

Fachgruppe II Bodenuntersuchung

Endbericht

Ringversuch zur Bestimmung von C_{org} bei 550 °C

Ludwig Nätscher, Bioanalytik Weihenstephan



Walter Übelhör, Sabine Grimm, LTZ Augustenberg



Januar 2013

Aufgabenstellung

Die Fachgruppe II hat beschlossen, die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (C_{org}) durch Verbrennung bei 550 °C im Sauerstoffstrom und direkte Gasanalyse zu testen und in einer neuen Methode zu beschreiben. Die Methode liegt im Entwurf vor und lautet:

„Bestimmung von Organischem Kohlenstoff durch Verbrennung und Gasanalyse“ (Verbrennung bei 550 °C).

Die im Ringversuch ermittelten Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen sollen als Validierungsdaten in die Methode einfließen.

Um die Gleichwertigkeit der neuen Methode mit dem derzeit üblichen Differenzverfahren (Gesamt-Kohlenstoff minus anorganischem Kohlenstoff; Methode A 4.1.3.1) zu prüfen, sollte der organische Kohlenstoff bei kalkhaltigen Proben parallel mittels dieser Methode gemessen werden.

Tab. 1: Teilnehmer *

Einrichtung	Straße	PLZ/Ort	Ansprechpartner
AGES	Spargelfeldstraße 191	A – 1220 Wien	Fr. Dr. Spiegel
Bayerische Landesanstalt für Weinbau und Gartenbau	Herrnstr. 8	97209 Veitshöchheim	Hr. Dr. Klemisch
Bioanalytik-Weihenstephan Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittel-forschung	Alte Akademie 10	85350 Freising	Hr. Dr. Nätscher
Hessisches Landeslabor LHL IV/5	Am Versuchsfeld 11-13	34128 Kassel	Hr. Dr. Schaaf
Hochschule Weihenstephan-Triesdorf Institut für Gartenbau	Am Staudengarten 14	85354 Freising	Hr. Lohr
Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie (710) der Uni Hohenheim	Emil-Wolff-Str. 14	70593 Stuttgart	Hr. Drescher
Landwirtschaftliches Technologie-zentrum Augustenberg	Neßlerstr. 23-31	76227 Karlsruhe	Hr. Dr. Breuer
LECO Instrumente GmbH	Marie Bernays-Ring 31	41199 Mönchengladbach	Hr. Dipl. Ing. Jakob
LUFA NRW	Nevinghoff 40	48147 Münster	Fr. Schulte
LUFA Nord-West Institut für Boden und Umwelt	Finkenborner Weg 1A	31787 Hameln	Fr. Dr. Fanselow
LUFA Nord-West Institutszentrum	Jägerstr. 23-27	26121 Oldenburg	Hr. Dr. Bischoff
LUFA Rostock der LMS	Graf-Lippe-Str. 1	18059 Rostock	Hr. Klingenberg
LUFA Speyer	Obere Langgasse 40	67346 Speyer	Hr. Dr. Seibert
TLL Jena Abt. Untersuchungswesen	Naumburger Str. 98	07743 Jena	Hr. Kießling
Staatl. Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft	Gustav-Kühn-Str. 8	04159 Leipzig	Hr. Nusche

*Alphabetische Reihenfolge, entspricht nicht den Labor-Nummern der Auswertung

Tab. 2: Probenmaterial

Proben- bezeichnung	Herkunft	Einstufung von	
		Humusgehalt	Kalkgehalt
Boden 1	TLL Jena	stark humos	mittel carbonathaltig
Boden 2		stark humos	sehr carbonatreich
Boden 3		mittel humos	carbonatreich
Boden 4	Institut für	sehr stark humos	carbonatarm
Boden 5	Gartenbau Freising	sehr stark humos	carbonatarm

Die Proben des Instituts für Gartenbau in Freising sind durch langjährige Kompostanwendung stark mit organischer Substanz angereichert worden. Aus früheren Ringversuchen war bekannt, dass Humusgehalte von Proben mit Kompostdüngung eine größere Streuung zwischen den Laboratorien aufwiesen. Aus diesem Grund wurden entsprechende Proben mitgeprüft.

Homogenität

Die Proben wurden getrocknet und fein vermahlen und die gesamte Probenmenge eines Bodens von etwa 2 kg intensiv gemischt. Beim Portionieren wurden kleine Probenmengen an verschiedenen Stellen der Gesamtprobe entnommen, um jeweils repräsentative Laborproben zu erhalten. Von jedem der fünf Böden (Nr.1 bis Nr. 5) wurden jeweils 15 Teilproben mit 80 bis 120 g Boden abgefüllt. Infolge dieser Probenvorbereitung kann von einer ausreichenden Homogenität der Laborproben ausgegangen werden.

Bearbeitungszeitraum

Der Versand der Proben erfolgte in der letzten Augustwoche 2012. Die Ergebnisse waren bis zum 19. Oktober 2012 bei Herrn Dr. Übelhör, LTZ Augustenberg, mittels Ergebnisdatei zu melden.

Die Böden Nr. 1 bis Nr. 5 waren mit je drei Wiederholungen auf folgende Parameter zu untersuchen. Die Genauigkeit der Angaben war auf 3 signifikante Stellen festgelegt.

Tab. 3: Parameter

Name (in DB)	Merkmal (Name Langfassung)	Beschreibung	Angabe als	Maß- einheit
CT	C _t DIN ISO 10694	> 900°C	C	% i.d. TM
CORGDIF	C _{org} Differenzmethode	Differenzmethode	C	% i.d. TM
CORGNEU	C _{org} (MB I - Entwurf)	bei 550 °C	C	% i.d. TM
KALK	CaCO ₃ (A 5.3.1)	Scheibler	CaCO ₃	% i.d. TM

Anmerkungen zu Differenzmethoden

Bei der Differenzmethode (A 4.1.3.1) wird der Gesamt-C durch Verbrennung bei 900-1500 °C im Sauerstoffstrom und Gasanalyse bestimmt. Anorganischer Kohlenstoff wird durch eine Vorbehandlung mit nicht oxidierenden Säuren entfernt und der Gesamt C-Gehalt der entcarbonatisierten Probe parallel gemessen. Möglich ist auch die Kalkgehaltsbestimmung und die Errechnung des organischen Kohlenstoffgehaltes über Differenzbildung. Im Ringversuch waren alle Verfahren zulässig. Sie sollten allerdings im jeweiligen Labor etabliert und eingeübt sein. Für weitergehende Auswertungen fragte der Ringversuchsauswerter die Vorgehensweise bei der verwendeten Differenzmethode ab. Ergebnisse der Kalkgehaltsbestimmung nach Scheibler eignen sich zur Überprüfung der Plausibilität von Gesamt-C und Corg-Gehalten und waren deshalb von den Teilnehmern, die sie nicht für die Differenzmethode nutzen, zusätzlich gefordert.

Statistische Auswertung

Die Auswertung wurde mit dem Programm PROLAB (aktuelle Version) mit dem robusten Verfahren der Q-Methode (Streuung) mit Hampel-Schätzung (Mittelwert) nach DIN 38402 A45 vorgenommen. Die Laborbewertung erfolgte auf der Basis von Z_u -Scores. Als Toleranzgrenze galt $|Z_u| = 2,00$. Labormittelwerte, die außerhalb der Toleranzgrenzen liegen, wurden als Fehlbestimmung gewertet.

Nicht alle Teilnehmer haben alle Parameter gemessen. Es liegen jeweils zwischen 12 und 14 Ergebnisse pro Parameter vor, so dass die für die Auswertung von Ringversuchen geforderte Mindestanzahl von $n = 8$ bei allen Parametern erreicht wurde.

Bewertung der Ergebnisse

Da die Proben kalkhaltig bzw. kalkreich sind, liegen die Gesamt-Kohlenstoffgehalte erwartungsgemäß höher als die Gehalte an organischem Kohlenstoff (Tab. 1a). Die Gehalte von Corg nach Differenzmethode liegen zwar in der gleichen Größenordnung, aber doch um 0,2 bis 0,4 Prozentpunkte höher als die Gehalte von Corg bei der Direktmessung (550 °C). Das entspricht einem relativen Mehrbefund von 4 bis 10 %. Die Ursache für den systematischen Unterschied kann an Hand der hier durchgeführten Messungen nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen sind im niedrigen Messbereich erwartungsgemäß am höchsten und nehmen mit steigenden C-Gehalten ab, wobei sich ab etwa 4 % C ein gleichbleibendes Niveau einstellt. Diese Beobachtung gilt für die drei unterschiedlichen C-Messungen (C gesamt, C nach Differenzmethode und C bei 550 °C) in gleicher Weise. Lediglich die Proben Nr. 4 und 5 weichen hiervon ab und zwar nur bei der Direktbestimmung von Kohlenstoff (550°C). Obwohl die Corg-Gehalte mit 6 bis 7 % relativ hoch sind und eine niedrige Streuung im Laborvergleich zu erwarten wäre, liegt die relative Vergleichsstandardabweichung unerwartet hoch (siehe Tab. 4 b und Abb. 1).

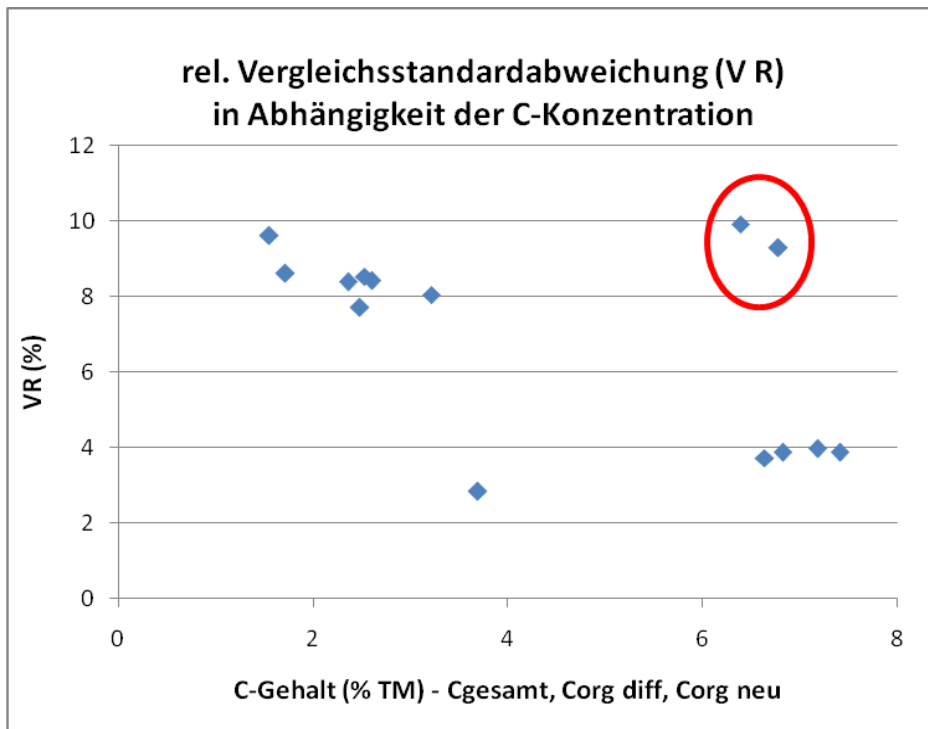


Abb. 1: Relative Vergleichsstandardabweichungen verschiedener Bestimmungsmethoden. Der rote Kreis markiert Corg-Messung bei 550 °C von Proben Nr. 4 und 5.

Da die Proben Nr. 4 und 5 langjährig Kompostgaben erhalten haben, könnte die Art der organischen Substanz im Vergleich zu den anderen Böden unterschiedlich sein. Möglicherweise beeinträchtigt dies die Präzision bei der Kohlenstoffbestimmung, z.B. infolge einer unvollständigen Verbrennung der organischen Substanz.

Die beiden kalkarmen Proben 4 und 5 zeigen auch eine hohe Vergleichsstandardabweichung (schlechte Vergleichbarkeit) bei der Carbonatbestimmung, was jedoch bei den niedrigen Kalkgehalten, die in der Nähe der Bestimmungsgrenze liegen, zu erwarten und zu akzeptieren ist und sich so auch in den langjährigen Ringversuchen der FG II widerspiegelt (s. Tab 4 b).

Tabellen 4 a bis 4 c:

Ringversuch „Bestimmung von Organischem Kohlenstoff“ (Oktober 2012)

Tab 4 a: Gehalt (% TM) (Labor-Mittelwerte)

Probe	C gesamt	Corg nach Differenz- methode	Corg 550 °C	CaCO ₃ nach Scheibler
Boden 1	3,21	2,60	2,48	5,39
Boden 2	8,03	2,53	2,36	45,1
Boden 3	3,69	1,71	1,55	16,3
Boden 4	7,41	7,18	6,78	1,93
Boden 5	6,82	6,64	6,39	1,47

Tab 4 b: Relative Vergleichsstandardabweichung (%)

Probe	C gesamt	Corg	Corg	CaCO ₃
		nach Differenz- methode	550 °C	nach Scheibler
Boden 1	8,04	8,41	7,70	8,24
Boden 2	3,39	8,53	8,38	7,13
Boden 3	2,84	8,60	9,61	9,83
Boden 4	3,86	3,97	9,29	53,7
Boden 5	3,86	3,72	9,91	40,8

Tab 4 c: Relative Wiederholstandardabweichung (%)

Probe	C gesamt	Corg	Corg	CaCO ₃
		nach Differenz- methode	550 °C	nach Scheibler
Boden 1	1,63	2,15	2,01	3,14
Boden 2	0,73	2,46	2,71	1,06
Boden 3	1,12	1,30	1,81	1,37
Boden 4	1,07	1,02	1,90	9,36
Boden 5	1,23	1,45	1,71	10,4

Gleichwertigkeitsprüfung

Der Vergleich zwischen Corg nach Differenzmethode und Corg bei 550 °C zeigt, dass beide Verfahren eng korreliert sind und auch zu sehr ähnlichen Messwerten führen (siehe Abb. 2). Die Messwerte der direkten Bestimmung bei 550 °C liegen jedoch systematisch niedriger. Die Prüfung auf Gleichwertigkeit der Methoden (PROLAB) ergab, dass diese bei den Proben Nr. 1, 2 4 und 5 äquivalent im engeren Sinne sind. Bei der Probe Nr. 3 war eine solche Entscheidung nicht möglich und bei einer Betrachtung über alle 5 Proben ist ein signifikanter Unterschied feststellbar. Dieses Ergebnis ist so zu erklären, dass nicht nur methodenbedingte sondern auch matrixbedingte Unterschiede vorhanden sind. Die Matrixeinflüsse sind bei dem geprüften Probenset so groß, dass die Gleichwertigkeit nicht bescheinigt werden konnte (siehe Anhang).

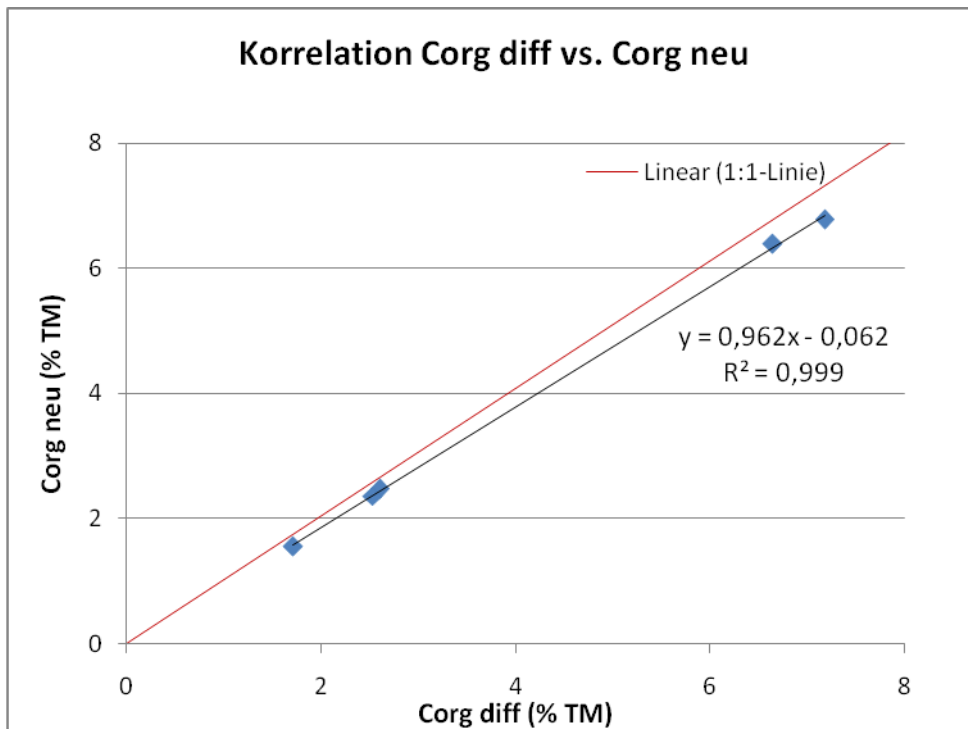


Abb. 2: Korrelation von Corg nach Differenzmethode und nach Messung bei 550 °C.

Vergleich von nasschemischer Corg-Bestimmung mit Corg bei 550°C

Frühere Ringversuche lassen den Vergleich von nasschemischer Corg-Bestimmung (Oxidation mit Dichromat - Lichterfelde Methode) mit den Corg-Gehalten mittels Elementaranalytik zu. Auch hier zeigt sich, dass die nasschemisch ermittelten Corg-Gehalte etwas niedriger als die nach Differenzmethode lagen. Man kann also prognostizieren, dass die Dichromatmethode und die direkte Corg-Bestimmung zu sehr ähnlichen Ergebnissen gelangen würden.

Zusammenfassung

Aus den vorliegenden Ergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Auf Grund der geringen Differenzen zwischen den genannten Methoden können alle als geeignet für die Routineuntersuchung eingestuft werden. Es konnte zwar nicht pauschal die Gleichwertigkeit zwischen Corg nach Differenzmethode und nach Direktbestimmung bei 550 °C nachgewiesen werden; die Streuung ist aber (auch) durch probenbedingte Unterschiede begründet und darf den Methoden nicht allein zugeschrieben werden.
- Trotz fehlender Routine mit der Direktbestimmung von Corg bei 550 °C sind Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung als gut zu beurteilen, wobei Proben mit langjähriger Kompostgabe eine größere Streuung verursachen. Dieser Matrixeffekt kann vermutlich durch weitere Standardisierungs- und Optimierungsmaßnahmen bei den Geräteeinstellungen (z.B. Verbrennungsdauer und Sauerstoffdosierung) vermindert werden.

Anhang mit Tabellen zum Endbericht:

Ringversuch zur Bestimmung von C org bei 550 °C

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe: Boden 1

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	2,78	2,45	2,35	5,85
02	3,03	2,55	2,14	
03	3,14	2,48	2,48	5,52
04	3,35	2,71	2,24	5,37
05	3,03	2,36		5,60
06	3,20		2,35	3,41 E
07	3,37	2,73	2,62	5,34
08	3,02	2,37	2,56	5,43
09	3,63	3,04	2,45	4,93
10			2,70	
11	3,28	2,54	2,59	5,68
12	3,44	2,75	2,61	5,72
13	3,21	2,62	2,62	4,93
14	3,29	2,71	2,49	4,90
15			2,48	
	--	--	--	--
Mittelwert	3,21	2,60	2,48	5,39
Vergleich-Stdabw .	0,26	0,22	0,19	0,44
Wiederhol-Stdabw .	0,05	0,06	0,05	0,17
Rel. Vergleich-Stdabw .	8,04%	8,41%	7,70%	8,24%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	1,63%	2,15%	2,01%	3,14%
HORRAT	2,40	2,43	2,21	2,65
unt. Toleranzgr.	2,72	2,18	2,11	4,53
ob. Toleranzgr.	3,75	3,06	2,88	6,31
Anzahl Einzelwerte	39	36	42	32

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe: Boden 2

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	3,18 E	2,34	2,19	46,17
02	8,01	2,45	2,34	
03	7,91	2,71	2,35	44,12
04	8,15	2,39	1,84 E	48,03
05	7,97	2,36		45,07
06	7,68		2,14	35,37 E
07	8,19	2,63	2,48	46,11
08	7,90	2,78	2,57	42,70
09	8,91 E	3,64 E	2,31	43,90
10			2,47	
11	8,10	2,40	2,50	49,17
12	8,19	2,43	2,50	47,93
13	8,03	2,93	2,49	42,53
14	7,88	2,46	2,31	45,20
15			2,30	
	--	--	--	--
Mittelwert	8,03	2,53	2,36	45,11
Vergleich-Stdabw .	0,27	0,22	0,20	3,22
Wiederhol-Stdabw .	0,06	0,06	0,06	0,48
Rel. Vergleich-Stdabw .	3,39%	8,53%	8,38%	7,13%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	0,73%	2,46%	2,71%	1,06%
HORRAT	1,16	2,45	2,38	3,16
unt. Toleranzgr.	7,50	2,11	1,98	38,89
ob. Toleranzgr.	8,59	2,98	2,77	51,79
Anzahl Einzelwerte	39	36	42	32

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe: Boden 3

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	2,17 E	1,56	1,51	16,93
02	3,65	1,58	1,52	
03	3,64	1,77	1,50	15,60
04	3,76	1,63	1,21 E	17,71
05	3,64	1,66		16,40
06	3,60		1,42	9,55 E
07	3,75	1,62	1,60	16,76
08	3,63	1,84	1,75	14,84
09	4,07 E	2,09 E	1,39	16,47
10			1,68	
11	3,65	1,58	1,59	16,53
12	3,76	1,62	1,67	17,80
13	3,70	1,86	1,64	15,30
14	3,71	1,86	1,55	15,40
15			1,51	
	--	--	--	--
Mittelwert	3,69	1,71	1,55	16,30
Vergleich-Stdabw .	0,10	0,15	0,15	1,60
Wiederhol-Stdabw .	0,04	0,02	0,03	0,22
Rel. Vergleich-Stdabw .	2,84%	8,60%	9,61%	9,83%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	1,12%	1,30%	1,81%	1,37%
HORRAT	0,87	2,33	2,57	3,74
unt. Toleranzgr.	3,48	1,43	1,26	13,23
ob. Toleranzgr.	3,90	2,02	1,86	19,68
Anzahl Einzelwerte	39	36	42	32

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe: Boden 4

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	7,48	7,10	6,15	3,64
02	6,97	7,08	6,98	
03	7,42	7,15	6,85	2,21
04	7,71	7,47	5,88	2,03
05	7,22	6,86		2,50
06	7,31		6,82	0,28 E
07	7,52	7,40	7,19	2,81
08	7,26	7,12	6,06	1,18
09	8,92 E	8,72 E	6,41	1,65
10			7,67	
11	7,72	6,98	6,61	2,41
12	7,57	7,39	7,54	1,52
13	7,37	7,16	7,24	1,77
14	7,40	7,26	6,81	1,20
15			6,73	
	--	--	--	--
Mittelwert	7,41	7,18	6,78	1,93
Vergleich-Stdabw .	0,29	0,28	0,63	1,03
Wiederhol-Stdabw .	0,08	0,07	0,13	0,18
Rel. Vergleich-Stdabw .	3,86%	3,97%	9,29%	53,57%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	1,07%	1,02%	1,90%	9,36%
HORRAT	1,30	1,33	3,10	14,78
unt. Toleranzgr.	6,85	6,62	5,57	0,41
ob. Toleranzgr.	8,00	7,76	8,11	4,66
Anzahl Einzelwerte	37	34	42	32

Zusammenfassung Labormittelwerte

Probe: Boden 5

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	6,78	6,51	5,74	3,16 E
02	6,51	6,51	6,55	
03	6,66	6,46	6,38	1,69
04	7,28	7,11	5,73	1,45
05	6,74	6,47		1,60
06	6,67		5,81	0,42 E
07	6,95	6,71	6,84	2,02
08	6,55	6,39	6,03	1,28
09	7,58 E	7,44 E	5,93	1,18
10			7,63	
11	6,86	6,66	6,27	1,73
12	6,78	6,58	6,81	1,65
13	6,76	6,63	6,56	1,10
14	6,93	6,81	6,35	1,00
15			7,11	
	--	--	--	--
Mittelwert	6,82	6,64	6,39	1,47
Vergleich-Stdabw .	0,26	0,25	0,63	0,60
Wiederhol-Stdabw .	0,08	0,10	0,11	0,15
Rel. Vergleich-Stdabw .	3,86%	3,72%	9,91%	40,81%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	1,23%	1,45%	1,71%	10,44%
HORRAT	1,29	1,24	3,28	10,81
unt. Toleranzgr.	6,30	6,16	5,18	0,47
ob. Toleranzgr.	7,36	7,14	7,72	3,00
Anzahl Einzelwerte	37	34	42	32

Zusammenfassung Z - Scores

Probe: Boden 1

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	-1,730	-0,715	-0,716	0,995
02	-0,753	-0,224	-1,837	
03	-0,306	-0,594	0,016	0,288
04	0,520	0,497	-1,305	-0,040
05	-0,726	-1,127		0,463
06	-0,057		-0,716	-4,626 E
07	0,578	0,567	0,711	-0,106
08	-0,793	-1,112	0,393	0,096
09	1,541	1,922	-0,173	-1,066
10			1,113	
11	0,232	-0,287	0,527	0,628
12	0,825	0,654	0,627	0,715
13	-0,017	0,086	0,678	-1,058
14	0,293	0,494	0,058	-1,137
15			0,011	
	--	--	--	--
Mittelwert	3,21	2,60	2,48	5,39
Vergleich-Stdabw .	0,26	0,22	0,19	0,44
Wiederhol-Stdabw .	0,05	0,06	0,05	0,17
Rel. Vergleich-Stdabw .	8,04%	8,41%	7,70%	8,24%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	1,63%	2,15%	2,01%	3,14%
HORRAT	2,40	2,43	2,21	2,65
unt. Toleranzgr.	2,72	2,18	2,11	4,53
ob. Toleranzgr.	3,75	3,06	2,88	6,31
Anzahl Einzelwerte	39	36	42	32

Zusammenfassung Z - Scores

Probe: Boden 2

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	-18,083 E	-0,906	-0,880	0,317
02	-0,083	-0,359	-0,107	
03	-0,460	0,807	-0,053	-0,316
04	0,416	-0,676	-2,730 E	0,874
05	-0,245	-0,794		-0,013
06	-1,326		-1,161	-3,131 E
07	0,580	0,453	0,596	0,299
08	-0,494	1,118	1,048	-0,774
09	3,152 E	4,929 E	-0,265	-0,388
10			0,563	
11	0,256	-0,633	0,692	1,215
12	0,556	-0,456	0,692	0,846
13	-0,009	1,783	0,628	-0,827
14	-0,568	-0,327	-0,248	0,028
15			-0,314	
	--	--	--	--
Mittelwert	8,03	2,53	2,36	45,11
Vergleich-Stdabw .	0,27	0,22	0,20	3,22
Wiederhol-Stdabw .	0,06	0,06	0,06	0,48
Rel. Vergleich-Stdabw .	3,39%	8,53%	8,38%	7,13%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	0,73%	2,46%	2,71%	1,06%
HORRAT	1,16	2,45	2,38	3,16
unt. Toleranzgr.	7,50	2,11	1,98	38,89
ob. Toleranzgr.	8,59	2,98	2,77	51,79
Anzahl Einzelwerte	39	36	42	32

Zusammenfassung Z - Scores

Probe: Boden 3

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	-14,715 E	-1,047	-0,251	0,377
02	-0,345	-0,929	-0,205	
03	-0,507	0,383	-0,289	-0,457
04	0,685	-0,537	-2,370 E	0,834
05	-0,442	-0,362		0,061
06	-0,861		-0,908	-4,404 E
07	0,572	-0,622	0,326	0,272
08	-0,603	0,838	1,285	-0,951
09	3,547 E	2,486 E	-1,072	0,101
10			0,837	
11	-0,410	-0,929	0,283	0,140
12	0,666	-0,599	0,773	0,890
13	0,103	0,990	0,581	-0,651
14	0,165	0,968	0,049	-0,586
15			-0,256	
	--	--	--	--
Mittelwert	3,69	1,71	1,55	16,30
Vergleich-Stdabw .	0,10	0,15	0,15	1,60
Wiederhol-Stdabw .	0,04	0,02	0,03	0,22
Rel. Vergleich-Stdabw .	2,84%	8,60%	9,61%	9,83%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	1,12%	1,30%	1,81%	1,37%
HORRAT	0,87	2,33	2,57	3,74
unt. Toleranzgr.	3,48	1,43	1,26	13,23
ob. Toleranzgr.	3,90	2,02	1,86	19,68
Anzahl Einzelwerte	39	36	42	32

Zusammenfassung Z - Scores

Probe: Boden 4

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	0,226	-0,294	-1,039	1,249
02	-1,582	-0,366	0,296	
03	0,016	-0,093	0,100	0,209
04	1,018	1,006	-1,490	0,075
05	-0,703	-1,142		0,418
06	-0,382		0,054	-2,174 E
07	0,375	0,750	0,613	0,647
08	-0,549	-0,211	-1,188	-0,987
09	5,152 E	5,304 E	-0,620	-0,363
10			1,338	
11	1,060	-0,712	-0,277	0,352
12	0,535	0,727	1,147	-0,543
13	-0,145	-0,056	0,689	-0,213
14	-0,050	0,279	0,039	-0,961
15			-0,078	
	--	--	--	--
Mittelwert	7,41	7,18	6,78	1,93
Vergleich-Stdabw .	0,29	0,28	0,63	1,03
Wiederhol-Stdabw .	0,08	0,07	0,13	0,18
Rel. Vergleich-Stdabw .	3,86%	3,97%	9,29%	53,57%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	1,07%	1,02%	1,90%	9,36%
HORRAT	1,30	1,33	3,10	14,78
unt. Toleranzgr.	6,85	6,62	5,57	0,41
ob. Toleranzgr.	8,00	7,76	8,11	4,66
Anzahl Einzelwerte	37	34	42	32

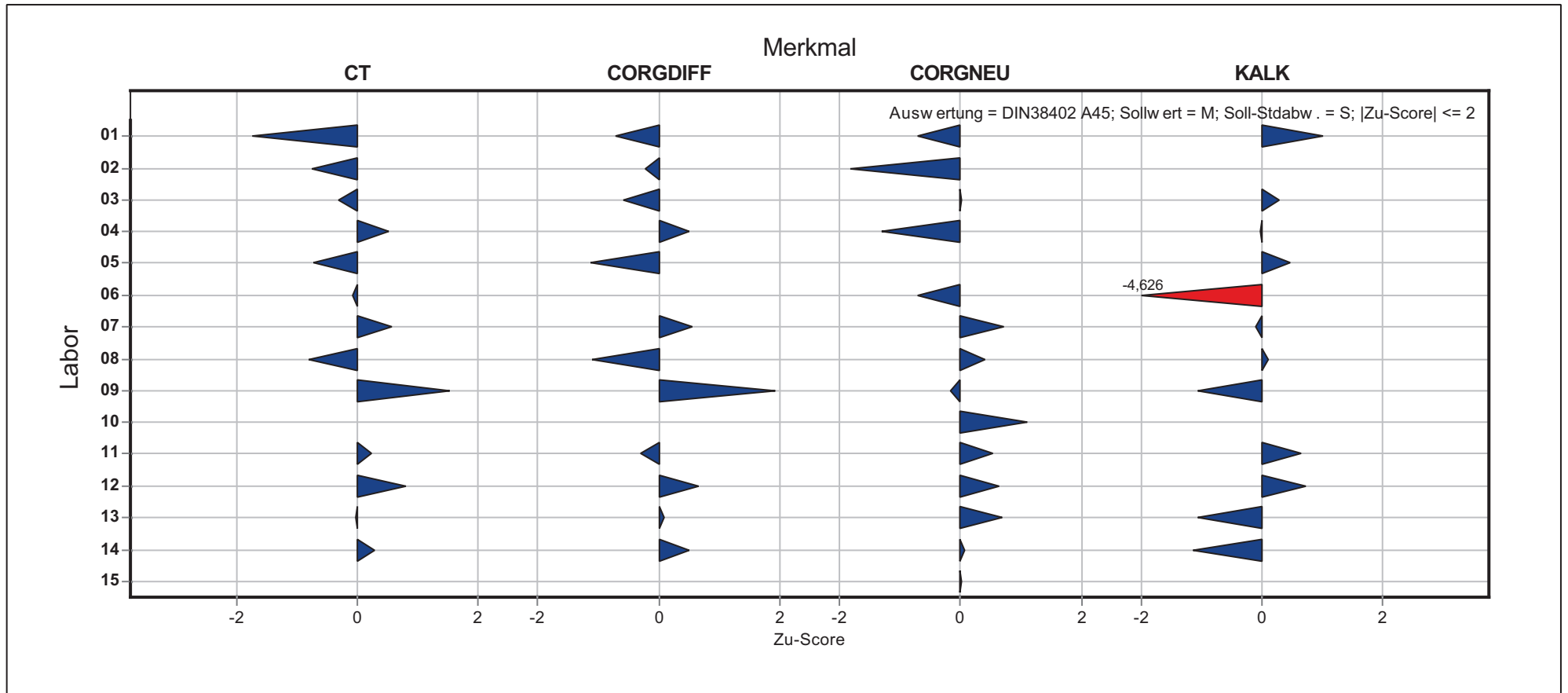
Zusammenfassung Z - Scores

Probe: Boden 5

Labor	C-total DIN ISO 10694 (als C)	C-org Differenzmethode (als C)	C-org MB I - Entwurf (als C)	CaCO3 (A5.3.1 - Scheibler) (als CaCO3)
Einheit	% TM	% TM	% TM	% TM
	--	--	--	--
01	-0,147	-0,528	-1,068	2,201 E
02	-1,179	-0,556	0,236	
03	-0,607	-0,757	-0,014	0,292
04	1,720	1,862	-1,087	-0,048
05	-0,289	-0,707		0,170
06	-0,560		-0,952	-2,090 E
07	0,504	0,260	0,675	0,714
08	-1,024	-1,023	-0,594	-0,377
09	2,837 E	3,161 E	-0,765	-0,583
10			1,854	
11	0,157	0,074	-0,191	0,340
12	-0,134	-0,239	0,625	0,240
13	-0,237	-0,061	0,256	-0,736
14	0,417	0,670	-0,070	-0,935
15			1,078	
	--	--	--	--
Mittelwert	6,82	6,64	6,39	1,47
Vergleich-Stdabw .	0,26	0,25	0,63	0,60
Wiederhol-Stdabw .	0,08	0,10	0,11	0,15
Rel. Vergleich-Stdabw .	3,86%	3,72%	9,91%	40,81%
Rel. Wiederhol-Stdabw .	1,23%	1,45%	1,71%	10,44%
HORRAT	1,29	1,24	3,28	10,81
unt. Toleranzgr.	6,30	6,16	5,18	0,47
ob. Toleranzgr.	7,36	7,14	7,72	3,00
Anzahl Einzelwerte	37	34	42	32

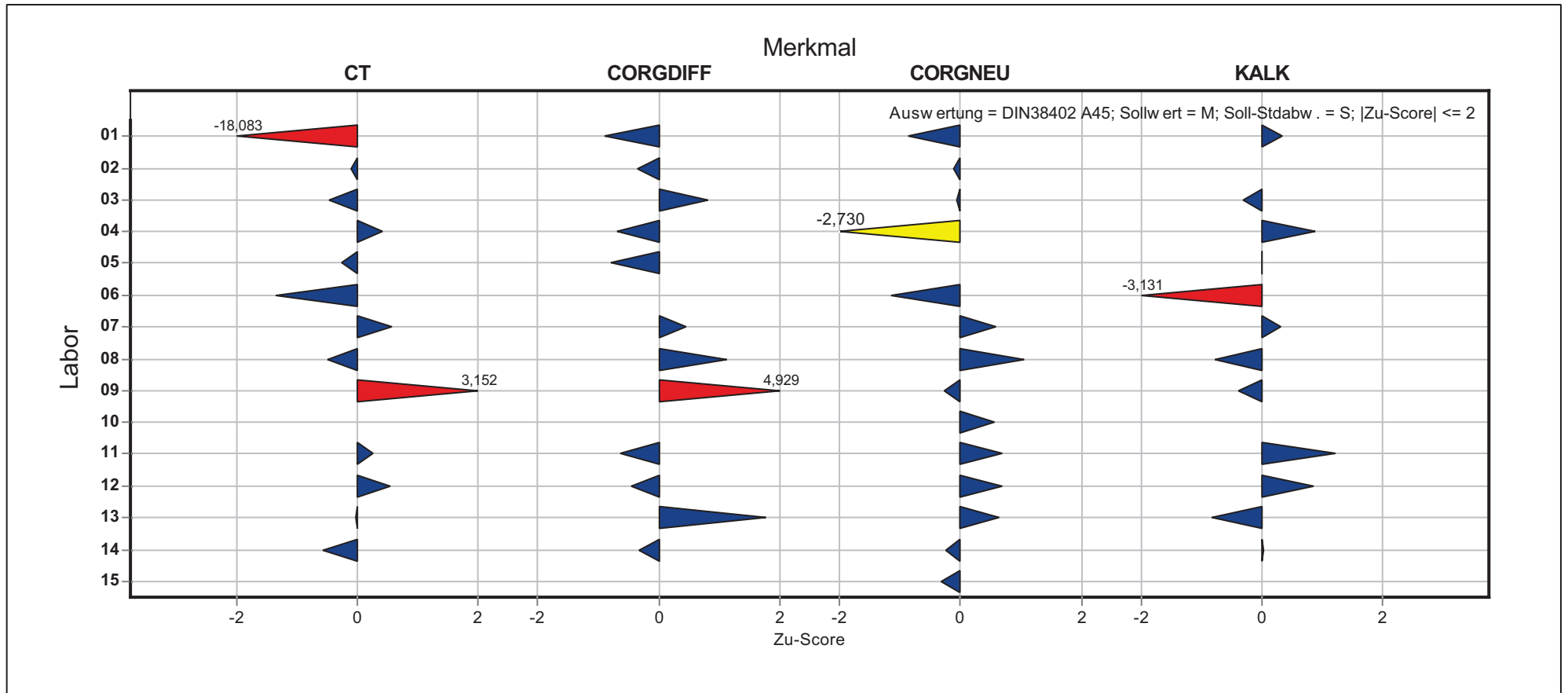
Übersicht Zu-Scores

Probe: Boden 1



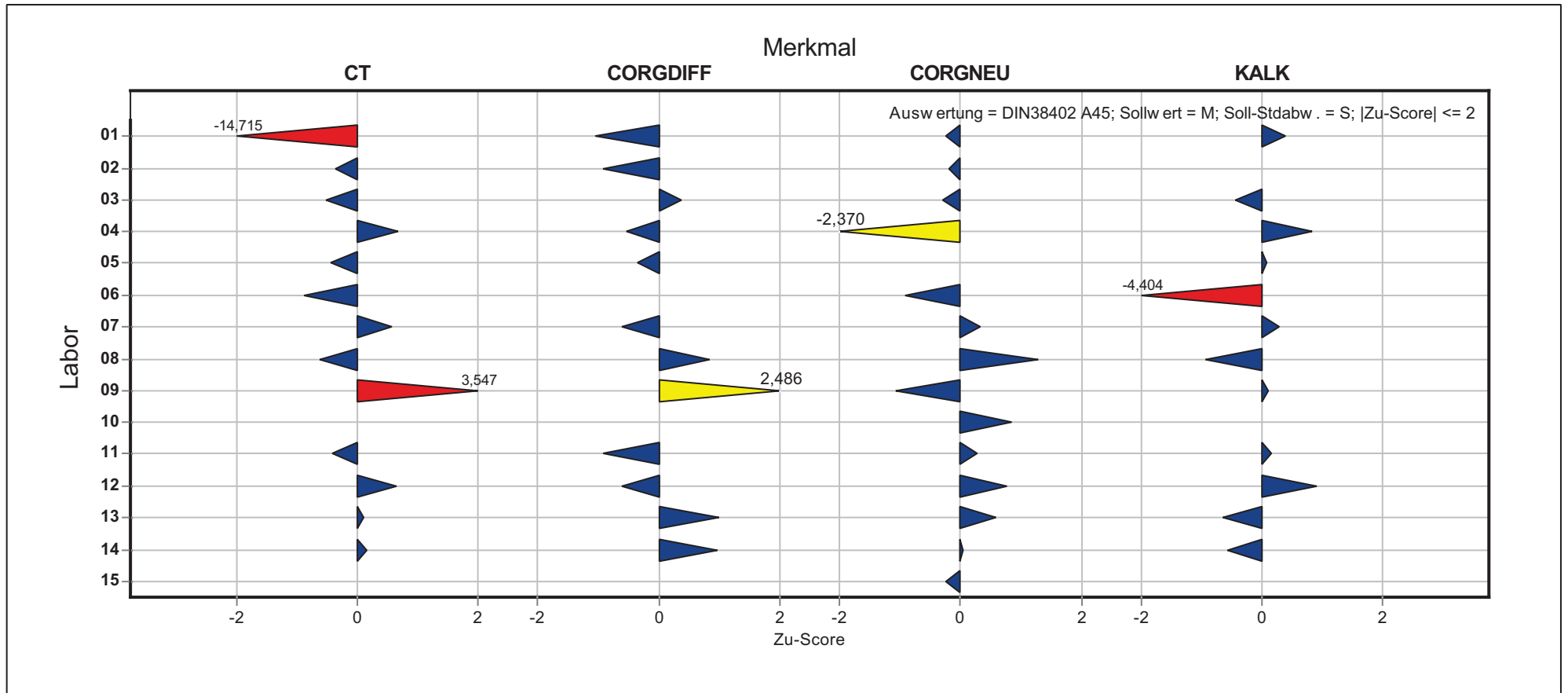
Übersicht Zu-Scores

Probe: Boden 2



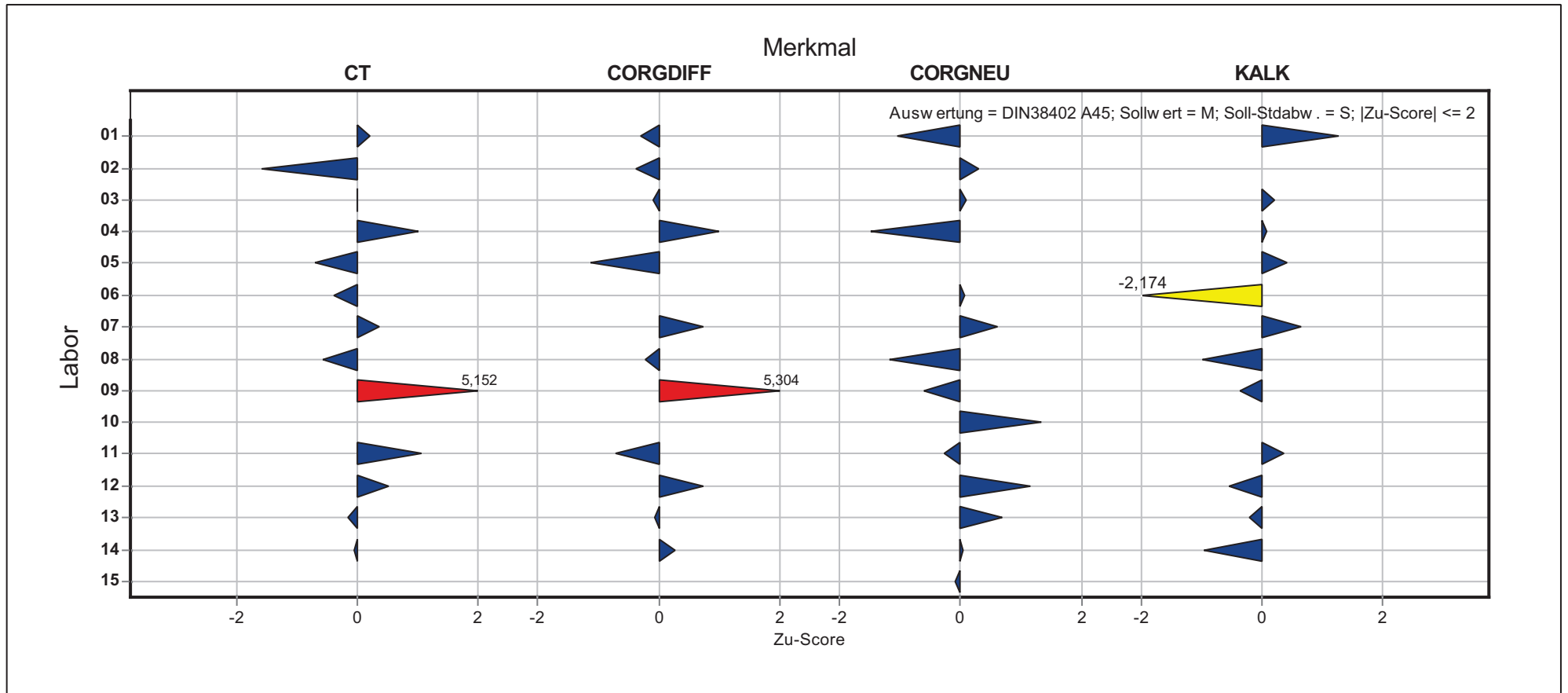
Übersicht Zu-Scores

Probe: Boden 3



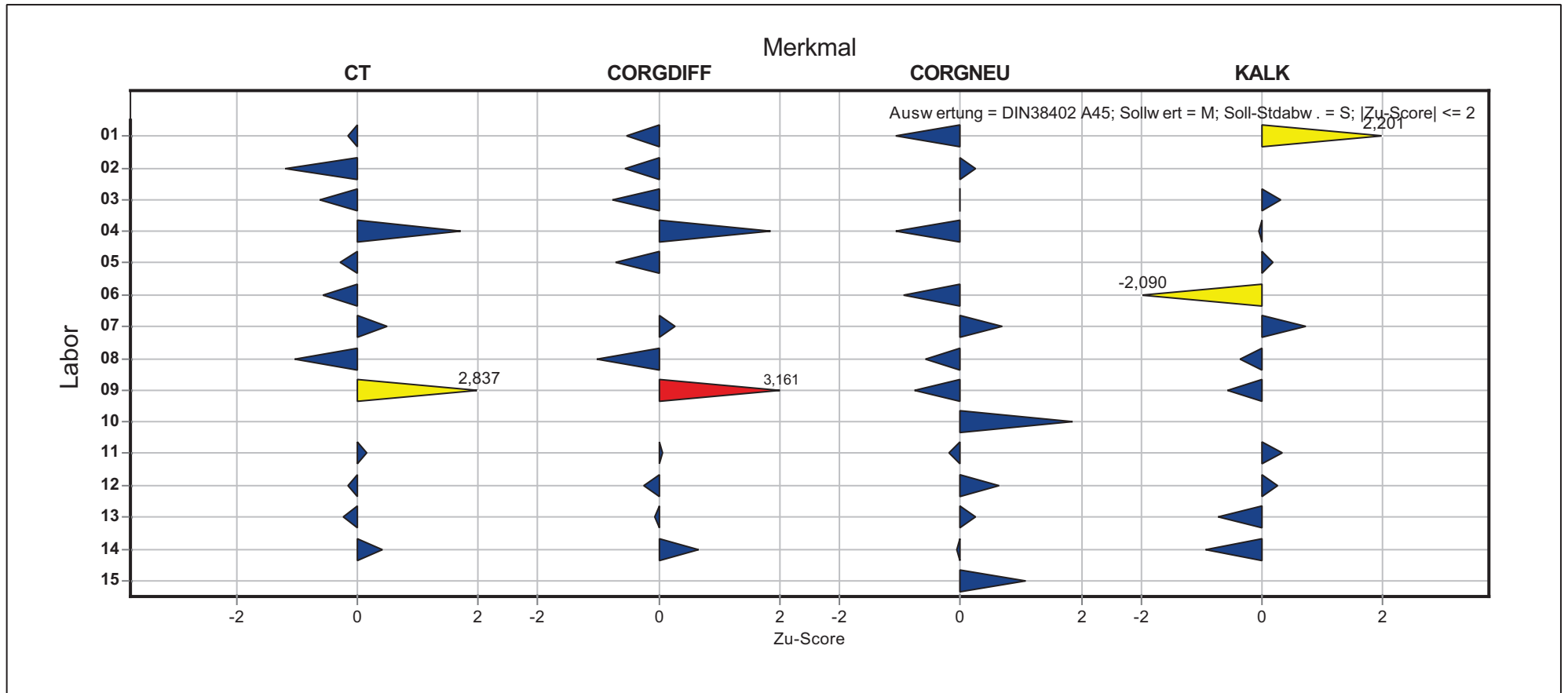
Übersicht Zu-Scores

Probe: Boden 4



Übersicht Zu-Scores

Probe: Boden 5



Parameter: CORG

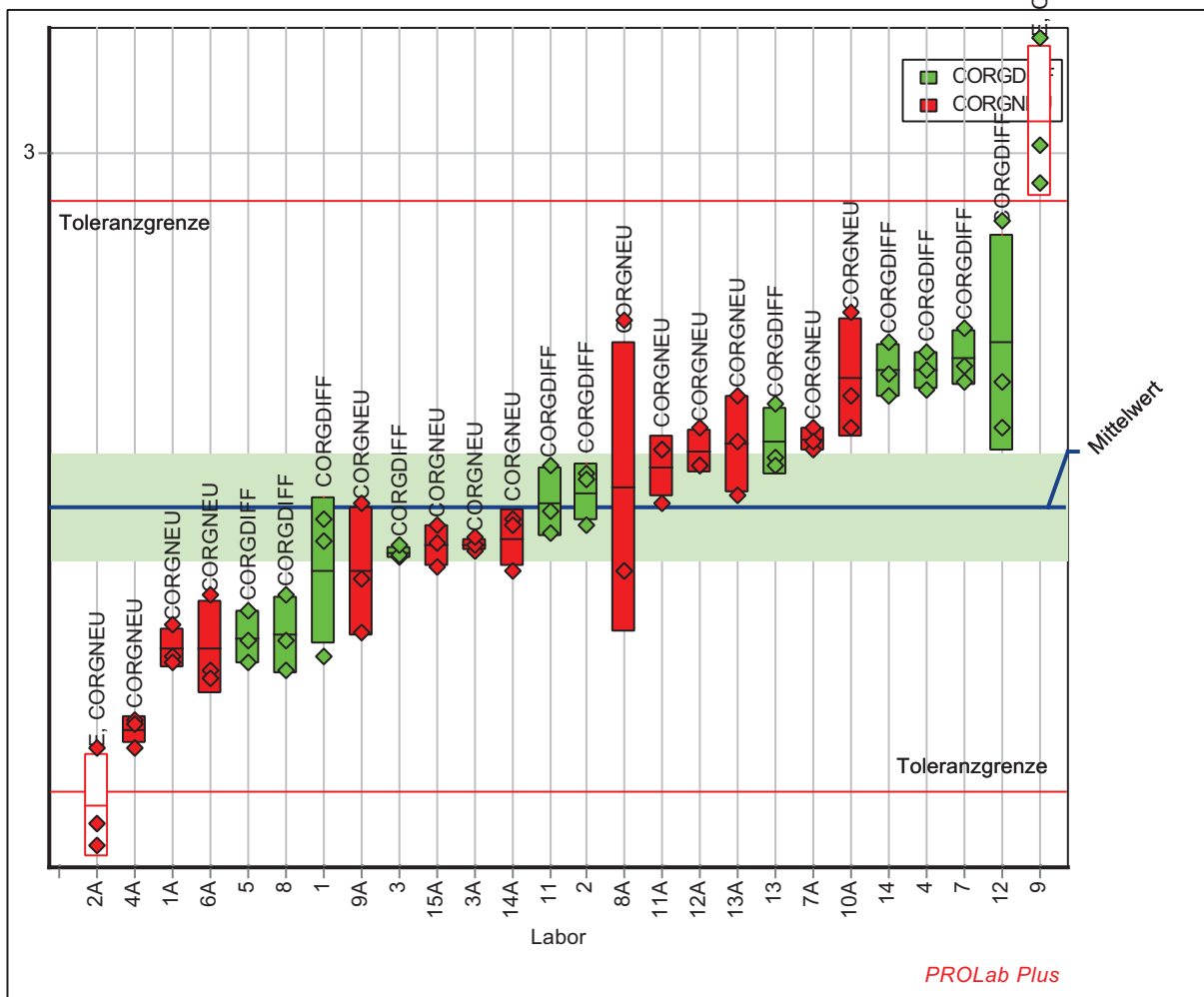
Gleichwertigkeitsprüfung

WFR-Äquivalenz

Probe		BODEN1	BODEN2	BODEN3	BODEN4	BODEN5	Über alle
Signifikanzniveau		5,0 %	5,0 %	5,0 %	5,0 %	5,0 %	5,0 %
Maximal tolerierte theoretische Abweichung		+/- 15,0 %	+/- 15,0 %	+/- 15,0 %	+/- 15,0 %	+/- 15,0 %	+/- 15,0 %
CORGNEU	Anzahl Labore	14	14	14	14	14	
CORGNEU	Mittelwert	2,482	2,357	1,546	6,781	6,389	
CORGNEU	Vergleichstdabw .	7,70%	8,38%	9,61%	9,29%	9,91%	
CORGNEU	Wiederholstdabw .	2,01%	2,71%	1,81%	1,90%	1,71%	
CORGNEU	Standardfehler	0,052	0,054	0,041	0,173	0,174	
CORGDIF	Anzahl Labore	12	12	12	12	12	
CORGDIF	Mittelwert	2,600	2,528	1,708	7,179	6,641	
CORGDIF	Vergleichstdabw .	8,41%	8,53%	8,60%	3,97%	3,72%	
CORGDIF	Wiederholstdabw .	2,15%	2,46%	1,30%	1,02%	1,45%	
CORGDIF	Standardfehler	0,065	0,064	0,043	0,084	0,073	
t test	t-Wert	1,423	2,039	2,719	2,071	1,340	3,674
t test	Kritischer Wert	2,074	2,069	2,069	2,093	2,110	1,960
Gleichwertigkeitsprüfung	Relative Abweichung	4,78%	7,24%	10,48%	5,87%	3,95%	6,47%
Gleichwertigkeitsprüfung	Maximal tolerierte relative Abweichung	+/- 8,85%	+/- 8,61%	+/- 8,21%	+/- 9,47%	+/- 9,34%	+/- 11,96%
Testentscheidung		äquivalent im engeren Sinn	äquivalent im engeren Sinn	keine Entscheidung möglich	äquivalent im engeren Sinn	äquivalent im engeren Sinn	äquivalent aber signifikant verschieden

Einzeldarstellung

Probe: Boden 1 **Mittelwert:** 2,535
Merkmal: CORG **Soll-STD:** 0,193 (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 26 **Rel. Soll-STD:** 7,63% (empirischer Wert)
Toleranzbereich: 2,162 - 2,937 (|Zu-Score| < 2,00)



Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
1	2,450		-0,453	2,340	2,490	2,520
10A	2,703		0,838	2,790	2,640	2,680
11	2,540		0,027	2,530	2,500	2,590
11A	2,587		0,259	2,610	2,610	2,540
12	2,750		1,070	2,700	2,640	2,910
12A	2,607		0,358	2,640	2,590	2,590
13	2,620		0,424	2,600	2,590	2,670
13A	2,617		0,408	2,680	2,620	2,550
14	2,713		0,888	2,710	2,750	2,680
14A	2,493		-0,221	2,520	2,510	2,450
15A	2,484		-0,271	2,455	2,510	2,487

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
1A	2,350		-0,989	2,340	2,380	2,330
2	2,553		0,093	2,510	2,580	2,570
2A	2,143	E	-2,097	2,220	2,120	2,090
3	2,475		-0,317	2,469	2,472	2,484
3A	2,485		-0,266	2,477	2,484	2,494
4	2,714		0,891	2,689	2,738	2,715
4A	2,241		-1,572	2,254	2,250	2,220
5	2,363		-0,918	2,400	2,330	2,360
6A	2,350		-0,989	2,320	2,310	2,420
7	2,730		0,971	2,770	2,700	2,720
7A	2,623		0,441	2,640	2,610	2,620
8	2,367		-0,900	2,320	2,360	2,420
8A	2,560		0,126	2,450	2,780	2,450
9	3,040	E	2,511	2,960	3,150	3,010
9A	2,450		-0,453	2,540	2,440	2,370

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Probe: Boden 2

Mittelwert: 2,429

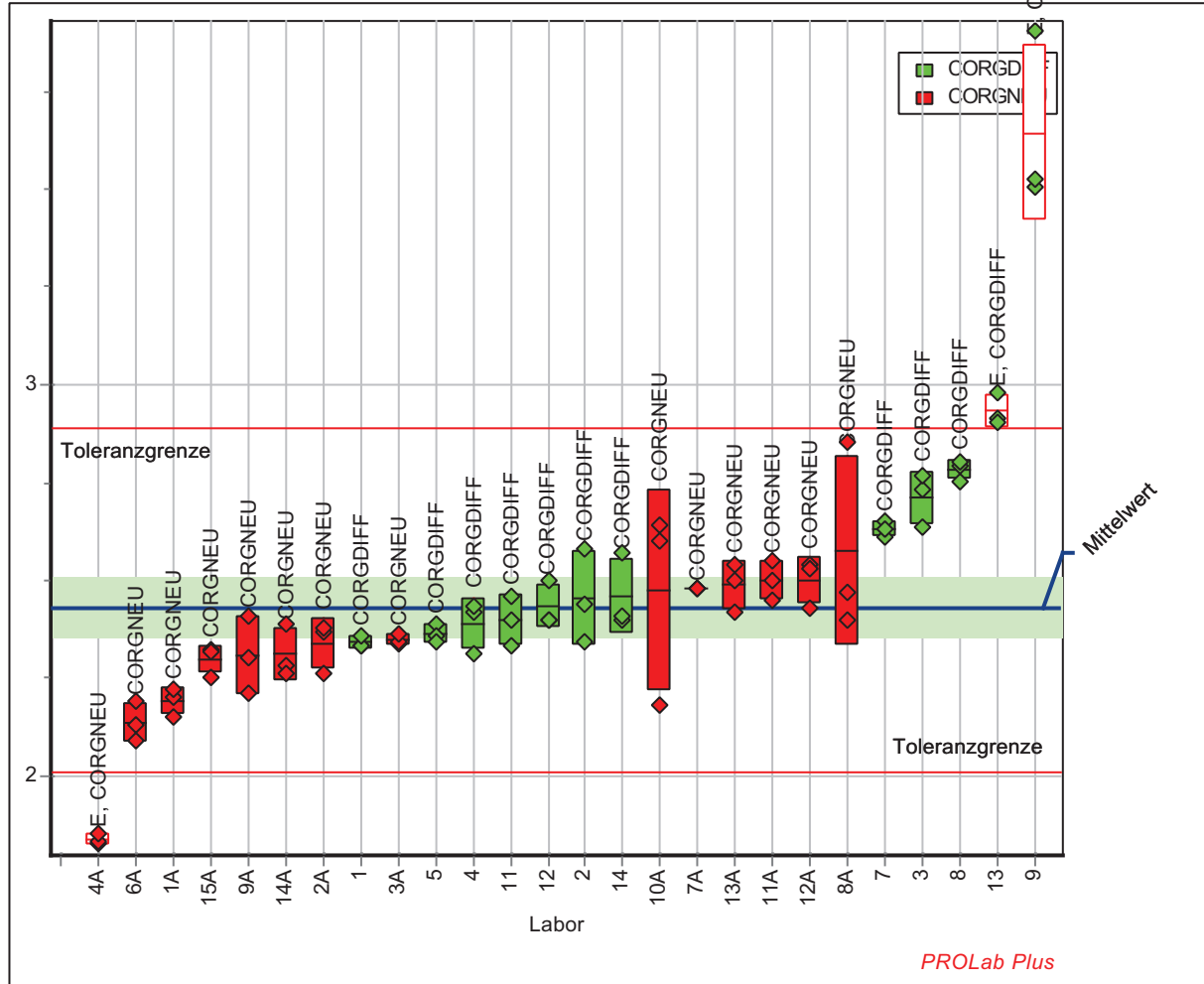
Merkmal: CORG

Soll-STD: 0,217 (empirischer Wert)

Anzahl Labore: 26

Rel. Soll-STD: 8,95% (empirischer Wert)

Toleranzbereich: 2,012 - 2,885 (|Zu-Score| < 2,00)



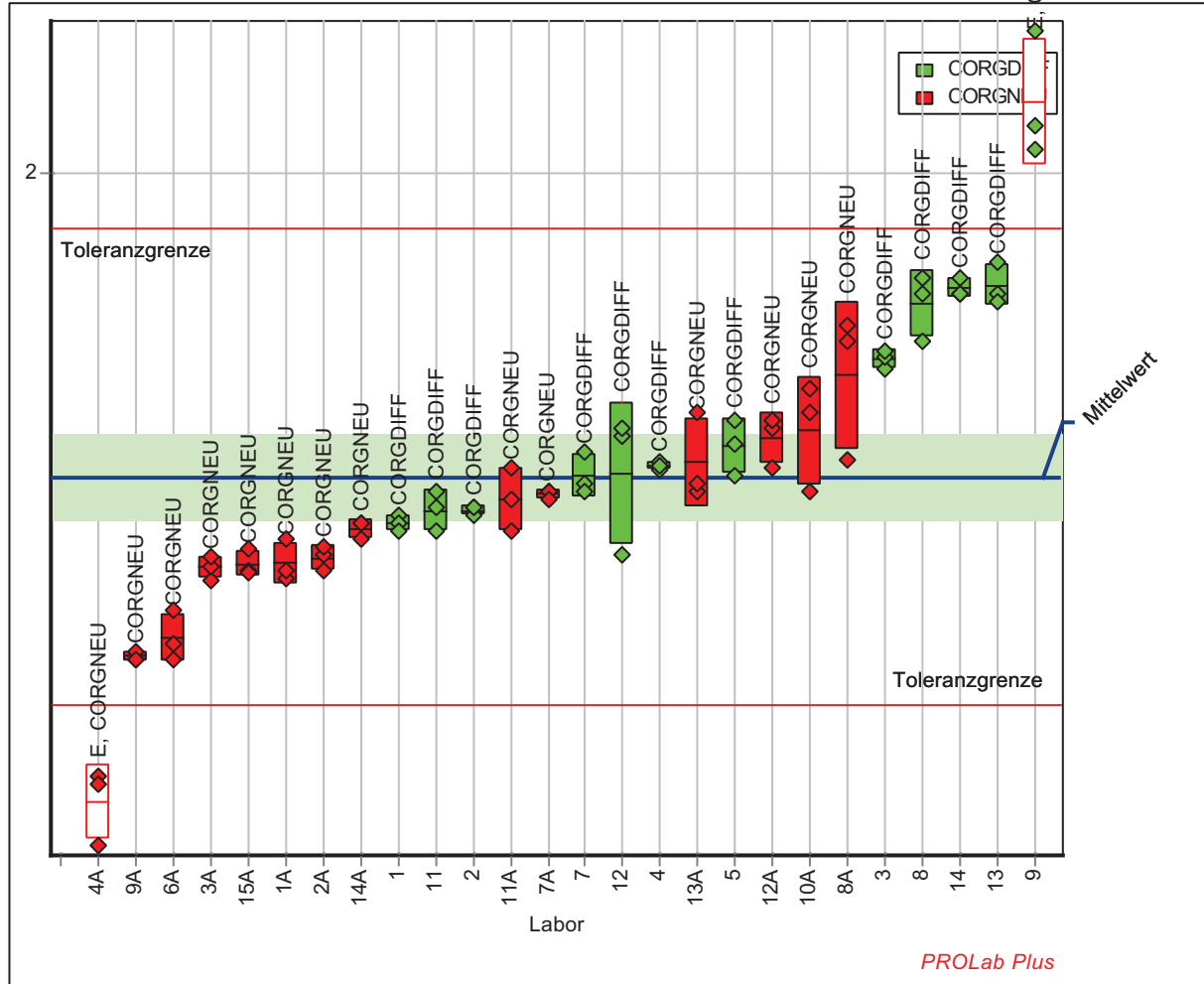
Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
1	2,340		-0,427	2,330	2,330	2,360
10A	2,473		0,195	2,640	2,180	2,600
11	2,397		-0,155	2,330	2,400	2,460
11A	2,500		0,312	2,450	2,500	2,550
12	2,433		0,019	2,400	2,500	2,400
12A	2,500		0,312	2,540	2,530	2,430
13	2,930	E	2,198	2,910	2,900	2,980
13A	2,487		0,253	2,540	2,420	2,500
14	2,460		0,136	2,570	2,400	2,410
14A	2,310		-0,571	2,390	2,280	2,260
15A	2,297		-0,632	2,254	2,320	2,318
1A	2,190		-1,147	2,200	2,150	2,220
2	2,453		0,107	2,580	2,340	2,440
2A	2,337		-0,443	2,370	2,380	2,260

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
3	2,710		1,232	2,635	2,729	2,766
3A	2,347		-0,393	2,335	2,343	2,363
4	2,388		-0,198	2,311	2,417	2,435
4A	1,839	E	-2,832	1,827	1,833	1,856
5	2,363		-0,315	2,390	2,360	2,340
6A	2,137		-1,403	2,130	2,190	2,090
7	2,630		0,882	2,610	2,650	2,630
7A	2,480		0,224	2,480	2,480	2,480
8	2,780		1,540	2,790	2,750	2,800
8A	2,573		0,633	2,470	2,850	2,400
9	3,640	E	5,313	3,900	3,500	3,520
9A	2,307		-0,587	2,410	2,210	2,300

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Probe: Boden 3 Mittelwert: 1,618
 Merkmal: CORG Soll-STD: 0,149 (empirischer Wert)
 Anzahl Labore: 26 Rel. Soll-STD: 9,23% (empirischer Wert)
 Toleranzbereich: 1,332 - 1,931 (|Zu-Score| < 2,00)



Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
1	1,560		-0,404	1,570	1,560	1,550
10A	1,677		0,376	1,600	1,730	1,700
11	1,577		-0,287	1,550	1,600	1,580
11A	1,590		-0,194	1,630	1,590	1,550
12	1,623		0,036	1,520	1,670	1,680
12A	1,667		0,312	1,630	1,680	1,690
13	1,860		1,545	1,850	1,890	1,840
13A	1,637		0,121	1,600	1,700	1,610
14	1,857		1,524	1,850	1,850	1,870
14A	1,553		-0,450	1,560	1,540	1,560
15A	1,509		-0,758	1,528	1,501	1,499
1A	1,510		-0,753	1,490	1,500	1,540
2	1,577		-0,287	1,580	1,570	1,580
2A	1,517		-0,707	1,520	1,530	1,500

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
3	1,767		0,950	1,754	1,768	1,777
3A	1,505		-0,791	1,489	1,506	1,518
4	1,632		0,091	1,637	1,627	1,632
4A	1,209	E	-2,858	1,241	1,231	1,155
5	1,657		0,248	1,690	1,620	1,660
6A	1,417		-1,406	1,390	1,450	1,410
7	1,620		0,015	1,650	1,610	1,600
7A	1,597		-0,147	1,600	1,600	1,590
8	1,837		1,396	1,870	1,790	1,850
8A	1,747		0,822	1,790	1,810	1,640
9	2,090	E	3,011	2,180	2,030	2,060
9A	1,393		-1,569	1,390	1,400	1,390

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Probe: Boden 4

Mittelwert: 7,004

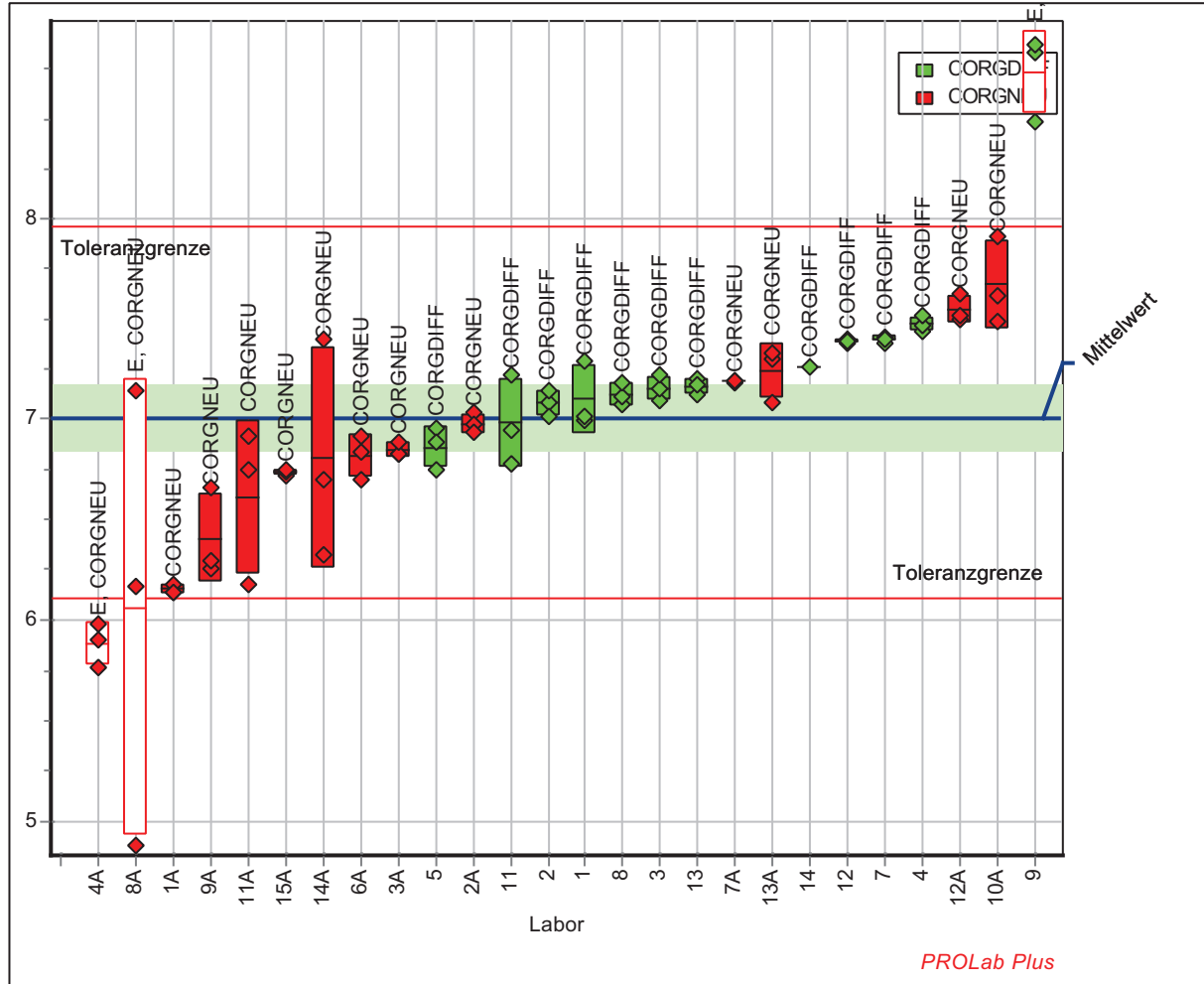
Merkmal: CORG

Soll-STD: 0,460 (empirischer Wert)

Anzahl Labore: 26

Rel. Soll-STD: 6,56% (empirischer Wert)

Toleranzbereich: 6,113 - 7,955 (|Zu-Score| < 2,00)



Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
1	7,097		0,195	7,290	6,990	7,010
10A	7,667		1,394	7,910	7,480	7,610
11	6,980		-0,053	6,780	7,220	6,940
11A	6,613		-0,876	6,910	6,750	6,180
12	7,390		0,812	7,400	7,380	7,390
12A	7,540		1,128	7,490	7,510	7,620
13	7,163		0,336	7,200	7,120	7,170
13A	7,237		0,490	7,300	7,080	7,330
14	7,260		0,539	7,260		
14A	6,807		-0,442	7,400	6,700	6,320
15A	6,734		-0,606	6,719	6,735	6,747
1A	6,153		-1,909	6,140	6,180	6,140
2	7,077		0,153	7,080	7,010	7,140
2A	6,977		-0,061	7,030	6,970	6,930

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
3	7,153		0,314	7,095	7,149	7,214
3A	6,847		-0,353	6,822	6,829	6,888
4	7,471		0,983	7,439	7,463	7,511
4A	5,881	E	-2,520	5,982	5,899	5,763
5	6,860		-0,323	6,950	6,750	6,880
6A	6,817		-0,420	6,840	6,910	6,700
7	7,397		0,826	7,380	7,410	7,400
7A	7,187		0,385	7,180	7,190	7,190
8	7,120		0,245	7,070	7,110	7,180
8A	6,063	E	-2,111	6,170	7,140	4,880
9	8,720	E	3,608	8,480	8,820	8,860
9A	6,407		-1,340	6,660	6,260	6,300

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Probe: Boden 5

Mittelwert: 6,525

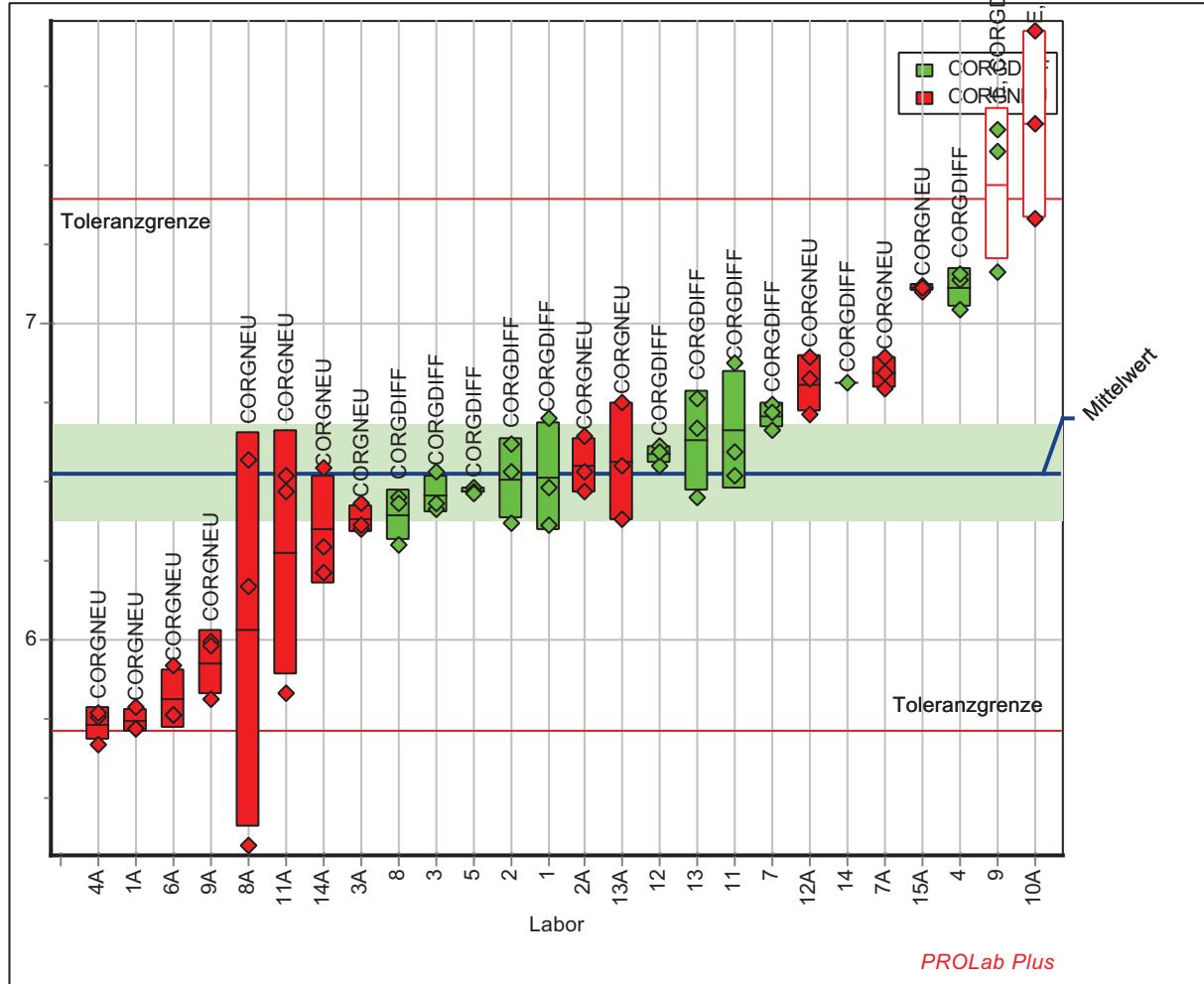
Merkmal: CORG

Soll-STD: 0,418 (empirischer Wert)

Anzahl Labore: 26

Rel. Soll-STD: 6,41% (empirischer Wert)

Toleranzbereich: 5,714 - 7,390 (|Zu-Score| < 2,00)



Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
1	6,513		-0,029	6,700	6,360	6,480
10A	7,627	E	2,547	7,920	7,630	7,330
11	6,660		0,312	6,590	6,870	6,520
11A	6,273		-0,621	6,520	6,470	5,830
12	6,583		0,134	6,550	6,610	6,590
12A	6,807		0,651	6,710	6,890	6,820
13	6,627		0,235	6,670	6,450	6,760
13A	6,560		0,080	6,550	6,380	6,750
14	6,810		0,658	6,810		
14A	6,347		-0,440	6,290	6,210	6,540
15A	7,109		1,350	7,095	7,119	7,113
1A	5,743		-1,927	5,720	5,790	5,720
2	6,507		-0,046	6,530	6,620	6,370
2A	6,547		0,050	6,470	6,530	6,640

Bestimmung von Organ. Kohlenstoff durch Verbrennung

Labor	Labormittelwert	Ausreißer	Score	Wert 1	Wert 2	Wert 3
3	6,458		-0,166	6,414	6,433	6,527
3A	6,380		-0,357	6,350	6,362	6,429
4	7,110		1,352	7,042	7,134	7,154
4A	5,732		-1,956	5,755	5,769	5,671
5	6,470		-0,136	6,480	6,470	6,460
6A	5,813		-1,755	5,760	5,920	5,760
7	6,707		0,419	6,740	6,660	6,720
7A	6,840		0,728	6,840	6,890	6,790
8	6,393		-0,325	6,450	6,300	6,430
8A	6,030		-1,221	6,570	6,170	5,350
9	7,437	E	2,107	7,160	7,610	7,540
9A	5,927		-1,476	5,810	5,990	5,980