

Röntgenspektralanalyse  
**Röntgenemissions- und  
 Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)**

Teil 2: Begriffe und Grundlagen zur Messung, Kalibrierung und Auswertung

**DIN**  
**51418-2**

ICS 71.040.40; 75.160.00

Mit DIN 51418-1 : 1996-09

Ersatz für

DIN 51418 : 1974-10

Deskriptoren: Röntgenspektrometrie, Röntgenemissionsanalyse,  
 Fluoreszenzanalyse, Begriffe, Analysenwert

X-Ray Spectrometry —

X-Ray Emission- and X-Ray Fluorescence Analysis (XRF) —

Part 2: Definitions and basic principles for measurements,  
 calibration and evaluation of results

Spectrométrie de fluorescence de rayons-X —

Analyse par émission et par fluorescence de rayons-X —

Partie 2: Définitions et principes des mesures, étalonnages et évaluation

## Inhalt

|                                                            | Seite |                                                                                     | Seite |
|------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1 Anwendungsbereich .....                                  | 2     | 8 Empirische Bestimmung der Ergebnis-<br>unsicherheit bei linearer Auswertung ..... | 8     |
| 2 Normative Verweisungen .....                             | 2     | 9 Analyse der Meßwertstreuungen .....                                               | 8     |
| 3 Allgemeines zur Messung .....                            | 2     | 10 Vergleich von Analysenergebnissen .....                                          | 10    |
| 4 Kalibrierung .....                                       | 3     | 11 Dokumentation .....                                                              | 10    |
| 5 Auswertung .....                                         | 4     | 12 Prüfbericht .....                                                                | 10    |
| 6 Analytische Grenzwerte .....                             | 6     | 13 Formelzeichen und Abkürzungen .....                                              | 11    |
| 7 Sonderverfahren der Kalibrierung und<br>Auswertung ..... | 7     | Stichwortverzeichnis .....                                                          | 15    |
|                                                            |       | Anhang A (informativ) Literaturhinweise .....                                       | 16    |

## Vorwort

Diese Norm wurde von den Arbeitsausschüssen NMP 212 "Röntgenfluoreszenzanalyse für oxidische Roh- und Werkstoffe" und NMP 815 "Grundlagen der analytischen Atomspektroskopie" des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. sowie in Zusammenarbeit mit dem Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) im DIN erarbeitet.

"Allgemeine Grundlagen und Begriffe der RFA" sind in DIN 51418-1 : 1996-09 festgelegt mit Ausnahme der in dieser Norm beschriebenen Begriffe zur Messung, Kalibrierung und Auswertung.

Ergänzungen und Rechenbeispiele zur Auswertung sind im Beiblatt 1 zu DIN 51418-2 (z. Z. Entwurf) aufgeführt.

Weiterführende, auch für die RFA gültige Begriffe siehe DIN 51009 : 1995-10 (z. Z. Entwurf).

## Frühere Ausgaben

DIN 51418 : 1974-10

## Änderungen

Gegenüber DIN 51418 : 1974-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

Norm in 2 Teile aufgeteilt und dem Stand der Analystechnik angepaßt.

Fortsetzung Seite 2 bis 16

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.  
 Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN

## 1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für die Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) und legt dafür Begriffe und Grundlagen zur Messung, Kalibrierung und Auswertung fest. Sie findet Anwendung bei der Röntgenspektroalanalyse von festen und flüssigen Materialien.

Es werden diejenigen Prüfgrößen bestimmt, die Ergebnisunsicherheit<sup>1)</sup> und Richtigkeit für die ermittelten Analysenwerte (hauptsächlich für lineare Kalibrierung) angeben. Die ermittelten Größen erlauben auch einen Vergleich der Analysenwerte verschiedener Laboratorien.

## 2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 1310

Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle) — Begriffe, Formelzeichen

DIN 1319-3

Grundbegriffe der Meßtechnik — Begriffe für die Meßunsicherheit und für die Beurteilung von Meßgeräten und Meßeinrichtungen

DIN 1319-4

Grundbegriffe der Meßtechnik — Behandlung von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen

DIN 1333

Zahlenangaben

DIN 5031-1

Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik — Größen, Formelzeichen und Einheiten der Strahlungsphysik

DIN 32645

Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze — Ermittlung unter Wiederholbedingungen — Begriffe, Verfahren, Auswertung

DIN 38402-51

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A51)

E DIN 51009

Optische Atomspektroalanalyse — Allgemeine Grundlagen und Begriffe

DIN 51401-1

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) — Begriffe

DIN 51848-1

Prüfung von Mineralölen — Präzision von Prüfverfahren — Allgemeines, Begriffe und ihre Anwendung auf Mineralölnormen, die Anforderungen enthalten

DIN 51848-2

Prüfung von Mineralölen — Präzision von Prüfverfahren — Planung von Ringversuchen

DIN 51848-3

Prüfung von Mineralölen — Präzision von Prüfverfahren — Berechnung von Werten für die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

DIN 53804-1

Statistische Auswertungen — Meßbare (kontinuierliche) Merkmale

DIN 55303-2

Statistische Auswertung von Daten — Testverfahren und Vertrauensbereiche für Erwartungswerte und Varianzen

DIN 55350-13

Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen

DIN 55350-21

Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Zufallsgrößen und Wahrscheinlichkeitsverteilungen

DIN 55350-34

Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Erkennungsgrenze, Erfassungsgrenze und Erfassungsvmögen

DIN ISO 5725-1

Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen — Begriffe und allgemeine Grundlagen; Identisch mit ISO/DIS 5725-1 : 1990

DIN EN 45001

Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien

## 3 Allgemeines zur Messung

Für die Röntgenspektroalanalyse werden Proben mit der Strahlung einer Röntgenröhre oder eines Radionuklids bestrahlt oder einem Teilchenstrom (z. B. Elektronen oder Protonen) ausgesetzt und die Atome der Probe zur Aussendung ihrer charakteristischen Strahlung angeregt. Aus dieser Strahlung wird die Masse oder der Gehalt<sup>2)</sup> des in der Probe enthaltenen Analyten ermittelt.

In der Regel wird zuvor über eine Kalibrierung durch Regressionsrechnung ein mathematischer Zusammenhang zwischen bekannten Gehalten und den zugehörigen Intensitäten<sup>3)</sup> ermittelt. Bei den bekannten Gehalten handelt es sich z. B. um Massenanteile  $w$  in den Kalibrierproben, bei den Intensitäten  $I$  kann es sich auch um gemittelte Intensitätswerte<sup>4)</sup> handeln. Der Einfluß der Matrixelemente ist bei der Berechnung zu berücksichtigen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Ergebnisunsicherheit wird auch durch den komplementären Ausdruck Präzision (siehe auch DIN 51848-1 bis 51848-3) beschrieben. Präzision und Richtigkeit werden durch statistische bzw. systematische Fehler begrenzt. Sie werden in dem Oberbegriff Genauigkeit zusammengefaßt (siehe DIN 55350-13).

<sup>2)</sup> "Gehalt" dient als allgemeiner Oberbegriff. In speziellen Fällen gilt für Gehalt z. B. Massenanteil  $w$  in g/g, cg/g = %, µg/g oder "Konzentration" z. B. Massenkonzentration  $\beta$  in µg/ml (siehe auch DIN 1310).

<sup>3)</sup> "Intensität" dient als allgemeine Bezeichnung für strahlungsphysikalische Meßgrößen, z. B. spektrale Strahlungsleistung oder in der RFA oft Photonenstrom (siehe DIN 5031-1), gemessen als Zählrate  $R$  in Impulsen je s. Es wird ferner zwischen Brutto- und Nettointensitäten unterschieden (siehe auch 6.4).

<sup>4)</sup> Dieser Wert ist gleichbedeutend mit dem Erwartungswert nach DIN 55350-21.

<sup>5)</sup> Absolute Verfahren, die keiner Kalibrierung durch Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung bedürfen, z. B. Fundamentalparameter-Verfahren siehe 4.2; Theoretische Auswertung siehe 5.1.

### 3.1 Probe

Folgende Probenarten werden unterschieden: (Definitionen siehe DIN 51418-1)

- Abriebprobe
- Analysenprobe
- Filterprobe
- Flüssige Probe
- Instrumentprobe
- Kalibrierprobe
- Kompaktprobe
- Preßling
- Referenzprobe
- Rekalibrierprobe
- Schmelzprobe
- Schüttprobe

### 3.2 Probendicke

Kennzeichnung der Probendicke in bezug zur Ein- und Austrittstiefe der anregenden bzw. charakteristischen Röntgenstrahlung. Folgende Unterscheidungen werden gemacht: (Definitionen siehe DIN 51418-1)

- Dicke Probe
- Dünne Probe
- Intermediäre Probe.

### 3.3 Analysenvorschrift

Grundlage für Messung, Kalibrierung und Auswertung ist eine für jedes vollständige Analysenverfahren ausgearbeitete und genau einzuhaltende Analysenvorschrift, in der insbesondere Parameter festzulegen sind für:

- Analysen-, Referenz-, Kalibrier- und Rekalibrierproben
- Probenvorbereitung
- Geräte
- Messung
- Kalibrierung und Rekalibrierung
- Ermittlung der Ergebnisunsicherheiten
- Ermittlung von Nachweisgrenzen
- Ermittlung von Bestimmungsgrenzen

## 4 Kalibrierung

Messung der Kalibrierprobe(n) und Ermittlung der funktionalen Abhängigkeit

$$I = f(w) \quad (1)$$

zwischen der Intensität  $I_i$  der Analysenlinie eines Analyten und dessen Gehalt, z.B. Massenanteil  $w_i$  in dieser (diesen) Probe(n) als Kalibrierfunktion.

**Wichtig: Eine Kalibrierfunktion darf nicht verwechselt werden mit der zu ihr inversen Auswertefunktion**

$$w = f^{-1}(I)^6 \quad (2)$$

In der Praxis werden oft Kalibrierfunktionen nur implizit durch ihre inversen Auswertefunktionen angegeben. Zu ihrer Ermittlung sind objektiv nachprüfbare, mathematische Verfahren, z. B. Regressionsverfahren, zu benutzen.

### 4.1 Kalibrierung ohne Matrixkorrektur

#### 4.1.1 Lineare Kalibrierfunktion

Einfachste Kalibrierfunktion, oft brauchbar für enge Gehaltsbereiche und für dünne Proben (siehe 3.2 und 7.5).

$$\hat{I} = f(w) = b_0 + b_1 \cdot w \quad (3)$$

In Gleichung (3) bedeuten:

- $b_0$  Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden: Nicht auf den Analyten zurückzuführender Anteil der Gesamtintensität
- $b_1$  Steigung der Kalibriergeraden: Empfindlichkeit des Verfahrens<sup>7)</sup> (siehe z.B. auch DIN 38402-51)
- $\hat{I}$  Erwartungswert für die Intensität der gemessenen Spektrallinie
- $w$  Massenanteil des Analyten

Die Berechnung der Konstanten  $b_0$  und  $b_1$  erfolgt nach dem bekannten Verfahren der Regressionsrechnung (Gaußsche Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate).

#### 4.1.2 Linearitätsprüfung

Die lineare Kalibrierfunktion darf für einen größeren Gehaltsbereich nur dann eingesetzt werden, wenn eine Prüfung ergeben hat, daß die Linearität über diesen Gehaltsbereich gegeben ist. Fällt der Test negativ aus, ist eine Matrixkorrektur durchzuführen bzw. sind Kalibrierfunktionen höherer Ordnung ohne oder mit Matrixkorrektur heranzuziehen.

Zur Linearitätsprüfung (siehe [1]) werden bei insgesamt  $N$  Gehaltsstufen ( $l = 1$  bis  $N$ ), die über den Gehaltsbereich des Analyten möglichst gleichmäßig verteilt sind, die Intensitäten der entsprechenden Referenzproben jeweils  $q$  mal ( $j = 1$  bis  $q$ ) gemessen, so daß  $q \cdot N$  Einzelwerte vorliegen. Aus den Meßwerten werden folgende Größen bestimmt:

- a) Mittlere gemessene Intensität für die  $l$ -te Gehaltsstufe:

$$\bar{I}_l = \frac{1}{q} \cdot \sum_{j=1}^q I_{lj} \quad (4)$$

- b) Aus der Kalibrierfunktion berechnete Intensität (Erwartungswert) der  $l$ -ten Gehaltsstufe:

$$\hat{I}_l = b_0 + b_1 \cdot w_l \quad (5)$$

- c) Standardabweichung der  $q$ -fach gemessenen Intensitäten in der  $l$ -ten Gehaltsstufe:

$$s_l = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^q (I_{lj} - \bar{I}_l)^2}{q - 1}} \quad (6)$$

<sup>6)</sup> Zwischen diesen beiden Funktionen wird in der Praxis bei der rechnergestützten Auswertung in Bezeichnung und Anwendung oft nicht streng unterschieden. Die Gleichung (2) dient zur Ermittlung des unbekannten Gehalts  $w$  eines Analyten in einer Analysenprobe, der daher fehlerbehaftet ist. Dagegen wird der Gehalt  $w$  in einer Kalibrierfunktion Gleichung (1) als fehlerfrei angenommen, so daß die Voraussetzungen für Regressionsrechnungen gegeben sind (siehe DIN 55350-21). Falls die Unsicherheiten der Kalibrierproben bekannt sind, sollen diese berücksichtigt werden, z.B. durch orthogonale Regression nach [14]. Korrelationsrechnungen mit Angaben von Korrelationskoeffizienten als Gütemaß sind sinnlos.

<sup>7)</sup> Die Begriffe Empfindlichkeit und Nachweisvermögen müssen klar voneinander unterschieden werden.

d) Reststreuung  $s_R(I)$  als Maß für die Abweichung der gemessenen Intensitäten von den durch die Kalibrierfunktion bestimmten Werten (siehe Gleichung (9)).

e)  $F$ -Test:

$$F = \frac{N \cdot q \cdot s_R(I)^2}{\sum_{l=1}^N s_l^2} \quad (7)$$

Zur Testentscheidung wird die Prüfgröße  $F$  mit der Signifikanzschranke der  $F$ -Verteilung für  $f_1 = N - 2$  und  $f_2 = N(q - 1)$  Freiheitsgrade auf dem Vertrauensniveau<sup>8)</sup>  $1 - \alpha = 0,95$  bzw. 95 % für einseitige Abgrenzung verglichen  $F(f_1, f_2, 1 - \alpha)$ . Zum Vergleich zweier Varianzen oder zweier Standardabweichungen siehe DIN 55303-2.

Ist  $F > F(f_1, f_2, 1 - \alpha)$ , darf eine lineare Kalibrierfunktion nicht benutzt werden. Soll schärfer beurteilt werden, muß das Vertrauensniveau erhöht werden. Das Ergebnis kann dann als hochsignifikant bewertet werden.

ANMERKUNG: Die Prozedur kann in vielen Fällen dadurch vereinfacht werden, daß ein unmittelbarer Vergleich mit einer anderen Kalibrierfunktion mittels  $F$ -Test durchgeführt wird; siehe DIN 38402-51.

#### 4.1.3 Nichtlineare Kalibrierfunktionen

Kalibrierfunktionen für größere Gehaltsbereiche, wenn lineare Kalibrierfunktionen nicht anwendbar sind<sup>9)</sup>.

#### 4.1.4 Prüfung der nichtlinearen Kalibrierfunktion

Zur Kontrolle, ob die Meßwerte durch die gewählte Kalibrierfunktion hinreichend genau repräsentiert werden, sind die dem linearen System analogen Größen zu berechnen. Bei der Berechnung der Reststreuung nach Gleichung (9) wird bei der quadratischen Kalibrierfunktion  $p = 3$ , bei der hyperbolischen  $p = 2$  gesetzt. Der  $F$ -Test erfolgt in analoger Weise nach 4.1.2.

#### 4.2 Kalibrierfunktionen mit Matrixkorrektur

Kalibrierfunktionen, die zusätzliche Glieder zur Berücksichtigung signifikanter Einflüsse von Matrixelementen  $j$  enthalten.

BEISPIEL:

$$\hat{I}_i = (b_0 + b_1 \cdot w_i) \left( 1 + \sum_{j=1}^n \beta_{ij} I_j \right), i \neq j \quad (8)$$

Bei Anwendung der Matrixkorrektur lassen sich die Koeffizienten der Kalibrierfunktion einerseits empirisch über Algorithmen (multiple Regression) bestimmen. Andererseits können die Korrekturfaktoren auf theoretischer Grundlage unter Benutzung physikalischer Größen berechnet werden (Fundamentalparameterverfahren).

#### 4.3 Bewertung der Kalibrierung

Qualitätskriterium ist die Standardabweichung der Kalibrierfunktion, auch Reststreuung  $s_R(I)$  genannt:

$$s_R(I) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{I}_i - \hat{I}_i)^2}{N - p}} \quad (9)$$

In Gleichung (9) bedeuten:

- $\bar{I}_i$  Mittelwerte der gemessenen Intensitäten
- $\hat{I}_i$  Über die Kalibrierfunktion berechnete Intensitäten (Erwartungswerte)
- $N$  Anzahl der Gehaltsstufen
- $p$  Anzahl der Koeffizienten in der Kalibrierfunktion.

In der Praxis wird die Kalibrierung üblicherweise indirekt über die Auswertefunktion  $w = \hat{f}^{-1}(I)$  durchgeführt. Als Qualitätskriterium wird dann die Standardabweichung der Auswertefunktion angegeben.

#### 4.4 Rekalisierung

Maßnahmen zur Kompensation von Änderungen des Gerätezustands, insbesondere Drift, unter Verwendung von Rekalisierungproben, und zwar derart, daß der Istwert (aktueller Meßwert) so wenig wie möglich vom Sollwert (Meßwert zum Zeitpunkt der Kalibrierung) abweicht, oder daß die Abweichung innerhalb der Meßunsicherheit liegt. Dazu wird das Meßgerät entweder selbst abgeglichen (z. B. Einstellung von Nullpunkt und Empfindlichkeit) oder die Abweichung einer Tiefprobe und einer Hochprobe werden rechnerisch berücksichtigt; weitere Angaben zur Rekalisierung sowie zur Einpunktrekalisierung siehe DIN 51009 (z. Z. Entwurf).

### 5 Auswertung

Auswertung ist die Bestimmung des unbekannten Gehaltes oder der unbekannten Masse eines Analyten in einer Analysenprobe mit Hilfe der Auswertefunktion  $w = \hat{f}^{-1}(I)$  oder durch anderweitige Berechnung sowie die Schätzung der Ergebnisunsicherheit ("Analysenfehler").

#### 5.1 Theoretische Auswertung

Ermittlung des Gehaltes eines Analyten ohne Kalibrierfunktion durch Berechnung aus physikalischen Parametern. Bei dem Fundamentalparameterverfahren sind dies Empfindlichkeit, Massenschwächungskoeffizienten, Fluoreszenzausbeuten, Absorptionskantensprungverhältnisse, Wellenlänge bzw. Energie der Analysenlinien, Absorptionskanten und Energieverteilung der anregenden Röntgenstrahlung.

Es besteht die Möglichkeit, Intensitäten für fiktive Kalibrierproben zu berechnen und mit deren Hilfe eine Kalibrierfunktion (siehe 4.1 bzw. 4.2) zu erstellen. Zur Ermittlung der Empfindlichkeit ist mindestens eine Kalibrierprobe je Analyt erforderlich.

#### 5.2 Empirische Auswertung

Auswertung, bei der der unbekannte Gehalt eines Analyten in der Analysenprobe aus der gemessenen Intensität  $I_x$  mittels der empirisch gewonnenen günstigsten Auswertefunktion ermittelt wird. Die Auswertefunktion z. B.  $w = \hat{f}^{-1}(I)^{10)}$  ist die Umkehrfunktion der Kalibrierfunktion  $\hat{I} = \hat{f}(w)$ , die in der Regel durch einfache oder multiple

<sup>8)</sup> Früher als statistische Sicherheit  $P$  bezeichnet.

<sup>9)</sup> Nichtlineare Kalibrierfunktionen sind z. B. die Umkehrfunktionen von quadratischen oder hyperbolischen Auswertefunktionen (siehe 5.2.1.2).

<sup>10)</sup> Auswertungen [2]:  $w_i = K_i \mu_i I_i$  (10)  
Es bedeuten:

$w_i$  Massenanteil des Analyten in der Probe (z. B. in % angegeben)

$K_i$  eine Konstante (siehe [2])

$\mu_i$  Summe aus den Massenschwächungskoeffizienten (MSK) der anregenden Strahlung und der charakteristischen Strahlung des Analyten in der Gesamtprobe

$I_i$  gemessene Nettointensität des Analyten (z. B. als Impulse  $s^{-1}$ )

Regression aus einem Satz von Kalibrierproben, der zur Bestimmung von  $n$  Analyten und  $p$  Koeffizienten mindestens  $N = n(p + 1)$  Gehaltsstufen enthalten muß, gewonnen wird<sup>11)</sup>. Da in einer Kalibrierprobe mehrere Analyten in geeigneter Gehaltsstufe enthalten sein können, werden nur so viele Kalibrierproben (mindestens 3) benötigt, daß bei einer gegebenen Standardabweichung  $s_R(w)$  der Kalibrierproben ("Güte" der Kalibrierproben) der Vertrauensbereich  $t_{f, 1-\alpha} \cdot s_A(w)$  kleiner als eine vorgegebene, einzuhaltende Ergebnisunsicherheit ist. Dabei ist  $t_{f, 1-\alpha}$  das Quantil der  $t$ -Verteilung auf dem Vertrauensniveau  $1-\alpha$  und für  $f = N - p$  Freiheitsgrade. Der für die Kalibrierung verwendete Referenzprobensatz muß so zusammengestellt werden, daß die in den Analysenproben zu erwartenden Gehaltsbereiche für alle das Meßsignal beeinflussende Matrixelemente überdeckt werden. Die Gehalte der Matrixelemente müssen dabei unabhängig voneinander sein oder den Verhältnissen in den Analysenproben entsprechen. Mit Ausnahme von gesondert angegebenen Fällen gelten folgende Voraussetzungen:

- Die Proben sind "unendlich" dick im Verhältnis zur Eindring- und Austrittstiefe der Strahlung;
- das Spektrum der anregenden Strahlung ist durch eine mittlere Wellenlänge bzw. Energie charakterisiert;
- die Sekundäranregung wird nicht explizit berücksichtigt (Berücksichtigung als "negative" Absorption siehe [3]).

### 5.2.1 Auswertung ohne Matrixkorrektur

#### 5.2.1.1 Lineare Auswertung

Auswertung über die zur linearen Kalibrierfunktion (3) inverse Auswertefunktion<sup>12)</sup>

$$w = a_0 + a_1 \cdot I \quad (11)$$

Mit  $a_0 = -\frac{b_0}{b_1}$  und  $a_1 = \frac{1}{b_1}$  ergibt sich für den jeweiligen Analyten:

$$w = \frac{I - b_0}{b_1} \quad (12)$$

#### 5.2.1.2 Nichtlineare Auswertung

Auswertung über beispielsweise quadratische Funktionen

$$w = f^{-1}(I) = a_0 + a_1 I + a_2 I^2 \quad (13)$$

oder hyperbolische Funktionen (für Fälle, in denen sich die Proben wie ein Binärsystem verhalten)

$$w = f^{-1}(I) = \frac{a_0 \cdot I(I_b - I_U)}{1 - a_1 \cdot I(I_b - I_U)} \quad (14)$$

ANMERKUNG 1: In hyperbolischen Funktionen werden stets Nettointensitäten  $I_n$ , gewonnen durch Abzug der Untergrundintensität  $I_U$  von der Bruttointensität  $I_b$ , eingesetzt.

Mit der Hilfsvariablen  $z = I/w$  kann die Funktion linearisiert werden:

$$\frac{I}{w} = z = \frac{1}{a_0} - \frac{a_1}{a_0} \cdot I(I_b - I_U) \quad (15)$$

ANMERKUNG 2: Für die Abschätzung der Standardabweichung  $s(w)$  sind die Regeln der Fehlerfortpflanzung zu berücksichtigen.

### 5.2.2 Auswertung mit Matrixkorrektur

Auswertefunktionen, die zusätzliche Glieder zur Berücksichtigung signifikanter Einflüsse von Matrixelementen enthalten.

Für diese Matrixkorrektur gibt es Algorithmen zur Bestimmung der Koeffizienten der Auswertefunktionen auf empirische Weise. Bei den Fundamentalparameterprogrammen erfolgt die Berechnung der Korrekturfaktoren unter Benutzung physikalischer Größen auf theoretischer Grundlage. Ergibt sich nach 4.1.2, daß zwischen den Intensitäten und den entsprechenden Massenanteilen der Analyten in den Referenzproben kein linearer Zusammenhang besteht, und handelt es sich nicht um ein quasibinäres System, so ist eine Matrixkorrektur vorzunehmen.

Zusammenstellung gebräuchlicher Auswertefunktionen: (In den folgenden Gleichungen (16) bis (20) handelt es sich um Bruttointensitäten; es können auch Nettointensitäten verwendet werden, falls sie bekannt sind.)

#### 5.2.2.1 Auswertefunktion von de Jongh [4]

$$w_i = (a_0 + a_1 \cdot I_i) \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{i,j} \cdot w_j\right) \quad (16)$$

#### 5.2.2.2 Auswertefunktion von Rasberry und Heinrich [5]

$$w_i = (a_0 + a_1 \cdot I_i + a_2 \cdot I_i^2) \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{i,j} \cdot w_j + \frac{\sum_{j=1}^n k_{i,j} \cdot w_j}{100 + w_i}\right) \quad i \neq j \quad (17)$$

#### 5.2.2.3 Auswertefunktion von Lucas-Tooth und Price [6]

$$w_i = a_0 + a_1 \cdot I_i + I_i \sum_{j=1}^n \alpha_{i,j} \cdot I_j \quad (18)$$

#### 5.2.2.4 Auswertefunktion von Traill-Lachance [7]

$$w_i = (a_0 + a_1 \cdot I_i + a_2 \cdot I_i^2) \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{i,j} \cdot w_j\right) \quad i \neq j \quad (19)$$

#### 5.2.2.5 Auswertefunktion von Plesch und Thiele [8]

$$w_i = a_0 + I_i \left(a_1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{i,j} \cdot I_j\right) + \sum_{j=1}^n b_{i,j} \cdot I_j \quad i \neq j \quad (20)$$

In den Gleichungen (16) bis (20) bedeuten:

|       |                                                                                  |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $w_i$ | Über die Auswertefunktion berechneter Massenanteil des Analyten $i$ in der Probe |
| $I_i$ | gemessene Intensität des Analyten $i$                                            |
| $w_j$ | Massenanteil des Matrixelementes $j$ in der Probe                                |
| $I_j$ | gemessene Intensität des Matrixelementes $j$                                     |
| $n$   | Anzahl der Analyten in der Probe                                                 |

<sup>11)</sup> Für Proben, deren Gehalte außerhalb des durch den Kalibrierprobensatz abgedeckten Bereiches liegen oder die qualitative Abweichungen aufweisen, darf nur nach sorgfältiger Prüfung dieselbe Auswertefunktion eingesetzt werden.

<sup>12)</sup> Zulässig, wenn bei der Prüfung nach 4.1.2 zwischen den Massenanteilen eines Kalibrierprobensatzes und den entsprechenden Intensitäten ein linearer Zusammenhang festgestellt wird.