Planung Eignungsprüfung RV-2020-01 für Zemente

FLX-1001, FLX-1002

Bedburg-Hau, 17.11.2020

Koordinator EP
Charlotte Winkels-Herding

Statistik und Bericht
Susan Aschenbrenner

Einführung

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

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

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

Wichtige Informationen

Kosten für die Teilnehmer

Die Teilnehmer erhalten eine Rechnung von **400 Euro** (netto, EXW Bedburg-Hau, Deutschland) für alle 2 Proben der Eignungsprüfung (EP).

Analyse

Probenvorbereitung

Die Proben müssen vor der Analyse bis zur Massenkonstanz bei 950 °C geglüht werden (üblicherweise ist 1 Stunde ausreichend).
Dies gilt **nicht** für die Cl-Bestimmung.
Alle Analysen (außer für Cl) müssen sich auf geglühte Probe beziehen.

Zu bestimmende Parameter

FLX-1001 (CEM II/B-M (V-LL)):	Al2O3, BaO, CaO, Cr2O3, Fe2O3, K2O, MgO, Mn2O3, Na2O, P2O5, SiO2, SO3, SrO, TiO2, V2O5, ZnO, ZrO2, LOI
FLX-1002 (CEM II/B-M (S-LL)):	Al2O3, CaO, Cl, Cr2O3, Fe2O3, K2O, MgO, Mn2O3, Na2O, P2O5, SiO2, SO3, SrO, TiO2, ZnO, LOI

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

Bevorzugte Analysenmethoden

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

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

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

- **Nach ISO 29581-2:2010**

Empfohlene Probenvorbereitung für Cl Bestimmung:

- **Nach DIN EN 196-2:2013**

Empfohlene Probenvorbereitung für die Bestimmung von BaO, V2O5, ZrO2:

- **Nach ISO DIN 51001:2003**

Bestellung

Um die Proben zu erhalten müssen sie mit der Bezeichnung **RV-2020-01** bis spätestens 10.12.2020 bestellt werden.

Versand

Die Proben werden im Dezember 2020 verschickt.

Abgabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse müssen bis spätestens 15.02.2021 eingereicht werden. Zur Übermittlung erhalten Sie einen Link, über den Sie eine von uns vorbereitete Excel-Tabelle herunterladen und später, ausgefüllt, wieder hochladen können. Wir gehen davon aus, dass Sie eine Methode zur Bestimmung eines Parameters verwenden. Dafür erhalten Sie einen anonymen Laborcode. Wenn Sie aber z.B. mit 2 Methoden für einen Parameter teilnehmen möchten, müssen Sie einen 2. (kostenlosen) Laborcode beantragen.

Bericht

Wir beabsichtigen den Bericht bis Ende März 2021 fertigzustellen.
Alle Auswertungen und Methoden werden auf Basis von international gültigen Normen wie DIN EN ISO/IEC 17043:2010, DIN EN ISO 17034:2017 und ISO Guide 35:2017 ausgeführt.

EP Organisation / Bestelladresse für die Proben

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

Koordinator: Charlotte Winkels-Herding, QM
Verantwortlich für Auswertung und Statistik: Susan Aschenbrenner, PT

Unterauftragnehmer

Durchführung der Analysen von den Teilnehmern der EP.

EP Proben

Das Material wurde direkt aus dem Produktionsstrom entnommen.
Ungefähr 10kg von jedem Material wurden angeliefert und homogen auf 50ml Flaschen von FLUXANA verteilt. Die Flaschen wurden sofort vakuumverpackt.

Proben	Beschreibung
FLX-1001	CEM II/B-M (V-LL)
FLX-1002	CEM II/B-M (S-LL)

Homogenität und Stabilität

Das Material wurde wie angeliefert verwendet. Basierend auf ISO Guide 35:2006 und DIN ISO 13528:2020 wurde eine Homogenitätsstudie durchgeführt.
Die Stabilität der beiden Materialien ist für den Zeitraum der Eignungsprüfung sowie den Transport unkritisch zu sehen, da das Material vor Benutzung entsprechend vorbehandelt wird.

Metrologische Rückführbarkeit

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

Akkreditierte Teilnehmer

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

Anzahl Teilnehmer

Es müssen mindestens 10 Labore teilnehmen.

Potentielle Fehlerquellen

Es ist darauf zu achten, dass das Material vor der RFA Analyse geglüht werden muss.

Auswertung

Basierend auf DIN EN ISO/IEC 17043:2010 setzen wir robuste statistische Verfahren nach ISO 13528:2020, ISO/TS 20612:2007 und DIN 38402-45:2014 ein.

Vorteile robuster statistischer Verfahren

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

Ausreißer

Ausreißer im statistischen Sinne gibt es bei der Anwendung robuster statistischer Verfahren typischerweise nicht im Gegensatz zu dem klassischen Ansatz (Ausreißer Detektion plus arithmetischer Mittelwert und klassische Standardabweichung). Ausreißer in unserer Auswertung basieren nur auf Z-Scores und werden gelb oder rot markiert.

Anzahl der Messungen

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

Publikation der Ergebnisse

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

Labor Leistungsfähigkeit

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

Weitere Informationen

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

Statistische Auswertung für diese EP

Berechnung des robusten Mittelwerts m

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

Berechnung der Vergleichsstandardabweichung s_R

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

Berechnung der Wiederholstandardabweichung s_r

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

Berechnung der robusten Standardabweichung s*

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

Berechnung der Unsicherheit U_{sR} (nach Nordtest TR 537 ed 3.1.)

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

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

Berechnung der Unsicherheit U_{s*} (nach ISO 13528:2020)

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

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

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

Labor Leistungsfähigkeit

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

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

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

Beurteilung der Z-Scores:

$\|z\|$ <= 2,0	Analyse ‚zufriedenstellend' = keine Aktion erforderlich
2,0 <$\|z\|$ < 3,0	Analyse ‚fraglich' = erzeugt Warnsignal
$\|z\|$ >= 3,0	Analyse ‚nicht zufriedenstellend' = Aktion erforderlich

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