

DIN 51701-5

ICS 75.160.10

**Prüfung fester Brennstoffe –
Probenahme und Probenvorbereitung –
Teil 5: Prüfung der Präzision**

Testing of solid fuels –
Sampling and sample preparation –
Part 5: Testing of precision

Essais des combustibles solides –
Echantillonnage et préparation des échantillons –
Partie 5: Essai de la fidélité

Gesamtumfang 23 Seiten

Normenausschuss Bergbau (FABERG) im DIN
Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Bezeichnung	5
4 Anforderungen	5
4.1 Allgemeines	5
4.2 Ermitteln von Verfahrenskenngrößen für die Präzision	6
4.3 Methodenvergleich bzw. Prüfung auf Zuverlässigkeit	7
5 Direkte Bestimmung der Präzision P_L für die Liefereinheit	7
5.1 Mehrfache Probenahme	7
5.2 Doppelte Probenahme	8
6 Ermitteln der Gutvarianz V_G	10
6.1 Allgemeines	10
6.2 Abschätzung der Gutvarianz aus der Bestimmung der Gesamtpräzision	10
6.3 Direkte Bestimmung der Gutvarianz aus der Primärprobe	10
7 Verfahren zur Prüfung der Präzision aus Probenvorbereitung und Analytik	11
7.1 Allgemeines	11
7.2 Überprüfung der Gesamtvarianz aus Probenvorbereitung und Analytik V_{PVA}	11
7.3 Überprüfung der Varianz der Einzelschritte in Probenvorbereitung und Analytik	12
7.3.1 Allgemeines	12
7.3.2 Durchführung	13
7.3.3 Durchführung der Berechnung	14
8 Prüfung von automatischen Probenahmesystemen auf Zuverlässigkeit	15
8.1 Allgemeines	15
8.2 Überprüfung des Gesamtsystems	15
8.2.1 Allgemeines	15
8.2.2 Vergleich mit gepaarten Primärproben	16
8.2.3 Vergleich mit unabhängigen Sammelprobenpaaren	16
8.3 Vergleich von Teilen des Systems	16
8.3.1 Allgemeines	16
8.3.2 Überprüfung des Primärprobennehmers gegenüber Referenzprobe vom stillgesetzten Band	16
8.3.3 Überprüfung von Teilungsstufen	17
8.4 Auswertung	17
8.4.1 Allgemeines	17
8.4.2 Überprüfung der Daten auf mögliche Ausreißer	17
8.4.3 Statistische Prüfung von gepaarten Primärproben	18
8.4.4 Statistische Auswertung von Sammelprobenpaaren	20
Anhang A (informativ) Hinweise für die Überprüfung auf Zuverlässigkeit automatischer Probenahmeeinrichtungen	22
Literaturhinweise	23

Tabellen

Tabelle 1 — Beispielhafte Ergebnisse einer Doppelten Probenahme und Auswertung.....	9
Tabelle 2 — Kritische 1%-Werte für Cochrans Kriterium für n Varianzschätzungen (Werte für ungerade n können interpoliert werden)	17
Tabelle 3 — Tabellenwerte g_T zur Abschätzung der Mindestanzahl von Probenpaaren für die Beurteilung der Einhaltung der tolerablen Differenz TD	19
Tabelle 4 — Tabellenwerte für Student- t_i -Werte (für zweiseitige Fragestellungen mit 95 %-Signifikanzniveau und $f = n - 1$ Freiheitsgraden)	20

Bilder

Bild 1 — Verteilung der n Primärproben auf $m = 10$ Probenahmeeinheiten (S=Sammelproben) bei der mehrfachen Probenahme für eine Liefereinheit.....	7
Bild 2 — Schema der Probenvorbereitung zur Überprüfung der Gesamtvarianz aus Doppeluntersuchungen (Probenmassen entsprechend DIN 51701-2:2006-09, Tabelle 1 und DIN 51701-3 für eine Präzision von 1 % absolut bezogen auf den Aschegehalt).....	12
Bild 3 — Schema der Probenvorbereitung zur Überprüfung der Varianz der Einzelschritte der Probenvorbereitung und Analytik aus Doppeluntersuchungen bei der Aschebestimmung	13

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss „Prüfung fester Brennstoffe“ im Normenausschuss Bergbau (FABERG) ausgearbeitet. Dieses Dokument ersetzt BB 51701-5:1970-11.

DIN 51701 *Prüfung fester Brennstoffe — Probenahme und Probenvorbereitung* besteht aus:

- *Teil 1: Begriffe*
- *Teil 2: Durchführung der Probenahme*
- *Teil 3: Durchführung der Probenvorbereitung*
- *Teil 4: Geräte*
- *Teil 5: Prüfung der Präzision*

1 Anwendungsbereich

In dieser Norm werden Verfahren festgelegt, mit denen die Präzision von Analysenergebnissen bezüglich der Probenahme und Probenvorbereitung und die verfahrenstechnische Eignung von Probenahme- und Probenvorbereitungsgeräten bestimmt und geprüft werden. Diese Norm enthält außerdem Methoden zur Überprüfung der Gleichwertigkeit (Richtigkeit) verschiedener Verfahren. Sie gelten insbesondere für die Überprüfung automatischer Probenahmeeinrichtungen auf systematische Abweichungen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 51701-2:2006-09, *Prüfung fester Brennstoffe — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 2: Durchführung der Probenahme*

DIN 51701-3:2006-09, *Prüfung fester Brennstoffe — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 3: Durchführung der Probenvorbereitung*

DIN 51701-4, *Prüfung fester Brennstoffe — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 4: Geräte*

DIN 51719, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung des Aschegehaltes*

3 Bezeichnung

Verfahren nach dieser Norm (05) werden unter Angabe des Verfahrens zur Bestimmung

- der Präzision (P) nach 5.1 bzw. 5.2,
- der Gutvarianz (G) nach 6.3,
- der Zuverlässigkeit (Z) nach 8.2.2 bzw. 8.2.3

durch Nennung des Buchstabens und der Abschnittsnummer bezeichnet, z. B. direkte Bestimmung der Gutvarianz aus der Primärprobe:

Verfahren DIN 51701 – 05 – G – 6.3

4 Anforderungen

4.1 Allgemeines

Alle folgenden Ausführungen gelten für Proben, die durch oder während der kontinuierlichen Probenahme erhalten wurden. Alle nachfolgenden Ausführungen zur Kennzeichnung der Präzision von Ergebnissen, Verfahrensschritten oder der Gutvarianz beziehen sich auf den nach DIN 51719 bestimmten Aschegehalt des Brennstoffs. Die Untersuchungen können auch auf andere Parameter ausgedehnt werden.

ANMERKUNG 1 Wenn die Ergebnisanforderungen für den Untersuchungsparameter Asche eingehalten sind, bewegen sich die Werte für die anderen Parameter der Immediat- und Elementaranalyse in vergleichbarem Rahmen.

Einige der hier vorgestellten Methoden setzen voraus, dass die Entnahme von individuellen Primärproben möglich ist. Dies gilt bei der Überprüfung automatischer Probenahmeeinrichtungen für die Referenzprobenahme vom stillgesetzten Band.

ANMERKUNG 2 Vorteilhaft ist es, wenn Konstruktion und Betriebsweise der zu überprüfenden Probenahmeeinrichtung die Entnahme von Primärproben (ungeteilt oder geteilt) zulassen.

4.2 Ermitteln von Verfahrenskenngrößen für die Präzision

Die Präzision P ist ein Maß für den Grad der Übereinstimmung von Messergebnissen, die unter gleichen Bedingungen am gleichen Material unter Wiederholbedingungen ermittelt werden. Im Sinne dieser Norm wird das dabei angewandte Verfahren der Probenahme in die Beurteilung mit einbezogen, da sich die einstellende zufällige Gesamtabweichung sowohl durch die Schwankung des Analysenmerkmals im Produkt als auch durch die zufälligen Abweichungen des Merkmals bei Probenvorbereitung und Analytik ergibt. Üblicherweise wird als Maßzahl für die Präzision der doppelte Wert der Näherungsstandardabweichung aus einer Messreihe verwendet. Die Grundgleichung für die Probenahme lautet:

$$P_L = \frac{2s}{\sqrt{m}} = \frac{2}{\sqrt{m}} \sqrt{\frac{V_G}{n} + V_{PVA}} = 2 \sqrt{\frac{\frac{V_G}{n} + V_{PVA}}{m}} \quad (1)$$

Dabei ist

- P_L Präzision für die Liefereinheit (charakterisiert die Präzision des Ergebnisses für die Liefereinheit entweder als einzuhaltender Vorgabewert oder als erreichtes Ergebnis);
- s Näherungsstandardabweichung einer Messreihe;
- V_G Gutvarianz (Varianz des zu untersuchenden Gutmerkmals in den Primärproben des Probeguts, abhängig von der Primärprobenmasse, der oberen Korngröße des Probeguts; sie charakterisiert die Gleichmäßigkeit des Rohstoffs oder des Produkts bezüglich des Analysemerkmals unter den gegebenen Probenahmebedingungen);
- V_{PVA} Varianz aus Probenvorbereitung und Analytik (Varianz des zu untersuchenden Gutmerkmals bei Probenvorbereitung und Analytik);
- m Anzahl Probenahmeeeinheiten (um eine geforderte Präzision für die Liefereinheit zu erreichen, kann es notwendig sein, die Gesamtmenge in mehrere Probenahmeeeinheiten aufzuteilen und zu untersuchen). Für $m = 1$ ist Probenahmeeeinheit = Liefereinheit;
- n Anzahl Primärproben je Probenahmeeeinheit bzw. je Sammelprobe.

Eine bessere Gesamtpräzision kann in erster Linie durch Optimieren der Verfahrensschritte bei der Probenahme erreicht werden (siehe DIN 51701-2).

Bei einer angestrebten Präzision für die Probenahmeeeinheit von 1 % absolut (bezogen auf den Aschegehalt) kann durch Umformen der Gleichung (1) eine Abschätzung für die Varianz aus Probenahme und Probenvorbereitung erhalten werden, wenn berücksichtigt wird, dass sich die Varianz des Gesamtergebnisses zu 80 % durch die Probenahmevarianz und zu 20 % durch die Varianz aus Probenvorbereitung und Analytik ergibt (Gleichungen (2)).

$$\begin{aligned}
 P &= 2s = 2 \sqrt{\frac{V_G}{n} + V_{PVA}} \\
 P^2 &= 4 \frac{V_G}{n} + 4V_{PVA} \\
 1^2 &= 0,8 + 0,2 \\
 \frac{V_G}{n} &= \frac{0,8}{4} = 0,2 \\
 V_{PVA} &= \frac{0,2}{4} = 0,05
 \end{aligned} \quad (2)$$

4.3 Methodenvergleich bzw. Prüfung auf Zuverlässigkeit

Um zu überprüfen, ob zwei Verfahren zu gleichwertigen Ergebnissen innerhalb einer festzulegenden oder festgelegten Präzision kommen, d.h. gleichwertig sind, müssen Vergleichsuntersuchungen durchgeführt und statistisch bewertet werden. Dies kann auf alle Teilschritte der Probenahme und auch auf die Probenvorbereitung angewandt werden.

5 Direkte Bestimmung der Präzision P_L für die Liefereinheit

5.1 Mehrfache Probenahme

Wenn für eine Liefereinheit die erreichte Präzision durch mehrfache Probenahme ermittelt werden soll, muss sie in mindestens 10 gleich große Probenahmeeinheiten (m) aufgeteilt werden. Es ist ein Prüfplan nach DIN 51701-2:2006-09, Anhang A, aufzustellen, um entsprechend der angestrebten Präzision P_L für die Liefereinheit die Mindestanzahl Primärproben und die Mindestmasse der Sammelprobe festzulegen. Die insgesamt zu entnehmenden $n \times m$ Primärproben werden gleichmäßig derart über die gesamte Liefereinheit verteilt, dass Probenahmeinheit-übergreifend das Probegut der einzelnen Primärproben (vollständig oder als individuell geteilte Probe) mit kontinuierlichem Wechsel den Sammelproben 1 bis m zugeführt wird. Dies ist in Bild 1 graphisch dargestellt. Man erhält auf diese Weise m gleichwertige Sammelproben über die gesamte Liefereinheit.

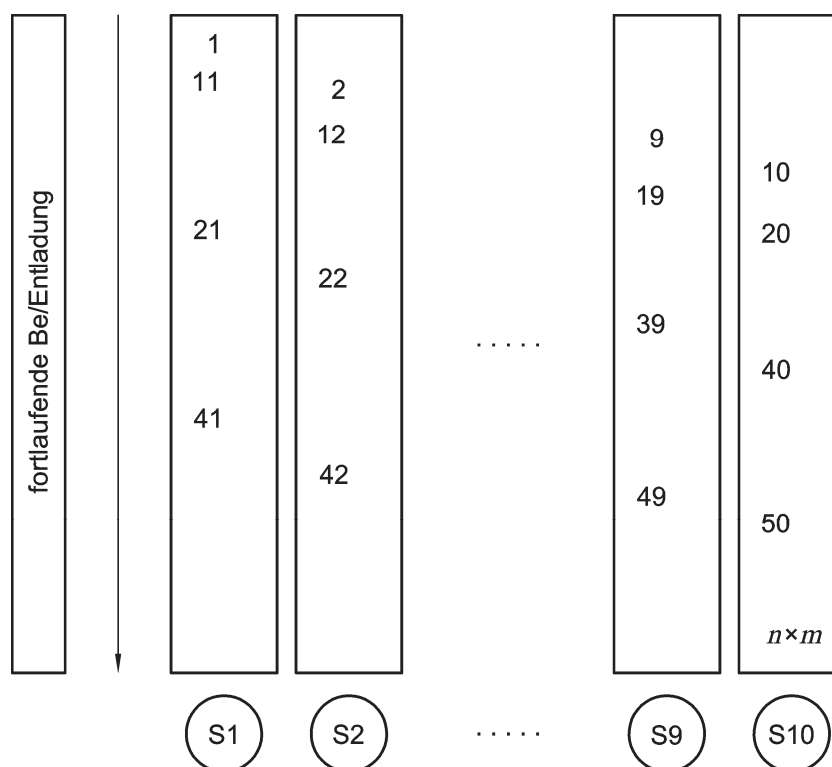


Bild 1 — Verteilung der n Primärproben auf $m = 10$ Probenahmeeinheiten (S=Sammelproben) bei der mehrfachen Probenahme für eine Liefereinheit

Von den m Analyseergebnissen der Sammelproben werden Mittelwert $\bar{x}$ und Näherungsstandardabweichung s berechnet.