>	<b>21,68</b>	11,85	6,92	58(11)1	<b>24,08</b> <sup>5)</sup>	10,71	5,32	21(4)0	<b>21,48</b>	26,27	5,27	32(6)0
<b>Sn</b>	<b>26,39</b>	12,80	6,12	47(8)9	<b>25,22</b>	12,19	12,49	17(3)6	<b>16,70</b>	20,44	5,79	23(5)2
<b>Tl</b>	<b>6,67</b>	12,29	6,52	50(9)12	<b>14,55</b> <sup>6)</sup>	5,64	3,83	11(2)9	<b>2,72</b>	61,25	12,02	19(4)1
<b>V</b>	<b>393</b>	8,73	2,63	78(13)0	<b>397</b>	9,44	2,90	27(5)0	<b>274</b>	18,12	8,31	32(6)0
<b>Zn</b>	<b>905</b>	4,62	2,32	78(13)0	<b>895</b>	6,05	3,12	27(5)0	<b>502</b>	15,67	1,83	32(6)0

RFA, energiedispersiv: 1) Cd = 5,85    2) Cr = 185    3) Pb = 408    4) Sb = 32,00    5) Se = 21,43    6) Tl = 4,57

Probe: Flugasche aus einer Schmelzkammerfeuerung

	AAS / ICP OES (Druckaufschluss)				RFA (Wachspressling)				AAS / ICP OES (Königsw.-Aufschluss)			
	$\bar{X}$ (mg/kg)	VR (%)	VI (%)	N(L)NA	$\bar{X}$ (mg/kg)	VR (%)	VI (%)	N(L)NA	$\bar{X}$ (mg/kg)	VR (%)	VI (%)	N(L)NA
As	545	2,36	1,76	38(7)36	532	1,04	0,85	18(3)7	491	18,16	3,93	32(6)0
Cd	69,94	8,45	3,15	78(13)0	71,97	7,74	4,57	24(4)3	71,60	21,94	3,36	32(6)0
Co	65,09	16,00	3,76	74(13)0	64,10	17,34	5,03	27(5)0	55,47	9,93	5,33	32(6)0
Cr	265	5,38	3,01	78(13)0	268	6,03	2,25	27(5)0	188	4,93	3,40	26(5)6
Cu	377	5,97	3,13	78(13)0	382	2,30	1,15	26(5)1	315	10,95	2,72	32(6)0
Hg	0,94	23,05	11,12	72(12)6					1,05	35,45	6,63	26(5)0
Mn	474	5,20	2,43	78(13)0	492	6,26	1,10	27(5)0	409	7,90	3,43	32(6)0
Ni	186	4,55	3,57	78(13)0	193 <sup>1)</sup>	5,34	2,58	27(5)0	140	7,36	2,74	32(6)0
Pb	2638	7,04	1,79	72(12)3	2920 <sup>2)</sup>	12,29	1,75	27(5)0	2340	9,06	4,07	31(6)0
Sb	105	20,84	4,24	68(12)0	110	2,21	1,56	15(3)6	66,35	8,99	4,56	26(5)6
Se	124	5,91	4,24	63(11)6	133	6,77	2,22	24(5)0	120	11,86	5,70	32(6)0
Sn	58,83	13,44	7,66	60(10)0	67,07 <sup>3)</sup>	8,38	7,41	24(4)2	55,46	16,88	6,10	26(5)0
Tl	59,97	14,66	6,78	66(11)0	45,75	22,70	13,05	27(5)0	43,06	10,61	5,78	18(3)3
V	433	7,10	3,05	78(13)0	442	8,77	1,42	27(5)0	397	10,02	7,22	32(6)0
Zn	3530	4,06	1,87	78(13)0	3514	3,53	2,01	27(5)0	2893	11,76	5,01	32(6)0

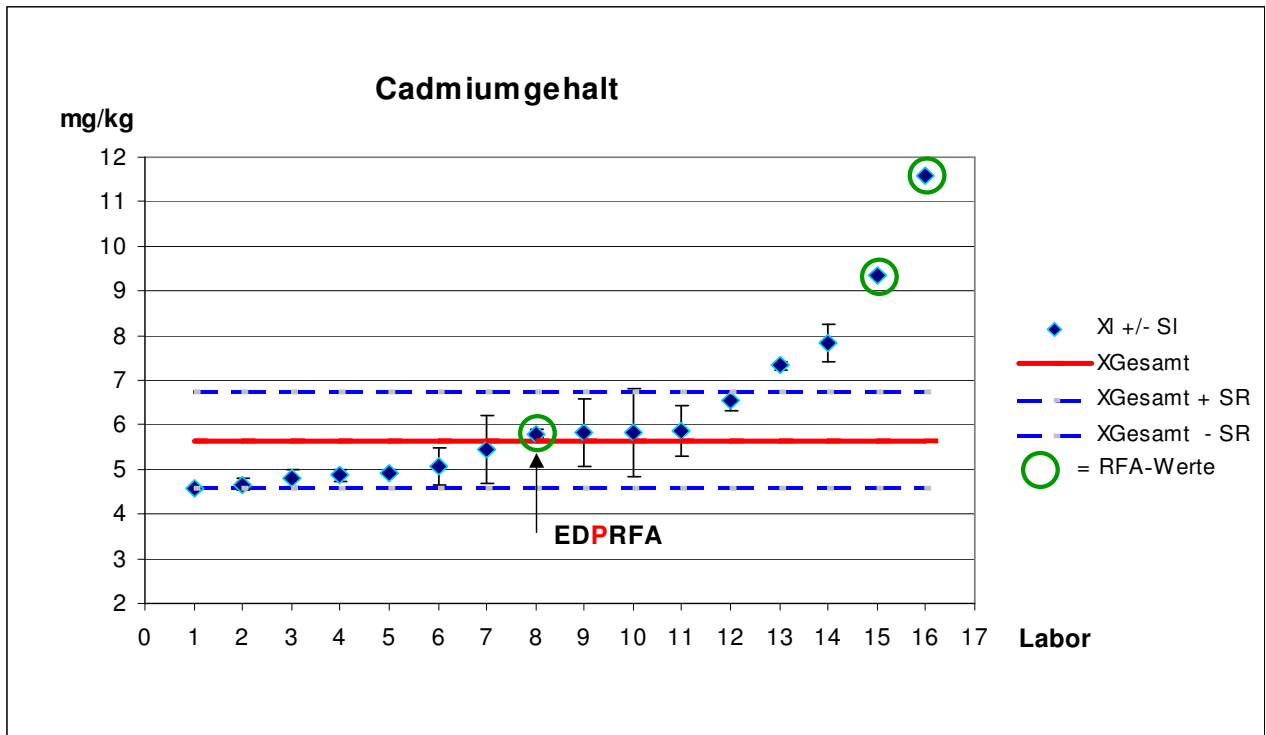
RFA, energiedispersiv: 1) Ni = 188    2) Pb = 2688    3) Sn = 62,28

$\bar{X}$  = Gesamtmittelwert

VR = Vergleichsvariationskoeffizient  
 VI = Wiederholvariationskoeffizient

N = Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte  
 L = Anzahl der Laboratorien  
 NA = Anzahl der Ausreißerwerte

Verteilung der der Labormittelwerte mit Laborstandardabweichung.  
 Beispiel für die Flugasche aus der Trockenfeuerung



**EDPRFA** = energie-dispersive, mit polarisierter Röntgenstrahlung arbeitende Röntgen-Fluoreszenz -Analyse

**Ringversuch zur Bestimmung von AOX, EOX und TOC in  
zwei REA-Abwasserproben  
(Mai 2000)**

Probe 1		AOX	EOX	TOC
Gesamtmittelwert	$\bar{x}$	0,20 mg/l	< 0,02 mg/l	126,6 mg/l
Gesamtvariationskoeffizient	VG	47,6%		14,8%
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	49,7%		15,4%
Wiederholvariationskoeffizient	VI	25,4%		2,2%

Probe 2		AOX	EOX	TOC
Gesamtmittelwert	$\bar{x}$	0,14 mg/l	< 0,02 mg/l	15,0 mg/l
Gesamtvariationskoeffizient	VG	24,2%		6,5%
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	25,2%		6,7%
Wiederholvariationskoeffizient	VI	7,2%		4,2%

**Ringversuch zur Bestimmung von AOX und EOX in  
einer REA-Abwasserprobe mit und ohne Addition  
(Dezember 2000)**

Probe ohne Aufstockung		AOX	EOX
Gesamtmittelwert	$\bar{x}$	89,5 µg/l	< 5,0 µg/l
Gesamtvariationskoeffizient	VG	15,4%	
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	16,2%	
Wiederholvariationskoeffizient	VI	3,0%	
Probe mit Aufstockung		AOX	EOX
Gesamtmittelwert	$\bar{x}$	140,0 µg/l	57,1 µg/l
Gesamtvariationskoeffizient	VG	16,0%	17,9%
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	16,9%	19,5%
Wiederholvariationskoeffizient	VI	6,2%	4,0%
Aufstockung	$\Delta$	50,5 µg/l	52,1 µg/l
Headspace-Analyse	48,9 µg/l WFR	103,3%	106,5%
CKW-Analyse	49,3 µg/l WFR	102,4%	105,7%

**Ringversuch zur Kohleanalytik (Teil 1)**  
(Mai 2001)

Parameter	N	L	$\bar{X}$ (%)	VG (% rel)	VI (% rel)	VR (% rel)
<b>hygroskop. Feuchte</b>	66	17	<b>1,02</b>	<b>29,54</b>	<b>3,23</b>	<b>30,22</b>
<b>Flüchtige</b>	57	15	<b>32,6</b>	<b>1,02</b>	<b>0,42</b>	<b>1,04</b>
<b>Asche</b>	66	17	<b>7,31</b>	<b>1,33</b>	<b>0,80</b>	<b>1,35</b>
<b>Kohlenstoff</b>	65	17	<b>78,8</b>	<b>1,43</b>	<b>0,37</b>	<b>1,46</b>
<b>Wasserstoff</b>	65	17	<b>4,97</b>	<b>2,19</b>	<b>0,49</b>	<b>2,24</b>
<b>Stickstoff</b>	62	16	<b>1,52</b>	<b>5,03</b>	<b>1,92</b>	<b>5,13</b>
<b>Schwefel</b>	58	15	<b>1,09</b>	<b>2,96</b>	<b>1,06</b>	<b>3,03</b>

Parameter	N	L	$\bar{X}$ (MJ/kg)	VG (% rel)	VI (% rel)	VR (% rel)
<b>Brennwert</b>	56	14	<b>32,4</b>	<b>0,36</b>	<b>0,12</b>	<b>0,37</b>
<b>Heizwert</b>	66	17	<b>31,3</b>	<b>0,67</b>	<b>0,12</b>	<b>0,68</b>

Parameter	N	L	$\bar{X}$ (%)	VG (% rel)	VI (% rel)	VR (% rel)
<b>Erweichungs-Temp.</b> max = 1300 min = 1220	29	10	<b>1262</b>	<b>2,09</b>	<b>0,42</b>	<b>2,17</b>
<b>Sphärisch-Temp.</b> max = 1350 min = 1310	17	5	<b>1328</b>	<b>1,17</b>	<b>0,46</b>	<b>1,26</b>
<b>Halbkugel-Temp.</b> max = 1390 min = 1330	27	9	<b>1366</b>	<b>1,26</b>	<b>0,44</b>	<b>1,31</b>
<b>Fliess-Temp.</b> max = 1515 min = 1370	29	10	<b>1432</b>	<b>2,91</b>	<b>0,46</b>	<b>3,03</b>

- $\bar{X}$  = Gesamtmittelwert  
 VG = Gesamtvariationskoeffizient  
 VR = Vergleichsvariationskoeffizient  
 VI = Wiederholvariationskoeffizient  
 N = Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte  
 L = Anzahl der verbliebenen Laboratorien

*Anmerkung: Die Kohlenstaubprobe wurde nach der Mühle (übertrocknet, siehe VG, VI und VR der hygroskopischen Feuchte) entnommen und nicht weiter aufbereitet. Sie war nicht analysenfein nach DIN.*

**Ringversuch zur Kohleanalytik (Teil 2)**  
(Februar 2002)

	<b>AAS / ICP OES / RFA / ICP MS</b>							
	$\bar{X}$ (mg/kg)	VG (%)	VI (%)	VR (%)	N	NA	L	&L, \$L
<b>As</b>	<b>4,07</b>	30,10	16,93	30,86	42	10	11	&L3, &L10, &L19
<b>Cd</b>	<b>0,242</b>	51,23	28,72	52,84	33	8	9	&L1, &L9
<b>Cd<sup>1</sup></b>	<b>0,227</b>	40,00	13,65	41,65	32	8	9	&L1, &L9, L3(3) <sup>1</sup>
<b>Co</b>	<b>13,39</b>	33,19	5,22	34,05	58	3	15	&L3
<b>Co<sup>2</sup></b>	<b>12,13</b>	24,01	5,75	24,71	51	3	13	&L3, L1 <sup>2</sup>
<b>Cr</b>	<b>19,21</b>	19,08	6,19	19,61	52	9	13	&L3, &L11, &L19
<b>Cu</b>	<b>27,3</b>	14,49	9,19	14,76	50	7	13	&L3, &L15
<b>Hg</b>	<b>0,219</b>	59,29	17,43	61,28	42	3	11	&L19
<b>Mn</b>	<b>38,1</b>	21,51	5,21	22,09	54	3	14	&L3
<b>Ni</b>	<b>28,6</b>	14,32	6,64	14,64	56	9	14	&L3, &L11, &L19
<b>Pb</b>	<b>22,4</b>	22,16	17,44	22,40	55	3	14	&L3
<b>Sb</b>	<b>2,43</b>	29,55	17,87	30,42	34	7	9	&L1, &L3
<b>Se</b>	<b>1,04</b>	40,77	30,33	41,74	31	4	8	&L1
<b>Sn</b>	<b>1,49</b>	56,53	21,12	60,07	23	4	6	&L1
<b>Tl</b>	<b>0,669</b>	38,72	17,60	41,04	22	3	6	&L19
<b>V</b>	<b>39,0</b>	18,05	6,74	18,46	59	3	15	&L3
<b>V<sup>3</sup></b>	<b>41,0</b>	11,38	6,73	11,61	52	7	13	&L1, &L3, L11 <sup>3</sup>
<b>Zn</b>	<b>32,5</b>	23,08	9,81	23,58	59	3	15	&L3
<b>Zn<sup>4</sup></b>	<b>32,6</b>	15,95	10,39	16,23	50	4	13	&L3, L14 <sup>4</sup>
<b>Cl</b>	<b>1776</b>	7,56	2,00	7,92	32	4	8	&L15
<b>F</b>	<b>85,3</b>	6,44	5,29	6,59	24	6	6	&L9, &L15

$\bar{X}$  = Gesamtmittelwert

VG = Gesamtvariationskoeffizient  
VI = Wiederholvariationskoeffizient  
VR = Vergleichsvariationskoeffizient

N = Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte  
NA = Anzahl der Ausreißerwerte  
L = Anzahl der Laboratorien  
&L = Ausreißerlaboratorien

&L = Typ 2: Labormittelwert weicht signifikant vom Mittelwert aller Labormittelwerte ab.

\$L = Typ 3: Laborstandardabweichung weicht signifikant von der Gesamtstandardabweichung ab.

L3(3)<sup>1</sup>, L1<sup>2</sup>, L11<sup>3</sup>, L14<sup>4</sup> wurden hier wegen deutlicher Abweichung vom Gesamtmittelwert gestrichen.

## Wiederholung des Ringversuches zur Kohleanalytik

(Mai 2001: nicht-aufgemahlene Kohleprobe / September 2002: aufgemahlene Kohleprobe)

<b>AAS / ICP OES 2001</b>								
	$\bar{X}$ (mg/kg)	VG (%)	VI (%)	VR (%)	N	NA	L	&L, \$L
<b>As</b>	<b>4,197</b>	23,60	9,66	24,63	30	7	8	&L10, &L19
<b>Cd</b>	<b>0,196</b>	30,36	20,47	31,57	22	12	6	&L1, &L2, &L9
<b>Cr</b>	<b>19,57</b>	19,24	5,30	19,89	43	3	11	&L19
<b>Cu</b>	<b>26,0</b>	11,42	6,22	11,72	42	0	11	
<b>Sb</b>	<b>2,14</b>	18,06	12,75	18,73	22	8	6	&L1, &L10
<b>Zn</b>	<b>31,3</b>	21,53	10,73	22,13	43	0	11	

<b>AAS / ICP OES 2002</b>								
	$\bar{X}$ (mg/kg)	VG (%)	VI (%)	VR (%)	N	NA	L	&L, \$L
<b>As</b>	<b>4,27</b>	10,32	4,95	11,04	19	3	5	&L2, ohne L8
<b>Cd</b>	<b>0,169</b>	12,90	11,00	13,23	19	4	5	&L7
<b>Cr</b>	<b>18,48 <u>19</u></b>	15,48 <u>8,8</u>	4,63 <u>5,8</u>	16,50	<u>23</u> <u>28</u>	0	<u>6</u> <u>7</u>	ohne L7
<b>Cu</b>	<b>26,6 <u>22</u></b>	9,56 <u>8,8</u>	3,94 <u>6,5</u>	10,04	<u>26</u> <u>28</u>	1	<u>7</u> <u>7</u>	
<b>Sb</b>	<b>2,38 <u>2,30</u></b>	11,28 <u>30,3</u>	5,07 <u>5,2</u>	12,86	<u>12</u> <u>4</u>	0	<u>3</u> <u>4</u>	ohne L2
<b>Zn</b>	<b>30,7 <u>45,9</u></b>	18,37 <u>17,4</u>	4,61 <u>6,2</u>	19,92	<u>20</u> <u>28</u>	0	<u>5</u> <u>7</u>	ohne L2

$\bar{X}$  = Gesamtmittelwert

VG = Gesamtvariationskoeffizient  
 VI = Wiederholvariationskoeffizient  
 VR = Vergleichsvariationskoeffizient

N = Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte  
 NA = Anzahl der Ausreißerwerte  
 L = Anzahl der Laboratorien  
 &L = Ausreißerlaboratorien

&L = Typ 2: Labormittelwert weicht signifikant vom Mittelwert aller Labormittelwerte ab.

\$L = Typ 3: Laborstandardabweichung weicht signifikant von der Gesamtstandardabweichung ab.

### Methodenvergleich zum wiederholten Kohleringversuch

Methodenvergleich zum wiederholten Kohleringversuch	As	Cd	Cr	Cu	Sb	Zn
RFA (1)	3,53		15,9	26,6	1,78	26,3
ICP-MS (1)	4,72	0,173	24,2	28,8	1,38	37,6
AAS/ICP OES	4,27	0,169	18,48	26,6	2,38	30,7

Angegeben sind hier nur die Gesamtmittelwerte. Bei den RFA- und ICP-MS-Werten lagen nur Ergebnisse von jeweils einem Labor vor.

**Ringversuch zur Bestimmung kolloidaler Kieselsäure in einer Rohwasserprobe**  
(Mai 2003)

Bestimmung		SiO <sub>2</sub> , molybdataktiv	SiO <sub>2</sub> , gesamt
<b>Gesamtmittelwert</b>	$\bar{X}$	<b>8,66 mg/l</b>	<b>9,19 mg/l</b>
Gesamtvariationskoeffizient	VG	7,12 %	4,81 %
Wiederholvariationskoeffizient	VI	0,93 %	1,21 %
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	7,40 %	5,16 %
Anzahl der Laboratorien	L	11	6
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	N	55	30

**Vergleich zweier Mittelwerte:**

Nullhypothese H<sub>0</sub>: μ<sub>1</sub> = μ<sub>2</sub> und Alternativhypothese H<sub>1</sub>: μ<sub>1</sub> ≠ μ<sub>2</sub>

Prüfwert:  $t = \frac{X_1 - X_2}{S^*}$

<b>Gesamt-SiO<sub>2</sub></b>		<b>molybdataktive SiO<sub>2</sub></b>	
<b>X1 =</b>	<b>9,19</b>	<b>X2 =</b>	<b>8,66</b>
N1 =	30	N2 =	55
X1 =	9,19133333	X2 =	8,66418182
SG1 =	0,44204644	SG2 =	0,6168489
Varianz1 =	0,19540506	Varianz2 =	0,38050256
			PG(F) = 1,94725031
			Tab-Wert = 2,47257503
		Varianz-Homogenität ist gegeben?	<b>Ja</b>
S <sup>2</sup> = { [(N1-1)SG1 <sup>2</sup> + (N2-1)SG2 <sup>2</sup> ]/(N1+N2-2)}(1/N1+1/N2) =			0,01627003
<b>S* = (S<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup> =</b>			<b>0,12755402</b>
t = (X1-X2)/S* =			<b>4,1327708</b>
f = N1+N2-2 =			83
t-Verteilung (t <sub>f</sub> : 1-α/2) Signifikanzniveau α=0,05 (V-Bereich 97,5%)			1,9926
t-Verteilung (t <sub>f</sub> : 1-α/2) Signifikanzniveau α=0,01 (V-Bereich 99,5%)			<b>2,644</b>

Die Nullhypothese H<sub>0</sub> wird zugunsten der Alternativhypothese H<sub>1</sub> verworfen, da der Prüfwert t dem Betrag nach größer als die Tabellenwerte t für die Vertrauensbereich von 97,5% und 99,5% sind.

**Ergebnis: X1 ≠ X2**

Die Differenz der beiden Mittelwerte gibt somit den Gehalt an kolloidaler Kieselsäure in der Rohwasserprobe wieder.

**Ringversuch zur Freikalkbestimmung in Flugstaubproben**  
(Mai 2003 / Dezember 2003 / September 2004)

Probe	N	L	$\bar{X}$ (%)	VG (% rel)	VI (% rel)
aufbereitete Probe A	34	9	<b>0,75</b>	<b>22,1</b>	<b>4,6</b>
Originalprobe A	34	9	<b>0,79</b>	<b>42,5</b>	<b>8,7</b>
Originalprobe B	37	10	<b>0,77</b>	<b>30,7</b>	<b>14,2</b>
neue aufbereitete Probe C (6-15)	28	7	<b>0,95</b>	<b>6,5</b>	<b>2,3</b>
neue aufbereitete Probe C (1-5)	10	2	<b>0,91</b>	<b>9,08</b>	<b>2,60</b>

Die Aliquoten 6 bis 15 der Probe C wiesen die gleiche Kornverteilungen auf, die Aliquoten 1 bis 5 wichen von diesen ab. Sie wurden nachträglich von zwei Laboratorien untersucht. Die Mittelwerte wurden daher nachfolgendem Test unterworfen

### Vergleich zweier Mittelwerte:

Nullhypothese  $H_0: \mu_1 = \mu_2$  und Alternativhypothese  $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$

Prüfwert:  $t = \frac{X_1 - X_2}{S^*}$

#### Freikalk Proben 1 bis 5

**X1 = 0,91**  
N1 = 20  
X1 = 0,914  
SG1 = 0,08299651  
Varianz1 = 0,00688842

#### Freikalk Proben 6 bis 15

**X2 = 0,95**  
N2 = 28  
X2 = 0,95285714  
SG2 = 0,06163556  
Varianz2 = 0,00379894  
PG(F) = 1,81324724  
Tab-Wert = 2,95710834

Varianz-Homogenität ist gegeben?

**Ja**

$S^{*2} = \{ [(N1-1)SG1^2 + (N2-1)SG2^2] / (N1+N2-2) \} (1/N1 + 1/N2) = 0,000435$

$S^* = (S^{*2})^{1/2} = 0,02085672$

$t = (X1 - X2) / S^* = 1,86305174$

$f = N1 + N2 - 2 = 46$

t-Verteilung (t\_f: 1- $\alpha$ /2) Signifikanzniveau  $\alpha=0,05$  (V-Bereich 97,5%) **2,013**

t-Verteilung (t\_f: 1- $\alpha$ /2) Signifikanzniveau  $\alpha=0,01$  (V-Bereich 99,5%) **2,687**

Die Nullhypothese  $H_0$  wird nicht zugunsten der Alternativhypothese  $H_1$  verworfen, da der Prüfwert t dem Betrag nach kleiner als die Tabellenwerte t für die Vertrauensbereiche von 97,5% und 99,5% sind.

**Ergebnis: X1 = X2**

**Ringversuch zur Bestimmung von Schwermetallen in  
einer REA-Abwasserprobe  
(Dezember 2003)**

<b>Element</b>	<b>N</b>	<b>L</b>	<b>NA</b>	<b><math>\bar{X}</math> (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>VG (%)</b>	<b>VI (%)</b>
Arsen *)						
Blei *)						
Cadmium	38	10	1	<b>5,16</b>	<i>41,90</i>	<i>19,86</i>
Chrom *)						
Kupfer *)						
Mangan	47	12	0	<b>81.690</b>	<i>18,54</i>	<i>3,48</i>
Nickel *)						
Quecksilber *)						
Thallium *)						
Zink	20	5	12	<b>35,9</b>	<i>88,82</i>	<i>10,96</i>
Fluorid	44	11	4	<b>24,0</b>	<i>15,63</i>	<i>4,57</i>

\*) Diese Elemente waren statistisch nicht auswertbar.

N = Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte

L = Anzahl der Laboratorien

NA = Anzahl der Ausreißerwerte

$\bar{X}$  = **Gesamtmittelwert**

VG = Gesamtvariationskoeffizient

VI = Wiederholvariationskoeffizient

**Ringversuch zur Bestimmung von Schwermetallen in  
einer dotierten REA-Abwasserprobe  
(September 2004)**

Element	alle auswertbaren Einzelwerte						Ausschluss bestimmter Laborwerte					
	N	L	NA	$\bar{x}$	VG	VI	N	L	NA	$\bar{x}$	VG	VI
Arsen	35	9	1	12,6	52,9	11,3						
Blei	44	11	4	114	23,8	7	32	8	4	119	12	4,8
Cadmium	44	11	8	18,9	29,4	5,4	36	9	8	18,7	13,8	5,9
Chrom	43	11	5	58,6	18,3	8,9						
Kupfer	52	13	0	82,2	33,5	9,8	35	9	1	81	23,9	9,5
Mangan	40	10	8	88,9	8	1,4						
Nickel	48	12	4	112	35,2	5	40	10	4	128	9,5	4,7
Quecksilber	40	10	4	2,45	55	20	28	7	4	1,88	30,6	18,8
Selen	40	10	0	61,4	59,2	7,6	32	8	0	74,9	35,6	6,6
Thallium	22	6	4	40	64,5	7,3						
Zink	48	12	4	176	34,2	5,6	40	10	4	198	18,2	5,2

N = Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte

L = Anzahl der Laboratorien

NA = Anzahl der Ausreißerwerte

$\bar{x}$  = **Gesamtmittelwert** in  $\mu\text{g/l}$  (außer Mangan in  $\text{mg/l}$ )

VG = Gesamtvariationskoeffizient in %

VI = Wiederholvariationskoeffizient in %

**Aufstockung:**

Arsen, Cadmium, Selen (Dotierung 10/  $\mu\text{g/l}$ ),

Blei, Chrom, Kupfer, Nickel (Dotierung 50  $\mu\text{g/l}$ ) und

Zink (Dotierung 100  $\mu\text{g/l}$ ),

Quecksilber (Dotierung 5  $\mu\text{g/l}$ ) und

Thallium (Dotierung 50  $\mu\text{g/l}$ )

**Ergebnisse des Ringversuchs zur Bestimmung der Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber, Selen und Thallium in einer realen REA-Abwasserprobe und der gleichen realen REA-Abwasserprobe mit unterschiedlichen Aufstockungen**  
(Januar 2005)

Statistisch ausgewertet wurden die Ergebnisse für die dotierte Probe und für die Differenz aus dotierter und undotierter Probe sowie die Ergebnisse für Cadmium im realen, undotierten Abwasser.

Element	dotierte REA-Abwasserprobe						Differenz aus dotierter und realer Probe					
	N	L	NA	$\bar{X}$	VG	VI	N	L	NA	$\bar{X}$	VG	VI
Arsen + 22	51	13	12	<b>27,9</b>	14	7,2	55	14	4	<b>21,5</b>	23,1	9,2
Blei + 75	59	15	4	<b>90,8</b>	37,4	9,2	47	12	16	<b>72,4</b>	13,0	9,3
Cadmium + 16	59	15	4	<b>25,9</b>	26,3	9,3	50	13	13	<b>15,05</b>	19,3	13,2
Quecksilber + 8	54	14	5	<b>7,12</b>	56,9	9,1	59	15	0	<b>7,03</b>	56,5	10,7
Selen + 88	53	14	0	<b>246</b>	64,5	5,2	51	14	0	<b>73,7</b>	62,3	33,3
Thallium + 100	44	11	6	<b>112</b>	48,4	5,3	50	13	0	<b>89,6</b>	45,2	10,0
Cadmium, reale Probe	59	15	4	<b>11,21</b>	26,0	12						

In der Tabelle bedeuten:

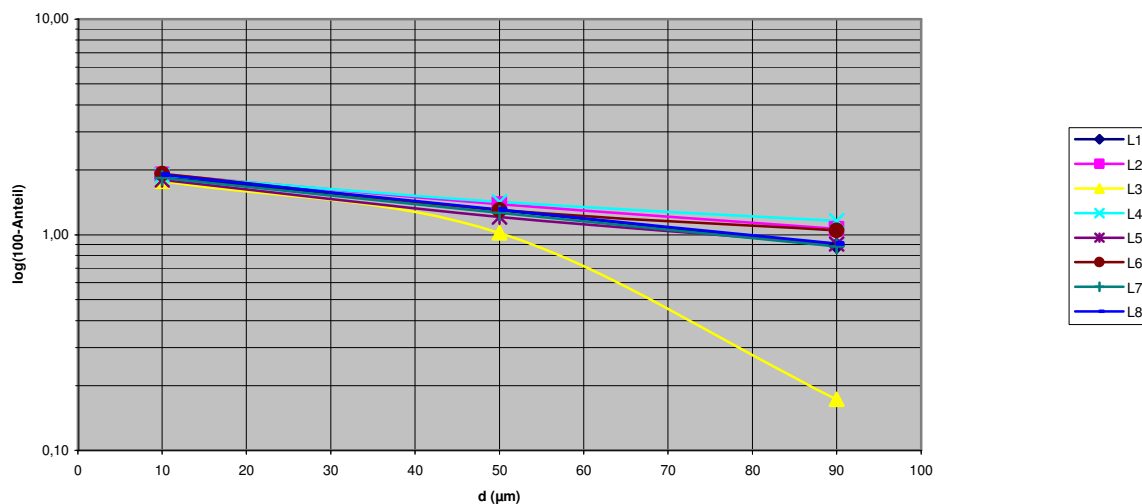
- N = Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte
- L = Anzahl der Laboratorien
- NA = Anzahl der Ausreißerwerte
- $\bar{X}$  = **Gesamtmittelwert** in  $\mu\text{g/l}$
- VG = *Gesamtvariationskoeffizient* in %
- VI = *Wiederholvariationskoeffizient* in %

**Ringversuch zur Bestimmung der Korngrößenfraktionen < 90, < 50 und < 10 µm  
einer Flugstaubprobe  
(Februar 2005)**

<u>Probe:</u>	<b>Flugstaub</b>	<u>Anteil:</u>	<b>&lt; 90 µm</b>	<b>&lt; 50 µm</b>	<b>&lt; 10 µm</b>
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	N		35	32	32
Anzahl der Laboratorien	L		9	8	8
Anzahl der Ausreißerwerte	NA		1	0	0
relativer Anteil der Ausreißerwerte	NAP		2,78	0,00	0,00 %
konventionell richtiger Wert	XSOLL				%
<b>Gesamtmittelwert</b>	<b>X</b>		<b>91,1</b>	<b>80,4</b>	<b>27,4 %</b>
Wiederfindungsrate	WFR				%
Gesamtstandardabweichung	SG		3,58	4,95	8,31 %
<b>Gesamtvariationskoeffizient</b>	<b>VG</b>		<b>3,93</b>	<b>6,16</b>	<b>30,34 %</b>
Freiheitsgrad der Gesamtstandardabweichung	fG		34	31	
Wiederholstandardabweichung	SI		1,68	1,97	1,92 %
<b>Wiederholvariationskoeffizient</b>	<b>VI</b>		<b>1,84</b>	<b>2,45</b>	<b>7,00 %</b>
Freiheitsgrad der Wiederholstandardabweichung	fi		26	24	
Vergleichsstandardabweichung	SR		3,70	5,17	8,72 %
<b>Vergleichsvariationskoeffizient</b>	<b>VR</b>		<b>4,07</b>	<b>6,43</b>	<b>31,84 %</b>

Bis auf ein Labor fanden die Ringversuchsteilnehmer die für Flugstäube typische Rosin-Rammler-Verteilung der Korngröße, wie nachstehendes Diagramm zeigt.  
 $\log(\log(\text{Rückstand})) = f(d)$

**Rosin-Rammler-Verteilung**



## Kohleringversuch 2005 (Braunkohle allgemein)

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (%)	SG (%)	VG (% rel)	SI (%)	VI (% rel)	SR (%)	VR (% rel)
hygr. Feuchte	54	14	0	11,93	0,68	5,69	0,10	0,87	0,70	5,85
Flüchtige	56	14	0	48,07	0,66	1,38	0,22	0,46	0,68	1,41
Asche	55	14	1	15,13	0,34	2,27	0,11	0,69	0,35	2,33
Kohlenstoff	55	14	0	58,00	0,59	1,01	0,21	0,37	0,60	1,04
Wasserstoff	44	11	8	4,44	0,11	2,40	0,05	1,22	0,11	2,46
Stickstoff	35	9	13	0,57	0,02	3,88	0,01	2,32	0,02	4,00
Schwefel	56	14	0	2,11	0,09	4,10	0,03	1,49	0,09	4,20

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (MJ/kg)	SG (MJ/kg)	VG (% rel)	SI (MJ/kg)	VI (% rel)	SR (MJ/kg)	VR (% rel)
Brennwert	55	14	0	22,97	0,17	0,72	0,03	0,15	0,17	0,74
Heizwert	51	13	0	21,87	0,28	1,30	0,04	0,17	0,29	1,34

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (mg/kg)	SG (mg/kg)	VG (% rel)	SI (mg/kg)	VI (% rel)	SR (mg/kg)	VR (% rel)
Chlorid	48	12	4	162,12	49,25	30,38	12,69	7,83	50,79	31,33
Fluorid	47	12	1	58,06	23,97	41,28	5,62	9,69	24,73	42,59
Quecksilber	27	7	7	0,06	0,01	20,60	0,01	12,06	0,01	21,43

## Kohleringversuch 2005 (Steinkohle allgemein)

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (%)	SG (%)	VG (% rel)	SI (%)	VI (% rel)	SR (%)	VR (% rel)
hygr. Feuchte	71	18	9	2,86	0,13	4,65	0,04	1,52	0,14	4,74
Flüchtige	76	19	0	25,15	0,55	2,20	0,15	0,58	0,56	2,24
Asche	80	20	0	15,52	0,19	1,25	0,06	0,36	0,20	1,28
Kohlenstoff	75	19	0	71,06	0,79	1,11	0,29	0,41	0,80	1,13
Wasserstoff	66	17	1	3,82	0,09	2,23	0,04	1,05	0,09	2,27
Stickstoff	51	13	8	1,76	0,07	3,95	0,03	1,70	0,07	4,05
Schwefel	80	20	0	0,53	0,03	5,77	0,01	1,92	0,03	5,87

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (MJ/kg)	SG (MJ/kg)	VG (% rel)	SI (MJ/kg)	VI (% rel)	SR (MJ/kg)	VR (% rel)
Brennwert	74	19	5	28,06	0,07	0,27	0,04	0,14	0,08	0,27
Heizwert	71	18	4	27,19	0,09	0,34	0,04	0,15	0,09	0,34

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (mg/kg)	SG (mg/kg)	VG (% rel)	SI (mg/kg)	VI (% rel)	SR (mg/kg)	VR (% rel)
Chlorid	47	12	4	61,96	26,35	42,53	8,27	13,35	27,15	43,82
Fluorid	55	14	0	289,07	44,80	15,50	21,92	7,58	45,77	15,83
Quecksilber	32	8	3	0,09	0,02	20,37	0,01	9,68	0,02	21,20

## Kohleringversuch 2005 (Braunkohle Aschezusammensetzung)

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (%)	SG (%)	VG (% rel)	SI (%)	VI (% rel)	SR (%)	VR (% rel)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	10	0	8,17	0,44	5,35	0,14	1,76	0,45	5,54
BaO	12	3	0	0,03	0,01	27,14	0,00	9,99	0,01	31,23
CaO	35	9	2	16,50	0,70	4,26	0,18	1,09	0,73	4,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	9	2	8,69	0,43	4,97	0,14	1,60	0,45	5,18
K <sub>2</sub> O	33	9	4	0,76	0,07	9,75	0,02	3,09	0,08	10,16
MgO	37	10	0	2,93	0,17	5,98	0,06	1,99	0,18	6,20
MnO	26	7	4	0,13	0,01	5,82	0,01	5,27	0,01	5,88
Na <sub>2</sub> O	26	7	4	0,12	0,05	38,25	0,01	7,01	0,05	40,56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25	7	0	0,10	0,02	23,57	0,01	6,16	0,03	24,93
SiO <sub>2</sub>	31	8	6	42,27	0,99	2,34	0,53	1,26	1,03	2,43
SO <sub>3</sub>	31	8	0	19,84	1,94	9,80	0,33	1,68	2,04	10,29
SrO	19	5	1	0,41	0,02	4,98	0,01	2,95	0,02	5,28
TiO <sub>2</sub>	35	9	2	0,56	0,04	6,74	0,02	3,00	0,04	6,98
<b>Summe</b>				<b>100,51%</b>	4,89					

## Kohleringversuch 2005 (Steinkohle Aschezusammensetzung)

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (%)	SG (%)	VG (% rel)	SI (%)	VI (% rel)	SR (%)	VR (% rel)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	12	0	28,37	1,47	5,20	0,33	1,17	1,52	5,36
BaO	24	6	0	0,26	0,02	7,39	0,00	1,56	0,02	7,90
CaO	44	11	4	7,54	0,24	3,12	0,08	1,12	0,24	3,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	12	0	3,87	0,23	5,99	0,08	2,00	0,24	6,17
K <sub>2</sub> O	44	11	4	0,57	0,06	9,90	0,01	2,30	0,06	10,24
MgO	44	11	4	1,78	0,05	2,94	0,03	1,83	0,05	3,01
MnO	28	7	4	0,06	0,01	11,38	0,00	5,02	0,01	11,94
Na <sub>2</sub> O	40	10	0	0,14	0,03	22,80	0,01	7,98	0,03	23,62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40	10	8	1,94	0,10	5,22	0,02	0,98	0,11	5,43
SiO <sub>2</sub>	44	11	4	48,86	1,26	2,57	0,76	1,55	1,29	2,63
SO <sub>3</sub>	40	10	0	4,01	0,81	20,25	0,28	6,88	0,84	20,98
SrO	24	6	0	0,31	0,02	6,56	0,01	3,54	0,02	6,90
TiO <sub>2</sub>	48	12	0	1,68	0,09	5,37	0,05	2,80	0,09	5,50
<b>Summe</b>				<b>99,39%</b>	4,39					

**Ringversuch zur Bestimmung des K-Wertes und der Konversionsrate  
eines Katalysatorsteins im Bench-Reaktor  
(2004/2005)**

<u>Probe:</u> <b>Katalysatorstein</b>	<u>Bestimmung:</u>	<b>K-Wert bei a = 1</b>
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	N	35
Anzahl der Laboratorien	L	6
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0
relativer Anteil der Ausreißerwerte	NAP	0,00 %
konventionell richtiger Wert	XSOLL	m/h
<b>Gesamtmittelwert</b>	<b>X</b>	<b>37,7 m/h</b>
Wiederfindungsrate	WFR	%
Gesamtstandardabweichung	SG	1,34 m/h
<b>Gesamtvariationskoeffizient</b>	<b>VG</b>	<b>3,56 %</b>
Freiheitsgrad der Gesamtstandardabweichung	fG	34
Wiederholstandardabweichung	SI	0,388 m/h
<b>Wiederholvariationskoeffizient</b>	<b>VI</b>	<b>1,03 %</b>
Freiheitsgrad der Wiederholstandardabweichung	fi	29
Vergleichsstandardabweichung	SR	1,45 m/h
<b>Vergleichsvariationskoeffizient</b>	<b>VR</b>	<b>3,84 %</b>

<u>Probe:</u> <b>Katalysatorstein</b>	<u>Bestimmung:</u>	<b>Konversionsrate</b>
Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte	N	28
Anzahl der Laboratorien	L	5
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	3
relativer Anteil der Ausreißerwerte	NAP	9,68 %
konventionell richtiger Wert	XSOLL	%
<b>Gesamtmittelwert</b>	<b>X</b>	<b>0,412 %</b>
Wiederfindungsrate	WFR	%
Gesamtstandardabweichung	SG	0,0325 %
<b>Gesamtvariationskoeffizient</b>	<b>VG</b>	<b>7,89 %</b>
Freiheitsgrad der Gesamtstandardabweichung	fG	27
Wiederholstandardabweichung	SI	0,0275 %
<b>Wiederholvariationskoeffizient</b>	<b>VI</b>	<b>6,67 %</b>
Freiheitsgrad der Wiederholstandardabweichung	fi	23
Vergleichsstandardabweichung	SR	0,0335 %
<b>Vergleichsvariationskoeffizient</b>	<b>VR</b>	<b>8,13 %</b>

## REA-Gipsringversuch 2006 (REA-Gips aus einer Braunkohlenfeuerung)

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (%)	SG (%)	VG (% rel)	SI (%)	VI (% rel)	SR (%)	VR (% rel)
Kristallwasser	42	11	4	<b>20,6</b>	0,114	<b>0,55</b>	0,047	<b>0,23</b>	0,117	<b>0,57</b>
Reinheitsgrad	42	11	4	<b>98,3</b>	0,543	<b>0,55</b>	0,227	<b>0,23</b>	0,560	<b>0,57</b>
pH-Wert	37	10	5	<b>7,00</b>	0,203	<b>2,90</b>	0,055	<b>0,79</b>	0,211	<b>3,02</b>

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (mg/kg)	SG (mg/kg)	VG (% rel)	SI (mg/kg)	VI (% rel)	SR (mg/kg)	VR (% rel)
Magnesiumoxid, gesamt	35	9	9	<b>478</b>	68,3	<b>14,29</b>	12,96	<b>2,71</b>	71,3	<b>14,92</b>
Natriumoxid, gesamt	39	10	1	<b>179</b>	69,5	<b>38,89</b>	39,9	<b>22,33</b>	71,4	<b>39,97</b>
Aluminiumoxid	28	7	12	<b>330</b>	47,7	<b>14,45</b>	33,9	<b>10,27</b>	49,1	<b>14,89</b>
Eisenoxid	52	13	0	<b>617</b>	146	<b>23,69</b>	25,2	<b>4,09</b>	151	<b>24,39</b>
HCl-Unlösliches	38	10	0	<b>5.371</b>	1.286	<b>23,95</b>	524	<b>9,75</b>	1.331	<b>24,79</b>
Chlorid	38	10	0	<b>14,90</b>	5,00	<b>33,58</b>	1,53	<b>10,24</b>	5,19	<b>34,85</b>
Fluorid	26	7	4	<b>334</b>	245	<b>73,39</b>	27,0	<b>8,08</b>	260	<b>77,91</b>
Calciumsulfit-Halbhydrat	20	5	0	<b>363</b>	192	<b>52,84</b>	53,7	<b>14,82</b>	207	<b>57,22</b>
Calciumcarbonat	40	10	8	<b>6.353</b>	860	<b>13,54</b>	281	<b>4,43</b>	892	<b>14,04</b>

**REA-Gipsringversuch 2006**  
(REA-Gips aus einer Braunkohlenfeuerung)

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (mg/kg)	SG (mg/kg)	VG (% rel)	SI (mg/kg)	VI (% rel)	SR (mg/kg)	VR (% rel)
<b>Arsen</b>	11	3	5	<b>0,612</b>	0,0286	<b>4,67</b>	0,0295	<b>4,83</b>	0,0282	<b>4,61</b>
<b>Cadmium</b>	12	3	4	<b>0,0388</b>	0,0094	<b>24,23</b>	0,0040	<b>10,19</b>	0,0108	<b>27,71</b>
<b>Quecksilber</b>	32	8	0	<b>0,236</b>	0,0461	<b>19,52</b>	0,0215	<b>9,09</b>	0,0480	<b>20,32</b>
<b>Mangan</b>	44	11	4	<b>10,13</b>	2,24	<b>22,06</b>	0,708	<b>6,98</b>	2,31	<b>22,79</b>
<b>Blei</b>	31	8	9	<b>2,40</b>	0,347	<b>14,46</b>	0,197	<b>8,21</b>	0,360	<b>14,98</b>
<b>Selen</b>	28	7	0	<b>1,78</b>	0,786	<b>44,13</b>	0,165	<b>9,28</b>	0,831	<b>46,69</b>
<b>Magnesiumoxid, wasserlöslich</b>	39	10	5	<b>237</b>	92,7	<b>39,07</b>	13,42	<b>5,66</b>	96,4	<b>40,63</b>
<b>Natriumoxid, wasserlöslich</b>	36	9	8	<b>84,1</b>	40,6	<b>48,24</b>	12,80	<b>15,22</b>	42,2	<b>50,24</b>
<b>Kaliumoxid, wasserlöslich</b>	26	7	8	<b>16,15</b>	4,30	<b>26,62</b>	2,50	<b>15,48</b>	4,48	<b>27,73</b>
<b>Manganoxid, wasserlöslich</b>	26	7	0	<b>5,30</b>	1,86	<b>35,16</b>	0,996	<b>18,81</b>	1,95	<b>36,74</b>

## REA-Gipsringversuch 2006 (REA-Gips aus einer Steinkohlenfeuerung)

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (%)	SG (%)	VG (% rel)	SI (%)	VI (% rel)	SR (%)	VR (% rel)
Kristallwasser	69	18	0	<b>20,2</b>	0,303	<b>1,5</b>	0,0779	<b>0,39</b>	0,309	<b>1,53</b>
Reinheitsgrad	69	18	0	<b>96,6</b>	1,45	<b>1,5</b>	0,372	<b>0,39</b>	1,48	<b>1,53</b>
pH-Wert	62	16	4	<b>7,56</b>	0,228	<b>3,02</b>	0,0508	<b>0,67</b>	0,234	<b>3,09</b>

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (mg/kg)	SG (mg/kg)	VG (% rel)	SI (mg/kg)	VI (% rel)	SR (mg/kg)	VR (% rel)
Magnesiumoxid, gesamt	52	13	6	<b>2033</b>	332	<b>16,35</b>	85,6	<b>4,21</b>	342	<b>16,82</b>
Natriumoxid, gesamt	43	11	4	<b>96,8</b>	51,4	<b>53,11</b>	17,69	<b>18,28</b>	53,1	<b>54,84</b>
Natriumoxid, gesamt ohne L1-L14-L18	28	7	8	<b>81</b>	12,42	<b>15,33</b>	8,21	<b>10,13</b>	12,85	<b>15,86</b>
Aluminiumoxid	54	14	0	<b>668</b>	361	<b>54,01</b>	36,8	<b>5,51</b>	371	<b>55,55</b>
Aluminiumoxid ohne L4-L13	46	12	0	<b>536</b>	174	<b>32,47</b>	35,9	<b>6,7</b>	180	<b>33,53</b>
Eisenoxid	70	18	0	<b>801</b>	164	<b>20,5</b>	60,4	<b>7,54</b>	167	<b>20,89</b>
HCl-Unlösliches	55	14	0	<b>5899</b>	1297	<b>21,98</b>	526	<b>8,92</b>	1327	<b>22,5</b>
Chlorid	56	15	5	<b>28,8</b>	4,15	<b>14,4</b>	145	<b>5,03</b>	4,25	<b>14,74</b>
Fluorid ohne L1-L13-L14	20	5	0	<b>1151</b>	323	<b>28,03</b>	60,8	<b>5,29</b>	351	<b>30,46</b>
Calciumsulfit- Halbhydrat	20	5	0	<b>501</b>	392	<b>78,4</b>	146	<b>29,14</b>	423	<b>84,5</b>
Calciumcarbonat	59	15	4	<b>18251</b>	4377	<b>23,98</b>	523	<b>2,87</b>	4491	<b>24,61</b>

## REA-Gipsringversuch 2006

(REA-Gips aus einer Steinkohlenfeuerung)

Parameter	Anzahl N	Anzahl L	Anzahl NA	$\bar{X}$ (mg/kg)	SG (mg/kg)	VG (% rel)	SI (mg/kg)	VI (% rel)	SR (mg/kg)	VR (% rel)
<b>Arsen</b>	23	6	0	<b>0,52</b>	0,158	<b>30,45</b>	0,043	<b>8,28</b>	0,169	<b>32,5</b>
<b>Cadmium</b>	16	4	4	<b>0,0454</b>	0,0122	<b>26,79</b>	0,0057	<b>12,51</b>	0,0133	<b>29,29</b>
<b>Quecksilber</b>	50	13	4	<b>1,6</b>	0,483	<b>30,24</b>	0,132	<b>8,26</b>	0,497	<b>31,11</b>
<b>Mangan</b>	48	12	8	<b>33,5</b>	5,98	<b>17,84</b>	1,43	<b>4,26</b>	6,16	<b>18,4</b>
<b>Blei</b>	55	14	0	<b>24,1</b>	7,67	<b>31,82</b>	1,32	<b>5,46</b>	7,88	<b>32,7</b>
<b>Selen</b>	36	9	0	<b>5,42</b>	1,71	<b>31,49</b>	0,428	<b>7,89</b>	1,78	<b>32,84</b>
<b>Magnesiumoxid, wasserlöslich</b>	52	13	4	<b>112</b>	95,3	<b>85,21</b>	12,49	<b>11,17</b>	98,2	<b>87,79</b>
<b>Natriumoxid, wasserlöslich</b>	52	13	0	<b>249</b>	314	<b>126,22</b>	70,9	<b>28,52</b>	323	<b>129,91</b>
<b>Natriumoxid, wasserlöslich ohne-L4-L9-L17</b>	32	8	8	<b>49,2</b>	33,2	<b>67,56</b>	8,76	<b>17,82</b>	34,8	<b>70,84</b>
<b>Kaliumoxid, wasserlöslich</b>	42	11	0	<b>42,4</b>	43,1	<b>101,45</b>	16,30	<b>38,40</b>	44,4	<b>104,71</b>
<b>Manganoxid, wasserlöslich</b>	20	5	4	<b>3,17</b>	1,22	<b>38,30</b>	0,281	<b>8,85</b>	1,32	<b>41,56</b>

**Plausibilitätsprüfung der Analyseergebnisse für die REA-Gipse**  
(Ringversuch 2006)

REA-Gips aus Braunkohlenfeuerung		Mittelwert	Standardabweichung	
Calciumsulfat-Dihydrat	98,3000 %		0,5430 %	
Magnesiumoxid	0,0478 %	478 mg/kg	0,0068 %	68,3 mg/kg
Natriumoxid	0,0179 %	179 mg/kg	0,0070 %	69,5 mg/kg
Aluminiumoxid	0,0330 %	330 mg/kg	0,0048 %	47,7 mg/kg
Eisenoxid	0,0617 %	617 mg/kg	0,0146 %	146 mg/kg
HCl-Unlösliches	0,5371 %	5.371 mg/kg	0,1286 %	1.286 mg/kg
Calciumsulfid-Halbhydrat	0,0363 %	363 mg/kg	0,0192 %	192 mg/kg
Calciumcarbonat	0,6353 %	6.353 mg/kg	0,0860 %	860 mg/kg
<b>Summe</b>	<b>99,6691 %</b>	<b>+ / -</b>	<b>0,8100 %</b>	

REA-Gips aus Steinkohlenfeuerung		Mittelwert	Standardabweichung	
Calciumsulfat-Dihydrat	96,6000 %		1,4500 %	
Magnesiumoxid	0,2033 %	2.033 mg/kg	0,0332 %	332 mg/kg
Natriumoxid	0,0081 %	81 mg/kg	0,0012 %	12,42 mg/kg
Aluminiumoxid	0,0536 %	536 mg/kg	0,0174 %	174 mg/kg
Eisenoxid	0,0801 %	801 mg/kg	0,0164 %	164 mg/kg
HCl-Unlösliches	0,5899 %	5.899 mg/kg	0,1297 %	1.297 mg/kg
Calciumsulfid-Halbhydrat	0,0501 %	501 mg/kg	0,0392 %	392 mg/kg
Calciumcarbonat	1,8251 %	18.251 mg/kg	0,4377 %	4.377 mg/kg
<b>Summe</b>	<b>99,4102 %</b>	<b>+ / -</b>	<b>2,1248 %</b>	

## REA-Gips-Ringversuch 2007

(Reinheitsgrad und Parameter aus Säureaufschluss)

Parameter		N	L	NA	X	SG	VG	SI	VI	SR	VR
Reinheitsgrad	%	56	14	0	97,2	0,485	0,50	0,169	0,17	0,497	0,51
Aluminiumoxid	mg/kg	32	8	8	1.863	213	11,41	71,4	3,83	222	11,94
Eisenoxid	mg/kg	38	10	14	1.034	82,9	8,02	35,5	3,44	85,7	8,28
Kaliumoxid	mg/kg	36	9	8	105	37,0	35,29	7,75	7,38	38,6	36,84
Kaliumoxid (ohne L10, L4)	mg/kg	24	6	12	116	11,94	10,31	8,84	7,64	12,34	10,66
Magnesiumoxid	mg/kg	38	10	10	1.136	93,9	8,26	28,4	2,50	97,3	8,57
Mangandioxid	mg/kg	40	10	4	125	12,61	10,07	6,00	4,79	13,01	10,39
Natriumoxid	mg/kg	44	11	4	164	93,3	57,04	36,2	22,11	96,2	58,83
Natriumoxid (ohne L6, L7, L12, L13)	mg/kg	28	7	4	104	13,38	12,87	11,91	11,46	13,55	13,04

(Parameter aus wässrigem Auszug von 50 g Gips auf 500 ml Wasser)

Parameter	N	L	NA	X	SG	VG	SI	VI	SR	VR
Kaliumoxid	44	11	0	12,58	1,69	13,42	0,714	5,67	1,74	13,83
Magnesiumoxid	48	12	0	67,3	13,54	20,11	2,94	4,36	13,98	20,75
Magnesiumoxid (ohne L4)	40	10	4	72,7	6,22	8,56	2,62	3,60	6,43	8,85
Natriumoxid	44	11	4	58,2	10,97	18,86	3,13	5,38	11,35	19,50

(Parameter aus wässrigem Auszug von 1 g Gips auf 1000 ml Wasser)

Parameter	N	L	NA	X	SG	VG	SI	VI	SR	VR
Kaliumoxid	27	7	5	33,6	13,13	39,09	5,94	17,68	13,77	40,99
Magnesiumoxid	36	9	0	215	136	63,28	11,06	5,15	142	66,16
Natriumoxid	36	9	0	339	453	133,80	36,9	10,90	474	139,89

## Erweiterter REA-Gips-Ringversuch 2007

(Gegenüberstellung verschiedener Bestimmungsmethoden)

	CaCO <sub>3</sub> M 701 7.9	CaCO <sub>3</sub> TGA	TOC TC-TIC	CSB (TOC) M 701 7.5 *	Chlorid potentiom.	Chlorid IC
<b>N</b>	43	12	32	4	28	24
<b>L</b>	11	3	8	1 *	7	6
<b>NA</b>	0	0	0	0	0	0
<b><math>\bar{X}</math></b>	<b>0,83 %</b>	<b>0,81 %</b>	<b>280 mg/kg</b>	<b>193 mg/kg</b>	<b>16,75 mg/kg</b>	<b>17,85 mg/kg</b>
<b>SG</b>	0,157	0,126	95,5	n.b.	2,74	3,57
<b>VG</b>	<b>18,87</b>	<b>15,61</b>	<b>34,17</b>	<b>n.b.</b>	<b>16,34</b>	<b>20,01</b>
<b>SI</b>	0,0247	0,0661	48,1	4,79 *	1,03	0,56
<b>VI</b>	<b>2,97</b>	<b>8,19</b>	<b>17,20</b>	<b>2,48 *</b>	<b>6,16</b>	<b>3,14</b>
<b>SR</b>	0,162	0,142	99,3	n.b.	2,88	3,82
<b>VR</b>	19,55	17,60	35,51	n.b.	17,20	21,42

\* SI und VI sind hier die laborinterne Standardabweichung bzw. der laborinterne Variationskoeffizient

Für Calciumcarbonat liefert die TGA sowohl einen vergleichbaren Mittelwert als auch einen vergleichbaren Gesamtvariationskoeffizienten wie das indirekt acidimetrische Verfahren (siehe Seite 33).

Der TOC-Gehalt von 280 mg/kg weist einen Gesamtvariationskoeffizienten von 34% auf, aber auch der Wiederholvariationskoeffizient liegt bei hohen 17%. Er ist mit dem CSB-Wert des einzelnen Laboratoriums nicht vergleichbar.

Für Chlorid liefert sowohl das potentiometrische als auch das ionenchromatographische Verfahren vergleichbare Mittelwerte wie auch Gesamtvariationskoeffizienten (siehe Seite 34).

### Vergleich zweier Mittelwerte:

Nullhypothese H0:  $\mu_1 = \mu_2$  und Alternativhypothese H1:  $\mu_1 \neq \mu_2$

Prüfwert:  $t = \frac{X_1 - X_2}{S^*}$

**CaCO<sub>3</sub> indirekt acidimetrisch**

N1 = 43  
**X1 = 0,83**  
 SG1 = 0,157  
 Varianz1 = 0,024649

**CaCO<sub>3</sub> thermogravimetrisch**

N2 = 12  
**X2 = 0,808**  
 SG2 = 0,126  
 Varianz2 = 0,015876

Tab-Wert =

**Varianz-Homogenität  
 ist gegeben?**

$$S^{*2} = \left\{ \frac{[(N_1-1)SG_1^2 + (N_2-1)SG_2^2]}{(N_1+N_2-2)} \right\} (1/N_1 + 1/N_2) =$$

$$S^* = (S^{*2})^{1/2} =$$

$$t = \frac{(X_1 - X_2)}{S^*} =$$

$$f = N_1 + N_2 - 2 =$$

t-Verteilung (t<sub>f</sub>: 1-a/2) Signifikanzniveau a=0,05 (V-Bereich 97,5%)

t-Verteilung (t<sub>f</sub>: 1-a/2) Signifikanzniveau a=0,01 (V-Bereich 99,5%)

Die Nullhypothese H0 wird nicht zugunsten der Alternativhypothese H1 verworfen, da der Prüfwert t dem Betrag nach kleiner als die Tabellenwerte t für die Vertrauensbereiche von 97,5% und 99,5% sind.

**Ergebnis: X1 = X2**

PG(F) =	f1 =	f2 =
1,55259511	42	11
4,53587745		

**Ja**

0,00243324

**0,04932785**

**0,44599548**

53

**2,00574505**

**2,67182259**

## Vergleich zweier Mittelwerte:

Nullhypothese  $H_0: \mu_1 = \mu_2$  und Alternativhypothese  $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$

Prüfwert:  $t = \frac{X_1 - X_2}{S^*}$

### Chlorid potentiometrisch

$N_1 = 28$   
 $X_1 = 16,75$   
 $SG_1 = 2,74$   
 $Varianz_1 = 7,5076$

### Chlorid ionenchromatographisch

$N_2 = 24$   
 $X_2 = 17,85$   
 $SG_2 = 3,57$   
 $Varianz_2 = 12,7449$

Tab-Wert =

### Varianz-Homogenität ist gegeben?

$$S^{*2} = \left\{ \frac{[(N_1-1)SG_1^2 + (N_2-1)SG_2^2]}{(N_1+N_2-2)} \right\} \left( \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right) =$$

$$S^* = (S^{*2})^{1/2} =$$

$$t = \frac{(X_1 - X_2)}{S^*} =$$

$$f = N_1 + N_2 - 2 =$$

t-Verteilung ( $t_f: 1-\alpha/2$ ) Signifikanzniveau  $\alpha=0,05$  (V-Bereich 97,5%)

t-Verteilung ( $t_f: 1-\alpha/2$ ) Signifikanzniveau  $\alpha=0,01$  (V-Bereich 99,5%)

PG(F) =	f1 =	f2 =
1,69759977	23	27
2,85291435		

**Ja**

0,76736818

**0,87599554**

**1,25571416**

50

**2,00855993**

**2,67778887**

Die Nullhypothese  $H_0$  wird nicht zugunsten der Alternativhypothese  $H_1$  verworfen, da der Prüfwert  $t$  dem Betrag nach kleiner als die Tabellenwerte  $t$  für die Vertrauensbereiche von 97,5% und 99,5% sind.

**Ergebnis:  $X_1 = X_2$**

### Ringversuch Flugasche 2007/2008: Makroelemente

		N	L	NA	X	SG	VG	SI	VI	SR	VR
A <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ICP	28	7	0	<b>25,3</b>	1,37	<b>5,42</b>	0,298	<b>1,17</b>	1,45	<b>5,74</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	53	14	0	<b>26,1</b>	1,18	<b>4,52</b>	0,128	<b>0,49</b>	1,21	<b>4,65</b>
BaO	ICP	24	6	0	<b>0,135</b>	0,0085	<b>6,26</b>	0,0022	<b>1,65</b>	0,0091	<b>6,69</b>
BaO	RFA	49	13	0	<b>0,144</b>	0,0194	<b>13,45</b>	0,0066	<b>4,57</b>	0,0199	<b>13,82</b>
CaO	ICP	28	7	4	<b>3,25</b>	0,112	<b>3,43</b>	0,0353	<b>1,09</b>	0,118	<b>3,62</b>
CaO	RFA	53	14	0	<b>3,37</b>	0,212	<b>6,27</b>	0,0259	<b>0,77</b>	0,218	<b>6,45</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ICP	32	8	0	<b>6,28</b>	0,253	<b>4,03</b>	0,151	<b>2,41</b>	0,262	<b>4,17</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	49	13	4	<b>6,35</b>	0,253	<b>3,99</b>	0,0407	<b>0,64</b>	0,261	<b>4,11</b>
K <sub>2</sub> O	ICP	28	7	4	<b>3,91</b>	0,231	<b>5,91</b>	0,103	<b>2,64</b>	0,242	<b>6,20</b>
K <sub>2</sub> O	RFA	49	13	4	<b>4,03</b>	0,134	<b>3,32</b>	0,0293	<b>0,73</b>	0,138	<b>3,42</b>
MgO	ICP	31	8	1	<b>1,87</b>	0,244	<b>13,06</b>	0,0277	<b>1,48</b>	0,256	<b>13,73</b>
MgO	RFA	45	12	8	<b>2,00</b>	0,0734	<b>3,68</b>	0,0154	<b>0,77</b>	0,0758	<b>3,80</b>
MnO	ICP	28	7	0	<b>0,0723</b>	0,0051	<b>7,07</b>	0,0020	<b>2,76</b>	0,0054	<b>7,44</b>
MnO	RFA	36	10	9	<b>0,0789</b>	0,0047	<b>5,94</b>	0,0021	<b>2,71</b>	0,0048	<b>6,13</b>
Na <sub>2</sub> O	ICP	32	8	0	<b>1,07</b>	0,0759	<b>7,11</b>	0,0187	<b>1,75</b>	0,0796	<b>7,46</b>
Na <sub>2</sub> O	RFA	49	13	4	<b>1,23</b>	0,123	<b>10,00</b>	0,0285	<b>2,33</b>	0,126	<b>10,30</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ICP	27	7	1	<b>1,40</b>	0,0378	<b>2,71</b>	0,0159	<b>1,14</b>	0,0397	<b>2,84</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RFA	49	13	4	<b>1,43</b>	0,0965	<b>6,76</b>	0,0156	<b>1,09</b>	0,0994	<b>6,96</b>
SiO <sub>2</sub>	ICP	24	6	4	<b>49,9</b>	1,06	<b>2,12</b>	0,579	<b>1,16</b>	1,11	<b>2,23</b>
SiO <sub>2</sub>	RFA	53	14	0	<b>50,8</b>	1,39	<b>2,73</b>	0,205	<b>0,40</b>	1,43	<b>2,81</b>
SO <sub>3</sub>	ICP	32	8	0	<b>0,975</b>	0,104	<b>10,66</b>	0,0195	<b>2,01</b>	0,109	<b>11,20</b>
SO <sub>3</sub>	RFA	47	12	0	<b>0,930</b>	0,274	<b>29,42</b>	0,0424	<b>4,56</b>	0,283	<b>30,38</b>
SrO	ICP	20	0	0	<b>0,0823</b>	0,00456	<b>5,54</b>	n.b.	<b>n.b.</b>	n.b.	<b>n.b.</b>
SrO	RFA	44	12	1	<b>0,0902</b>	0,0176	<b>19,53</b>	0,0097	<b>10,75</b>	0,018	<b>20,00</b>
TiO <sub>2</sub>	ICP	28	7	0	<b>1,22</b>	0,0475	<b>3,89</b>	0,0103	<b>0,84</b>	0,0503	<b>4,11</b>
TiO <sub>2</sub>	RFA	45	12	8	<b>1,23</b>	0,0433	<b>3,53</b>	0,0148	<b>1,21</b>	0,0446	<b>3,63</b>
C		54	14	4	<b>2,28</b>	0,169	<b>7,42</b>	0,0464	<b>2,04</b>	0,174	<b>7,62</b>
Feuchte		38	10	6	<b>0,174</b>	0,032	<b>18,35</b>	0,0161	<b>9,25</b>	0,033	<b>18,93</b>
GV		39	11	1	<b>3,63</b>	0,267	<b>7,34</b>	0,0269	<b>0,74</b>	0,277	<b>7,61</b>
SO <sub>3</sub> alternativ		20	5	2	<b>0,870</b>	0,0456	<b>5,25</b>	0,0245	<b>2,82</b>	0,0486	<b>5,59</b>
<b>Summe ICP</b>					<b>97,7446</b>	± 3,7224					
<b>Summe RFA</b>					<b>100,0631</b>	± 3,9899					

## Ringversuch Flugasche 2007/2008: Makroelemente

Hierin bedeuten:

- N** = Anzahl der ausreißerfreien Einzelwerte
- L** = Anzahl der Laboratorien
- NA** = Anzahl der Ausreißer
- X** = Mittelwert (%)
- SG** = Gesamtstandardabweichung (%)
- VG** = Gesamtvariationskoeffizient (% relativ)
- SI** = Wiederholstandardabweichung (%)
- VI** = Wiederholvariationskoeffizient (% relativ)
- SR** = Vergleichsstandardabweichung (%)
- VR** = Vergleichsvariationskoeffizient (% relativ)

## Ringversuch Flugasche 2007/2008

### Spurenelemente Teil 1

	<b>N</b>	<b>L</b>	<b>NA</b>	<b>X</b> (mg/kg)	<b>SG</b> (mg/kg)	<b>VG</b> (%)	<b>SI</b> (mg/kg)	<b>VI</b> (%)	<b>SR</b> (mg/kg)	<b>VR</b> (%)
<b>As</b>	71	18	4	<b>309</b>	19	<b>6,14</b>	7,81	<b>2,52</b>	19,34	<b>6,25</b>
<b>Cu</b>	62	16	17	<b>319</b>	12,36	<b>3,88</b>	7,1	<b>2,23</b>	12,57	<b>3,94</b>
<b>Hg</b>	40	10	12	<b>0,339</b>	0,0383	<b>11,28</b>	0,0151	<b>4,45</b>	0,0396	<b>11,67</b>
<b>Pb</b>	79	20	0	<b>645</b>	83,5	<b>12,93</b>	17,91	<b>2,78</b>	85	<b>13,17</b>
<b>Tl</b>	59	15	0	<b>23,6</b>	7,76	<b>32,96</b>	2,27	<b>9,64</b>	7,95	<b>33,75</b>
<b>V</b>	75	19	0	<b>453</b>	39,7	<b>8,76</b>	12,74	<b>2,81</b>	40,4	<b>8,93</b>

### Spurenelemente Teil 2

	<b>N</b>	<b>L</b>	<b>NA</b>	<b>X</b> (mg/kg)	<b>SG</b> (mg/kg)	<b>VG</b> (%)	<b>SI</b> (mg/kg)	<b>VI</b>	<b>SR</b> (mg/kg)	<b>VR</b> (%)
<b>Cd</b>	47	12	4	<b>18,41</b>	3,31	<b>17,97</b>	2,01	<b>10,89</b>	3,38	<b>18,36</b>
<b>Co</b>	51	13	0	<b>69,1</b>	8,2	<b>11,87</b>	1,92	<b>2,78</b>	8,44	<b>12,22</b>
<b>Cr</b>	47	12	4	<b>272</b>	15,23	<b>5,60</b>	4,93	<b>1,81</b>	15,69	<b>5,77</b>
<b>Ni</b>	50	13	1	<b>229</b>	15,47	<b>6,75</b>	3,63	<b>1,58</b>	15,92	<b>6,95</b>
<b>Sb</b>	43	11	4	<b>50,5</b>	6,58	<b>13,03</b>	2,7	<b>5,35</b>	6,78	<b>13,44</b>
<b>Se</b>	38	10	5	<b>58,2</b>	6,86	<b>11,78</b>	2,39	<b>4,11</b>	7,1	<b>12,21</b>
<b>Sn</b>	43	11	4	<b>50,4</b>	6,42	<b>12,73</b>	2,38	<b>4,73</b>	6,62	<b>13,14</b>
<b>Zn</b>	51	13	0	<b>1.714</b>	127	<b>7,42</b>	19,47	<b>1,14</b>	131	<b>7,64</b>

Hierin bedeuten:

- N** = Anzahl der ausreißerfreien Einzelwerte
- L** = Anzahl der Laboratorien
- NA** = Anzahl der Ausreißer
- X** = Mittelwert
- SG** = Gesamtstandardabweichung
- VG** = Gesamtvariationskoeffizient
- SI** = Wiederholstandardabweichung
- VI** = Wiederholvariationskoeffizient
- SR** = Vergleichsstandardabweichung
- VR** = Vergleichsvariationskoeffizient

# Ringversuch Flugasche 2009

Vergleich Mikrowellenaufschluss / Druckaufschluss

Element	Methode	N	L	NA	$\bar{X}$	SG	VG	SI	VI	SR	VR
Arsen	ICP OES / AAS	32	8	0	315	27,5	8,74	9,53	3,02	28,8	9,14
Arsen	ICP MS	16	4	4	312	3,1	0,99	2,56	0,82	3,22	1,03
<b>As</b>	<b>2007/2008</b>	71	18	4	309	19	6,14	7,81	2,52	19,34	6,25
Arsen	RFA	23	6	4	308	16,1	5,22	2,2	0,71	17,24	5,59
Cadmium	ICP OES / AAS	44	11	4	18,49	1,31	7,08	0,56	3,03	1,35	7,29
Cadmium	ICP MS	20	5	0	18,92	0,77	4,07	0,5	2,64	0,811	4,29
<b>Cd</b>	<b>2007/2008</b>	47	12	4	18,41	3,31	17,97	2,01	10,89	3,38	18,36
Cadmium	RFA	19	5	0	21	3,49	16,64	2,39	11,42	3,66	17,45
Kupfer	ICP OES / AAS	44	11	0	313	19,44	6,22	8,14	2,60	20	6,40
Kupfer	ICP MS	19	5	1	322	16,39	5,08	5,08	1,58	17,72	5,50
<b>Cu</b>	<b>2007/2008</b>	62	16	17	319	12,36	3,88	7,1	2,23	12,57	3,94
Kupfer	RFA	27	7	4	323	12,83	3,97	4,39	1,36	13,52	4,18
Chrom	ICP OES / AAS	44	11	0	272	27,5	10,10	9,48	3,48	28,4	10,43
Chrom	ICP MS	19	5	1	279	21,5	7,71	9,46	3,39	23,1	8,28
<b>Cr</b>	<b>2007/2008</b>	47	12	4	272	15,23	5,60	4,93	1,81	15,69	5,77
Chrom	RFA	31	8	0	282	16,16	5,72	5,52	1,95	16,91	5,99
Blei	ICP OES / AAS	52	13	0	637	82,8	13,01	20,7	3,25	85,2	13,39
Blei	ICP MS	16	4	4	676	26,6	3,94	6,99	1,03	29,5	4,37
<b>Pb</b>	<b>2007/2008</b>	79	20	0	645	83,5	12,93	17,91	2,78	85	13,17
Blei	RFA	31	8	0	605	152	25,19	4,81	0,80	160	26,50
Blei (ohne L24, L25)	RFA	23	6	0	692	15,73	2,27	3,53	0,51	16,82	2,43
Thallium	ICP OES / AAS	23	6	5	20,9	3,61	17,30	2,74	13,14	3,73	17,84
Thallium	ICP MS	16	4	4	27	1,67	6,19	0,538	1,99	1,85	6,84
<b>Tl</b>	<b>2007/2008</b>	59	15	0	23,6	7,76	32,96	2,27	9,64	7,95	33,75
Thallium	RFA	23	6	0	23	5,77	25,07	0,665	2,89	6,18	26,86
Vanadium	ICP OES / AAS	36	9	0	441	41,7	9,45	11,72	2,66	43,4	9,85
Vanadium	ICP MS	19	5	1	449	31,1	6,94	7,6	1,69	33,8	7,53
<b>V</b>	<b>2007/2008</b>	75	19	0	453	39,7	8,76	12,74	2,81	40,4	8,93
Vanadium	RFA	23	6	0	457	58,5	12,82	4,73	1,04	62,7	13,74

## Ringversuch Flugasche 2009

Vergleich Mikrowellenaufschluss / Druckaufschluss

Element	Methode	N	L	NA	$\bar{X}$	SG	VG	SI	VI	SR	VR
Arsen	AAS+MS+OES	52	13	0	312	23,1	7,40	8,91	2,86	23,7	7,60
<b>As</b>	<b>2007/2008</b>	71	18	4	309	19	6,14	7,81	2,52	19,34	6,25
Arsen	RFA	23	6	4	308	16,1	5,22	2,2	0,71	17,24	5,59
Cadmium	AAS+MS+OES	64	16	4	18,63	1,18	6,32	0,542	2,91	1,2	6,45
<b>Cd</b>	<b>2007/2008</b>	47	12	4	18,41	3,31	17,97	2,01	10,89	3,38	18,36
Cadmium	RFA	19	5	0	21	3,49	16,64	2,39	11,42	3,66	17,45
Kupfer	AAS+MS+OES	63	16	1	316	18,96	6,01	7,37	2,33	19,36	6,13
<b>Cu</b>	<b>2007/2008</b>	62	16	17	319	12,36	3,88	7,1	2,23	12,57	3,94
Kupfer	RFA	27	7	4	323	12,83	3,97	4,39	1,36	13,52	4,18
Chrom	AAS+MS+OES	63	16	1	274	25,9	9,43	9,48	3,45	26,4	9,63
<b>Cr</b>	<b>2007/2008</b>	47	12	4	272	15,23	5,60	4,93	1,81	15,69	5,77
Chrom	RFA	31	8	0	282	16,16	5,72	5,52	1,95	16,91	5,99
Blei	AAS+MS+OES	72	18	0	635	86	13,55	19,38	3,05	87,8	13,83
<b>Pb</b>	<b>2007/2008</b>	79	20	0	645	83,5	12,93	17,91	2,78	85	13,17
Blei	RFA	31	8	0	605	152	25,19	4,81	0,80	160	26,50
Blei (ohne L24, L25)	RFA	23	6	0	692	15,73	2,27	3,53	0,51	16,82	2,43
Thallium	AAS+MS+OES	44	11	4	23	4,39	19,08	2,07	8,98	4,52	19,63
<b>Tl</b>	<b>2007/2008</b>	59	15	0	23,6	7,76	32,96	2,27	9,64	7,95	33,75
Thallium	RFA	23	6	0	23	5,77	25,07	0,665	2,89	6,18	26,86
Vanadium	AAS+MS+OES	55	14	1	444	38,2	8,62	10,49	2,37	39,2	8,85
<b>V</b>	<b>2007/2008</b>	75	19	0	453	39,7	8,76	12,74	2,81	40,4	8,93
Vanadium	RFA	23	6	0	457	58,5	12,82	4,73	1,04	62,7	13,74

Hierin bedeuten:

<b>N</b> = Anzahl der ausreißerfreien Einzelwerte	<b>SG</b> = Gesamtstandardabweichung
<b>L</b> = Anzahl der Laboratorien	<b>VG</b> = Gesamtvariationskoeffizient
<b>NA</b> = Anzahl der Ausreißer	<b>SI</b> = Wiederholstandardabweichung
$\bar{X}$ = Mittelwert	<b>VI</b> = Wiederholvariationskoeffizient
	<b>SR</b> = Vergleichsstandardabweichung
	<b>VR</b> = Vergleichsvariationskoeffizient