

Freie Universität Berlin

Vergleichende Untersuchungen der Probenahmeunsicherheit von Böden nach Baule und Benedetti-Pichler unter Berücksichtigung der Messunsicherheit atomspektrometrischer Messungen

**Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
im Fachbereich Geowissenschaften
der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Burkhard Peil
aus Eichenzell
2010

1. Gutachter:
Professor Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Terytze
Freie Universität Berlin, FB Geowissenschaften,
Berlin

2. Gutachter:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Eckhard Liebscher
Hochschule Merseburg (FH), FB Informatik
und Informationssysteme,
Merseburg

Datum der Disputation: 29.04.2010

Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ich erkläre weiterhin, dass die Dissertation bisher nicht in dieser oder anderer Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat. Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Terytze sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Eckhard Liebscher erstellt.

Eichenzell, den 16.02.2010

Dipl.-Ing. Burkhard Peil

Danksagung

Einige Institutionen und Personen haben zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen, ihnen gilt an dieser Stelle mein besonderer Dank:

Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h.c. K. Terytze (Freie Universität Berlin und Umweltbundesamt) und Herrn Prof. Dr. Zwanziger (Rektor der Fachhochschule Merseburg) für die vormalige Betreuung dieser Dissertation, für ihre fachliche Unterstützung und Bereitschaft, diese Arbeit anzunehmen. Herrn Prof. Dr. Liebscher danke ich für die mathematische Prüfung der Arbeit und die Annahme der Dissertation.

Sie alle haben meine Arbeit betreut, mit ihren Ratschlägen begleitet, begutachtet und mich bei der Erstellung dieser Arbeit immer wieder, trotz der Rückschläge, neu motiviert. Auch für die Geduld bei Verzögerungen, die mit ständiger Diskussionsbereitschaft einherging, möchte ich mich hiermit bei meinen Gutachtern bedanken.

Bei Freunden und Fachkollegen möchte ich mich gerne für geführte Diskussionen bedanken:

Herrn Prof. Dr. Kurfürst, FH Fulda; Herrn Dr. Nölte und seiner Mitarbeiterin Frau Dr. Mann; Herrn Prof. Dr. Wegscheider, Herrn Prof. Dr. G. Werner, Herrn Dr. Goltze und Frau Dr. Schmidt.

Für die gemeinsame Durchführung und für die Vergleichsmessungen des Bodenringversuches 1998 sei dem Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, der ehemaligen Hessischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt, Kassel, Herrn Dr. Honsel, Herrn Dr. Ellinghaus, unter der damaligen Leitung von Herrn Dr. Janßen gedankt, ebenso der Fa. Perkin Elmer Deutschland, für die Möglichkeit zur Durchführung meiner ICP-OES-Messungen in Überlingen.

Mein Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Ober und der Fa. Sartorius, für die zeitweilige Überlassung einer Präzisionswaage und Herrn Dipl.-Ing. Behr für die freundliche Überlassung seines Routineaufschlusssystems. Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der FH Fulda, Frau Dipl.-Biol. Borck, Frau Dipl.-Math. H. Hollenbach, Dipl.-Ing. Niebling und Herrn Prof. Dr. Diel, Fachbereich Haushalt und Ernährung danke ich, dass mir ein Praktikumsplatz zur Verfügung gestellt wurde und für die herzliche Aufnahme.

Herrn Hermann Schlag danke ich für die Möglichkeit, von seinem Flurstück Proben nehmen zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Mohan, Herrn Prof. Dr. Gnanam, Department of Chemical Engineering, Division of Ceramic Technology, sowie Herrn Prof. Dr. Beck, Prof. Dr. Nahrain und Dr. Selvarpathy, Centre for Environmental Studies (GTZ-Projekt) in Chennai (Indien), danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Nebenuntersuchungen im Rahmen der Postdoktoranden-ausbildung. Herrn Sven Meyer danke ich für die Mithilfe bei der Erstellung des Kriging-Programmes, für die ausgewerteten Daten.

Meinem Freundeskreis Herrn T. Kalschne, Herrn Prof. Dr. U. Kurfürst, Herrn Dr. J. Remmert, Frau Dipl.-Ing. S. Sautter-Hagelgans, Herrn Dipl.-Volkswirt Schad, Herrn Dr. Th. Spigath, Herrn Dr. M. Quednau Herrn Dipl.-Ing. H. Schwarz, sowie meinem Bruder Herrn Dipl.- Päd. B. Peil möchte ich für ihre persönlichen Ratschläge danken.

Meiner Familie zum Dank gewidmet

Glossar:

Genauigkeit: Übereinstimmung zwischen dem Messergebnis und einem akzeptierten Referenzwert

Richtigkeit: Übereinstimmung zwischen dem Mittelwert einer großen Zahl von Messwerten und einem (akzeptierten) Referenzwert

Präzision: Übereinstimmung zwischen unabhängigen Messwerten (Stichproben)

Prüfverfahren: Beschreibt die analytische Vorgehensweise zur Bestimmung eines (Norm-) Parameters

Prüfmethode: Beschreibt ein analytisches Messprinzip (z.B. F-AAS, ICP-OES)

Rückführbarkeit: Eigenschaft eines Messergebnisses oder des Wertes eines Normals, durch eine ununterbrochene Kette von Vergleichsmessungen mit angegebenen Messunsicherheiten auf geeignete Normale, im Allgemeinen auf internationale oder nationale Normale, bezogen zu sein. [6.10; VIM:1994], [VIM:2008], siehe Lit.-List [0].

Validierung: Bestätigung durch Untersuchung und Bereitstellung eines Nachweises, dass die besonderen analytischen Anforderungen für eine spezielles Prüfverfahren erfüllt werden.

Akkreditierung: Formelle Anerkennung der Kompetenz z. B. eines Prüflabors durch eine autorisierte Akkreditierungsstelle nach entsprechender Begutachtung und Kompetenzfeststellung z. B. nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005.

Messunsicherheit: Die Messunsicherheit ist definiert als „ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte“ (ISO-Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Genf 1993; deutsche Fassung: DIN V ENV 13005 :1999: „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“).

Hintergrundwert: Hintergrundwerte geben den Ist-Zustand der Böden an und beinhalten den geogenen Grundgehalt, den Stoffbestand des Bodens, der sich aus dem Ausgangsgestein und der durch pedologische (bodenbildende) Prozesse beeinflussten Umverteilung von Stoffen im Boden ergibt und die ubiquitäre Stoffverteilung als Folge diffuser Einträge in den Boden. (Originalzitat aus einer Veröffentlichung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt, Projekt: Geogene Schwermetalle (Pb) in triassischen Sedimenten bei Weiden, aus: www.lfu.bayern.de/boden/forschung_und_projekte/cerrusit_wwa_wen/index.htm)

Hintergrundgehalt: ist der (Schad)stoffgehalt* eines Bodens, der sich aus dem geogenen (natürlichen) Grundgehalt eines Bodens und der ubiquitären Stoffverteilung als Folge diffuser Einträge in den Boden zusammensetzt. (Originalzitat aus einer Veröffentlichung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt, Projekt: Geogene Schwermetalle (Pb) in triassischen Sedimenten bei Weiden, aus: www.lfu.bayern.de/boden/forschung_und_projekte/cerrusit_wwa_wen/index.htm) * Diese Definition des Hintergrundgehaltes muss sich nicht ausschließlich auf Schadstoffe beziehen, sondern gilt allgemein für den Stoffgehalt.

AAS = Atomabsorptionsspektrometrie

Abb. = Abbildung

AES = Atomemissionsspektrometrie

anthropogen beeinflusst = vom Handeln des Menschen beeinflusst

AQC= aqc=Analytical Quality Controlstandardmessung= Messung mit einem Referenzstandard

AQS = Analytische Qualitätssicherung

ax = Axialmessung der ICP-AES-Bestimmung

BAM = Bundesanstalt für Materialforschung, Berlin
BBePi = Baule und Benedetti-Pichler (gemeint ist die Formel von Baule und Benedetti-Pichler)
° C = Grad Celsius, Temperatureinheit
CEN = Committee Europeenne de Normalisation (Europäisches Normungskomitee)
cm = Zentimeter
CRM = Certified Reference material = ZRM = Standardreferenzmaterial
DIN = Deutsches Institut für Normung e.V. (Deutsche Norm)
EB = Eckwerteberechnung
EL = Element
EEL = Einzelelementbestimmung
(EM) = Eigene Messungen
GF = Gütefaktor = PKZ
„GUM“ = Guide of Uncertainty in Measurement
g = Gramm
HLVA = Hessische Landwirtschaftl. Versuchsanstalt, Kassel
HKL = Hohlkathodenlampe
HLVA-M = Messungen der Hessischen Landwirtschaftl. Versuchsanstalt, Kassel
ICP-AES = Induktiv gekoppeltes Plasma (Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
ISO = International Standardization Organisation (ISO Normungsinstitut)
kg = Kilogramm
LHL = Landesbetrieb Hessisches Landeslabor
m = Meter
Mat. Verz.: = Materialverzeichnis
Mbe = Messbereich
MEL = Multielementbestimmung
mm = Millimeter
μ = Mikro
MS = Massenspektrometrie
NV = Normalverteilung
PA = Peakarea = Peakflächen(auswertung)
ppb = part per billion
PH = Peakhöhe
PKZ = Probenahmekennzahl = GF = Gütefaktor
PN = Probenahme
ppm = parts per million
ppt = parts per trillion
rd = Radialmessung der ICP-AES-Bestimmung
RV = Rechteckverteilung
(RV) = Ringversuch(sergebnisse)
rd = Radialmessung
Seq = sequenziell
Sim = simultan
Stdabw = Standardabweichung
Std = Standardlösungen (Standards) (Kap. 4)

Tab = Tabelle

unterer Mbe = unterer Messbereich

oberer Mbe = oberer Messbereich

„ECG“ = Eurachem-Citac Guide

VB = Vertrauensbereich

VIM [0]= JCGM 200:2008 International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)

Wi = Wilson (gemeint ist die Formel von Wilson)

ZRM = Zertifiziertes Referenzmaterial

z. T. = zum Teil

Verwendete Maßeinheiten zur Information:

Längeneinheiten

1 μm (Mikrometer) = 10^{-6} m = 0,000 001 Meter

1 mm (Millimeter) = 10^{-3} m = 0,001 Meter

1 cm (Zentimeter) = 10^{-2} m = 0,01 Meter

Flächeneinheiten

1 m^2 = 1 m* 1m

1 a = 100 m^2

1 ha (Hektar) = 10^4 m^2 = 100 a = 10 000 Quadratmeter

Volumeneinheiten

1 mm^3 = 1000 μm^3 $\hat{=}$ 1 μl

1 cm^3 = 1000 mm^3 $\hat{=}$ 1 ml

1 dm^3 = 1000 cm^3 $\hat{=}$ 1 l

1 m^3 = 1000 dm^3 $\hat{=}$ 1 000 l

Masseneinheiten

1 ng (Nanogramm) = 10^{-9} g = 0,000 000 001 g

1 μg (Mikrogramm) = 10^{-6} g = 0,000 001 g

1 mg (Milligramm) = 10^{-3} g = 0,001 g

1 kg (Kilogramm) = 10^3 g = 1000 g

Temperatureinheit

$^{\circ}\text{C}$ - Grad Celsius, = K (Kelvin),

Zusammenfassung:

Die vorliegende Arbeit sollte zeigen, dass die Probenahmeunsicherheit (auch die nach Baule- und Benedetti-Pichler) auch wesentlich von der Analysenunsicherheit abhängt. Dies gilt insbesondere für ICP-OES-Analysen und Korngrößenanalysen. Die nach der ISO 11466 durchgeführten Probenvorbereitungsmaßnahmen und anschließende Messungen nach ISO 11885 wurden ausgewertet, wobei in erster Linie die Elemente Zn, Pb (leicht in Königswasser extrahierbare Elemente) und Cr (als mäßig gut extrahierbares Element, da Spinelle und Chromkomplexe nicht vollständig aufschmelzbar sind) untersucht wurden.

Zunächst wurden 25 Bodenproben aus einem nahezu rechteckigen agrarisch genutzten Boden (30 cm Stichtiefe, Oberboden) entnommen, die man in je 4 Parallelproben teilte und nach Königswasseraufschluss atomspektrometrisch auf die oben genannten Parameter analysierte. Auch die Korngröße, ein wichtiger Parameter der Baule und Benedetti-Pichler Formel, ist anhand eines „Kieselsteinmodells“ untersucht worden. Ferner sind unter Berücksichtigung aller Ergebnisse die zweidimensionale Varianzanalyse mit Ergebnissen der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler verglichen worden. Es konnte festgestellt werden, dass die Messunsicherheit der Einzelmessungen der Dichten, Konzentration, Masse, als Teil der Probenahmeunsicherheit einen größeren Einfluss hat als bisher angenommen, je nachdem welches Prüf- bzw. Auswerteverfahren angewandt wird.

Das Ergebnis der Gesamtunsicherheitsbetrachtung belegt, dass die einfache Gesamtunsicherheit zwischen 37 und 70% des gemessenen Elementgehaltes beträgt, davon entfallen auf den analytischen Teil zwischen 30 und 92% der Gesamtunsicherheit, gefolgt von „On-Site“-Unsicherheiten.

Es konnten auch sogenannte „Hot Spots“ erkannt werden. Aus diesem Grund wurde eine statistische Definition erarbeitet. Diese ungewöhnlich erhöhten Elementgehalte haben einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Bewertung der Elementgehalte des gesamten Feldes. Die Schätzung der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler ist bei Konzentrationen von 10-200 mg/kg Element und einer Korngröße bis max. 30 µm vernachlässigbar $u_{p(rel)}$. Sie liegt bei < 0,8%. Lediglich die Gehalte von 1mg/kg bis unter 0,01mg/kg verursachen relative Probenahmeunsicherheiten von bei 3-23 %. Auch bei der Bewertung der Kalibrierung der ICP-OES-Analytik, ob Kalibriergeraden mit Referenzmaterialien oder Referenzstandards kalibriert wurden, stellte sich heraus, dass die Kalibrierunsicherheiten deutlich kleiner werden, wenn die Kalibrierung mit Referenzmaterialien durchgeführt wurde. Hier wird der Unsicherheitsanteil des Referenzmaterials bereits mitkalkuliert, dies wird allerdings in Zukunft durch die Mitschätzung eines unabhängigen Standards (Referenzmaterials) wieder relativiert. Die ausgewerteten Unsicherheitsanteile der analytischen Komponenten der Baule und Benedetti-Pichler Gleichung betragen je nach Element (hier Zn, Cr und Pb) zwischen 19,1% und 55,3% bezogen auf das Gesamtergebnis. Bei einer Korngröße von 0,2 cm beträgt u_p z. B. für Blei ca. 350%, bei gleich großen analytischen Unsicherheitskomponenten der Baule und Benedetti-Pichler-Gleichung. Die Unsicherheit der AAS-Ergebnisse zwischen den Proben (gemahlene und Originalproben) liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den bearbeiteten Originalbodenproben.

Die Ergebnisse rechtfertigen eine relativ einfache Probenvorbehandlung, z. B. mittels einer Schlagkreuzmühle, ohne Feinvermahlung. Die Ergebnisse erlauben auch die Nutzung von feinem Originalboden für direkte kontaminationsarme Probenvorbereitungsschritte.

Für die resultierenden Ergebnisunsicherheiten des Originalprobenmaterials - ohne Hot-Spots - wurden nicht mehr als 25% größere Unsicherheit im Gegensatz zu den vermahlten Proben von ca. 5% (ICP-Daten) bis ca. 15% vom Mittelwert der vermahlten Proben festgestellt. Aus diesem Grund empfiehlt sich der direkte Einsatz des Bodenprobenmaterials bei Korngrößen von max. 150 µm.

Eines der Ziele der Arbeit war auch, eine unkritische Verwendung der Formeln zur Bestimmung der deterministischen Probenahmeunsicherheit dieser Autoren zu vermeiden. Eine unkritische Nutzung der Formeln führt zu keinen eindeutigen / validierfähigen Ergebnissen.

Das Gesamtunsicherheitskonzept erlaubt es, für alle analytischen Prozesse eine Bewertung der Ergebnisse durch das zu berechnende Vertrauensintervall, unter Berücksichtigung aller analytischen Einzelprozesse, vorzunehmen.

Es konnte festgestellt werden, dass die analytischen Komponenten der Messunsicherheit, als Teil der Probenahmeunsicherheit mit 30-90% einen größeren Einfluss haben als bislang angenommen, je nachdem welches Prüf- bzw. Auswerteverfahren angewandt wird.

Als ein wichtiges Ergebnis der Arbeit wird die mathematische Darstellung des Begriffs der Probenahmegüte eingeführt. Sie wird gebildet als „Scheinvarianz“ aus dem Produkt der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler und der „Eckwerteberechnung“ (analoge Schätzung wie bei einer Rechteckverteilung), multipliziert mit dem Quotienten aus anderen Verteilungen.

Zur Masse kann als Ergebnis der vorliegenden Arbeit postuliert werden: Sie erweist sich bei Benedetti-Pichler als wichtiger (kritischer) Punkt. Eine Erhöhung des Massenanteils zur Erstellung der Analysenproben verringert die Probenahmeunsicherheit und Analysenunsicherheit der Einzelprobe.

Nach Baule und Benedetti-Pichler ist neben dem Teilchenverhältnis auch das Teilungsverhältnis bedeutsam. Je kleiner die für einen Aufschluss angesetzte Probemenge für den Aufschluss (bei gleicher Endkonzentration) ist, um so größer ist die „Hot-Spot“-Gefahr. Auch der Gesichtspunkt der Korngröße, ein wichtiger Parameter der Baule und Benedetti-Pichler Formel, ist untersucht worden. Aus diesem Anlass wurde das sog. "Kieselsteinmodell" entwickelt und im Rahmen der Arbeit vorgestellt.

Zusammenfassung/Abstract

Einleitung:

Im Rahmen einer zunehmenden internationalen Vereinheitlichung/Anpassung von Standards, Rechtsvorschriften und Normen auf dem Gebiet der chemischen Analytik sind infolge verbesserter Analysemethoden und den Ansprüchen der Einbindung/Verwertbarkeit des bestehenden Formelwerks in Publikationen, wie z. B. GUM, Eurachem-Guides, Vorlagen für Akkreditierungsverfahren, u.a., Neubewertungen des bislang gültigen Grundlagenmaterials unerlässlich.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist die kritische Neubewertung/Reevaluierung des Formelwerks von Baule und Benedetti-Pichler, da dies bislang die Grundlage für Bewertungen zur Messunsicherheit bildete.

Ziel dieser Arbeit ist es, im Bereich Bodenanalytik die Methodenunsicherheit für die Bodenprobenahme und -analytik von Schwermetallen gemäß DIN 38414 (S7) und ISO 11466 zu untersuchen und abzuschätzen.

Theorie & Materialien und Methoden:

Hierzu wurde ein theoretisch-mathematischer (Statistik) und praktisch-chemischer (Feldversuch) Ansatz gewählt, wobei speziell auf die aktuellen o.a. Entwicklungen und Anforderungen Bezug genommen wird.

Als vereinbarte und in den meisten Fällen anerkannte Konvention wird in der Praxis mit Standardreferenzmaterialien gearbeitet, deren Ergebnisse übereinkommend als "wahr" betrachtet werden.

Es wurde auch der Versuch unternommen, die Formeln dieser Autoren auf spurenanalytische Erfordernisse zu übertragen bzw. zu vereinfachen und mit den experimentell gewonnenen und statistischen Methoden zu vergleichen.

Daher war eines der Ziele der Arbeit, die Unsicherheitskomponenten und -verteilungen miteinander zu vergleichen.

Dabei wurde besonderen Wert auf die deterministische Abschätzung der Probenahmeunsicherheit nach dem Formelwerk von Baule und Benedetti-Pichler gelegt.

Darüber hinaus wurden die Kalibrierunsicherheit und der Wägeprozess einbezogen.

Um eine Abschätzung der Unsicherheitsbeträge vorzunehmen, wurden die Daten der Voruntersuchungen zum Ringversuch, die eigentlichen Ringversuchsdaten und die eigenen Datenerhebungen ausgewertet und verglichen. Hierzu wurde ein Vergleich der Unsicherheiten der Ringversuchsergebnisse mit eigenen Messungen mittels der Formel von Baule und Benedetti-Pichler vorgenommen.

Diese Arbeit unternimmt den Versuch, für einfache Bodenprobenahmen landwirtschaftlich genutzter Flächen und für die sich anschließende chemische Analytik, insbesondere den Einfluss der Ergebnisunsicherheit auf das Ergebnis der Probenahmeunsicherheit eines Labors mit Hilfe der Baule- und Benedetti-Pichler-Gleichung, eine Abschätzung der Gesamtunsicherheit für die dazugehörige Routineanalytik für Metallbestimmungen eines chemischen Labors, auch im Hinblick auf Kalibrierungsunsicherheitsanteile des analytischen Prozesses, zu erhalten.

Hierzu wurden 25 Bodenproben aus einem nahezu rechteckigen, agrarisch genutzten Boden entnommen, die in je 4 Parallelproben nach Königswasseraufschluss atomspektrometrisch analysiert wurden.

Die nach der ISO 11466 durchgeführten Probenvorbereitungsmaßnahmen und anschließenden Messungen wurden ausgewertet, wobei in erster Linie die Elemente Zn, Pb (leicht in Königswasser extrahierbare Elemente) und Cr (als mäßig gut aufschließbares

Element, da Spinelle und Chromkomplexe als Träger des Chroms nicht vollständig aufschmelzbar sind) untersucht werden.

Ergebnisse:

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Probenahmeunsicherheit (auch die nach Baule und Benedetti-Pichler) auch wesentlich von der Analysenunsicherheit abhängt. Dies gilt insbesondere für ICP-OES-Analysen und die Korngrößenanalyse.

Die Unsicherheitsquellen der Probenahme und der Probenvorbereitung lassen sich allerdings zahlenmäßig nicht immer einzeln erfassen. Es waren zumindest anhand von Datenreihen der Auswertung der zweidimensionalen Varianzanalyse, der Ergebnisse aus den Vorversuchen des Bodenringsversuchs und der Ringversuchsergebnisse selbst, die Teilkomponenten abschätzbar. Die Ergebnisse zur Berechnung der Formel nach Baule und Benedetti-Pichler wurden mit der zweidimensionalen Varianzanalyse sowohl mit normal- als auch rechteckverteilten (eckwerteberechneten) Daten verglichen.

Ferner sind unter Berücksichtigung aller Ergebnisse die zweidimensionale Varianzanalyse mit Ergebnissen der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler verglichen worden.

So war auffällig, dass sich die Eckwerteberechnung (EB) - die Berechnung erfolgt analog der Rechteckverteilung (REV) - gegenüber der Normalverteilung (NV) wegen der Berücksichtigung der Extremwerte, der Maximal- und Minimalwerte, als aussagekräftiger erwies. Alle Mittelwtergebnisse wurden entsprechend ausgewertet, wobei eine zusätzliche Angabe der Grenzen der Rechteckverteilung erforderlich ist. Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Rechteckverteilung (hier: Eckwerteberechnung) sehr hilfreich sein kann, da sie Maximal- und Minimalergebnisse berücksichtigt.

Die Unsicherheit der AAS-Ergebnisse zwischen den Proben (gemahlene und Originalproben) liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den bearbeiteten Originalbodenproben.

Die Ergebnisse rechtfertigen eine relativ einfache Probenvorbehandlung, z. B. mittels einer Schlagkreuzmühle, ohne Feinvermahlung. Die Ergebnisse erlauben auch die Nutzung von feinem Originalboden für direkte kontaminationsarme Probenvorbereitungsschritte.

Für die resultierenden Ergebnisunsicherheiten des Originalprobenmaterials - ohne Hot-Spots - wurden nicht mehr als 25% größere Unsicherheit im Gegensatz zu den vermahlten Proben von ca. 5% (ICP-Daten) bis ca. 15% vom Mittelwert der vermahlten Proben festgestellt. Aus diesem Grund empfiehlt sich der direkte Einsatz des Bodenprobenmaterials bei Korngrößen von max. 150 µm.

Die sogenannten Hot-Spots, außergewöhnliche geologisch oder anthropogen bedingte geochemische Anomalien / Signaturen an einer einzigen Stelle, sind unvermeidlich, verfälschen aber bei Nichtberücksichtigung des Teilungsverhältnisses gemäß Baule und Benedetti-Pichler den "Gehaltmittelwert" bei unzureichender Probenmasse und Probenanzahl.

Bei den 25 Probenahmestellen des untersuchten Flurstücks lassen sich in bezug auf die südlicheren Probenahmestellen des Geländes deutlich höhere Metallgehalte als der Mittelwert und Werte des nördlicheren Geländes nachweisen.

Außer für Cr ergaben sich für die normalverteilten Ergebnisse der Elementgehalte für Zn und Pb keine Gleichheit der Mittelwerte, bei gegebenen Freiheitsgraden von vier und zwei der ausgewerteten Daten auf 95% Signifikanzniveau.

Abbildungsverzeichnis:		
		Seite
Abbildung 1:	Auswertung einer geochemischen Beprobung mittels einer Krigingdarstellung für verschiedene Beprobungsmedien, - man beachte die unterschiedlichen Verteilungsmuster.	6
Abbildung 2:	Zusammenhänge zwischen Messgenauigkeit, Zuverlässigkeit, Richtigkeit, Präzision, Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	13
Abbildung 3:	Das Zielscheibenmodell der Präzision	13
Abbildung 4:	Hierarchie der Unsicherheitskomponenten	14
Abbildung 5:	Mögliche Verteilungen von „kontaminierten“ Partikeln, hier als Schadstoffpartikel definiert	15
Abbildung 6:	Abhängigkeiten und Beziehungen der einzelnen Komponenten der Gesamtstandardabweichung	30
Abbildung 7:	Bildliche Darstellung der und Rechteck- und Dreiecksverteilung	51
Abbildung 8:	Der Bestimmungs- bzw. Abschätzungsprozess der Unsicherheitskomponenten nach der „Bottom up Methode“	53
Abbildung 9:	Kalibrierkurve mit der oberen und unteren Grenze des Prognoseintervalls ("der Vertrauensbänder", nicht exakt)	55
Abbildung 10:	Kalibriergerade Zn202ax (ohne Blindwerte stark überzeichnet)	56
Abbildung 11:	Probenahmeschema und Protokoll der Bodenprobenahme	71
Abbildung 12:	Probenahmeschema für die Bodenprobennahme	72
Abbildung 13:	Probenahmeschema und Probenvorverarbeitungsschema für die Ringversuchsbodenprobenahme	72
Abbildung 14:	Probenahmeschema für die Mischprobenerstellung der Proben (1-25) und (17-25)	73
Abbildung 15:	Schrittfolge der Bodenprobenahme	73
Abbildung 15:	Probenahmeschema der Mischprobenerstellung der Probe (1-25)	74
Abbildung 16:	Handbohrstock zur Durchführung der Bodenprobennahme	74
Abbildung 17:	Das Optima 3000 (ICP-OES) zur Bestimmung der Metalle, hier der Probensamplers	75
Abbildung 18:	Schema der Probenbearbeitung und Auswertung als Doppelbestimmung an unterschiedlichen Analysegeräten	75
Abbildung 19:	Katasterauszug des beprobten Grundstücks	76

Abbildungsverzeichnis:		
		Seite
Abbildung 20: (Anlage 1 zu Kapitel 3.1.1)	Berechnung der Mindestprobenmassen bei unterschiedlichen Annahmen der Probenahmeunsicherheit und der zu erwartenden Gehalte	Anlage 1
Abbildung 20a: (Anlage 1 zu Kapitel 3.1.1)	Berechnung der Mindestprobenmassen bei unterschiedlichen Annahmen der Probenahmeunsicherheit und der zu erwartenden Gehalte	Anlage 1
Abbildung 21:	Häufigkeitsverteilung der 2- und 4-stelligen Vergleichswägungen (Referenzdatei: EWTSGV1a, Tabelle 5, Chart 3)	83
Abbildung 22:	Idealisierte Geometrien der Kieselsteine	105
Abbildung 23:	Korngrößenverteilung der Bodenmischproben X_{1-25} , X_{17-25} und X_{RV} , gemahlen	106
Abbildung 24:	Korngrößenverteilung und deren Summenhäufigkeit der Bodenmischproben X_{1-25} , X_{17-25} und X_{RV} , gemahlen	107
Abbildung 25:	Korngrößenverteilung und die Summenhäufigkeit der Bodenprobe 9.1-4, gemahlen und als Originalbodenprobe	107
Abbildung 26:	RV-Originalprobe, Teilstrich $\cong 0,5$ mm Abbildung: x_{1-25} -Originalprobe mit Grobkorn	109
Abbildung 27:	Schematische Abbildung der Rechteckverteilung und der Normalverteilung	123
Abbildung 28:	Probenteilungs- und Vorbereitungsschema für die originale und vermahlene Probe Nr.17	126
Abbildung 29:	Chromgehalte im Boden, HLVA-Messung, Cr205 ax, Skalenangabe in mg/kg	147
Abbildung 30:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, HLVA-messung, Cr205ax, Skalenangabe in mg/kg	147
Abbildung 31:	Chromgehalte im Boden, eigene Messung, Cr205ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg	147
Abbildung 32:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, Cr205ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg	147
Abbildung 33:	Chromgehalte im Boden, Cr205 rd, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg	148
Abbildung 34:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, Cr205 rd, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg	148
Abbildung 35:	Zn-gehalte im Boden, HLVA-Messung, Zn213 ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg	148

Abbildungsverzeichnis:		
		Seite
Abbildung 36:	Zn-gehalte im Boden, eigene Messung, Zn213ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg	148
Abbildung 37:	Standardunsicherheiten der Zn213ax-Linie, HLVA-Messung, 4-fach Bestimmung, Skalenangabe in mg/kg	149
Abbildung 38:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, eigene Messung, Skalenangabe in mg/kg	149
Abbildung 39:	Zn-gehalte im Boden, eigene Messung, Zn213rd, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg	149
Abbildung 40:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, Zn213rd, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg	149
Abbildung 41:	Pb-gehalte im Boden, HLVA-Messung, Pb220ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg	150
Abbildung 42:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, HLVA-Messung, Pb220ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg	150
Abbildung 43:	Pb-gehalte im Boden, eigene Messungen, Pb220ax, korrigiert mit HLVA-Messung in Nr. 6 Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg	150
Abbildung 44:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, eigene Messungen, Pb220ax, korrigiert, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg	150
Abbildung 45:	Pb-gehalte im Boden, eigene Messungen, Pb220ax, korrigiert mit HLVA-Messung in Nr. 6, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg	151
Abbildung 46:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, eigene Messungen, Pb220ax, korrigiert, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg	151
Abbildung 47:	Pb-gehalte im Boden, eigene Messungen, Pb220rd, korrigiert mit HLVA-Messung in Nr. 6, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg	151
Abbildung 48:	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, eigene Messungen, Pb220rd, korrigiert, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg	151
Abbildung 49:	Probenahmeschema für landwirtschaftlich genutzte Böden zur Erkennung von Hot-Spots für zwei Probenahmezyklen	162

Diagrammverzeichnis:		
		Seite
Diagramm 1:	Beziehung zwischen der Probenahmevarianz (s_p^2), Varianz des analytischen Messvorganges (s_A^2) und der Gesamtvarianz der Analyse s_x^2 in Zusammenhang zwischen der Anzahl der Proben und der Anzahl der Analysenproben nach Doerffel.	39
Diagramm 2:	Beziehung zwischen der Probenahmevarianz (s_p^2), Varianz des analytischen Messvorganges (s_A^2) und der Gesamtvarianz der Analyse s_x^2 in Zusammenhang zwischen der Anzahl der Proben und der Anzahl der Analysenproben nach Danzer.	39
Diagramm 3:	Experimentelles Design für die Einzelkomponenten der Bodenprobenahme und Probenvorbereitung	47
Diagramm 4:	Experimentelles Design für die Einzelkomponenten der Bodenprobenahme und Probenvorbereitung	48
Diagramm 5:	Korngrößenfraktionen der Probe nach Durchgang durch eine Schlagkreuzmühle Sieb <0,15 mm	80
Diagramm 6:	Partikelanteile und Summenlinien der vermahlenden Bodenproben	80
Diagramm 7:	Partikelanteile und Summenlinien der vermahlenden und originalen Bodenproben im Vergleich	80
Diagramm 8:	Zinkmessungen aller korrigierten Linien nach radialer und axialer Auswertung inkl. der HLVA-Vergleichsmessungen (Reverenz: 2diamanova-Zn; Blatt: Diagramm2)	93
Diagramm 9:	Gesamtdaten der Bleimessungen, inkl. der zu hohen Pb283-er Linien	94
Diagramm 10:	Gesamtdaten der Chrommessungen	94
Diagramm 11:	Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königswasseraufschlüsse für Zn (PA, ax, rd)	98
Diagramm 12:	Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königswasseraufschlüsse für Zn, ausreißerbereinigt (PA, rd, ax)	99
Diagramm 13:	Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königswasseraufschlüsse für Cr, ausreißerbereinigt (PA, ax, rd)	100
Diagramm 14:	Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königswasseraufschlüsse für Cr, ausreißerbereinigt (PA, PH, rd, ax)	101
Diagramm 15:	Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königswasseraufschlüsse für Pb, ausreißerbereinigt (PA, rd, ax)	101

Tabellenverzeichnis:		
		Seite
Tabelle 1:	Mathematische Beziehungen der Varianzanalyse	30
Tabelle 2:	Schema der zweidimensionalen Varianzanalyse	32
Tabelle 3:	Mathematische Zusammenhänge der zweidimensionalen Varianzanalyse	33
Tabelle 4:	Vergleich der Ansätze der Probenanzahl, Analysenanzahl und Probenahmeunsicherheiten von Danzer und Doerffel	35
Tabelle 5:	Definitionen der Unsicherheitsparameter von Doerffel und Danzer	35
Tabelle 6:	Annahmen für bestimmte Werte von s_A, s_p bei vorgegebener Anzahl von Parallelproben und Parallelbestimmungen für die Ringversuchsteilnehmer nach Doerffel (Definitionen siehe Tabelle 2)	37
Tabelle 7:	Annahmen für bestimmte Werte von s_A, s_p bei vorgegebener Anzahl von Parallelproben und Parallelbestimmungen für die Bodenproben nach Doerffel (Definitionen siehe Tabelle 2)	37
Tabelle 8:	Annahmen für bestimmte Werte von s_A, s_p bei vorgegebener Anzahl von Parallelproben und Parallelbestimmungen für die Bodenproben nach Doerffel (Definitionen siehe Tabelle 2)	38
Tabelle 9:	Annahmen für bestimmte Werte von s_A, s_p bei vorgegebener Anzahl von Parallelproben und Parallelbestimmungen für die Bodenproben nach Danzer (Definitionen siehe Tabelle 2); Quelle: Reprebe 2.xls, Blatt 7	38
Tabelle 10:	Abschätzung der Gesamtproben bei Vorgaben der Probenahmeunsicherheit von 5% rel. und einer Gesamtunsicherheit von 1 % rel.	40
Tabelle 11:	Formelvergleich zum Thema Probenahmeunsicherheit und -inhomogenität und möglichen Vereinfachungen für die Spurenanalytik	44-46
Tabelle 12:	Konzentrationsniveaus der Aufschlusslösungen für Direktbestimmungsmethoden	54
Tabelle 13:	Kalibrierstandards mit einer x_i behafteten Volumenunsicherheit	55
Tabelle 14:	Eingesetzte und gemessene Kalibrierstandards (M_e = Metallkonzentration)	57
Tabelle 15:	Beziehungen für Wertepaare der Korrelationsbetrachtung	59
Tabelle 16:	Prüfung der Kalibrierabweichung	62
Tabelle 17:	Formeln für mittlere Abweichung	62

Tabellenverzeichnis:		
		Seite
Tabelle 18:	Formeln für die Varianz der Richtigkeitsprüfung	62
Tabelle 19:	Rundungsabhängigkeiten in Abhängigkeiten vom Waagentyp	63
Tabelle 20:	Prüfung durch außermittige Belastung	64
Tabelle 21:	Varianz der außermittigen Belastung nach [94]	64
Tabelle 22:	Vorgabe für mittige Belastung - Tara-Abgleich	64
Tabelle 23:	Mittiger Prüflastabgleich und Differenzbildung	65
Tabelle 24:	Richtigkeitsprüfung	65
Tabelle 25:	Basisformel zur Schätzung der Kalibrierunsicherheit der Waagen	65
Tabelle 26:	Varianz der Temperatureinflüsse	65
Tabelle 27:	Optische, sensorische und subjektive Bemerkungen der Probenahme	76/77
Tabelle 28:	Optische, sensorische und auch subjektiven Bemerkungen der 2. Probenahme mit Farbskala nach Bildschirmausmusterung	78/79
Tabelle 29:	Zusammenfassende Daten des Bodens	80
Tabelle 29a:	Heizphasen des Aufschlusssystems	81
Tabelle 30: (Anlage 2 zu Kapitel 3.9.1)	Einstellungsparameter des ICP-Optima-Gerätes-1	Anlage 2
Tabelle 31: (Anlage 2 zu Kapitel 3.9.1)	Weitere Randbedingungen zur Elementwellenlängeneinstellung	Anlage 2
Tabelle 32:	Standardunsicherheit der Messkolben, rechteckverteilt	82
Tabelle 33:	Standardunsicherheit der Messkolben, absolut und relativ	82
Tabelle 34:	Wägeunsicherheitsanteile für die Einwaagemassen der Bodenproben.	82
Tabelle 35:	Unsicherheitsanteile der Wägekomponten	83
Tabelle 36:	Verfahrensstandardabweichung des Ringversuches	84
Tabelle 37:	Top-Down-Ergebnis der Analysenunsicherheit	84
Tabelle 38:	Vergleich der Regressionsrechnung mittels Monte-Carlo-Simulation mit der einfachen Regressionsanalyse	86

Tabellenverzeichnis:		
		Seite
Tabelle 39:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Radialmessung)	87
Tabelle 40:	Einzelergebnisse c_{pi} der Bodenprobe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Radialmessung)	87
Tabelle 41:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Kalibrierstandards (Peakflächenauswertung aus Radialmessung)	87
Tabelle 42:	Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakflächenauswertung aus Radialmessung)	88
Tabelle 43:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Axialmessung)	89
Tabelle 44:	Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Axialmessung)	89
Tabelle 45:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakflächenauswertung aus Axialmessung)	89
Tabelle 46:	Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Axialmessung)	89
Tabelle 47:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Bodenprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakhöhenauswertung aus Radialmessung)	89
Tabelle 48:	Einzelergebnisse c_{pi} der Bodenprobe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakhöhenauswertung aus Radialmessung)	89
Tabelle 49:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakhöhenauswertung aus Radialmessung)	90
Tabelle 50:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakhöhenauswertung aus Radialmessung)	90
Tabelle 51:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) aus der Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakhöhenauswertung aus Axialmessung)	90
Tabelle 52:	Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakhöhenauswertung aus Axialmessung)	90

Tabellenverzeichnis:		
		Seite
Tabelle 53:	Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) aus der Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakhöhenauswertung aus Axialmessung)	90
Tabelle 54:	Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakhöhenauswertung aus Axialmessung)	90
Tabelle 55:	Zusammengefasste 2222-Serie, RV-/ Std-Zn213-Daten nach axialer und radialer Messung	91
Tabelle 56:	Zusammengefasste Zn-Daten der 2222-Serie nach axialer und radialer Messung	92
Tabelle 57:	Peakhöhenresultate der Zn-Daten der 2222-Serie nach Std-Kalib, Zn213ax	92
Tabelle 58:	Genutzte Formel zur Bestimmung der Bodendichte anhand einer Ringversuchsprobe RV1	95
Tabelle 59:	Budget der Ergebnisunsicherheit der Dichtebestimmung	95
Tabelle 60:	Zink-Ergebnisse der Plateaumessungen aus radialen und axialen Messungen der Linien in Vergleich mit der RV-Auswertung	102
Tabelle 61:	Chrom-Ergebnisse der Plateaumessungen aus radialen und axialen Messungen der Linien in Vergleich mit der RV-Auswertung	103
Tabelle 62:	Korngrößenverteilung der Proben -Teil 1	108
Tabelle 63:	Korngrößenverteilung der Proben -Teil 2	108
Tabelle 64:	Berechnungstabelle zur Korngrößenbestimmung, hier: Auswertungen der Anteile für Partikel in den Bodenproben RV, X1-25 und 17-25	110
Tabelle 65:	Zwischenergebnisse der Faktoren der BBePi-Gleichung	112
Tabelle 66:	Übersicht über die analytischen Anteile der Probenahmeunsicherheit unter Berücksichtigung des Erweiterungsfaktors $k=1, 2$, sowie das dazugehörige relative Ergebnis	112
Tabelle 67:	Abschätzung der Probenahmeunsicherheit für Zink	113-114 quer-
Tabelle 68:	Abschätzung der Probenahmeunsicherheit für Chrom	115-116 quer
Tabelle 69:	Abschätzung der Probenahmeunsicherheit für Blei	117 quer
Tabelle 70:	Normalverteilte relative Unsicherheitsanteile der Probenahmeunsicherheitskomponenten nach Baule und Benedetti-Pichler (eigene Messungen)	118-119 quer

Tabellenverzeichnis:		
		Seite
Tabelle 71:	Normalverteilte, relative Unsicherheitsanteile der Probenahmeunsicherheitskomponenten der RV-Ergebnisse nach Baule und Benedetti-Pichler	120 quer
Tabelle 72:	Homogenitätsanalyse der Ringversuchsproben (HLVA-Daten)	121
Tabelle 73:	Zusammenfassung der RV-Auswertung mit den erforderlichen statistischen Kennzahlen	122
Tabelle 74:	Ergebnisse der Bodenproben der untersuchten Ackerfläche anhand der 25 Probenahmepunkte (Site-Untersuchungen)	123
Tabelle 75:	Schätzung (Zusammenstellung) der Unsicherheitskomponenten aus eigenen Daten normal und rechteckverteilt (eckwerteberechnet)	124
Tabelle 76:	Gesamtunsicherheitsbetrachtung Schätzung der Gesamtunsicherheit und Vergleich der Unsicherheiten der Ringversuchsergebnisse mit eigenen Messungen mit Hilfe der Formel von Baule und Benedetti-Pichler	125
Tabelle 77:	Originalboden mit gemahlene Böden, Referenzdatei: Probenahmeunsicherheit, Blatt: Vergleich-Original-Mahlgut	127
Tabelle 78:	Einzeldaten für Zn der Originalbodenprobe und der vorbehandelten Bodenprobe 17.1-(1.1-1.4)	129
Tabelle 79:	Einzeldaten für Pb der Originalbodenprobe und der vorbehandelten Bodenprobe 17.1-(1.1-1.4)	130
Tabelle 80:	Einzeldaten für Cr der Originalbodenprobe und der vorbehandelten Bodenprobe 17.1-(1.1-1.4)	131
Tabelle 81:	Vergleiche der Probenahmen anhand der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 5	132
Tabelle 82:	Vergleiche der Probenahmen anhand der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 9	133
Tabelle 83:	Vergleiche der Probenahmen anhand der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 11	133
Tabelle 84:	Vergleiche der Probenahmen anhand der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 14	134
Tabelle 85:	Vergleiche der Probenahmen anhand der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 17	134
Tabelle 86:	Vergleich der Probenahmeserien anhand der normalverteilten Zn-Daten mit Hot-Spots	136

Tabellenverzeichnis:		
		Seite
Tabelle 87:	Berechnung der Probenahmeunsicherheit (normalverteilt) mit und ohne Hot-Spot für Zn, Berechnung der Mittelwerte (rechteckverteilt)	137
Tabelle 88:	Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (normalverteilt) für Zn	138
Tabelle 89:	Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (rechteckverteilt) für Zn	138
Tabelle 90:	Vergleich (normalverteilt) der Serien mit Hot-Spots für Chrom	139
Tabelle 91:	Berechnung der Mittelwerte aus der Eckwerteberechnung (rechteckverteilt) für Chrom	140
Tabelle 92:	Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (normalverteilt) für Chrom	140
Tabelle 93:	Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (rechteckverteilt) für Chrom	141
Tabelle 94:	Vergleich (normalverteilt) der Serien mit Hot-Spots für Pb	142
Tabelle 95:	Berechnung der Mittelwerte (rechteckverteilt)	143
Tabelle 96:	Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (normalverteilt) für Pb	143
Tabelle 97:	Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (rechteckverteilt) für Pb	144
Tabelle 98:	Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Blei	152-154
Tabelle 99:	Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Chrom	154-155
Tabelle 100:	Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Zink	156-157
Tabelle 101:	Schätzung der Analysenunsicherheit als Teil der Gesamtunsicherheit S. 161-162	161-162
Tabelle 102:	Schätzung der Probenahmekennzahl für Blei	160
Tabelle 103:	Schätzung der Probenahmekennzahl für Chrom	161
Tabelle 104:	Schätzung der Probenahmekennzahl für Zink	161
Tabelle 105:	Ausgewählte Daten aus den Tabellen 98-100	162

Literaturliste in numerierter Reihenfolge

- [0] N. N.: JCGM 200:2008; International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM), (BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML), 3rd edition, 2008.
- [1] Baule, B.; Bendetti-Pichler, A.: Zur Probenahme aus körnigen Materialien. Fresenius Zeitschrift Analyt. Chemie 74 (1928) S. 442-456
- [2] Wilson, A. D.: The Sampling of Silicate Rock Powders for Chemical Analysis, Analyst 89, 18-30, 1964
- [3] Doerffel, Klaus, Statistik in der analytischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, Dritte Auflage 1984, ISBN 3-527-26122-2, S. 67-71
- [4] Gy, P., Sampling of particulate materials - theory and practice, Elsevier, Amsterdam, 1979
- [5] Danzer K., Jena, Probenahme inhomogener Materialien, Statistische Modelle und ihre praktische Relevanz -Teil 1-, GIT Fachz. Lab. 11/95, S. 928-938
- [6] Danzer K., Jena, Probenahme inhomogener Materialien, Statistische Modelle und ihre praktische Relevanz -Teil 2-, GIT Fachz. Lab. 11/95, S. 1019-1023
- [7] Sachs, Lothar, Angewandte Statistik, Siebte Auflage, Springer-Verlag, ISBN 3-540-52085-6, Kap. 162, Binominalverteilung S. 266-271
- [8] N. N. „GUM“ “Guide To The Uncertainty In Measurement” (Unsicherheitsbestimmung von Messungen) ISO - International Standard Organisation, Genf, 1993, ISBN 92-67-10188-9
- [9] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, S. 2-22, English Edition, First Edition 1995, Eurachem Working Group, Crown Copyright, ISBN 0-948926-08-02
- [10] N. N., Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; Deutsche Übersetzung des "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" Herausgeber: DIN Deutsches Institut für Normung e.V. 1995, 1. Auflage, Kap. 2, Definitionen, S. 2, ISBN 3-410-13405-0
- [11] Lothar Sachs, Statistische Methoden, Kap. 12, S. 161-164, Siebte Auflage 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7
- [12] N. N., Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; Deutsche Übersetzung des "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" Herausgeber: DIN Deutsches Institut für Normung e.V. 1995, 1. Auflage, Kap. 2, Definitionen, Punkt 2.3. S. 3, ISBN 3-410-13405-0
- [13] N. N., DIN 1319 Teil 3, Seite 1, Kapitel 2.2.4 DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Herausgeber: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, Dez. 1968
- [14] Doerffel, Klaus Statistik in der analytischen Chemie, 5. bearb. Auflage, Kap. 4, S. 55-76, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig 1990, ISBN 3-342-00557-2, analog: Klaus Doerffel, Statistik in der analytischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 3. Auflage 1984, ISBN 3-527-26122-2, S. 51-72
- [15] Adolph, Dr. W., Baumgarten, Dr. D., Schmid, Dr. T., Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 6, Analysenverfahren – Fachgremium Altlastenanalytik –, Arbeitshilfe - Angabe der Messunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Altlastenbereich, 2. korrigierte und verbesserte Fassung, Okt. 2003, Verfasser: Institut Fresenius GmbH, Taunusstein, Bearbeitung und Herausgeber: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dezernat Altlasten und Schadensfälle

- [16] Magnusson, B., Näykki, T., Hovind H., Krysell M., Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, NT TECHN REPORT 537, Approved 2003-05, Published by Nordtest, ISSN: 0283-7234, Internet: www.nordtest.org, 02150 Espoo Finland, Mai 2003,
- [17] Magnusson, B., Näykki, T., Hovind H., Krysell M., Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, NT TECHN REPORT 537, Approved 2003-05, Published by Nordtest, ISSN: 0283-7234, Internet: www.nordtest.org, 02150 Espoo Finland, Mai 2003
- [18] N. N.: DIN EN ISO/IEC 17025: 2000, Veröffentlichung 2000; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, Beuth Verlag, Berlin
- [19] N. N.: DIN 1319 - 3 (1996): Grundlagen der Messtechnik – Teil 3: Auswertung von Messungen einer Messgröße, Messunsicherheit, Beuth Verlag, Berlin
- [20] N. N.: DIN 1319 - 4 (1999): Grundlagen der Messtechnik – Teil 4: Auswertung von Messungen, Beuth Verlag, Berlin
- Noak, S., Hässelbarth, W.: Konzept zur Angabe von Messunsicherheiten in chemischen Laboratorien der Abteilung I der BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin, August 2002
- [21] Noak, S., Hässelbarth, W.; Konzept zur Angabe von Messunsicherheiten in chemischen Laboratorien der Abteilung I der BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin, August 2002
- [22] N. N.: DIN EN ISO 11885: April 1998 (E22); Wasserbeschaffenheit: Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie Abweichung für Boden und Klärschlamm: Bestimmung aus Königswasserextrakt; Beuth Verlag, Berlin
- [23] N. N.: Angabe der Unsicherheit in der quantitativen Prüfung, Version 1.0 • Bestätigt am 16.04.1998 • EAL-G23, DAR-Geschäftsstelle, BAM, Berlin
- [24] Eurachem/Eurolab-Measurement-Uncertainty-Expert-Group, Ellison, S., Golze, M., Hässelbarth, W. (*Convenor*), Hammerschmidt, U., Hinrichs, W., Kurfürst U., Magnusson, B. T. Näykki, T., Priel, M., Peil, B., Ruiz, P. R., Schmidt, A. Technical report: Measurement Uncertainty Revisited: How to compare and combine uncertainty estimates, 2007
- [25] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, S. 65, English Edition, First Edition 1995, Eurachem Working Group, Crown Copyright, ISBN 0-948926-08-02, Kap. 2, S.2
- [26] Unsicherheit im Analysenergebnis für feste Proben mit Atomspektrometrie, Kurfürst, U., Rehnert, A., Hollenbach, H., Peil, B., GIT Fachz. Lab. 7/95, S. 662-667
- [27] Spirgath, T.: Entwicklung von Kriterien zur Beurteilung der Unsicherheiten bei der Probennahme von Feststoffen, Dissertation am Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin, 2006
- [28] Nestler, A.: Bestimmung der Messunsicherheit für die Verfahren und Methoden zur Bodenanalytik des Anhanges 1 der Bundes-Bodenschutzverordnung und Altlastenverordnung, Dissertation am Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin, 2007
- [29] Wagner G., Lischer, P., Theocharopoulos, S., Muntau, H., Desaulles, A., Quevauviller, A. Ph., in: The Science of the total Environment 264, 2001 Verlag Elsevier, Artikel: Quantitative evaluation of the CEEM soil sampling intercomparison, S. 73-101
- [30] N. N., Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente (ISO 11466, 1995) Herausgegeben vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. 1997, Beuth-Verlag GmbH, 10772 Berlin

- [31] Ramsey, M. H., Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, February 1998, Vol. 13 (97–104)
- [32] N. N. in: LAGA PN 98, Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen, *Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA)* Erich Schmidt Verlag, 10785 Berlin, ISBN 3-503-07037-0
- [33] N. N., Anforderungen an Probenahme, Probenvorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften, *Verwaltungsvereinbarung zwischen der Oberfinanzdirektion (OFD) Hannover und der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) vom 05.09.1995, Neufassung 15.05.2000, aktualisierte Fassung: Februar 2001*, Download von der website: dap.de, Dokumente, 2002
- [34] Ramsey, M. H., Appropriate rather than representative sampling, based on acceptable levels of uncertainty, *Accred Qual Assur* (2002) 7: S. 274-280, DOI 10.1007/s00769-002-0489-4, Springer Verlag 2002, Presented at EUROLAB/EURACHEM Workshop “Sampling” 5-6. Nov. 2001
- [35] Baule, P., Benedetti-Pichler, A.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 74, 442, 1928
- [36] Danzer, K., Küchler L.: *Homogenitätskriterien für festkörperanalytische Untersuchungen*, *Talanta*, Vol. 24, 1977, S. 561 – 565
- [37] De Zorzi, P., Belli, M., Barbizzi, S., Menegon, S., Deluisa, A.: A practical approach to assessment of sampling uncertainty, *Accred Qual Assurance*, Nr. 7, S. 182 –188, Springer Verlag, New York, 2002
- [38] Doerffel, Klaus, *Statistik in der analytischen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, Dritte Auflage 1984, ISBN 3-527-26122-2, S.121-136, Kap. 2.2 S.21-26; Kap. 9.1-9.2 S.138-141
- [39] Danzer, K., Jena, *Probenahme inhomogener Materialien, Statistische Modelle und ihre praktische Relevanz -Teil 1-*, GIT Fachz. Lab. 11/95, S. 934 - 935
- [40] Hässelbarth, W. "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen", Bundesanstalt für Materialforschung (BAM), Workshop Ergebnisunsicherheit von Prüfungen und Analysen, 06.02.1997, Berlin, Tagungsband
- [41] N. N.: DIN 38402-A 11, 1995-12, *Probenahme von Abwasser*, Beuth-Verlag, Berlin, VCH-Verlag Weinheim, 1998 ständig aktualisierte Loseblattsammlung
- [42] Thompson, M. und Maguire, M., *Estimating and Using Sampling Precision in Surveys of Trace Constituents of Solids in: Analyst*, September 1993, Vol. 118 S. 1107-1110
- [43] Ramsey, M. H., Sampling as a source of measurement uncertainty: Techniques for quantification and comparison with analytical sources in *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, February 1998, Vol. 13, S. 97-104
- [44] Müskens, P. J. W. M. and Kateman, G., Sampling of Internally correlated lots. The reproducibility of gross samples as a function of sample size, lot size and number of samples, Part I. Theory, *Analytica Chimica Acta*, 103 (103) 1978, S. 1-9, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
- [45] Kateman, G. and Müskens P. J. W. M., Sampling of Internally correlated lots. The reproducibility of gross samples as a function of sample size, lot size and number of samples, Part II. Implications for Practical Sampling Analysis, *Analytica Chimica Acta*, 103 (103) 1978, S. 11-20, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
- [46] Einax, J. W.: *Probenahme in der Umweltanalytik, Chemometrische Aspekte*, (Analytiker Taschenbuch 1998-1999 ?, Quelle unbekannt

- [47] Doerffel K. und Wundrack A. (1986) in Fresenius, W., Günzler, H., Huber, W., Lüderwald, I., Tölg, G., Wisser, H., (Hrsg.) 1986 Analytiker Taschenbuch, Bd. 6, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S.37 ff.
- [48] M. Thompson und M. Maguire: Estimating and Using Sampling Precision in Surveys of Trace Constituents of Soils, in *Analyst*, September 1993, Vol. 118, S. 1107-1110
- [49] Kraft, G. Probenahme an festen Stoffen, Analytiker-Taschenbuch, Band 1, (Hrsg.: Kienitz, H., Bock, R., Fresenius, W., Huber, W., Tölg, G.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983, S.23-41
- [50] Lothar Sachs, *Statistische Methoden*, Kap. 14, S. 177-195, Siebte Auflage 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7
- [51] Funk, W., Dammann, V., Vonderheid, C. u. Goehlmann; *Statistische Methoden in der Wasseranalytik*, VCH-Verlag 1985, ISBN 3-527-26307-1, S. 11-15
- [52] Golze, M., Einführung in das Problemfeld "Ergebnisunsicherheit", Bundesanstalt für Materialforschung (BAM), Workshop Ergebnisunsicherheit von Prüfungen und Analysen 06.02.1997, Berlin, Kapitel im Tagungsband, S. 3-4
- [53] N. N., DIN 5725 Teil 1 aus DIN ISO 3534-1, Kapitel 3.6, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Herausgeber: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin, Normausschuß Qualitätsmanagement, Statistik und Zertifizierungsgrundlagen (NQSZ), Seite 15, Nov. 1997
- [54] Golze, M., Einführung in das Problemfeld "Ergebnisunsicherheit", Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) Workshop Ergebnisunsicherheit von Prüfungen und Analysen 06.02.1997, Berlin, Tagungsband
- [55] Grobecker, K. H., Kurfürst, U., Stoeppler, M.: in "Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik, Band 2", Herausgeber: Bernhard Welz, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1986, ISBN 3-527-26539-2, Seite 81-89
- [56] Danzer, K., *Sampling of Inhomogenous Materials. Statistical Models and their Practical Relevance*, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 40, S. 429-453, 1995
- [57] Ramsey, M. H., Argyraki, A., Thompson, M., *Estimation of Sampling Bias Between Different Sampling Protocols on Contaminated Land*
- [58] Baule, B.; Bendetti-Pichler, A.: Zur Probenahme aus körnigen Materialien. *Z. analyt. Chemie* 74, 1928, S. 444
- [59] Danzer, K., Kuchler, L.: Homogenitätskriterien für festkörperanalytische Untersuchungen, *Talanta*, Vol 24, 1977, S. 561-565
- [60] Malissa, H., Grassbauer, M., Hoke, E.: Quantitative Flächenanalyse mit der Mikrosonde unter Verwendung des energiedispersiven Systems, *Mikrochimica Acta [Wien]* 1975 I, S. 35-50
- [61] Ingamells, C. O., *New Approaches to Geochemical Analysis And Sampling*, *Talanta*, Vol. 21, S. 141-155, Pergamon Press, Great Britain
- [62] M. Stoeppler, U. Kurfürst und K.-H. Grobecker, Ingamells C.O., Untersuchungen über die Schwermetallanalyse in Feststoffen mit der direkten Zeeman-Atomabsorptions-Spektroskopie, Teil 5 Der Homogenitätsfaktor als Kenngröße für pulverisierte Feststoffproben, *Fresenius-Zeitschrift Analytische Chemie* (1985) 322, S. 687-691, Springer-Verlag 1985

- [63] Ingamells, C.O., Letter to the Editor, Derivation of the sampling constant equation, *Talanta*, Vol 23, S. 263-264, Pergamon Press, Great Britain (compare to [61])
- [64] Doerffel, Klaus, *Statistik in der analytischen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, Dritte Auflage 1984, ISBN 3-527-26122-2, S. 121-127, Kap. 8.1
- [65] Sachs, Lothar, *Statistische Methoden*, Kap. 15, S. 0 und 219, hier U. Kap. 153, S. 215-227, Siebte Auflage 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7
- [66] Doerffel, Klaus, *Statistik in der analytischen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, Dritte Auflage 1984, ISBN 3-527-26122-2, S.121-136, analog: Doerffel, Klaus,: 5. bearb. Auflage 1990, Kapitel 8, S. 133-152, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990, ISBN 3-342-00557-2
- [67] Doerffel, K., Geyer, R., Müller, H., *Analytikum*, Kap. 10.2, S. 541-544, hier Beispiel S. 543, Neunte Auflage 1994, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, ISBN 3-342-00644-7
- [68] Danzer, K., Marx, G.: Application of two-dimensional variance analysis for the investigation of homogeneity of solids, *Analytica Chimica Acta*, 110, 1979, S. 145-151
- [69] Doerffel, Klaus, *Statistik in der analytischen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, 5. erweiterte Auflage 1990, Kapitel 8, S. 133-152, ISBN 3-342-00557-2
- [70] N. N., *Methodenbuch Band I, Die Untersuchung von Böden*, 4. Auflage, neubearbeitet von Prof. Hoffmann, Dr. Georg, 1991, VDLUFA-Verlag, Darmstadt, Kapitel A1, Probenahme: Entnahme, Transport und Aufbereitung von Bodenproben
- [71] N. N., *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; Deutsche Übersetzung des "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement"*, Herausgeber: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 1995, 1. Auflage, Kap. 4.3, Ermittlungsmethode B der Standardunsicherheit, S. 14, ISBN 3-410-13405-0
- [72] Lothar Sachs, *Statistische Methoden*, Kap. 1385, Die Spannweite, S. 147-149, Siebte Auflage 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7
- [73] Lothar Sachs, *Statistische Methoden*, Kap. 137, Das Wahrscheinlichkeitsnetz, S. 147-149, Siebte Auflage 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7
- [74] N. N., *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; Deutsche Übersetzung des "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement"* Herausgeber: DIN Deutsches Institut für Normung e.V. 1995, 1. Auflage, Anhang F, Praktische Anleitung zur Ermittlung von Unsicherheitskomponenten, S. 56, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin, ISBN 3-410-13405-0, S. 19, 54
- [75] *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, deutsche Übersetzung des Guide: "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, S. 65, English Edition, First Edition 1995, Eurachem Working Group, Crown Copyright, ISBN 0-948926-08-02"*, Herausgeber : DIN Deutsches Institut für Normung e.V. , Beuth Verlag GmbH, Berlin, ISBN 3-410-13405-0, S. 19, 54
- [76] Ramsey, M. H., Argyraki, A. und Thompson, M. "On the Collaborative Trial in Sampling in: *Analyst*, September 1995, Vol. 120, S. 2309- 2312"
- [77] N. N.: *Draft ISO/DIS 11352 ISO/CD 11352, ISO/TC 147/SC 2/WG 48, August 2009; Water quality — Determination of measurement uncertainty of chemical and physicochemical methods based on validation and analytical quality control data*, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin
- [78] EURACHEM/CITAC *Guide Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen*, Zweite Auflage, Herausgeber, Ellison, S. L. R. (LGC, UK), Rösslein, M. (EMPA, Switzerland), Williams, A. (UK), *Composition of the Working Group*, S. 25, Kap. 8.1.4 und 8.1.6

- [79] Anderson, S., Barwick, V., Brereton, P., Ellison, S., Thompson, M., Willetts, P., Wood R.: "An Investigation into the Application of Measurement Uncertainty in Food Analysis, 2nd Eurachem Workshop: Measurement Uncertainty in Chemical Analysis, Current Practice and Future Directions, Berlin, 29-30. September 1997, organisiert von der BAM, Eurachem/D und EUROLAB-Deutschland"
- [80] Unsicherheit im Analysenergebnis für feste Proben mit Atomspektrometrie, Kurfürst, U., Rehnert, A., Hollenbach, H., Peil, B., GIT Fachz. Lab. 7/95, S. 662-667
- [81] N. N., DIN 38402 Teil Ringversuche, Auswertung (A42), herausgegeben vom Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Mai 1984, 10772 Berlin, Beuth Verlag GmbH und Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 13. Lieferung 1984, VCH-Verlag, Weinheim, S. 19
- [82] Kurfürst, U., ed. al., Solid sample analysis, Direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP, Kap. 2.3.1, S. 62-69, ISBN 3-540-62470-8, 1998, Springer Verlag
- [83] Sachs, Lothar, Angewandte Statistik, Siebte Auflage, Springer-Verlag, ISBN 3-540-52085-6, Kap. 54, Abhängigkeitsmaße: Korrelation und Regression, hier: Schätzverfahren, S. 518-524, hier S. 520
- [84] Sachs, Lothar, Angewandte Statistik, Siebte Auflage, Springer-Verlag, ISBN 3-540-52085-6, Kap. 51, Abhängigkeitsmaße: Korrelation und Regression, hier Vorbemerkungen und Übersicht, S. 490-507, hier S. 502
- [85] Funk, W., Dammann, V., Vonderheid, C. u. Oehlmann, G.; Statistische Methoden in der Wasseranalytik VCH-Verlag 1985, ISBN 3-527-26307-1, S. 35-48
- [86] Funk, W., Dammann, V., Vonderheid, C. u. Oehlmann, G.; Statistische Methoden in der Wasseranalytik VCH-Verlag 1985, ISBN 3-527-26307-1, S. 70-79
- [87] N. N., Strategien für die Wasseranalytik, Verfahrensabwicklung, Validierung und Qualitätssicherung in der Routine, DEV-39. Lieferung 1997, VCH-Verlag Weinheim, Loseblattsammlung
- [88] Statistik in der analytischen Chemie, Klaus Doerffel, 5. bearb. Auflage, Kapitel 9.2 Charakteristik von Zusammenhängen (Regressionsrechnung) hier S. 159-164
- [89] Doerffel, Klaus, Statistik in der analytischen Chemie, 5. bearb. Auflage, Kap. 9.2.2 und 9.2.3, S. 164-171, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig 1990, ISBN 3-342-00557-2
- [90] Zwanziger, Heinz W., Statistik-Vademekum, Kap. 1.4, Statistische Absicherung der Koeffizienten, S. 29-31, Lehrmaterial zur Analytikerausbildung der Fachhochschule Merseburg 2000, 7. Auflage, Herbstsemester 2000
- [91] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, S. 66, B21-B25, English Edition, First Edition 1995, Eurachem Working Group, Crown Copyright, ISBN 0-948926-08-02
- [92] Sachs, Lothar, Statistische Methoden, Kap. 1365, Das gewogene arithmetische Mittel, die gewogene Varianz, und das gewichtete arithmetische Mittel, S. 137-139, 7. Auflage 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7
- [93] Otto, M., Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik, Kap 2, S. 23, VCH-Verlag Weinheim, 1997, ISBN 3-527-28849-X
- [94] N.N., DIN 38402 Teil Ringversuche, Auswertung (A42), herausgegeben vom Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Mai 1984, 10772 Berlin, Beuth Verlag GmbH und Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 13. Lieferung 1984, VCH-Verlag, Weinheim, S. 19

- [95] N. N., DKD-Richtlinie (Entwurf), Kalibrierung elektronischer nichtselbsttätiger Waagen, DKD-R NSW, Ausgabe 05.11.1997, Harmonisierung zur internationalen Empfehlung R76 / EN 45 501 (Metrologische Aspekte nichtselbsttätiger Waagen), Blätter 1-5
- [96] N. N., DIN 32645 Nachweis-, Erfassungs-, und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung Statistische Formeln und Auswertung von Messergebnissen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Mai 1994
- [97] N. N. DKD-Richtlinie (Entwurf), Kalibrierung elektronischer nichtselbsttätiger Waagen, DKD-R NSW Ausgabe 05.11.1997 Harmonisierung zur internationalen Empfehlung R76 / EN 45 501 (Metrologische Aspekte nichtselbsttätiger Waagen), Blätter 4 und 5
- [98] Küster, F.W., Thiel, A., Fischbeck, K., Logarithmische Rechentafeln, 101. Auflage, 1972, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, Tafel 6, S.119-126, ISBN 3-110-03973-7
- [99] Prof. Bolbach, FH Darmstadt, Mitschrift der Vorlesung Laborpraxis und Messtechnik vom 05.06.1978, SS 1978, "Dichtebestimmung für körnige homogene kompakte Stoffe"
- [100] Ilk, F. und Nimmervoll, W., 1974, Streuung von Analysenergebnissen von Boden und Pflanzen innerhalb eines Weizenfeldes. Land- und Forstwirtschaftliche Forschung in Österreich, Band VI, S. 97-102
- [101] Cameron, D. R., Nyborg, M., Toogood, J. A. and Laverty, D. H., 1971: Accuracy of field sampling in soil tests. Can. J. Soil. Sci., 51, S. 165-175
- [102] Honsel, U., Ellinghaus, R., Janssen, E., Mitteilung der Hess. Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt über die Ergebnisse des Bodenringversuches 97/98, 1998, Veröffentlichung der HLVA Kassel, heute: Hess. Dienstleistungszentrum für Landwirtschaft, Gartenbau und Naturschutz, LUFA Kassel, Am Versuchsfeld 13, 34128 Kassel
- [103] Munsell-Farbtafel
- [104] Sachs, Lothar, Angewandte Statistik, Kap. 3, 311 S. 330, 7. Auflage 1992, Springer-Verlag, ISBN 3-540-52085-6
- [105] Volkmer, M., Nölte, J., Fachbeitrag Umweltanalytik: „Klassifizierung und Charakterisierung von Abfällen und Altlasten mit der ICP-Atomemissionsspektrometrie in Anlehnung an DIN-Verfahren“, Laborzeitschrift Labo 3/92, S. 22-31
- [106] Informationsschrift der Fa. Perkin Elmer zum Anwenderseminar Februar 1998
- [107] Küster, F. W., Thiel, A., Fischbeck, K., Verlag: Walter de Gruyter 1972, ISBN 3-1100-3973-7, Tafel 6, S. 119-122, Dichtebestimmung
- [108] Noack, S., Bundesanstalt für Materialforschung, Programm zur Messwertunsicherheit-vergleichende Testläufe nach der Monte-Carlo-Simulationsmethode, Okt. / Nov. 2002
- [109] Mündliche Information und Hinweis von Magnusson, Bertil im Rahmen der 8. Sitzung des NA 119-01-03-06-03 AK „Messunsicherheit“ am 02.04.09 in Berlin
- [110] Fälber, W., Räthe, C., Laborpraxis für Chemieerberufe, Verlag Harry Deutsch 1988, ISBN 3-8171-1038-3, Kap 1.4.4.2, S. 79-80, Dichtebestimmung
- [111] Editoren: Ellison, S. L. R. (LGC, UK), Rosslein, M. (EMPA, Switzerland), Williams, A., (UK) EURACHEM/CITAC Guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition, S. 26, Edition Jahr 2000, Internet-Eurachem-Download, 2001
- [112] Editoren: Ellison, S. L. R. (LGC, UK), Rosslein, M. (EMPA, Switzerland), Williams, A., (UK) EURACHEM/CITAC Guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition, S. 50, Edition Jahr 2000, Internet-Eurachem-Download, 2001

- [113] N. N., DIN ISO 11466, Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente, Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth-Verlag GmbH 1997, Berlin
- [114] N. N., DIN 4222, 1944, Anweisung zur Entnahme von Bodenproben auf Ackerland, Wiesen und Weiden, Weinbergen, Gartenland zur Bestimmung des Nährstoff-zustandes, Beuth-Verlag GmbH, Berlin
- [115] N. N.: DIN ISO 10381-1, Bodenbeschaffenheit; Anleitung und Aufstellung von Probenahmeprogrammen, 2003-08, Beuth-Verlag, Berlin
- [116] Hippler, M., in „Bestimmung von Chrom und seinen Spezies im Boden“, Dissertation an der Universität Dortmund, 2000
- [117] Gerlach, R. W., Dobb, D. E., Raab, G. A., Nocerino, J. M., Gy, P.: Sampling theory in environmental studies. 1. Assessing soil splitting protocols, Journal of Chemometrics 2002, 16, S. 321- 328
- [118] Ellison, S. L. R. (LGC, UK), Rösslein, M. (EMPA, Switzerland), Williams, A. (UK) (Herausgeber), EURACHEM / CITAC Leitfaden: Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, zweite Auflage (Internetversion), Stand: Februar 2004, S. 19
- [119] Sachs, Lothar, Statistische Methoden, Kap. 1365, Das gewogene arithmetische Mittel, die gewogene Varianz und das gewichtete arithmetische Mittel, S. 137-139, 138, 7. Auflage 1993, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55821-7
- [120] N. N.: Klärschlammverordnung 01.07.1992, hier § 4, Abs. 8, Satz 2 der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 (BGBl. I S. 912), zuletzt geändert durch Verordnung vom 06.03.1997, (BGBl. I S. 446)
- [121] Statistik in der analytischen Chemie, Klaus Doerffel, 5. bearb. Auflage, Kap. 4.8, S. 71-76, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig 1990, ISBN 3-342-00557-2, S.74
- [122] Doerffel, Klaus, Statistik in der analytischen Chemie, 5. bearb. Auflage, Kap. 7.4, S. 116-117, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig 1990, ISBN 3-342-00557-2
- [123] Terytze, K.: Results obtained in harmonizing soil investigation methods within the framework of cooperation with countries in Central and Eastern Europe, in: Assessment of the quality of contaminated soils and sites in central and eastern european countries (CEEC) and new independent states (NIS); ISBN 954-616-098-9, Gorex Press Publishing, Sofia, Bulgaria, 2002
- [124] Terytze, K.: Precautionary soil values according to the federal soil protection and contaminated sites ordinance, in: Assessment of the quality of contaminated soils and sites in Central and Eastern European Countries (CEEC) and new independent states (NIS); ISBN 954-616-098-9, Gorex Press Publishing, Sofia, Bulgaria, 2002
- [125] Bücherl, Klaus; Küchler, Frank: Projekt zur externen Qualitätssicherung bei der Probenahme von Böden; Herausgeber Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Redaktion: Klaus Bücherl, Ingenieurechnischer Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e.V. (ITVA), Nov. 2009
- [126] VDLUFA-Versuchsvorhaben zur Bedeutung der Probenahme für die Genauigkeit von Bodenuntersuchungen, Teil I: Hintergrund und Versuchsdurchführung in Mitteilungen 02/2009, S. 7

- [127] Uhlig, Dr. habil. Steffen, PD; Statistische Modellierung von Gleichwertigkeitsuntersuchungen im Rahmen des Bundesbodenschutzgesetzes anhand von unterschiedlichen Messverfahren anorganischer und organischer Schadstoffparameter, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau, März 2008
- [128] Uhlig, Dr. habil. Steffen, PD; Leitfaden zur Bewertung der Gleichwertigkeit von unterschiedlichen Messverfahren für anorganische und organische Schadstoffparameter im Rahmen der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)
- [129] Fachbeirat UBA/BMU/FBU; Verfahren und Methoden für Bodenuntersuchungen; Beispiele zur Berechnung von laborindividuellen Messunsicherheiten bei chemischen Bodenuntersuchungen; Umweltbundesamt Dessau-Roßlau, März 2008, FBU Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“

HILFSMITTELVERZEICHNIS

1. Microsoft DOS 6.22[®], Copyright[©] 1981-1994 Microsoft Corporation
2. Microsoft WINDOWS 3.11[®], Copyright[©] 1985-1993 Microsoft Corporation
3. Microsoft WORD 6.0a[®], Copyright[©] 1989-1994 Microsoft Corporation
4. Microsoft EXCEL 5.0[®], Copyright[©] 1985-1993 Microsoft Corporation
5. Microsoft WINDOWS 95[®], Copyright[©] 1985-1995 Microsoft Corporation
6. Microsoft WORD 95[®], Copyright[©] 1989-1994 Microsoft Corporation
7. Microsoft WORD 2000[®], Copyright[©] 1989-1999 Microsoft Corporation
8. Microsoft EXCEL 97[®], Copyright[©] 1985-1997 Microsoft Corporation
9. Microsoft EXCEL 2000[®], Copyright[©] 1985-1999 Microsoft Corporation
10. Perkin Elmer ICP-Optima 3000 Software, ICP Winlab[™], Instrument Control Software
11. Proimage für Windows 1.10[®], Copyright[©] 1991-1992 Prolab Tech Co., Ltd.
12. Microsoft Photo-Editor[®],
13. Statgraphics[®] Plus for Windows[®] Win 32 s[™], Manugistics[®], Version 3.1
14. Statistica, $\nabla \Delta \nabla$ Addison Wesley, Studentenversion, Statsoft[®], übergeben von Prof. Liebscher
15. SQS – Software, der Fa. Perkin Elmer, unter [7] laufend
16. Auszüge aus der Firmenbroschur und MS Powerpoint[®] Presentation der Fa. Perkin Elmer, Überlingen
17. MS Powerpoint[®] 97, Copyright[©] 1989-1997 Microsoft Corporation
18. Dr. Noack, BAM, Monte-Carlo-Simulation mit Programm (Draft), Aquamex 2000, der Bundesanstalt für Materialforschung, Berlin
19. Krigingdarstellung durch eigene Programmierung mittels linearer zweidimensionaler Interpolation (Autor: S. Meyer, Auswertungsdateien: B. Peil)

Alle Texte wurden mit [3] und [6] laufend unter [1], [2] und [5], [7] erstellt.

Alle Tabellen und Grafiken wurden mit [4] und [7] laufend unter [1], [2] und [5], [9] erstellt.

Alle Basisberechnungen und Analysen mit ICP wurden unter [5] [7] und [8], [9] erstellt.

Alle Bilder wurden mit [9], [10] laufend unter [1], [2] und [5] erstellt bzw. bearbeitet.

Zusätzliche Berechnungen erfolgten unter [10] und unter [5]. Kalibrierungen wurden mit [11] unter [4], [7] sowie [2], [5], [9] überprüft.

MATERIALVERZEICHNIS

- Waagen: Fa. Sartorius Typ.: A 200S im Vergleich L610, sowie BP 211 D als Kurzzeitleihgabe der Fa. Sartorius
- Pipetten: Fa. Eppendorf 100 – 1000 µg/l variabel einstellbar
- AAS Gerät: Fa. Carl Zeiss Jena: AAS 5 EA von Analytik Jena AG, Systems
- ICP – Gerät: Fa. Perkin Elmer: Optima 3000 ICP – Gerät: Optima 3000 AxR, sowie der Probengeber AS 90
- ICP-Gerät: Jobin Yvon Typ 70+; ICP-Vergleichsmessgerät der ehemaligen HLVA, heute das Hessische Landeslabor, Außenstelle Kassel.
- ICP-Gerät: Fa. Perkin Elmer: Plasma II
- Temperaturmessgerät: Dr. Lange TK 100
- Chemikalien: Fa. Merck: alle Säuren in p.a. Qualität, Spurenelementlösung IV
- BCR-Materialien als Certified Reference Material (Zertifiziertes Referenzmaterial) Bureau of Common Referencematerials
- ICP-Standards IV (Art. Nr.: 11355) rückführbar auf NIST
- Probennehmer: Eigenherstellung aus chrom- und nickelfreiem Weicheisen
- Pentium II-Rechner, 233 MHz, 320 Mbyte Ram, Baujahr 1998, sowie ein IPC-Notebook, Celreron -Prozessor, 64 Mbyte RAM, Baujahr 2000
- Messkolben Duran 20°C DIN 12664 A:
- Hirschmann EM 50 +/- 0,06 ml, NS 12/21
- Hirschmann EM 250 +/- 0,15 ml, DIN 12664 A 20°C, Duran, Schott: 100 +/- 0,10 ml, DIN 12664 A, Duran 50, NS 14/23
- Mühlen: Schlagkreuzmühle der Fa. Retsch, Siebmaschine der Fa. Retsch mit verschiedenen Sieben 0,10 mm; 0,15 mm und auch 2mm Maschenweite
- Planetenkugelmühle der Fa. Fritsch, Pulverisette 6, bestückt mit 10 Achatkugeln je Ansatz je 10 mm Durchmesser
- Aufschlussapparaturen: Mikrowellenaufschlussgerät der Fa. Anton Paar, Vertrieb Perkin Elmer: Multiwave, Mikrowellenaufschlusssystem
- Behrotest Fa. Behr Düsseldorf, Temperatur und Zeitsteuergerät ET1, zeitweilige Leihgabe der Fa. Behr: Bodenaufschlussgerät 6 Platzsystem mit Temperaturkontrollsystem, Kugelrückflusskühleranlage RFK1 und Kühlerverteilung KV6,
- Laserkorngößenanalysator (Laser Diffraction Particle Size Analyzer, SALD 1100) der Fa. Shimadzu, Japan
- Andreaskreuz zur Probenteilung, kegelartiger Aufbau, Eigenbau

Parameterliste

*	=	Multiplikationszeichen
u_p	=	Probenahmeunsicherheit mit verschiedenen Methoden
u_w	=	Wägeunsicherheit für verschiedene Bereiche
u_{CRM}	=	Unsicherheit des Standardreferenzmaterials, Standardreferenzboden
u_{AQC}	=	Unsicherheit der Bestimmung des Standardreferenzmaterials, Standardreferenzbodens (Wiederfindung, Wiederholbarkeit), Reproducibility, Repeatability
u_k	=	Unsicherheit der Kalibrierung der ICP-, ggf. der AAS-Kalibrierkurven
u_{cp}	=	Unsicherheit der Probenmessung
u_A	=	Analysenunsicherheit des analytischen Prozesses der sich aus den Einzelunsicherheiten der Probenvorbereitungsschritte zusammen-etzt, wobei die Probenahme und die Verjüngung nicht dazugehören
u_{PV}	=	Verjüngungsunsicherheit
u_{Vol}	=	Volumenunsicherheit der Stamm-, Standard-, und Probenlösungen kombiniert mit den Verdünnungsschritten sowie mit den Unsicherheitsbeiträgen
u_R	=	Rundungsunsicherheit (Dreiecksverteilung letztes Digit)
σ_P^2	=	Gesamt-Probenahmeunsicherheit ausgedrückt als Varianz
σ_A^2	=	Analysenunsicherheit ausgedrückt als Varianz
$2\sigma_{P U,I}$	=	Unsicherheitsbeitrag eines Korrelationsanteils
σ_{PZR}^2	=	Probenahmeunsicherheit der Zeitreihe
σ_{UI}^2	=	Kombinierte Probenahmeunsicherheit, ausgedrückt als Varianz mit der Unsicherheitskomponente der Inhomogenität des Untersuchungsobjektes. (Für ortsrelevante Probenahmen mit $\sigma_{site,Geochem}^2$ vergleichbar)
σ_{PI}^2	=	Kombinierte Probenahmeunsicherheit, ausgedrückt als Varianz mit der Unsicherheitskomponente der Probeninhomogenität
σ_I^2	=	Inhomogenitätsunsicherheit ausgedrückt als Varianz, ggf. nach Durchführung der einfachen Varianzanalyse berechenbar, falls keine differenzierenden Messergebnisse vorliegen
$\sigma_{site,Geoch}^2$	=	Varianz der Analytgehalte der einzelnen Probenahmestellen, berechnet als Unsicherheitskomponente der örtlichen Lage
α	=	Irrtumswahrscheinlichkeit der Probenahme bzw. für die Annahme der Inhomogenität
$(1-\alpha)=P$	=	Vertrauenswahrscheinlichkeit der Probenahme [70] bzw. für die Annahme der Inhomogenität
σ_P^2	=	Gesamt-Probenahmeunsicherheit ausgedrückt als Varianz
σ_{ZP1}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur Zwischenprobe 1
σ_{ZP2}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur Zwischenprobe 2
σ_{ZPn}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur n-ten Zwischenprobe
σ_{EP}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur Endprobe
σ_{AP}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur Analysenprobe

σ_{TP}^2	= Unsicherheit der Probenteilung (ein weiterer Teil der Vorbereitung zur Analysenprobe), ausgedrückt als Varianz
p	= Wahrscheinlichkeit aus einem Gemisch ein Teilchen der Komponente A zu entnehmen
q	= Wahrscheinlichkeit, aus einem Gemisch ein Teilchen der Komponente B zu entnehmen
n, n_A, n_B	= Anzahl der entnommenen Teilchen sowie speziell die von A bzw. B
μ	= Mittelwert der Binominalverteilung
σ_{bi}	= Standardunsicherheit der Binominalverteilung
H_E	= Inhomogenitätsfaktor (in bezug auf die relative Probenahmeunsicherheit)
m	= zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
P_i	= Mittelwert der Binominalverteilung
s_P^2	= Probenahmeunsicherheits„fehler“, siehe Vergleich Danzer [9,35]
σ_P	= (radizierter) Probenahme„fehler“ (Standardabweichung) nach Doerffel, [12], wobei
$(\sigma_P)^2$	wohl $(s_P)^2$, Probenahme„fehler“ gemeint ist, siehe Vergleich Danzer [9,35]
q_M	= Metallgehalt des reinen Erzes in %
$e = m_P$	= zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
\bar{a}	= Mittlere Kantenlänge eines Teilchens in cm
σ_P	= (radizierter) Probenahme-„fehler“ (Standardabweichung) nach Doerffel, [12], wobei
$(\sigma_P)^2$	wohl $(s_P)^2$, Probenahme„fehler“ gemeint ist, siehe Vergleich Danzer [9,35]
d_1, d_2	= Dichte von Erz und Gangart, $\hat{=} \rho_1, \rho_2$ bei anderen Formeln dieser Arbeit
d	= (mittlere) Dichte der Probe $\hat{=} \bar{\rho}$ bei anderen Formeln dieser Arbeit
q	= Metallgehalt des reinen Erzes in %
e	= zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
\bar{a}	$\hat{=} m_P$ bei anderen Formeln und Formelzeichen dieser Arbeit
\bar{a}	= Mittlere Kantenlänge eines Teilchens in cm (kubische Betrachtung)
\bar{x}	= Mittlerer Erzgehalt des Gemisches in %
s_P^2	= Probenahme „fehler“, nach Danzer [9, 35, 42]
$\rho_1; \rho_2$	= Dichte von Erz und Gangart, Dichten der Phasen 1 bzw. 2
$\bar{\rho}$	= Mittlere Dichte der Probe
g_1	= Massenanteile der Phase 1 (Fraktion 1, des Gemischanteiles 1) in der Probe (Danzer) (<i>nur bedingt vergleichbar mit p_1</i> nach Baule und Benedetti-Pichler)
\bar{x}	= Mittlerer Erzgehalt des Gemisches in % (Doerffel)
m_P	= zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
\bar{d}	= Mittlerer Durchmesser eines Teilchens in cm
x_{A1}	= Gehalt des Bestandteiles A in Phase 1 (in %)
$q^{(P1)}$	= Metallgehalt des reinen Erzes in % (Definition von Doerffel)
M	= "Absolute mittlere Abweichung vom (Prozent)gehalt [6]"
δ	= Mittlere Dichte der Probe $\hat{=} \bar{\rho}$ (Danzer) bzw. d (Doerffel)
P_1, P_2	= Die Prozentgehalte der Gemischbestandteile A (1) und B (2) am zu bestimmenden Stoff X
e	= (m_P bei Danzer, e bei Doerffel) zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der (ganzen!) gezogenen Probe in g
ζ_1, ζ_2	= Die Gehalte des Gemisches an den Bestandteilen A und B in Gewichtsprozenten

$\rho_1; \rho_2$	= Dichte von Erz und Gangart, Dichten der Phase 1 bzw. Phase 2 entspricht d_1, d_2 von Benedetti-Pichler
$\bar{\rho}$	= Mittlere Dichte der Probe
g_1, g_2	= Massenanteile der Phase 1 (Fraktion 1, des Gemischanteiles 1) bzw. Phase 2 in der Probe (Danzer) (nur bedingt vergleichbar mit p_1 nach Baule und Benedetti-Pichler)
x_{A1}, x_{A2}	= Gehalt des Bestandteiles A in Phase 1 bzw. in Phase 2 (in %) (Danzer), (fractions nach Wilson)
p_1	= n_1 / n das Teilchenverhältnis, der Zahl der Partikel von A zur Gesamtzahl der Teilchen im Gemisch (proportions nach Wilson)
p_2	= n_2 / n das Teilchenverhältnis, der Zahl der Partikel von A zur Gesamtzahl der Teilchen im Gemisch
σ	= Standardunsicherheit der Binominalverteilung
S_{VT}^2	= die Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses nach Benedetti-Pichler [57] (mögliche einfache Verjüngungsunsicherheit)
S_{PVT}^2	= Die Varianz der Probenahmeunsicherheit kombiniert mit der Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses nach Benedetti-Pichler (mögliche einfache Verjüngungsunsicherheit) [57]
S_P^2	= Die Varianz der Probenahmeunsicherheit nach Benedetti-Pichler (Probenahme„fehler“, nach Danzer [9, 35, 42])
g_1	= Massenanteile der Phase 1 (Fraktion 1, des Gemischanteiles 1) in der Probe vergleichbar p_1
g_2	= Massenanteile der Phase 2 (Fraktion 2, des Gemischanteiles 2) in der Probe vergleichbar $p_2=q=(1-p_1)$
V	= Volumen des Teilchens, nach Danzer [9]
v	= Volumen des Teilchens, Korngrösse [6]
α_1, α_2	= Gehalt des Bestandteiles A in Phase 1 bzw. in Phase 2 (in Gew. %), (Mika)
$\rho_1; \rho_2$	= Dichte von Zink = $\rho_1 = 7.140 \text{ g/cm}^3$ [40], Dichte des Bodens = $\rho_2 = 2.563 \text{ g/cm}^3$
$\bar{\rho}$	= Mittlere Dichte der Probe = 2.563 g/cm^3
g_1	= Massenanteile der Phase 1 (reine Metallphase unterstellt) 22,413 mg Zn/kg lufttrockenen Boden
m_p	= Zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
\bar{d}	= $\leq 0,2 \text{ cm}$
x_{A1}	= Gehalt des Bestandteiles A in Phase 1 (reine Metallphase unterstellt), hier: Zinkgehalt des lufttrockenen Bodens: $x_{A1} = 1$ (oder 100%)
S_v^2	= Die Vergleichstandardabweichung, hier ausgedrückt als deren Varianz
S_w^2	= Die Wiederholstandardabweichung hier ausgedrückt als deren Varianz
n_j	= Anzahl der Parallelbestimmungen
S_L	= Standardabweichung einer Messreihe innerhalb des eigenen Labors (ausschließlicher Laboratoriumseinfluss)
H_E	= Homogenitätsfaktor des für die Analyse vorbereiteten Elementes (Substanz)
H_{EBePi}	= Homogenitätsfaktor des für die Analyse vorbereiteten Elementes (Substanz) für die Probenahmeunsicherheit nach Benedetti-Pichler
H_{EWi}	= Homogenitätsfaktor des für die Analyse vorbereiteten Elementes (Substanz) für die Probenahmeunsicherheit nach Wilson
v	= Volumen des Teilchens, Korngrösse [6], für Benedetti-Pichler ist die Kantenlänge zu wählen, für Wilson der Korndurchmesser

- s_A^2, u_A^2 = Varianz der Analysenunsicherheit, Analysen„fehler“ nach Doerffel, Danzer
- s_P^2, u_P^2 = Varianz der Probenahmeunsicherheit
- s_{cp}^2, u_{cp}^2 = Gesamtunsicherheit des analytischen Prozesses
- $s_{c\bar{p}}^2, u_{c\bar{p}}^2$ = Unsicherheitsbeitrag der Probenmessung

<u>Definitionen nach Doerffel:</u>	<u>Definitionen nach Danzer:</u>
m_{NP} = Erforderliche Probenanzahl	q_Z = Erforderliche Probenanzahl
	m_{NE} = Anzahl der Einzelproben je Probenahmestelle
	n_P = Anzahl der Untersuchungsobjekte (Probenahmestellen)
n_{NA} = Gesamtanzahl der Analysen	$q_Z * r_Z$ = Vergleichbar
m_{NP} = Anzahl der Proben, vergleichbar	p_Z = Anzahl den vom Untersuchungsobjekt zur Verjüngung gezogenen Proben andernfalls ist $p=1$ (!)
n_j = Anzahl der Parallelbestimmungen je Analysenprobe	r_{nj} = Anzahl der Parallelbestimmungen je Analysenprobe

- m_{Ges} = Anzahl der vom Untersuchungsobjekt gezogenen Proben, die zu einer Gesamtprobe vereinigt werden
- n_{Pri} = Gesamtanzahl der Primärproben
- p_{Sek} = Anzahl der Sekundärproben
- q_Z = (Erforderliche) Probenanzahl
- $r_{nj} = n_j$ = Anzahl der Parallelbestimmungen der jeweiligen Laborprobe, Analysenanzahl je Analysenprobe
- w_{Aw} = Masse der Bodenprobe, Auswaage
- w_{EW} = Masse der Bodenprobe, Einwaage
- w_W = Wasser der Bodenprobe, Feuchtigkeit
- w_{Be} = Masse des zur Wägung benützten Behälters
- s^2, u^2 = Varianz der Messungen mit einer begrenzten Anzahl von n Messungen
- n_i = Anzahl der (aller) (Wiederhol)-Messungen
- n_j = Anzahl der (Parallel)-Messungen eines Labors
- m_{Lab} = Anzahl der Laboratorien
- x_i = Messwert des Einzelwertes
- \bar{x}, \bar{c}_p = Mittelwerte aller Einzelwerte x_i, c_{pi}
- t = Faktor der Student t- Verteilung mit $t_{n-1; \alpha}$
- σ_{Gg} = Standardabweichung der Grundgesamtheit
- σ_M = Standardabweichung aus Mittelwerten (normalverteilt) für $n \rightarrow \infty$

Inhaltsverzeichnis

Titel der Arbeit	I
Erklärung	II
Danksagung	III
Glossar	IV
Zusammenfassung / Abstract	VII
Abbildungsverzeichnis	XI
Diagrammverzeichnis	XIV
Tabellenverzeichnis	XV
Literaturverzeichnis	XXI
Hilfsmittelverzeichnis	XXX
Materialverzeichnis	XXXI
Parameterliste	XXXII
Inhaltsverzeichnis	XXXVI
Lebenslauf	XLI

1.	Einleitung	
1.1	Der Ansatz von Baule & Benedetti-Pichler	1
1.2	Der „GUM“ und Eurachem-Guide als Grundlage zur Darstellung einer Gesamtunsicherheit	1
1.3	Der Messunsicherheitsbegriff in der chemischen Analytik	2
1.4	Ausgangslage bei der Betrachtung von Messwertunsicherheiten	3
1.5	Fragestellung und Gegenüberstellung verschiedener Methoden und Referenzen	4
1.6	Zielstellung der Arbeit	4
2.	Theoretischer Hintergrund	7
2.1	Die Baule und Benedetti-Pichler-Formel in der Originalveröffentlichung	7
2.2	Theoretische Grundlagen der angewendeten statistischen Gleichungen und Formeln	9
2.3	Nutzung von Formeln zur deterministischen Bestimmung der Probenahmeunsicherheit für die (spuren)analytischen Fragestellungen	10
2.4	Begriff der Genauigkeit	12
2.5	Die Komponenten der Messwertabweichung dargestellt als Messwertunsicherheitsbeiträge	14
2.6	Direkte Beziehungen von Gesamt-, Analysen-, Probennahme- und Inhomogenitätsunsicherheit mittels Homogenitätsfaktoren	14
2.7	Abschätzung der Probenahmeunsicherheit (Probenahme-„fehler“) nach Baule und Benedetti-Pichler bzw. Wilson mittels deterministischer Methoden.	16
2.8	Die Baule- und Benedetti-Pichler-Formel in der Veröffentlichung bei Doerffel	18

Inhaltsverzeichnis (Fortsetzung)

2.9	Die Benedetti-Pichler-Formel nach Doerffel interpretiert von Danzer	19
2.10	Zusammenfassung des Kapitels	20
3.	Materialien und Methoden	20
3.1	Probenahmeunsicherheit	21
3.1.1	Berechnung der Mindestprobenmasse nach Baule und Benedetti-Pichler	21
3.1.2	Die Berechnung der Kantenlänge für würfelförmige und kugelförmige Partikel nach Baule und Benedetti-Pichler	21
3.1.3	Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses nach Vorgabe von Baule und Benedetti-Pichler als mögliche Berechnung der Verjüngungsunsicherheit	22
3.1.4	Inhomogenität & Homogenität	25
3.1.4.1	Formeln für die Inhomogenitätsfaktoren nach Danzer und Kuchler	25
3.1.4.2	Die Beschreibung des Homogenitätsfaktors als Variationskoeffizient nach Malissa und Ingamells	26
3.1.5	Abschätzung der Probenahmeunsicherheit mittels einfacher Varianzanalyse	29
3.1.6	Schema der zweidimensionalen Varianzanalyse	32
3.1.7	Mindestprobenanzahl und kritische Probenmasse	34
3.1.8	Das Standardberechnungsverfahren (SBV) für Mindestprobenanzahl	34
3.1.9	Das Iterationsverfahren	40
3.1.10	Die originale Wilson-Formel zur Bestimmung der Probenahmeunsicherheit	40
3.1.11	Ansatz zur Probenahmeunsicherheit von Wilson, veröffentlicht bei Kurfürst	43
3.2	Spurenanalytik	49
3.2.1	Anwendung der Originalformeln von Baule und Benedetti-Pichler und Wilson auf spurenanalytische Fragestellungen	49
3.2.2	Mögliche Anwendung von vereinfachten Formeln von Baule und Benedetti-Pichler und deren Interpretation auf spurenanalytische Fragestellungen	49
3.3	Messwertunsicherheit	49
3.3.1	Das Verfahren Typ A zur Bestimmung der Messunsicherheit	49
3.3.2	Das Verfahren Typ B zur Bestimmung der Messunsicherheit	50
3.3.3	Die Standardunsicherheit	52
3.3.4	Die kombinierte Standardunsicherheit	52
3.3.5	Die „Bottom-Up“-Methode	52
3.3.6	Die „Top-Down“-Methode	53
3.4	Kalibrierunsicherheit	54
3.4.1	Formeln zur Berechnung der Kalibrierunsicherheit	54
3.4.2	Die Kalibrierunsicherheit bei Anwendung von linearen Kalibrierfunktionen und die Berechnung linearer Korrelation und Regression	57

Inhaltsverzeichnis (Fortsetzung)

3.4.3	Voraussetzungen für die Herstellung der Kalibrierstandards	58
3.5	Weitere statistische Kennzahlen zur Abschätzung der Unsicherheit für den Gehalt der Analyten	59
3.5.1	Der arithmetische Mittelwert	60
3.5.2	Gewichtete statistische Kennzahlen	60
3.5.3	Das gewichtete arithmetische Mittel analog zu den vorherigen Kapiteln	60
3.5.4	Unsicherheitsbetrachtung besonderer Vorbereitungsschritte	61
3.6	Der Wägeprozess	61
3.6.1	„Bottom-Up“-Methode des Unsicherheitsbeitrages der Wägeunsicherheit	62
3.6.2	Erstellung einer Gesamtmessunsicherheit für den Wägeprozess der für diese Arbeit genutzten Waagen	62
3.6.3	Auswertung der Kalibrierung bei unterschiedlichen Belastungspunkten	63
3.6.4	Die Wiederholbarkeitsmessungen	63
3.6.5	Die Auswertung bzw. die Berechnung der Varianzen und der Standardabweichung	63
3.6.6	Die Berechnung der Rundungsabweichung	63
3.6.7	Prüfung auf außermittige Belastung	64
3.6.8	Bestimmung der Justierabweichung	64
3.6.9	Die Richtungsprüfung der Waagen	65
3.6.10	Die Schätzung der Unsicherheit der Kalibriermassen als Varianz V_K	65
3.6.11	Temperatureinflüsse am Aufstellungsort	65
3.6.12	Die Erstellung einer Formel für die Gesamtunsicherheit des Wägeprozesses	66
3.7	Praktischer Ansatz	66
3.7.1	Die Bodendichte als eine Komponente der systematischen Abweichung und der Probenahmeunsicherheit	66
3.7.2	Berechnung der Trocknungsdifferenz der Einzelproben zwischen der üblichen Lufttrocknung und der bei 105°C getrockneten Probe	68
3.7.3	Analysenschema und Arbeitsschritte für die Durchführung der Bodenanalyse	68
3.7.4	Vorgehensweise für diese Promotionsarbeit	69
3.7.5	Die Beprobung des Flurstücks	69
3.7.6	Bemerkungen zur Probenahme	70
3.7.7	Probenahmeschema der Einzelbodenprobenahme	70
3.7.8	Probenahme und Kennzeichnung der Proben	73
3.7.9	Erstellung eines Begehungsprotokolls anhand von Katasterdaten	76
3.7.10	Bemerkungen (Aufzeichnungen) optischer und sensorischer sowie subjektiver Feststellungen vor Ort	77

Inhaltsverzeichnis (Fortsetzung)

	3.7.11 Daten des beprobten Grundstücks	80
3.8	Der Königswasseraufschluss nach DIN 38414 S7 und DIN ISO 11466 1997/06	81
3.9	Einstellungen des ICP-OES-Spektrometers und des AAS-Messgerätes	81
3.9.1	Grundeinstellungen des ICP-OES-Spektrometers	81
3.9.2	Beschreibung des ICP-Spektrometers (Einstellungen)	81
4.	Die Ergebnisse der praktischen Arbeit	82
4.1	Modellgleichung zur Bestimmung des Schwermetallgehaltes der beprobten 100 Bodenproben	82
4.2	Identifizierung der Einzelunsicherheitskomponenten	82
4.2.1	Bestimmung der „Bottom-Up“-Einzelunsicherheitskomponenten	82
4.2.1.1	Bestimmung der Volumenunsicherheit der verwendeten Messkolben	82
4.2.1.2	Bestimmung der Wägeunsicherheit der Bodenprobenmassen	83
4.3	„Top-Down-Ergebnis“ der Ringversuchvergleichsstandardabweichung als Vergleich zu den „Bottom-Up-Unsicherheitsanteilen“ der Einzelkomponenten	85
4.3.1	Berechnung und Abschätzung der Kalibrierunsicherheit (und die Kombination anderer Unsicherheitskomponenten zur Analysenunsicherheit)	86
4.3.1.1	Peakflächenauswertung (PA) Serie 2121 nach Radialmessung der ICP-OES	87
4.3.1.2	Peakflächenauswertung (PA) der Serie 2121 nach Axialmessung der ICP-OES	89
4.3.1.3	Peakhöhenauswertung (PH) Serie 2121 nach Axialmessung der ICP-OES	89
4.3.1.4	Zusammengefasste Peakflächen- und Peakhöhenauswertung der Serie 2222	90
4.4	Bestimmung der Ergebnisunsicherheit der Bodendichte	95
4.5	Ergebnisse der Schwermetalluntersuchungen	98
4.5.1	Ergebnisse der Voruntersuchungen	98
4.5.2	Voruntersuchung der Zeitabhängigkeit der Königswasseraufschlüsse für Zn, Cr und Pb	98
4.5.2.1	Ergebnisse der Zn-Voruntersuchung	98
4.5.2.2	Ergebnisse der Cr- und Pb-Voruntersuchung	99
4.6	Die Korngrößenbestimmung als Unsicherheitskomponente der Baule und Benedetti-Pichler-Gleichung	104
4.6.1	Betrachtungen der Korngröße	104
4.6.2	Analoge Größenuntersuchungen an Kieselsteinen	105
4.6.3	Berechnung der Korngröße und deren Standardabweichung	106
4.6.4	Durchführung der Korngrößenbestimmung (-analytik)	106
4.6.5	Berechnung des Unsicherheitsbeitrages zur Korngrößenbestimmung	109

Inhaltsverzeichnis (Fortsetzung)

4.6.6	Ergebnisse der Korngrößenschätzung in Kombination mit dem „Kieselsteinmodell“	109
4.7	Ergebnisse der Probenahmeunsicherheitsbestimmung	111
4.7.1	Die Ergebnisse der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler	112
4.7.2	Vergleich der Standardabweichungen mit Ergebnissen aus den Eckwerteberechnungen bzw. Rechtecksverteilungen	121
4.7.2.1	Voruntersuchungen der RV-Proben auf die Elemente Blei, Chrom und Zink	121
4.7.2.2	Untersuchungen der RV-Proben auf die Elemente Blei, Chrom und Zink	122
4.7.2.3	Untersuchungen der Proben 1-25 auf die Elemente Blei, Chrom und Zink	122
4.8	Gesamtunsicherheit und Vergleich der Unsicherheitsanteile der Metallbestimmungen	123
4.9	Teilungseffekte von Originalboden und gemahlenem Boden	126
4.9.1	Direkter Vergleich der Probe 17 – Originalboden mit gemahlene(n) (vorbereiteten) Böden	127
4.9.2	Die Bestimmung der Probenahmeunsicherheit mittels einfacher Varianzanalyse und der Eckwerteberechnung (analog der Rechteckverteilung)	129
4.10	Die Schätzung der Probenahmeunsicherheit anhand von Probenahmen der 5 Zweitprobenahmestellen	132
4.10.1	Probenahmeunsicherheit dargestellt am Beispiel Chrom	132
4.10.2	Die Schätzung der Probenahmeunsicherheit anhand von Probenahmen der 5 Zweitprobenahmestellen	135
4.10.3	Definition des analytischen „Hot-Spots“	135
4.10.3.1	Schätzung der Probenahmeunsicherheit (normalverteilt) mit und ohne Hot-Spot für Zn	136
4.10.3.2	Die Berechnung der Probenahmeunsicherheit anhand von Probenahmen von 5 Probenahmestellen	139
4.11	Weitere Ergebnisse und Empfehlungen	145
4.12	Probenahmegütefaktor oder -kennzahl	146
4.13	Ergebnisse der Unsicherheitsbetrachtung und Berechnung der Gesamtunsicherheit	152
5.	Die Schätzung der Probenahme (güte) „kennzahl“ PKZ	160
6.	Zusammenfassung und Ausblick	162
7.	Anhang	CD-ROM

LEBENS LAUF

aus datenrechtlichen Gründen nicht veröffentlicht

(Leerseite)

(Leerseite)

1. Einleitung und Zielstellung

1.1 Der Ansatz von Baule und Benedetti-Pichler

Die Formel von Baule und Benedetti-Pichler [1], die im theoretischen Teil vorgestellt wird, war eine der ersten Formeln, die eine umfassende Beschreibung der Probenahme mit den Komponenten der Erzgehalte der Untersuchungsobjekte lieferte. Der Ansatz von Baule und Benedetti-Pichler ist die Grundlage der Probenahmeansätze zahlreicher Experten der letzten Jahrzehnte, z. B. Wilson [2], Doerffel [3], Gy [4] und Danzer [5, 6]. Ausgehend von einer Binominalverteilung für das „Zufallsexperiment“ Probenahme [1], [7]. Sie erarbeiteten die im theoretischen Teil diskutierten Beziehungen, in erster Linie für die Erz- und Lagerstättenprobenahme. Diese Formel wurde Ausgangspunkt für eine Fülle von theoretischen Ansätzen und Theorien der Probenahme, auch für spurenanalytische Betrachtungen von Wilson [2]. Jener Autor berücksichtigte bereits einen Ansatz, der die Spurenanalytik beinhaltet, allerdings sehr idealisiert. Dies gilt auch für die Formel von Baule und Benedetti-Pichler selbst. Der Nachteil der Formel liegt an der sehr schwierigen Einzelkomponentenbestimmung sowie der Ermittlung der Einzelgrößen, (Korngröße, Gehalt, Reinheitsgrad und die Einzeldichten). Trotzdem soll versucht werden, die Schwierigkeiten (z. B. die Korngröße, die Analytik, die Teilungs- und Teilchenverhältnisse und die eingesetzte Probenmasse) zu beachten und neu zu bewerten, um zumindest einen Maßstab zu finden, um die Probenahmeunsicherheit mit den derzeitigen Möglichkeiten der Varianzanalyse zu vergleichen. Alle Komponenten sollten weitestgehend hinreichend genau bekannt sein, sonst wird die Abschätzung der Probenahmeunsicherheit fehlerhaft. Fakt ist zudem, dass rein normalverteilte statische Betrachtungen die oben genannten Einzelgrößen oft vernachlässigen. Da diese aber nicht konstant sind, stellt die Baule- und Benedetti-Pichler-Formel, obgleich schwierig zu berechnen, die umfassendste Betrachtung der Probenahmeunsicherheit und deren Komponenten dar. Sie ist aber sehr empfindlich in bezug auf die eingesetzte Probenmenge m_p , die Reinheitsanteile und besonders die Korngröße. Der Nachteil des Ansatzes ist ferner die Komplexität der Formel von Baule und Benedetti-Pichler, die aber durch die heutigen Rechnermöglichkeiten keine größeren Schwierigkeiten machen sollte. Änderungen der komplexen Variablen bei realistischen Vorgaben lassen sich deshalb sehr anschaulich visualisieren.

1.2 Der "GUM" und Eurachem-Guide als Grundlage zur Darstellung einer Gesamtunsicherheit

Mit Einführung des „GUM“ [8], Eurachem-Guides (ECG) [9] in die Diskussion der Fehlerfortpflanzung und der analytischen Fehlerbetrachtung fand in der chemischen Analytik ein Paradigmenwechsel statt. Er stellt nicht mehr ausschließlich den Messvorgang in den Mittelpunkt der Fehler- bzw. Unsicherheitsbetrachtung, sondern fasst die Messwertunsicherheit als Summe aller nicht quantifizierbaren Unsicherheitskomponenten des gesamten Analysenprozesses auf, die gleichrangig zu behandeln sei. Dieser vorher wenig übliche Weg der Endresultatermittlung eines analytischen Prozesses greift aber auf die aus der „Fehlerrechnung“, insbesondere der „Fehlerfortpflanzungsrechnung“, bekannten statistischen Grundlagen zurück und stellt sie für den gesamten analytischen Prozess als Einzelparameter dar, die in entsprechenden mathematischen Verfahren aufbereitet und berechnet werden können. Diese können durch empirische (!) und aus plausiblen Erfahrungswerten gewonnene Informationen ergänzt werden. Nachteilig bei der Unsicherheitsbetrachtung ist die oft aufwendige Bestimmung der Einzelunsicherheitskomponenten und deren Abschätzung, wobei auch beispielsweise statistische Auswertungen, wie Regelkarten und Auswertungen von Ringversuchen usw., zum gleichen untersuchten Parameter herangezogen werden können. Ein Vorteil der Unsicherheitsbetrachtung ist, dass die in einem analytischen Labor erarbeiteten Kenngrößen eines Auswerteverfahrens in der Gesamtheit des analytischen Prozesses bewertet und im Vergleich zu anderen Verfahren und Methoden eingeordnet und verglichen werden

können. Hierzu stellt der Unsicherheitsbeitrag als Bestandteil dieser Betrachtung eine sinnvolle, letztendlich notwendige Komponente dar, um ein Analysenergebnis abzusichern. Es muss aber vorausgesetzt werden, dass das erreichte Messergebnis (Schätzwert) die beste Annäherung an den „wahren“ Wert der Messgröße darstellt, einschließlich aller erkannten und nicht erkannten systematischen Abweichungen [10]. Es gilt grundsätzlich das Prinzip, dass systematische Fehler ein Ergebnis unrichtig, zufällige Fehler Ergebnisse unsicher machen [11]. Der Eurachem-Guide [9] und der Leitfaden [12] beschreiben anhand von Beispielen die Ermittlung der Mess(wert)unsicherheit, wobei Mess(wert)unsicherheiten vom Typ A und B unterschieden werden [12]. Basis hierfür ist die Erstellung der Modellgleichung, mit der die Auswertung des Messprozesses als auch die der Probenvorbereitung und, soweit überhaupt vollständig erfassbar, auch die Probenahme Berücksichtigung findet (siehe Kapitel 4). In der Literatur wird zwischen dem Typ A und Typ B unterschieden (siehe Kap.3.3.1).

Der Begriff der „Unsicherheit“ von Messungen wurde schon 1968 in der DIN 1319 Blatt 3 [13] formuliert und später im Guide of Uncertainty in Measurement (GUM) [9] als Begriff der Messunsicherheit formuliert und definiert. Sie wird auch im Zusammenhang mit der „Fehlerfortpflanzungsrechnung“ [14] diskutiert. Seit 1995 bearbeitet die Eurachem-Organisation die Problematik in mehreren internationalen Gruppen im Rahmen des Eurachem Guides [9], sowie nachfolgender Dokumente [15-23] und Institutionen, wie z. B. der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM), der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt mit dem Deutschen Kalibrierdienst (DKD). Auch der Deutsche Akkreditierungsrat (DAR) hat die Thematik zur Abschätzung der Messunsicherheit intensiver im Rahmen der Norm zur Akkreditierung von Prüflaboratorien der DIN EN ISO/IEC 17025:2005 [18] bearbeitet. Von den Akkreditierungsstellen wurde erstmals ein Verfahren zur Schätzung der Messunsicherheit verbindlich gefordert und im Rahmen der Kompetenzfeststellung der Prüflaboratorien geprüft. Akkreditierte Prüflaboratorien müssen danach im Rahmen des Akkreditierungsverfahrens nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2000 [18] ab 2003 über Verfahren zur Schätzung der Messunsicherheit verfügen und für einschlägige analytische Verfahren diese anwenden können [19]. Die revidierte Norm der DIN EN ISO/IEC 17025: 2005 [19] hat daran nichts geändert.

Hier wird von den Akkreditierungsstellen die Umsetzung des GUM und die im Zusammenhang stehenden EA-Vorgaben, in Deutschland auch die der DAR-Richtlinien, zur Harmonisierung der Umsetzung angeboten [20]. Den Akkreditierungsstellen kommt somit eine besondere Bedeutung zu, da deren Fachbegutachter über einheitliche Bewertungsstandards verfügen müssen. Die unterschiedlichen Prüfgebiete erfordern deshalb eine entsprechende Interpretation des GUM, die naturgemäß für chemische Prüfverfahren andere statistische Verteilungen und Berechnungen (Schätzungen) berücksichtigen müssen, als z. B. bei mikrobiologischen und mechanisch technologischen Prüfverfahren. Hier veröffentlichten verschiedene metrologische Institute und Fachbehörden verschiedene Guides [16, 21, 24], die entsprechende Teilbereiche betrachten. Da jeder Messwert einen Abstand vom „wahren Wert“ aufweist, bedeutet die Nichtbeachtung der Messunsicherheit die Vortäuschung einer vermeintlich fehlerfreien Messung und einer Genauigkeit, die tatsächlich nicht vorhanden ist. Jedes Messergebnis und jede Probenahme ist unsicherheitsbehaftet.

1.3 Der Messunsicherheitsbegriff in der Chemischen Analytik

Definitionsgemäß [8, 10, 13] werden unter dem (Mess)Unsicherheitsbegriff (als erweiterte Standardunsicherheit = Gesamtunsicherheit definiert), der die Streuung (Varianz) eines Messergebnisses kennzeichnet, alle dem Messergebnis zugeordneten Parameter verstanden, die der Messgröße (besser Ergebnisgröße) vernünftigerweise zugeordnet werden können. Dies schließt auch alle nicht physikalischen und chemisch eindeutigen Effekte ein, die geeignet sind, das quantitative Ergebnis einer Messung zufällig zu ändern.

Solche Effekte machen ein Ergebnis unsicher, sie sind aber nicht quantifizierbar bzw. müssen unvermeidlich oder nicht nachvollziehbar sein. Es handelt sich nicht um einen „herkömmlichen“ oder „groben Fehler“, der eliminiert werden muss. Solche eliminierbaren Fehler sind unter

anderem nachweisbare systematische Abweichungen, persönliche Fehler (mangelnde Übung) oder als Abweichung von Mittelwerten unterschiedlich angewandte Analysemethoden, einseitige Temperatureffekte, gegeben z. B. durch Nichteinhaltung der Messvolumina eines Messkolbens, Irrtümer, ungeeignete Mess- und Auswertverfahren.

Nicht erfassbare Fehler, beispielsweise besonders bei Mikrowaagen, lassen sich als nicht exakt ermittelbare, z. B. als elektrostatische oder magnetische Effekte erkennen. Daraus resultiert grundsätzlich, dass „Messwertunsicherheiten“ als Schätzwert nicht exakt bestimmbar [9, 25] sein können, da sie die zweifelsfreie Kenntnis des wahren Wertes voraussetzen (Differenz des Ergebnisses des Messprozesses minus wahren Wert der Messgröße des Messobjektes [13]), was aber aufgrund der analytischen Unsicherheiten an natürliche Grenzen stößt.

Als vereinbarte und in den meisten Fällen anerkannte Konvention wird in der Praxis mit Standardreferenzmaterialien gearbeitet, deren Ergebnisse übereinkommend als „wahr“ (der tatsächliche Gehalt kann auch hier vom „wahren“ Wert verschieden sein) betrachtet werden. Das Gesamtunsicherheitskonzept erlaubt es, für nahezu alle analytischen Prozesse eine Bewertung der Ergebnisse durch ein Vertrauensintervall, unter Berücksichtigung aller analytischen Einzelprozesse, vorzunehmen [26]. Dies soll in dieser Arbeit, insbesondere auch für das Problemfeld der Probenahme, untersucht werden. Auch jüngere Arbeiten, wie die von Spigath [27] und Nestler [28] und Wagner et. al. [29], setzen sich mit der Bodenprobenahmeunsicherheit auseinander, dies vor dem Hintergrund bereits vorliegender Daten.

Wie beispielsweise im Leitfaden zur Angabe des Unterschieds beim Messen [10] diskutiert wird, können Unsicherheitskomponenten vielfältig sein.

Unsicherheitskomponenten können sein [9]:

- unrepräsentative Probenahme und Inhomogenitäten
- Lagerbedingungen
- unvollständige Extraktion oder Lösen von Analyten (ggf. normbedingt hinzunehmen)
- Matrixeffekte und -interferenzen
- Kontamination während des analytischen Prozesses und Reagenzienreinheit
- Blindwerteffekte
- nicht bekannte Umgebungsbedingungen in bezug auf die Reaktionsbedingungen während des analytischen Prozesses, Messbedingungen
- Effekte der Messinstrumente
- Probenstabilität
- persönliche Fehler, z.B. bei der Interpretation analoger Ergebnisse
- Unsicherheitseinflüsse bei Wägung und volumetrischen Bestimmungen
- weiter Vertrauensbereich bei Standardreferenzmaterialien
- Werte und Konstanten, die als Unsicherheitsbeitrag von externen Quellen in die Berechnung eingehen
- Annahmen und Annäherungen, die in die Messmethode eingebracht wurden
- zufällige Abweichungen während des Analysenprozesses
- unvollständige Definition des Untersuchungsobjektes
- Bestimmung eines Elementes oder Verbindung in einer Probe mit Querempfindlichkeiten usw.
- mathematische Berechnungsmodelle, Rundungsunsicherheiten, Approximationen

Viele dieser Unsicherheitskomponenten spielen für die weitere Zielsetzung dieser Arbeit eine große Rolle und werden im Ergebnisteil entsprechend ausgeführt und berücksichtigt.

1.4 Ausgangslage bei der Betrachtung von Messwertunsicherheiten

Die derzeitige und auch sehr umfassend dargestellte analytische „Fehlerbetrachtung“ bzw. Messwertunsicherheitsbetrachtung berücksichtigt zumeist nur den analytischen Prozess. Dabei wird nur die Präzision der Wiederholmessungen statistisch berücksichtigt, systematische Effekte und die Probenahmeunsicherheit gehen vielfach nicht in die ermittelte Messunsicherheit

ein. Tatsächlich sind Probleme der „fehlerbehafteten“ Probenahme wie auch die der Kontamination während der Probenvorbereitung, als eine der Hauptursache von Messwertunsicherheiten bekannt und diskutiert worden. Erst die Gesamtbetrachtung des analytischen Prozesses mit allen „Unsicherheitsanteilen“ (nicht Fehlern) infolge der zufälligen und systematischen Effekte ermöglicht eine realistische Unsicherheitsbetrachtung, um das eigentliche Analysenergebnis mit dessen Vertrauensbereich zu ermitteln. Die Fehlerbetrachtung aus der bekannten statistischen Bewertung müsste die Eliminierung zum Ziel haben, d.h. erkannte Fehler sind zu vermeiden und nicht einzubeziehen. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass nicht vermeidbare „Fehler“ (Einzelunsicherheiten) als Teil der Unsicherheitsbetrachtung im analytischen Prozess zu betrachten sind.

Folgender wichtiger Hinweis ist bei der Angabe der Messunsicherheiten dieser Arbeit dringend zu erwähnen: Alle Ergebnisse und Schätzungen sind wegen der oft geringen Unterschiede mehr als 3-stellig nach dem Komma anzugeben. Erst mit der Berechnung und Schätzung der **erweiterten Messunsicherheit** wird das Endergebnis sinnvoll auf zwei Nachkommastellen reduziert.

1.5 Fragestellung und Gegenüberstellung verschiedener Methoden und Referenzen

Es interessierte im Besonderen die Anwendbarkeit der Unsicherheitsbetrachtung auf die tägliche Praxis der Routineanalytik dieser Norm in Bezug auf die Einzelparameter, da bei besserer Nachweisempfindlichkeit die Analysenunsicherheit abnimmt. So stellt sich auch die Frage der Justiziabilität eines veröffentlichten Messwertes beim Abarbeiten einer Analyse nach einem Normverfahren. Die Normkonvention wird jedoch aufgrund technischer Neuerungen des analytischen Instrumentariums und der verbesserten Übung und Arbeiten in den Labors oft durchbrochen und abgewandelt, ohne dass ein Labor die Gelegenheit hat, die Änderung in Bezug auf den gesamten Analysenvorgang selbst statistisch genauer zu untersuchen. Hier können die statistischen Überlegungen der Unsicherheitsbetrachtung einen wesentlichen Beitrag zur analytischen „Ehrlichkeit“ und (Un-)Genauigkeit liefern.

Die generelle Fragestellung ist:

1. Welchen Anteil an der Gesamtunsicherheit nimmt die Probenahmeunsicherheit für landwirtschaftlich genutzte Böden in Abhängigkeit zu dem zu bestimmenden Parameter bzw. Element ein?
2. Lässt er sich eindeutig quantifizieren und zwar deterministisch?
3. Wie groß ist der Anteil der Analysenunsicherheit an der Probenahmeunsicherheit?
4. Ist eine Kalibrierung mit unterschiedlichen Referenzmaterialien und unterschiedlichen Standardabweichungen der zertifizierten Parameter für die AAS- und ICP-Spektroskopie, ähnlich wie bei der Handhabung im Direktverfahren der Feststoff-Graphitrohr-AAS, denkbar, und mit welchem Einzelbeitrag stellt sie sich bei der Gesamtunsicherheit am Endergebnis dar? (analog Punkt 5.)
5. Wie ist eine Optimierung und Verminderung der Gesamtunsicherheit durch die Verwendung von Referenz- und Ringversuchsmaterialien möglich?
6. Ist die Auswertung der Einzelunsicherheiten auch im Rahmen der Qualitätssicherung für den Routinebetrieb wirklich praktikabel? Welche Vereinfachungen dürfen getroffen werden?
7. Welche Unterschiede gibt es zwischen den praktisch gemessenen Ergebnissen und theoretisch zugrundeliegenden Verteilungskriterien, z B. anhand der Probenwägung?

1.6 Zielstellung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, für die Bodenanalytik die Methodenunsicherheit für die Bodenprobenahme und -analytik von Schwermetallen gemäß DIN 38414 (S7) und ISO 11466 [30] zu untersuchen und abzuschätzen. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die deterministische Abschätzung der Probenahmeunsicherheit nach bekannten Formeln von Baule

und Benedetti-Pichler [1] sowie Wilson [2] gelegt, wie auch auf die dafür erforderliche Kalibrierunsicherheit, Korngrößenanalyse, Dichtebestimmung und den Wägeprozess für die Probeneinwaagen. Ziel dieser Arbeit soll es sein, mögliche Unterschiede dieser Unsicherheitsbeiträge, falls analytisch signifikant nachweisbar, darzustellen. Es soll hier auch versucht werden, die Formeln dieser Autoren auf die spurenanalytischen Erfordernisse zu übertragen bzw. zu vereinfachen und mit den gewonnenen experimentell statistischen Methoden zu vergleichen. Ziel dieser Arbeit wird es auch sein, eine unkritische Verwendung der Formeln zur Bestimmung der deterministischen Probenahmeunsicherheit dieser Autoren zu vermeiden bzw. zu ersparen. Eine unkritische Nutzung der Formeln führt zu Missverständnissen.

Diese Arbeit soll den Versuch unternehmen, für einfache Bodenprobenahmen landwirtschaftlich genutzter Flächen und für die sich anschließende chemische Analytik, insbesondere der Einfluss der Ergebnisunsicherheit auf das Ergebnis der Probenahmeunsicherheit eines Labors mit Hilfe der Baule- und Benedetti-Pichler-Gleichung, eine Abschätzung der Gesamtunsicherheit für die dazugehörige Routineanalytik für Metallbestimmungen eines chemischen Labors zu erhalten. Die Kalibrierunsicherheitsanteile des analytischen Prozesses werden hierbei mitberücksichtigt, da diese die Messunsicherheitsanteile der Kalibrierstandards beinhalten. Zu diesem Thema sind Veröffentlichungen von Ramsay interessant [31].

Es sind hier nicht die komplizierten Sonderfälle im Altlastenbereich eingeschlossen, die anderer ergänzender Bewertungen bedürfen [15, 16, 32]. Wohlwissend dass es Übergänge zu Sonderfällen im Altlastenbereich und Problemfälle kontaminierter Böden gibt, die schärferer und ergänzender Bewertungen bedürfen [15, 32-34], kann man eine grobe Abschätzung erhalten.

Diese Arbeit soll einen Beitrag leisten, die Einzelkomponenten für eine routineanalytische Aufgabenstellung, wie sie in vielen Untersuchungsstellen durchgeführt werden, näher aufzuzeigen und zu verifizieren. Die Unsicherheitskomponenten lassen sich für den Analysenprozess auffächern und entsprechend einzeln untersuchen.

Dabei wurden folgende Segmente der Unsicherheitskomponenten für diese Arbeit besonders betrachtet:

- a) Probenahme
- b) Probenvorbereitung und Aufschluss
- c) Korngrößenbestimmung
- d) Einwaagen und Dichtebestimmung
- e) Kalibrierung und Standards
- f) Messung der Proben
- g) Messung von Referenzmaterialien (Ringversuchsmaterial)

und anderen damit verbundenen analytischen und messtechnischen Komponenten.

Alle Unsicherheitskomponenten sollen zufällige Ereignisse repräsentieren. Die Königswasser-Extraktion nach dieser Norm dient letztlich nicht zum Erfassen des Totalgehaltes, sondern „nur“ der säureextrahierbaren sieben relevanten Schwermetalle für die Bewertung des (Teil-) Gehaltes für Böden und Klärschlämme. Damit sind für Ergebnisse nach dieser Methode grundsätzlich größere Methodenunsicherheiten zu erwarten.

Es soll versucht werden, im Rahmen dieser Arbeit ein „experimentelles analytisches Design“ zu erstellen, das modular für jede statistische Ergebnisfindung angewendet werden könnte. Das analytische Design erlaubt die Kenntnis der analytischen Vorgehensweise und der Unsicherheitskomponenten bei Verwendung unterschiedlicher Messinstrumente und Komponenten zur Erstellung eines Endergebnisses und der verschiedenen Messunsicherheiten. Es wird versucht, die Unsicherheitsanteile des analytischen Prozesses und die Einzelunsicherheiten im besonderen auf das Routineverfahren der Bodenanalytik gemäß DIN 38414-S 7 bzw. DIN ISO 11466 in Verbindung mit der DIN EN ISO 11885 (E 22) anzuwenden und statistisch abzuhandeln und zu quantifizieren. Zudem sollten durch die Normen und mit diesen Normen in Zusammenhang stehende Arbeitsvorschriften festgeschriebene bzw. (geduldete) systematische Fehlerquellen aufgezeigt werden. Dies setzt für alle analytischen Arbeiten die Analyse der Arbeitsschritte und eine Abschätzung der

entsprechenden Unsicherheitskomponenten voraus. Es werden Versuche unternommen, diese rechnerisch zu erfassen und den „bereinigten“ Endergebnissen mit den Unsicherheitsbeiträgen die Ergebnisse konventioneller (Arbeits-) und Berechnungsweisen gegenüber zu stellen und sie miteinander zu vergleichen. Die Unsicherheitsbetrachtung ist zunehmend auch im Hinblick auf die Justiziabilität der Endergebnisse von entscheidender Bedeutung.

Es gilt, einen praktikablen Weg zu finden, diese Erkenntnisse statistisch zu verwerten und nachvollziehbar für die Laborroutine zu erarbeiten. Es ergab sich nach Durchsicht der zurzeit bekannten Fachliteratur zu diesem Thema ein Literaturvergleich, der auch die verschiedenen Erfahrungen und Interpretationen der Autoren widerspiegelt. Um spezielle Formeln für spurenanalytische Fragestellungen, insbesondere für dieses offene „Aufschlussverfahren“ zu nutzen, wurde die Unsicherheitskomponente „Probenahme“ besonders im theoretischen Teil ausgearbeitet. Es genügte nicht, bekannte Formeln, welche die deterministische und statistische Abschätzung der Probenahmeunsicherheit betrachten, "unkritisch" anzuwenden. Dies haben die zitierten Autoren für ihre apparativen und analytischen Fragestellungen durchgeführt. Auch lag ein weiterer Schwerpunkt darauf, für die Unsicherheitskomponenten, insbesondere die der Probenahme und der Inhomogenitätsbetrachtung von Proben, eine Differenzierung vorzunehmen. Ob diese Differenzierung letztlich gerechtfertigt bzw. praktikabel ist, muss den Anwendern und deren Fragestellungen überlassen bleiben. Die Anwendung der „Probenahmeformel“ Baules und Benedetti-Pichlers [1, 35] und Wilsons [2] und weitere Ergänzungen, z. B. von Danzer [36] für die Bodenprobenahme und Extraktion mit Königswasser nach der DIN 38414 S7 und ISO 11466 Extraktionsmethode wurde auf die Fragestellung der Probenahmeunsicherheit als Komponente und Beitrag zur Gesamtunsicherheit untersucht und miteinander verglichen.

Die Statistiker und Chemometriker können entscheiden, ob die in dieser Arbeit dargelegte weitergehende, aber vergleichbare Formel Baules und Benedetti-Pichlers zur Probenahme Anwendung findet oder andere statistische Verfahren (z. B. Kriging), s. a. Abb. 1 und bei De Zorsky [37], der die Probenahmeunsicherheit anhand unterschiedlicher Probenahmegeräte untersuchte. Unterschiedliche statistische Auswerteverfahren nebeneinander unkritisch zu verwenden kann zu Missverständnissen führen. Es sollten deshalb zusätzliche statistische Angaben (Eckwerteberechnung (Rechteckverteilung) oder Varianzanalyse) Ergänzung finden und damit die normalverteilten analytischen Unsicherheitsanteile mit denen der binominalverteilten Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler zu kombinieren. In dieser Arbeit wird die „Eckwerteberechnung“ synonym zur Rechteckverteilung genutzt.

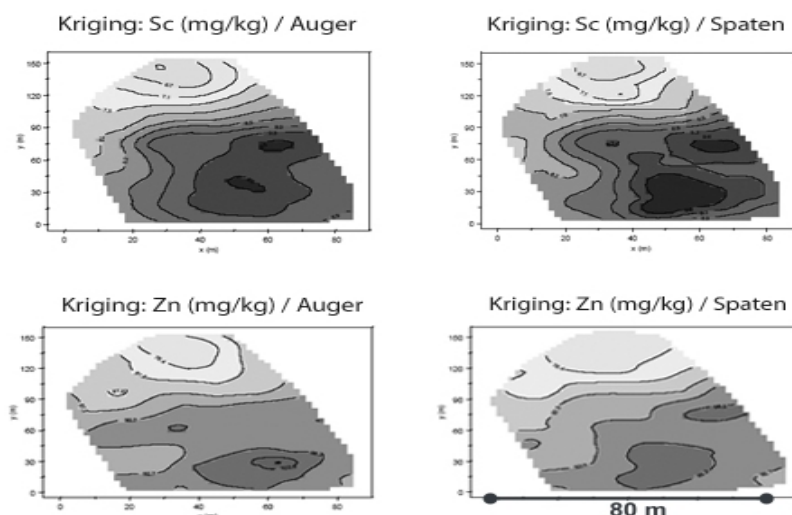


Abb. 1: Auswertung einer geochemischen Beprobung mittels einer Krigingdarstellung für verschiedene Beprobungsmedien. Man beachte die unterschiedlichen Verteilungsmuster.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Die Baule und Benedetti-Pichler-Formel in der Originalveröffentlichung

Baule und Benedetti-Pichler definierten „...**die durch einen Probenahmevergung verursachte absolute mittlere Abweichung vom Prozentgehalt der idealen Durchschnittsprobe an dem zu bestimmenden Stoff X**“ [1] wie folgt, Gl. (2-1):

$$M = \frac{d_1 * d_2 (P_1 - P_2)}{\delta^2 * \sqrt{n}} * \sqrt{p_1 (1 - p_1)} = \frac{d_1 * d_2 (P_1 - P_2)}{\delta^2 * \sqrt{E}} * \sqrt{v * \delta * p_1 (1 - p_1)} \text{ in \%} \quad (2-1)$$

Die Formelzeichen wurden zunächst vom Original übernommen und werden weiter unten entsprechend der in dieser Arbeit gebräuchlichen Nomenklatur angepasst. Dies wird an den Stellen entsprechend erwähnt.

Die mittlere Dichte des Gemisches wurde bei Benedetti-Pichler über eine Mischungsformel berechnet, Gl. (2-2):

$$\delta = p_1 * d_1 + p_2 * d_2 = \frac{100 * d_1 d_2}{\zeta_1 d_2 + \zeta_2 d_1} \quad (2-2) \text{ für } p_1 \text{ gilt, Gl. (2-3)}$$

$$p_1 = \frac{\zeta_1 * \delta}{100 * d_1} = \frac{n_1}{n} \quad (2-3) \text{ für } p_2 \text{ gilt analog Gl. (2-4):}$$

$$p_2 = \frac{\zeta_2 * \delta}{100 * d_2} = \frac{n_2}{n} \quad (2-4)$$

und für n gilt nach Baule und Benedetti-Pichler nach deren Formel Gl. (2-5):

$$n = \frac{E}{v * \delta} = \frac{n_1}{p_1} \quad (2-5)$$

M	=	„Absolute mittlere Abweichung vom (Prozent)gehalt [1]“ $\hat{=}$ s_p nach Danzer
d_1, d_2	=	„spezifische Gewichte“ der Gemischbestandteile A und B, $\hat{=}$ ρ_1, ρ_2 Dichten der Gemischbestandteile 1 bzw. 2
δ	=	mittlere Dichte der Probe $\hat{=}$ $\bar{\rho}$ (Danzer) bzw. d (Doerffel)
P_1, P_2	=	die Prozentgehalte der Gemischbestandteile A (1) und B (2) am zu bestimmenden Stoff X
p_1	=	n_1 / n das Teilchenverhältnis, der Zahl der Partikel von A zur Gesamtzahl der Teilchen im Gemisch
p_2	=	n_2 / n das Teilchenverhältnis, der Zahl der Partikel von A zur Gesamtzahl der Teilchen im Gemisch
E	=	(m_p bei Danzer, e bei Doerffel) zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der (ganzen!) gezogenen Probe in g
ζ_1, ζ_2	=	die Gehalte des Gemisches an den Bestandteilen A und B in Gewichtsprozenten
v	=	das (tatsächliche oder berechnete) Volumen eines einzelnen Teilchens

Die kommenden Formelableitungen gelten unter der Voraussetzung, das die „mittlere Abweichung M “ nach Baule und Benedetti-Pichler von den Nachfolgeautoren als s_p (Danzer), oder σ_p (bei Doerffel) s_E (fractional Error bei Wilson gleichgesetzt werden), $M = s_p = \sigma_p = s_E$, obwohl die Nachfolgeautoren verschiedene Interpretationen für „ M “ verwenden.

Die Vergleichbarkeit der originalen Baule- und Benedetti-Pichler Formel an die Formeln (2-45 und 2-51) von Doerffel [38] und dessen Interpretation von Danzer [5, 9, 39] soll mit Hilfe bekannter geometrischer Formeln (Benedetti-Pichler nahm würfelförmige Partikel an) untersucht werden. Folgende Formel gilt für kubische Teilchen mit der maximalen Teilchenkante, Gl. (2-6):

$$a = \sqrt[3]{v} \quad (2-6)$$

und v = Volumen des Teilchens als Vorgabe für die Korngröße [1].
Für kugelförmige Volumina gilt Gl. (2-7):

$$v = \bar{d}^3 * \frac{\pi}{6} \quad (2-7)$$

mit \bar{d} „mittlerer“ Durchmesser des Teilchens; für die Korngröße gilt Gl. (2-8), Gl. (2-9), Gl. (2-10):

$$v = \frac{4}{3} * \pi * \left(\frac{a}{2}\right)^3 = \frac{4}{3} * \pi * r^3 = \frac{4}{3} * \pi * \left(\frac{\bar{d}}{2}\right)^3 \quad (2-8)$$

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) \quad (2-9)$$

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^3 * m_p} * a^3 * p_1 (1 - p_1) \quad (2-10) \text{ oder Gl. (2-11):}$$

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^3 * m_p} * \left(\frac{a}{2}\right)^3 * \frac{4\pi}{3} * \frac{n_1}{n} \left(1 - \frac{n_1}{n}\right) \quad (2-11)$$

Hinweis: Durch die Angleichung wurde das in der Veröffentlichung von Baule und Benedetti-Pichler [1] herangezogene Formelzeichen a = Teilchenkante durch \bar{d} = „mittlerer“ Teilchendurchmesser für kugelförmige Teilchen ersetzt; ebenfalls analog der Veröffentlichung von Danzer [5] wurden die in der Veröffentlichung von Benedetti-Pichler herangezogenen Formelzeichen d_1 , d_2 und δ für die Dichten („Spezifischen Gewichte“) durch das allgemein übliche Formelzeichen ρ bzw. $\bar{\rho}$ ersetzt. Für kugelförmige Teilchen muss dann Gl. (2-12) gelten:

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^3 * m_p} * \bar{d}^3 * \frac{\pi}{6} * p_1 (1 - p_1) \quad (2-12) \text{ oder Gl. (2-13):}$$

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^3 * m_p} * \bar{d}^3 * \frac{\pi}{6} * \frac{n_1}{n} \left(1 - \frac{n_1}{n}\right) \quad (2-13)$$

Mit Hilfe der Gl. (2-5) lässt sich die Gl. (2-9) auch anders in Massenabhängigkeiten darstellen, nämlich unter der Voraussetzung, dass alle Teilchen gleiches Volumen besitzen: Gl. (2-14):

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * \frac{m_1 \bar{\rho}}{m_p \rho_1} \left(1 - \frac{m_1 \bar{\rho}}{m_p \rho_1}\right) \quad (2-14)$$

Mit Einfügen von \bar{x}_1 bzw. \bar{c}_{p1} wird bereits der Zusammenhang zwischen dem Durchschnittsgehalt der Komponente P_1 zur Probenahmeunsicherheit, wie sie oben von Baule

und Benedetti-Pichler in Gleichung (2-46 und 2-51) in anderer Weise beschrieben worden ist, mit folgenden Randbedingungen $P_1 = 10^6 \text{ mg/kg}$ und $P_2 = 0$, Gl. (2-15) sichtbar:

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * \frac{\bar{c}_{P1} * \bar{\rho}}{10^6 * \rho_1} \left(1 - \frac{\bar{c}_{P1} * \bar{\rho}}{10^6 * \rho_1}\right) \quad (2-15)$$

Auch folgende Interpretation ist demnach für ein Zweikomponentengemisch möglich Gl. (2-16):

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * \frac{\bar{c}_{P1} * \bar{\rho}}{10^6 * \rho_1} * \frac{\bar{c}_{P2} * \bar{\rho}}{10^6 * \rho_2} \quad (2-16)$$

Nach dem Kürzen ergibt sich Gl. (2-17):

$$s_p^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 (P_1 - P_2)^2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)^2}{\bar{\rho}^2 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * \frac{\bar{c}_{P1}}{10^6} * \frac{\bar{c}_{P2}}{10^6} \quad (2-17) \text{ bzw. Gl. (2-18):}$$

$$s_p^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 (P_1 - P_2)^2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)^2}{\bar{\rho}^2 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * \frac{\bar{c}_{P1}}{10^6} \left(1 - \frac{\bar{c}_{P1}}{10^6}\right) \quad (2-18)$$

siehe Formel (4-5 und 4-26) für den Fall:

$$g_1 = \omega_1 = \frac{\bar{c}_{P1} \text{ mg/kg}}{10^6 \text{ mg/kg}} = \frac{\bar{x}_1 \text{ mg/kg}}{10^6 \text{ mg/kg}} \quad (2-19) \text{ (bei Danzer } g_1) \text{ ergibt sich Wilsons Formel}$$

(siehe Gl. 4-5).

2.2 Theoretische Grundlagen der angewendeten statistischen Gleichungen und Formeln

Es wird versucht, den derzeitigen Kenntnisstand anhand von Literaturvergleichen ebenfalls aufzuarbeiten, da verschiedene Autoren ihre Erkenntnisse auf verschiedenen Feldern der Chemometrie an die experimentellen Bedingungen ihrer Arbeiten angepasst haben, waren diese für die Themenstellung dieser Arbeit nicht generell übertragbar. So sind die Modelle der Probenahmeunsicherheit der Veröffentlichungen von Danzer [5,6] und Doerffel [3] für diese Arbeit entsprechend anzupassen. Sie legen Zeugnis ab von den in der Literatur anzutreffenden Meinungen und auch den gemachten praktischen Erfahrungen auf diesem Gebiet; beide Autoren haben den Kenntnisstand der Chemometrie erweitert und werden deshalb in dieser Arbeit gleichrangig gewürdigt.

Gemäß Eurachem-Guide (Quam) [9] ist der Unsicherheitsbegriff unterteilt in eine Messwertunsicherheit nach Typ A und Typ B und eine erweiterte Gesamtunsicherheit, die sich als kombiniertes Ergebnis der Einzelunsicherheiten darstellt (kombinierte Messwertunsicherheit). Statistisch werden zumeist die gleichen Formeln der sogenannten „Fehlerfortpflanzungsrechnung“ angewendet, jedoch mit den Einzelunsicherheiten der getätigten Verfahrensschritte kombiniert und als Gesamtunsicherheit berechnet.

Es soll gezeigt werden, ob die größte Unsicherheitskomponente mit ihrem Einzelbeitrag die dominierende Rolle übernimmt. Die Fundamentalgleichung („Fehlerfortpflanzung“, Unsicherheitsfortpflanzung) [40] lautet mit Einbezug der Kovarianzen (siehe Gl. (2-19)):

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i < j}^{1,n} \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j) \quad (2-19)$$

wobei die o.a. Gleichung folgende Komponenten enthält, Gl. (2-20), Gl. (2-21), Gl. (2-22):

Varianzen: $u^2(x_i) \quad (2-20)$

Kovarianzen: $u(x_i, x_j) \quad (2-21)$

Empfindlichkeiten: $\frac{\partial F}{\partial x_i} \quad (2-22)$

Die Kovarianzen fanden ausschließlich bei den Kalibrierfunktionen Berücksichtigung, bei der weiteren Messwertunsicherheitsbetrachtung nicht mehr.

2.3 Nutzung von Formeln zur deterministischen Bestimmung der Probenahmeunsicherheit für die (spuren)analytischen Fragestellungen

Für die Beschreibung des Unsicherheitsbeitrages der Probenahme (Probenahmeunsicherheit) gibt es unterschiedliche Ansätze, die zum Teil historisch bedingt sind, durch Erfahrungen bei repräsentativer Probenahme von Gesteinen und Erzen wie auch von Böden und nicht zuletzt bei Probenahme von Wässern und Abwässern [41].

Es gilt allgemein folgender Ansatz für die Gesamt-, Analysen-, - und Probenahmeunsicherheit (z. B. nach Doerffel und Danzer [5,6,14]), Gl. (2-23):

$$\sigma^2 = \sigma_A^2 + \sigma_P^2 \quad (2-23)$$

In der jüngeren Literatur wird zusätzlich die "variance of site" eingefügt, die man auch als Varianz der Unsicherheit der „örtlichen Lage“ bezeichnen kann [42]. Ramsey [43] bezeichnet diese Varianz als $\sigma^2_{Site, Geochem}$. Die Formel wird somit um diesen Summanden ergänzt Gl. (2-24):

$$\sigma^2 = \sigma_A^2 + \sigma_P^2 + \sigma_{Site, Geochem}^2 \quad (2-24)$$

Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass in der Literatur zwischen dem der Probenahmeinhomogenität und der Probenahmeunsicherheit oft kein großer mathematischer Unterschied gemacht wird [5]. Man geht von folgender Annahme aus Gl. (2-25):

$$\sigma_i^2 = \sigma_P^2 \quad (2-25)$$

Demnach ist σ_P nur im Rahmen des Irrtumsrisikos α unterschiedlich [5]. Die nachfolgenden deterministisch-statistischen Berechnungen sollen dabei die eigentliche Probenahmeunsicherheit beschreiben. Die obige Formel Gl. (2-24) ist demnach wie folgt zu interpretieren; Gl. (2-26):

$$\sigma_{PI}^2 = \sigma_I^2 + \sigma_P^2 \quad (2-26)$$

Die Annahme der Probenahmeunsicherheit mit Inhomogenitätsanteil ist damit eindeutiger; Gl. (2-27):

$$\sigma^2 = \sigma_A^2 + \sigma_{PI}^2 + \sigma_{Site,Geochem}^2 \quad (2-27)$$

Als Erweiterung von Gl. (2-24) kann formuliert werden; Gl. (2-28):

$$\sigma^2 = \sigma_A^2 + \sigma_P^2 + \sigma_I^2 + \sigma_{Site,Geochem}^2 \quad (2-28)$$

In der Veröffentlichung von Danzer [6] wurde für zeitreihenrelevante Probenahmen eine um einen Korrelationsanteil erweiterte Formel vorgeschlagen, sie findet sich auch in Müskens und Katemans Artikel [44], Gl. (2-29):

$$\sigma_{PZR}^2 = \sigma_{PI}^2 + \sigma_{UI}^2 - 2\sigma_{P/U,I} \quad (2-29)$$

Inwieweit man auch für die Probenahmeunsicherheit und die Unsicherheit der örtlichen Lage ähnliche Korrelationselemente definieren sollte, hängt letztlich auch von der analytischen Einzelbetrachtung der Probenahmestelle und der geforderten Fragestellung ab. In erster Linie wird in [44] der (zeitabhängige) Probenahmeablauf in Produktion und beispielsweise Probenahme von fließenden Gewässern [45] betrachtet. Diese sind lt. Einax [46] (zitiert Doerffel, Mundrack [47]) über eine eindimensionale Autokorrelationsfunktion auszuwerten. Eine zweidimensionale Autokorrelationsfunktion wird z. B. bei der Untersuchung von altlastenverdächtigen Flächen und Deponien erforderlich. Die Fragestellung ist hier jedoch die nach der räumlichen Schadstoffverteilung. Thompson und Maguire [48] geben für den Zusammenhang zwischen lokalem Unsicherheitsanteil des Probenahmeproganges, der Analysenunsicherheit und der Probenahmeunsicherheit folgende Relation für die Gesamtunsicherheit als Varianz ausgedrückt in folgendem Ausdruck an, Gl. (2-30):

$$\rho^2 = \rho_{Tech}^2 + \rho_A^2 \quad (2-30)$$

Die Einzelkomponenten aus Gl. (2-24), (2-27) und (2-28) werden danach wie folgt erweitert dargestellt, Gl. (2-31):

$$\rho^2 = \frac{\left(\rho_P^2 + \frac{\rho_A^2}{r_i} \right)}{m} + \rho_{Site}^2 \quad (2-31)$$

wobei gilt, Gl. (2-32):

$$\rho_{Tech}^2 = \frac{\left(\rho_P^2 + \frac{\rho_A^2}{r_i} \right)}{m} \quad (2-32)$$

Für diese Arbeit steht die nähere Untersuchung von Probenahmen einer agrarisch genutzten Bodenfläche mittels der Formel von Baule und Benedetti-Pichler im Mittelpunkt der Betrachtung der Probenahmeunsicherheit. Andere normalverteilte Auswertestrategien werden jedoch teilweise mit der von Baule und Benedetti-Pichler verglichen. Diese Annahme ist zu diskutieren, insbesondere da sich im Rahmen der Betrachtungen Baules und Benedetti-Pichlers auch Ergänzungen der Probenahmeunsicherheiten ergeben. Dies gilt auch für die weiter unten beschriebenen Unsicherheitskomponenten durch Teilung und Verjüngung (Zusammenfassung und Verkleinerung) der Originalproben, die als (Einzel-) Komponenten auftreten können [49].

σ_P^2	=	Gesamt-Probenahmeunsicherheit ausgedrückt als Varianz
σ_A^2	=	Analysenunsicherheit ausgedrückt als Varianz
$2\sigma_{P/U,I}$	=	Unsicherheitsbeitrag eines Korrelationsanteils
σ_{PZR}^2	=	Probenahmeunsicherheit der Zeitreihe
σ_{PI}^2	=	Kombinierte Probenahmeunsicherheit, ausgedrückt als Varianz mit der Unsicherheitskomponente der Probeninhomogenität
σ_{UI}^2	=	Kombinierte Probenahmeunsicherheit, ausgedrückt als Varianz mit der Unsicherheitskomponente der Inhomogenität des Untersuchungsobjektes. (Für ortsrelevante Probenahmen mit $\sigma_{site,Geochem}^2$ vergleichbar)
σ_I^2	=	Inhomogenitätsunsicherheit, ausgedrückt als Varianz, ggf. nach Durchführung der einfachen Varianzanalyse berechenbar, falls keine differenzierenden Messergebnisse vorliegen
$\sigma_{site,Geochem}^2$	=	Varianz der Analytgehalte der einzelnen Probenahmestellen, berechnet als Unsicherheitskomponente der örtlichen Lage
σ_{site}^2	=	Varianz der Analytgehalte der einzelnen Probenahmestellen. berechnet als Unsicherheitskomponente der örtlichen Lage
σ_{Tech}^2	=	Varianz der technischen Gesamtunsicherheit in Abhängigkeit von der Anzahl der Bodenproben und der Parallelanalysen
m	=	Anzahl der Bodenproben
r_i	=	Anzahl der Parallelanalysen
α	=	Irrtumswahrscheinlichkeit der Probenahme bzw. für die Annahme der Inhomogenität
$(1-\alpha)=p$	=	Vertrauenswahrscheinlichkeit der Probenahme [50] bzw. für die Annahme der Inhomogenität

2.4 Der Begriff der Genauigkeit

Der Begriff der Genauigkeit wird dargestellt als Schema mit den Unterbegriffen Richtigkeit, Präzision, Wiederholbarkeit, Vergleichbarkeit, Abbildung 2. Um den Begriff der Messunsicherheit zu verstehen bzw. zu beschreiben, wird auf den Begriff der Genauigkeit verwiesen bzw. zurückgegriffen [51, 52]. Er gliedert sich in die Unterbegriffe Richtigkeit und Präzision. Die Präzision ist charakterisiert durch eine gute Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse, sie ist abhängig von den benutzten Geräten, der benutzten Analysemethoden(-verfahren) und Arbeitsweise, aber auch von den Arbeitsbedingungen. Hier kann die Verfahrensstandardabweichung als eine hilfreiche Kenngröße der Präzision eines Analysenverfahrens herangezogen werden. Das Zielscheibenmodell verdeutlicht die Zusammenhänge zwischen Präzision und Richtigkeit (Abbildung 3).

Prinzipiell gilt:

- Systematische Messwertabweichungen führen ohne Korrektur zu unrichtigen (falschen) Messergebnissen.
- Unpräzise und große zufällige Messwertabweichungen führen zu einer großen Messwertunsicherheit (siehe Punkt 2.8) (siehe auch Abbildung 3, Zielscheibenmodell der Präzision).

Große Fehler bleiben unberücksichtigt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Es ist angesichts der großen Datenmengen nicht auszuschließen, dass einige Messergebnisse trotz mehrfacher Prüfung unrichtig sein können. Dies ändert jedoch nichts an der prinzipiellen Vorgehensweise und an den Bewertungskriterien der Unsicherheitsbeiträge der Einzelkomponenten. Solche Feststellungen (z. B. Zahlendreher, Verwechslungen) können verborgen bleiben und tragen damit zur Vergrößerung der Unsicherheit bei. Sie werden bereits in neuen Technical reports [24] als unkalkulierbare Unsicherheitskomponenten diskutiert.

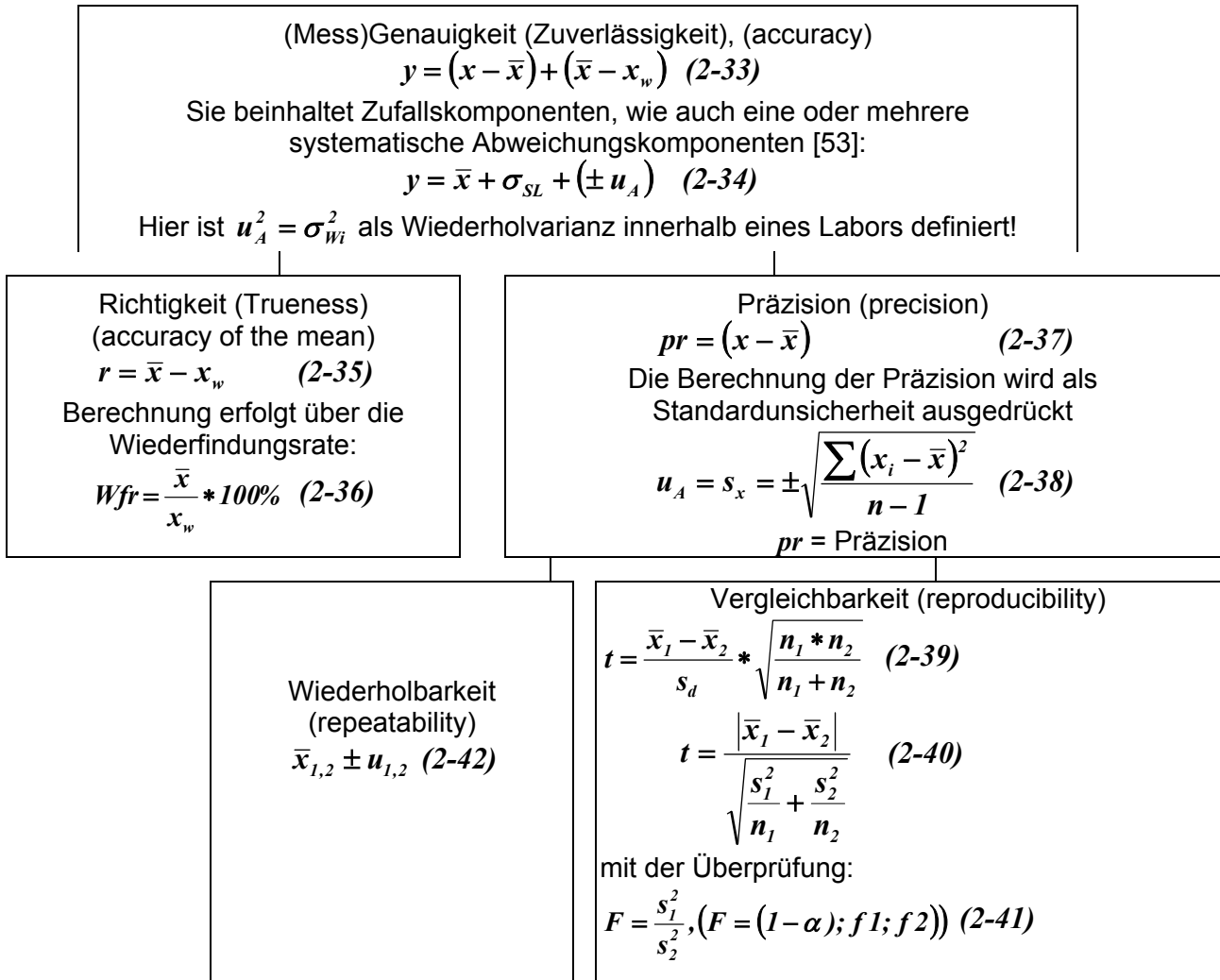


Abb. 2: Zusammenhänge zwischen Messgenauigkeit, Zuverlässigkeit, Richtigkeit, Präzision, Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit.

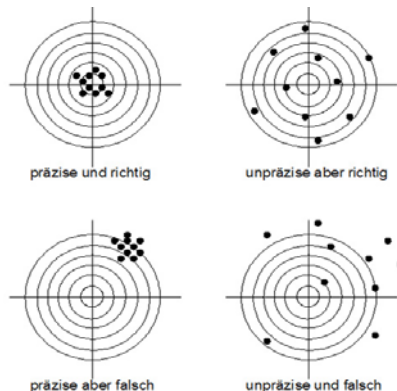


Abb. 3: Das Zielscheibenmodell der Präzision

2.5 Die Komponenten der Messwertabweichung dargestellt als Messunsicherheitsbeiträge

Mit den in den Vorkapiteln aufgeführten Methoden kann man die Hierarchie der Unsicherheitskomponenten (und systematische Fehlern) näher darstellen [54]. Bei der „Bewertung der Messwertabweichung“ (bzw. Schätzung) unterscheidet man systematische und zufällige Messwertabweichungen. Die systematischen "Unsicherheitsbeiträge" sind in aller Regel korrigierbar. Dies gilt nicht mehr für unbekannte systematische Abweichungen, die bei dieser Betrachtungsweise den zufälligen Messwertabweichungen zugeordnet werden müssen. Die Hierarchie der Unsicherheitskomponenten lässt sich durch folgendes Schema näher erläutern (Abb. 4):

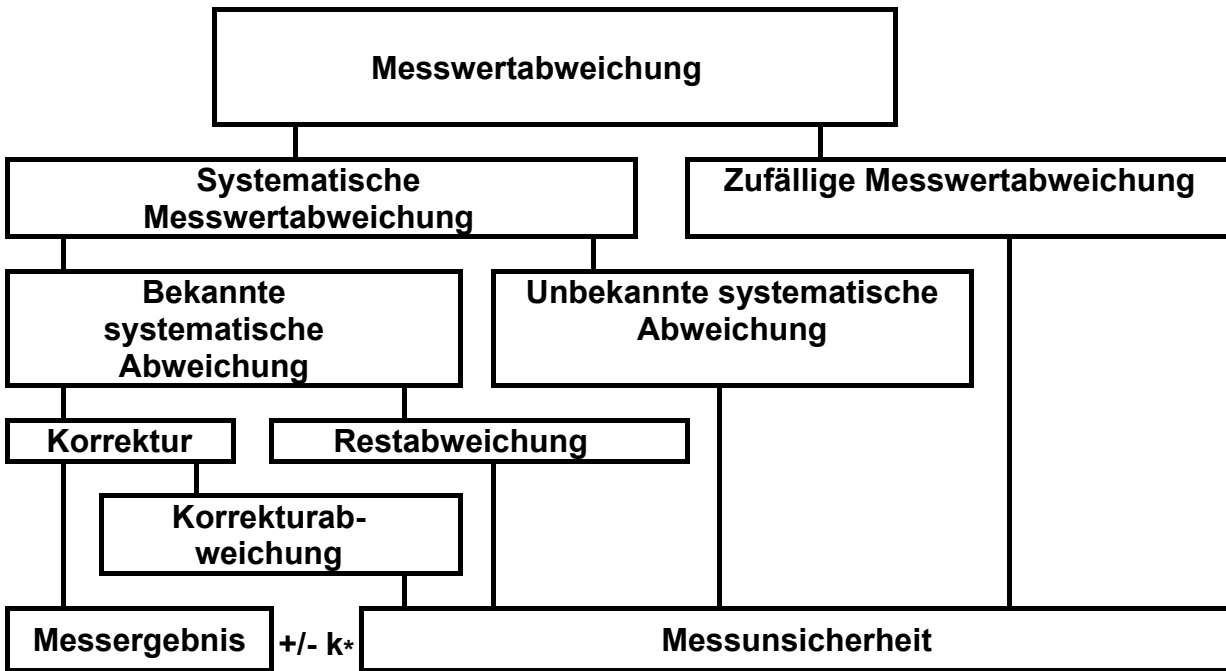


Abb. 4: Hierarchie der Unsicherheitskomponenten

2.6 Direkte Beziehungen von Gesamt-, Analysen-, Probenahme- und Inhomogenitätsunsicherheit mittels Homogenitätsfaktoren

Da bei der Bestimmung der Probenahmeunsicherheit Partikelgröße, -masse, deren Dichte und die Anzahl der Untersuchungen (nicht nur für die Auswertung von s_A^2) exponentiell eingehen, sind auch direkte Beziehungen zwischen der Analysenunsicherheit und der Probenahmeunsicherheit aufgestellt worden [36]; Gl. (2-43):

$$s^2 = s_A^2 * e^{\left(\frac{a}{m_p}\right)} \quad (2-43)$$

Die auf solchen Erfahrungen aufbauende „Fehlerrechnung“ (Unsicherheitsbetrachtung) gibt mit Hilfe dieser Formeln einen ersten Hinweis über den Umfang der Komponente des Probenahmefehlers bzw. der Probenahmeunsicherheit. In Verbindung mit den Formeln der Gl. (3-41, 3-42) wird a als Probenahmekonstante zu folgendem Ausdruck; Gl. (2-44):

$$a = H_E^2 \quad (2-44)$$

In der Literatur [54] wird in diesem Formelzusammenhang H_E als **relativer** Homogenitätsfaktor bezeichnet. Danzer [5] gibt für die Probenahmeunsicherheit auch eine Kombination mit der

Anzahl der analysierten Proben auf Basis der Wilson-Formel (3-90) an. Es ergeben sich ferner Parallelen zur Formel Benedetti-Pichlers [1], bei Nutzung der Gl. (2-45) (siehe auch die vergleichbaren Gleichungen Gl. (3-34) und Gl. (3-35)):

$$a_{BePi} = \frac{r}{s_A^2} * \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4} * v * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) \quad (2-45)$$

Jedoch kürzt Danzer [5] den Bruch $\frac{s_A^2}{r}$ mit $\frac{r}{s_A^2}$ in a komplett heraus, so dass s_p^2 verbleibt:

$$s_p^2 = \frac{a_{BePi} * s_A^2}{r * m_p} \quad (2-46)$$

Es ist somit auch möglich folgende Relation aufzustellen: Gl. (2-47). Sie berücksichtigt zusätzlich die Anzahl der Einzelproben und der Parallelbestimmungen:

$$s_{pTotal}^2 = \frac{s_p^2}{q * r} \quad (2-47)$$

s_A	=	Analysenunsicherheit
s_p	=	Probenahmeunsicherheit
$s_{p,rel}$	=	Relative Probenahmeunsicherheit $\frac{s_p}{\bar{x}}$ in %
s_{Hom}	=	Homogenitätsquotient (entspricht nicht der Probenahmeunsicherheit)
s_{pTotal}^2	=	Die Varianz der Probenahmeunsicherheit unter Berücksichtigung der Anzahl der Einzelproben (q) und der Parallelbestimmungen (r) nach Benedetti-Pichler
p_1	=	Wahrscheinlichkeit, aus einem Gemisch ein Teilchen der Komponente A zu entnehmen
$(1-p_1)=p_2$	=	Wahrscheinlichkeit, aus einem Gemisch ein Teilchen der Komponente B zu entnehmen
P_1, P_2	=	Die Prozentgehalte der Gemischbestandteile A (1) und B (2) am zu bestimmendem Stoff X
q (in Gl. 2-47)	=	Gesamtprobe der mit q zusammengefassten verschiedenen Einzelproben
r (in Gl. 2-46, 2-47)	=	Anzahl der Parallelbestimmungen
v	=	Korngröße
\bar{x}	=	Mittlerer Gehalt (Mittelwert) des Elements (Substanz) im Gemisch in %
$\rho_1; \rho_2$	=	Dichte von Erz und Gangart, Dichten der Phasen 1 bzw. 2
$\bar{\rho}$	=	Mittlere Dichte der Probe
m_p	=	zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
a	=	Probenahmekonstante nach [36]
H_E^2	=	Probenahmekonstante nach [55]

Zunächst wird der relative Homogenitätsfaktor wie folgt berechnet; Gl. (2-48):

$$s_{prel} = \frac{100 * s_p}{\bar{x}} \quad \text{in \%} \quad (2-48)$$

Es wird vielfach -ohne Prozentangabe- die direkte Relation gebraucht. Nach [55] ist, Gl. (2-49):

$$s_{Hom} = \frac{H_E}{\sqrt{m_p}} \quad (2-49)$$

Folgender Ausdruck (Quotient) für s_{Hom} mit der Beziehung Gl. (2-48) findet sich bezogen auf den mittleren Gehalt in [5] (Gl. (2-50)):

$$s_{Hom} = \frac{s_{p(Be-Pi)}}{\bar{x}} = \frac{f_{s_p}}{N_{s_p}} \quad (2-50)$$

Das Problem der Probeninhomogenität ist aus der Abbildung 5 ersichtlich:

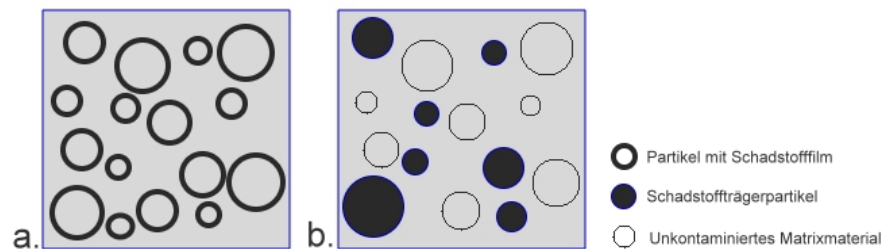


Abb. 5: Mögliche Verteilungen von „kontaminierten“ Partikeln, hier als Schadstoffpartikel definiert

2.7 Abschätzung der Probenahmeunsicherheit (Probenahme„fehler“) nach Baule und Benedetti-Pichler bzw. Wilson mittels deterministischer Methoden

Normalverteilte und binomialverteilte Unsicherheitskomponenten werden im Ergebnisteil dieser Arbeit zu einer Gesamtunsicherheit der Probenahme kombiniert und dann mit der Messunsicherheit des analytischen Prozesses addiert. Damit wird versucht, eine Gesamtunsicherheit der Probenahme und Analytik zu schätzen. Es ist neu zu bedenken, dass mit der Probenahme ein analytischer Anteil gleichzeitig zu berücksichtigen ist, da die Gehaltsbestimmung, Korngrößenbestimmung usw. mit normalverteilten Unsicherheitskomponenten behaftet sind und diese nicht unberücksichtigt bleiben können. Diese werden nach Vorgaben des GUM [10] und des Eurachem-Guides [9] entsprechend geschätzt (bzw. berechnet) und mit verglichen.

Die unter Kap. 3.1 nachfolgend aufgeführten Berechnungen wurden als deterministische Ansätze zur Bestimmung der Probenahmeunsicherheit (-fehler) schon in den 20er Jahren für Erze und körniges Material beschrieben. Es soll hier versucht werden, diese Ansätze auf die spurenanalytischen Erfordernisse zu übertragen bzw. zu vereinfachen und mit den nach 3.1.4 gewonnenen experimentell statistischen Methoden zu vergleichen. Für die Probenahme von Feststoffen gilt es, statistisch gesehen aus einem umfangreichen Probenmaterial mehrere kleine repräsentative Misch- oder Sammelproben zu erstellen (siehe Kap. 3.1.4), die prinzipiell der anteilmäßigen Zusammensetzung der Ausgangsprobe entsprechen müssen. Es sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur auch das Summieren der individuellen Einzelvarianzen auf die Verjüngung der Proben übertragen wird [49]. Bei der vorliegenden Arbeit, mit $25 \cdot 4 = 100$ Einzelprobenahmen, wurde die Berechnung (Schätzung und die Bestimmung) der Einzelvarianzen der Verjüngungsunsicherheiten vernachlässigt, da $ZP1 = ZPn = EP$ unterstellt wurde, die aus der Endprobe gezogenen und geteilten 4 Analysen- und Parallelproben repräsentieren: Gl. (2-51).

$$\sigma_P^2 = \sigma_{ZP1}^2 + \sigma_{ZP2}^2 + \dots + \sigma_{ZPn}^2 + \sigma_{EP}^2 \quad (2-51)$$

σ_P^2	=	Gesamt-Probenahmeunsicherheit ausgedrückt als Varianz
σ_{ZP1}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur Zwischenprobe 1
σ_{ZP2}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur Zwischenprobe 2
σ_{ZPn}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur n-ten Zwischenprobe
σ_{EP}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur Endprobe
σ_{AP}^2	=	Probenahmeunsicherheit bei der Verjüngung zur Analysenprobe
σ_{TP}^2	=	Unsicherheit der Probenteilung (ein weiterer Teil der Vorbereitung zur Analysenprobe) ausgedrückt als Varianz

Dies gilt nicht mehr für die Verjüngungsprozedur der Enqueteprobe, für deren Verjüngungs- und Probenvorbereitungsschritte keine Zwischenergebnisse vorliegen, somit σ_p^2 als Teil der Inhomogenitätsuntersuchung σ_i^2 unzureichend über die Einzelauswertungen der 100 Enquete-Proben berechnet (geschätzt) werden kann. Es soll aber versucht werden, dass von Baule und Benedetti-Pichler selbst vorgeschlagene Korrekturglied bezüglich des Teilungsverhältnisses der (Analysen-) Proben zur Originalprobe für solche Fälle zu berücksichtigen [1] (siehe Kap. 3.1.3) Hier bietet sich ein Vergleich zwischen berechneten, deterministischen und über die Varianzanalyse erhaltenen Ergebnissen an, wobei die Inhomogenitätsunsicherheit der Einzelprobe zu berücksichtigen ist.

Aus der Binominalverteilung sind folgende Beziehungen für das „Zufallsexperiment“ Probenahme zu beachten [1, 7]:

a) der Mittelwert aus der zu erwartenden Anzahl entnommener Teilchen, Gl. (2-52):

$$\mu = np \quad (2-52) \quad \text{und}$$

b) die Varianz des Mittelwertes mit Gl. (2-53):

$$\sigma_p^2 = np(1-p) = npq \quad (2-53)$$

Für die Wahrscheinlichkeit der Verteilung von A und B-Teilchen eines „Zweikomponenten“-Gemisches wird die Entnahme der Teilchen betrachtet. Die Wahrscheinlichkeit ein A-Teilchen zu entnehmen [1, 7] beträgt, Gl. (2-54):

$$p = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (2-54)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein B-Teilchen zu entnehmen, beträgt: Gl. (2-55):

$$q = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - p \quad (2-55)$$

Hier gilt natürlich die Bedingung $n_A + n_B = I$ gleich der Summe aller Teilchen von A und B. Bei zufälliger Entnahme von n Teilchen von A ist die zu erwartende Anzahl entnommener Teilchen

gleich $np = \mu$. Für die Standard(abweichungs)unsicherheit gilt für beide Teilchenkomponenten folgende allgemeine Gleichung [7], Gl. (2-55):

$$\sigma = \sqrt{np(1-p)} = \sqrt{npq} = 0,5 * \sqrt{n} \quad (2-55)$$

Der Ausdruck $\mu = np = 0,5n$ leitet sich aus der Binominalverteilung her.

p	=	Wahrscheinlichkeit, aus einem Gemisch ein Teilchen der Komponente A zu entnehmen
q	=	Wahrscheinlichkeit, aus einem Gemisch ein Teilchen der Komponente B zu entnehmen
N, n_A, n_B	=	Anzahl der entnommenen Teilchen sowie speziell die von A bzw. B
μ	=	Mittelwert der Binominalverteilung
σ	=	Standardunsicherheit der Binominalverteilung

Im Vergleich zu Formeln nachfolgend genannter Veröffentlichungen berücksichtigt die obige Formel nicht die unterschiedlichen Dichten der Einzelkomponenten und des Gemisches. Sie gilt für „ideale“ Fälle.

σ_P	=	(radizierter) Probenahme-„fehler“ (Standardabweichung) nach Doerffel, [12], wobei wohl
$(\sigma_P)^2$	=	$(s_P)^2$, Probenahme-„fehler“ gemeint ist, siehe Vergleich Danzer [9,35]
d_1, d_2	=	Dichte von Erz und Gangart, $\hat{=} \rho_1, \rho_2$ bei anderen Formeln dieser Arbeit
d	=	(mittlere) Dichte der Probe $\hat{=} \bar{\rho}$ bei anderen Formeln dieser Arbeit
$q_{(P1)}$	=	Metallgehalt des reinen Erzes in %
e	=	Zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g $\hat{=} m_P$ bei anderen Formeln und Formelzeichen dieser Arbeit
\bar{a}	=	Mittlere Kantenlänge eines Teilchens in cm (kubische Betrachtung)
\bar{x}	=	Mittlerer Erzgehalt des Gemisches in %

2.8 Die Baule- und Benedetti-Pichler-Formel in der Veröffentlichung bei Doerffel

Doerffel hat die Formel Benedetti-Pichlers wie auch später andere Autoren interpretiert und wie folgt veröffentlicht [37]: Gl. (2-56):

$$\frac{\sigma_P}{\bar{x}} = \frac{q_{(P1)} * d_1 * d_2}{100 * d^2} * \sqrt{\frac{\bar{a}^3}{e * \bar{x}} * (100 * d_1 - \bar{x} * d)} \quad (2-56)$$

Umgestellt nach σ_P^2 ; unterstellt wird, dass $\sigma_P^2 \hat{=} s_P^2$, Gl. (2-57):

$$\sigma_P^2 = \bar{x}^2 * \frac{q_{(P1)}^2 * d_1^2 * d_2^2}{100^2 * d^4} * \frac{\bar{a}^3}{e * \bar{x}} * (100 * d_1 - \bar{x} * d) \quad (2-57)$$

nach Herauskürzen von \bar{x} (immer noch Originalschreibweise), Gl. (2-58):

$$\sigma_p^2 = \bar{x} * \frac{q_{(p1)}^2 * d_1^2 * d_2^2}{100^2 * d^4} * \frac{\bar{a}^3}{e} * (100 * d_1 - \bar{x} * d) \quad (2-58)$$

sowie Umstellung auf für diese Arbeit gebräuchliche Formelzeichen: Gl. (2-59):

$$s_p^2 = \bar{x} * \frac{q_{(p1)}^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2}{100^2 * \rho^4} * \frac{\bar{a}^3}{m_p} * (100 * \rho_1 - \bar{x} * \bar{\rho}) \quad (2-59)$$

und radiziert [7]: Gl. (2-60), Gl. (2-61), Gl. (2-62):

$$\sigma_p \hat{=} s_p = \frac{\bar{x} * q_{(p1)} * \rho_1 * \rho_2}{100 * \bar{\rho}^2} * \sqrt{\frac{\bar{a}^3}{m_p * \bar{x}} * (100 * \rho_1 - \bar{x} * \bar{\rho})} \quad (2-60)$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{\sigma_p^2 * 100^2 * \bar{\rho}^4 * m_p}{\bar{x} * q_{(p1)}^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2 * (100 * \rho_1 - \bar{x} * \bar{\rho})}} \quad (2-61)$$

$$m_p = \bar{x} * \frac{q_{(p1)}^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2}{100^2 * \rho^4} * \frac{\bar{a}^3}{s_p^2} * (100 * \rho_1 - \bar{x} * \bar{\rho}) \quad (2-62)$$

Um die Vergleichbarkeit der Formeln zu ermöglichen, wurde auch auf die Nomenklatur von Danzer Bezug genommen. So wurden die Dichten in nachfolgenden Formeln mit ρ bezeichnet, die Kantenlänge (nicht Teilchendurchmesser) a^3 (Doerffel) in d^3 (Danzer) umgeschrieben. Die Substanzmenge e (Doerffel) wird als eingesetzte Probenmasse m_p (Danzer) bezeichnet.

2.9 Die Benedetti-Pichler-Formel nach Doerffel, interpretiert von Danzer

Danzer bedient sich der neueren Formelschreibweise, wobei jeder Autor eigene Schwerpunkte setzt. In seiner Veröffentlichung [5, 38, 56] interpretiert er die Formel von Baule und Benedetti-Pichler wie folgt, Gl. (2-63):

$$s_p^2 = g_1 * \frac{x_{A1}^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2}{10^4 * \bar{\rho}^4} * \frac{\bar{d}^3}{m_p} * (100 * \rho_1 - g_1 * \bar{\rho}) \quad (2-63)$$

Die Formeln unterscheiden sich in den Faktoren von g_1, x_{A1}^2 (Danzer) bzw. $\bar{x}, q_{(p1)}^2$ (Doerffel). Ohne Beweis wäre in Gl. (2-63) $\bar{x} = g_1$, wobei eine Vereinfachung für nachfolgende Überlegungen der Spurenanalyse bedacht wird. Es würde dann gelten: $(100 * d_1 - \bar{x} * d) = (100 * \rho_1 - g_1 * \bar{\rho})$. Die Gleichheit des Ausdrucks $\bar{x} = g_1$ vorausgesetzt, unterscheiden sich die Formeln (2-58 von 2-63) mathematisch nicht! Sie unterscheiden sich jedoch in den Definitionen der Einzelgrößen. Tatsächlich entspricht der Masseanteil der Phase 1, g_1 , nicht dem mittleren Erzgehalt des Gemisches \bar{x} ($\bar{x} \neq g_1$), was bei der Interpretation der Probenahmeunsicherheit zum Widerspruch und dann zu unterschiedlichen Ergebnissen führt! Aus diesem Grund ist es hilfreich, die Originalliteratur heranzuziehen: Gl. (2-64):

$$a = \sqrt[3]{\frac{\sigma^2 * 100^2 * \bar{\rho}^4 * m_p}{x_{A1}^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2 * (100 * \rho_1 - g_1 * \bar{\rho})}} \quad (2-64)$$

Für m_P gilt analog Formel Gl. (2-65):

$$m_P = g_1 * \frac{x_{(AI)}^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2}{100^2 * \bar{\rho}^4} * \frac{\bar{a}^3}{s_P^2} * (100 * \rho_1 - g_1 * \bar{\rho}) \quad (2-65)$$

s_P^2	=	Probenahme„fehler“ nach Danzer [9, 35, 42]
$\rho_1; \rho_2$	=	Dichte von Erz und Gangart, Dichten der Phasen 1 bzw. 2
$\bar{\rho}$	=	mittlere Dichte der Probe
g_1	=	(Gewichts-)Massenanteile der Phase 1, in der Probe (Danzer)
\bar{x}	=	mittlerer Erzgehalt des Gemisches in % (Doerffel)
m_P	=	zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
\bar{d}	=	mittlerer Durchmesser eines Teilchens in cm
x_{AI}	=	Gehalt des Bestandteiles A in Phase 1 (in %)
$q_{(PI)}^2$	=	Metallgehalt des reinen Erzes in % (Doerffel)

2.10 Zusammenfassung des theoretischen Teils

Die Formel zur Probenahme von Baule und Benedetti-Pichler fußt auf der Binominalverteilung. Sie ist Basis für verschiedene Interpretationen von Doerffel und Wilson und anderen Autoren sowie für die Probenahmetheorien von Gy und anderen Autoren, die diese Formel -wie oben dargelegt- unterschiedlich für entsprechende Anwendungsgebiete (Metallgehalte von Erzen, Spurenanalytik, Homogenitätsbetrachtungen) interpretierten. Sie sind Basis für den in der Literatur diskutierten Homogenitätsfaktor und davon abgeleitete Größen. Für diese Arbeit werden spurenanalytische Arbeiten und deren Ergebnisse anhand der „Originalformel“ berechnet und diskutiert und deren Eignung im Vergleich zur Varianzanalyse [34, 57] durch die Einführung des Begriffs der „Probenahmegüte“, durch Vergleich der Probenahmeunsicherheitsbeiträge der Binominalverteilung und der Varianzanalyse ergänzt. Die oben vorgestellten Formeln interpretieren die Formel von Baule und Benedetti-Pichler. Es soll mit Hilfe der Originalformel von Baule und Benedetti-Pichler eine Möglichkeit zur Berechnung der Probenahmeunsicherheit, neben den bereits bekannten Möglichkeiten der Varianzanalyse, z. B. bei Ramsey [57] eröffnet werden. Siehe hierzu die Formelzusammenfassung in Tabelle 11.

3. Materialien und Methoden

3.1 Probennahmeunsicherheit

3.1.1 Berechnung der Mindestprobenmasse nach Baule und Benedetti-Pichler

Die Berechnung der Mindestprobenmasse erfolgt nach Baule und Benedetti-Pichler durch Umstellung der bereits vorgestellten Gleichungen Gl. (2-9) und Gl. (2-11). Für würfelförmige Teilchen werden würfelförmige Zeichen „□“ vor die Ausgangsformel Baules und Benedetti-Pichlers gesetzt, dies ist durch ein Quadrat am Anfang der Variablen gekennzeichnet, für kugelige wird ein „o“ vor dem Parameterzeichen erscheinen. Es ergibt sich die Formel Gl. (3-1) für die Mindesteinwaage der Probe mit:

$$m_p = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * s_p^2} * \bar{\rho} * a^3 * p_1 (1 - p_1) \quad (3-1)$$

Für kugelförmige Teilchendurchmesser gilt, Gl. (3-2):

$$o m_p = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * s_p^2} * \bar{\rho} * o \bar{d}^3 * \frac{\pi}{6} * p_1 (1 - p_1) \quad (3-2)$$

oder für würfelförmige Teilchen gemäß Gl. (3-3):

$$\square m_p = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * s_p^2} * \bar{\rho} * \square a^3 * p_1 (1 - p_1) \quad (3-3)$$

oder in Danzers Schreibweise:

$$\square m_p = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * s_p^2} * \bar{\rho} * \square a^3 * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1 * 100} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1 * 100} \right) \quad (3-4)$$

Als kritische Probenmasse wird die Masse an Probe bezeichnet, die erforderlich ist, um gemäß den Unsicherheitsvorgaben der Probenahme (s_p z. B. 5%) ein repräsentatives, bzw. aussagefähiges Ergebnis zu erhalten. Zu beachten ist, dass für g_1 in % (für absolute Massenanteile an der Gesamtprobe) gleich $g_1/100$ gesetzt werden muss, bzw. für Angaben in mg/kg gleich $g_1/10^6$ (Siehe Formeln und Kalkulationen am Schluss der Arbeit).

3.1.2 Die Berechnung der Kantenlänge für würfelförmige und kugelförmige Partikel nach Baule und Benedetti-Pichler

Die Berechnung für würfelförmige Partikel ergibt sich aus der Umstellung der Originalformel Gl. (2-9 bzw. 2-11) mit folgender Formel für die Kantenlänge nach Baule und Benedetti-Pichler, Gl. (3-5):

$$\square a = \bar{\rho} * \sqrt[3]{\frac{s_p^2 * m_p}{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2 * p_1 (1 - p_1)}} \quad (3-5)$$

Für kugelförmige Teilchen gilt demnach mit d als Teilchendurchmesser die Analoggleichung für kugelförmige Partikel in Gl. (3-5a):

$${}_o\bar{d} = \bar{\rho} * \sqrt[3]{\frac{s_p^2 * m_p * 6}{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2 * p_1 (1 - p_1) * \pi}} \quad (3-5a)$$

3.1.3 Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses nach Vorgabe von Baule und Benedetti-Pichler als mögliche Berechnung der Verjüngungsunsicherheit

Unter Berücksichtigung des „Teilungsverhältnisses“ soll ferner versucht werden, das Teilungsverhältnis von Originalprobe zur Analysenprobe für einen Verjüngungsschritt (Probenvorbereitungsschritt) darzustellen. In diesem Zusammenhang sprechen Baule und Benedetti-Pichler [1] von einem Teilungsverhältnis n / N , das in der allgemeinen Formel vernachlässigt worden ist, da n als sehr klein angenommen wird.

Für große Verhältnisse, die diese Vernachlässigung nicht erlauben, muss deshalb das Teilungsverhältnis mit Hilfe eines Korrekturgliedes entsprechende Berücksichtigung finden.

Hier liefert die Berechnung der Autoren Baule und Benedetti-Pichler einen Formelanhang als Korrekturglied, das sich aus den Näherungsausdrücken höherer Ordnung der Wahrscheinlichkeitsberechnung herleitet [58]. Dieses soll in die vorhandene Formel Gl. (2-1) eingearbeitet werden.

So lässt sich die Probenahmeunsicherheit für einen Verjüngungsschritt mit berechnen, da man in der Regel keine repräsentativen Analysendaten von den Verjüngungsschritten gewinnt, die „Verjüngungsunsicherheit“ mit steigender Gesamtteilchenanzahl abnimmt und vernachlässigbar wird; Gl. (3-6):

$$\sigma = \sqrt{np_1(1-p_1)} * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\} \quad (3-6)$$

Das Verhältnis n / N wird als Teilungsverhältnis, das Verhältnis $n_1 / n = p_1$ als Teilchenverhältnis bezeichnet [9], Gl. (3-7), Gl. (3-8). Die Probenahmeunsicherheit verringert sich, je größer der als Probe eingesetzte Massenanteil im Verhältnis zur beprobten Gesamtmasse ist.

$$\sigma^2 = np_1(1-p_1) * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-7)$$

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) \quad (3-8)$$

Für ein bestimmtes Mischungsverhältnis wurde die angepasste Formel Gl. (2-9) bzw. Gl. (2-10) zwecks der Mitberechnung des Verjüngungsschrittes vereinfacht, Gl. (3-9), Gl. (3-10):

$$s_p = \frac{d_1 * d_2 (P_1 - P_2)}{\delta^2 * \sqrt{E}} * \sqrt{v * \delta * p_1 (1 - p_1)} \quad (2-1 = 3-9)$$

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * n} * p_1 (1 - p_1) \quad (3-10)$$

Formelzeichen für Gl. (3-10) wie für die nachfolgenden, siehe unten unter Gl. (3-42). Mit der Erweiterung der Formel Gl. (3-10) mit Ausdruck für das Teilungsverhältnis soll versucht werden, die Verjüngung von Probenmaterial zu beschreiben: Zunächst wird mit n^2 erweitert, dann erhalten wir folgende Formel; Gl. (3-11):

$$s_p^2 * n^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 * (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * n} * n^2 p_1 (1 - p_1) \quad (3-11)$$

und kürzen von n , Gl. (3-12):

$$s_p^2 * n^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 * (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4} * n p_1 (1 - p_1) \quad (3-12)$$

An dieser Stelle sei vermerkt, dass sich hier bereits die Wilson-Beziehung andeutet. Folgende Faktoren werden für ein bestimmtes Mischungsverhältnis eingeführt, Gl. (3-13):

$$k_1 = n * p_1 * (1 - p_1) \quad (3-13)$$

Für die Faktorisierung von k_2 ist es üblicher, ausschließlich die Dichten zusammenzufassen und den binominalen Ausdruck separat zu setzen, Gl. (3-14).

$$k_2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 * (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4} \quad (3-14)$$

Für die Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses nach Baule und Benedetti-Pichler [1] (einfache Verjüngungsunsicherheit) gilt, Gl. (3-15):

$$s_{VT}^2 = k_1 * k_2 * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-15)$$

Aus den Vereinfachungen von den Gleichungen Gl. (3-13) und Gl. (3-14) folgt, Gl. (3-16):

$$s_p^2 = \frac{k_1 * k_2}{n^2} \quad (3-16)$$

Es soll ferner die Bedingung gelten, Gl. (3-17):

$$s_{pVT}^2 = k_2 * s_{VT}^2 \quad (3-17)$$

Ausgehend von Formel Gl. (3-16) gilt für k_2 , Gl. (3-18):

$$k_2 = \frac{n^2 * s_p^2}{k_1} \quad (3-18)$$

Eingesetzt in Gl. (3-17) wird die Formel aufgelöst zu, Gl. (3-19):

$$s_{pTV}^2 = \frac{n^2 * s_p^2}{k_1} * s_{TV}^2 \quad (3-19)$$

Aus den Gleichungen Gl. (3-10) und Gl. (3-15), zurückgeführt in die Gleichung Gl. (3-19), ergibt sich der erweiterte Ausdruck für die kombinierte Probenahmeunsicherheit mit Verjüngungsschritt von Gleichung Gl. (2-9) mit dem „Anhang“ der Gleichung Gl. (3-15), Gl. (3-20,

Gl. (3-21), Gl. (3-22):

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * n} * p_1 (1 - p_1) \quad (3-20)$$

$$s_{pVT}^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * n} * p_1 (1 - p_1) * n^2 * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-21) \text{ mit } k_1 \text{ in Gl. (3-22):}$$

$$k_1 = n * p_1 * (1 - p_1) = \sigma^2 \quad (3-22)$$

Für diese Arbeit wird gemäß Baules und Benedetti-Pichlers Ansatz in Gl. (3-23):

$$s_p^2 = A^2 * p_1 * (1 - p_1) \quad (3-23)$$

auch der Faktor k^2 verwendet: Gl. (3-24):

$$s_p^2 = k^2 * p_1 * (1 - p_1) \quad (3-24)$$

wobei $k^2 \neq k_2$ ist. Nun kann analog zu Gleichung Gl. (2-9) wie folgt aufgelöst werden:
Gl. (3-25):

$$s_{pVT}^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-25)$$

oder ausführlich mit Formel Gl. (3-25) und $\bar{c}_{pi} \text{ mg} * \text{kg}^{-1} / 10^6 \text{ mg} * \text{kg}^{-1} = g_1$ ergibt sich Gl. (3-26):

$$s_{pVT}^2 = \frac{(P_1 - P_2)^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \right) * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{m_p * a^3 * \bar{\rho}}{a^3 * \bar{\rho} * m_G} \right\}^2 \quad (3-26)$$

Diese Formel gilt es hervorzuheben, da sie alle für die Probenahmeunsicherheit relevanten Parameter enthält. Baule und Benedetti-Pichler haben Vereinfachungen vorgeschlagen, für den Fall gleicher Dichten: $\rho_1 = \rho_2 = \bar{\rho}$. Die Formel Gl. (3-20) verkürzt sich entsprechend: Gl. (3-27):

$$s_p^2 = \frac{(P_1 - P_2)^2}{m_p} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) \quad (3-27)$$

für die Kombination mit dem Teilungsverhältnis [siehe 1] gilt analog Gl. (3-28):

$$s_{pTV}^2 = \frac{(P_1 - P_2)^2}{m_p} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-28)$$

Aus Formel Gl. (3-10) kann man nach Umstellung der Gleichung ebenfalls die (Mindest)Anzahl der Partikel für eine vorgegebene Probenahmeunsicherheit bestimmen: Gl. (3-29):

$$n = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * s_p^2} * p_1 (1 - p_1) \quad (3-29)$$

3.1.4 Inhomogenität und Homogenität

3.1.4.1 Formeln für die „Inhomogenitätsfaktoren“ nach Danzer und Küchler

Aus der oben dargestellten Formel Gl. (3-25) ergeben sich neue Formelbeziehungen. Nach Danzer und Küchler [59] ergibt sich in Anlehnung an Gl. (2-43) für die Gesamtunsicherheit folgender Ausdruck für die kombinierte Berechnung von Analysenunsicherheiten bzw. der Gesamtunsicherheiten homogener Proben mit der Standardunsicherheit der Probenahme inhomogener Proben: Gl. (3-30):

$$s^2 = s_A^2 * e^{\left(\frac{f_{s_p}}{N s_p}\right)} \quad (3-30)$$

Mit Gl. (3-31) gilt:

$$\frac{q_2 * \rho_1 * \rho_2}{q_1 * \bar{\rho}^2} * \frac{1}{s_A} = k_{Da} \quad (3-31)$$

Ferner kann man nach Malissa [60] schreiben: Gl. (3-32):

$$\frac{q_2 * \rho_1 * \rho_2}{q_1 * \bar{\rho}^2} * \frac{v}{m_p} * \bar{\rho} = \frac{q_2 * \rho_1 * \rho_2}{q_1 * \bar{\rho}^2} * \frac{1}{N} = \frac{s_p^2}{\bar{c}_p^2} = s_{p,rel}^2 \quad (3-32)$$

Bei Malissa [60], Grasserbauer [60] und Hoke [60], ausgehend von Wilsons [2] Gleichung wurde, in veränderter Formel für spurenanalytische Zwecke (siehe Formel Gl. (3-100) der „Variationskoeffizient“ K_V beschrieben. Es gilt nach diesen Autoren [60], Gl. (3-33):

$$\frac{g}{g_1} * \frac{\rho_1}{\bar{\rho}} * \frac{1}{N} * 100 = K_v = \frac{s_p}{\bar{x}} \quad (3-33)$$

Danzer [5] gibt für die Probenahmeunsicherheit auch eine Kombination mit der Anzahl der analysierten Proben auf Basis der Wilson-Formel an, Gl. (3-34),

$$a_{Wilson} = \frac{r}{s_A^2} * \frac{\rho_1 * \rho_2}{\bar{\rho}^2} * \bar{v} * (x_{A,1} - x_{A,2})^2 * g_1 * (1 - g_1) \quad (3-34)$$

oder mit der Formel-Schreibweise Baule und Benedetti-Pichlers in dieser Arbeit, mit $g_1 \neq p_1$, gilt Gl. (3-35):

$$a_{BePi} = \frac{r}{s_A^2} * \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) \quad (3-35)$$

Die Formeln Gl. (2-10) - Gl. (2-13) sind zu berücksichtigen für die Relation in Gl. (3-36), für:

$$s_{p,Be-Pichler}^2 = l * s_{p,Wilson}^2 \quad (3-36)$$

Mit l in Gl. (3-37):

$$l = \frac{\rho_1 * \rho_2}{\bar{\rho}^2} \quad (3-37)$$

3.1.4.2 Die Beschreibung des Homogenitätsfaktors als Variationskoeffizient nach Malissa und Ingamells

Unter Beachtung der unterschiedlichen Interpretationen von Malissa und Wilson (siehe Formel Gl. (4-10)) und in Verbindung mit Formel Gl. (3-38) wäre der bei Malissa beschriebene „Variationskoeffizient“ [60] in Verbindung mit Baules und Benedetti-Pichlers Formel wie folgt umzustellen: Gl. (3-38), Gl. (3-39), Gl. (3-40) :

$$K_v * t = \frac{\bar{x} * f}{N} \quad (3-38)$$

$$S_{Hom}^{Danzer} = \frac{s_{P(Be-Pi)}}{\bar{x}} = \frac{f}{N} = s_{p(HOM)Rel} \quad (3-39)$$

$$K_v = \frac{s_p}{(P_1 - P_2) * q_1} = q_2 * \frac{\rho_1 * \rho_2}{\bar{\rho}^2} * \frac{v}{m_p} * \bar{\rho} \quad (3-40)$$

Die Probenahmekonstante ist über folgende Beziehung mit der relativen Probenahmeinhomogenität bzw. (-unsicherheit) [61] verknüpft: Gl. (3-41):

$$s_{p,rel}^2 = \frac{H_E^2}{m_p} = \frac{K_{s_p}}{m_p} \quad (3-41)$$

Stöppler [62], Grobecker [62] und Kurfürst [62] beziehen sich dabei wieder auf die Teilchenanzahl in einer Probe [vergleiche hierzu 2] und geben für einen vergleichbaren Homogenitätsfaktor folgende Beziehung an [62], Gl. (3-42):

$$s_{p,rel}^2 = \frac{h_E^2}{n_p} = \frac{K_{s_p}}{m_p} \quad (3-42)$$

s_p	=	Probenahmeunsicherheit
$s_{p,rel}$	=	Relative Probenahmeunsicherheit $\frac{s_p}{\bar{x}}$

S_{pTotal}^2	= Die Varianz der Probenahmeunsicherheit unter Berücksichtigung der Anzahl der Einzelproben (q) und der Parallelbestimmungen (r) nach Baule und Benedetti-Pichler
S_{pVT}^2	= Die Varianz der Probenahmeunsicherheit kombiniert mit der Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses T nach Baule und Benedetti-Pichler als (mögliche) einfache Verjüngungsunsicherheit V [1]
$S_{pVTTotal}^2$	= Die Varianz der Probenahmeunsicherheit kombiniert mit der Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses T (mögliche einfache Verjüngungsunsicherheit) [1] unter Berücksichtigung der Anzahl der Einzelproben (q) und der Parallelbestimmungen (r) nach Baule und Benedetti-Pichler
$\rho_1; \rho_2$	= Dichte von Erz und Gangart, Dichten der Phasen 1 bzw. 2
$\bar{\rho}$	= mittlere Dichte der Probe
\bar{x}	= mittlerer Erzgehalt des Gemisches in % (Doerffel)
m_p	= zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
g_1	= Massenanteile der Phase 1 (Fraktion 1, des Gemischanteiles 1) in der Probe (Danzer) (nur bedingt vergleichbar mit p_1 nach Baule und Benedetti-Pichler)
g_2	= Massenanteile der Phase 2 (Fraktion 2, des Gemischanteiles 2) in der Probe vergleichbar $p_2=q(=1-p_1)$
\bar{d}	= mittlerer Durchmesser eines Teilchens in cm
x_{A1}	= Gehalt des Bestandteiles A in Phase 1 (in %)
$q^2_{(P1)}$	= Metallgehalt des reinen Erzes in % (Definition bei Doerffel)
H_E^2	= Probenahmekonstante nach [55]

Zum besseren Verständnis wird die Nutzung der Formelzeichen aus der Originalliteratur in den entsprechenden Kapiteln beibehalten und miteinander verglichen. Ingamells gibt in einer späteren Veröffentlichung [63] eine nähere Beschreibung für die Probenahmekonstante K_{sp} . Er definiert für inhomogene und entmischte „Materialberge“ gemäß Gleichung Gl. (3-41) folgende Beziehung für die relative Probenahmeunsicherheit: Gl. (3-43):

$$K_{s_p} = s_{p,rel}^2 * m_p \quad (3-43)$$

Für die Mindestprobenmasse gilt dann Gl. (3-44):

$$\frac{K_{s_p}}{s_{p,rel}^2} = m_p \quad (3-44)$$

Ausgehend von den Formeln bei Danzer und Kuchler [36, 38], als auch bei Ingamells [61, 63], Kurfürst [62], Stöppler [62] und Grobecker [62] kann aus den Formeln Gl. (2-33) und Gl. (2-34) folgende Formel Gl. (3-45) entwickelt werden. Sie gilt einschränkend lt. der erwähnten Literatur nur für den Übergangsbereich von inhomogenen und homogenen Bereichen als eigener Vorschlag, bezogen auf Wilsons, Baules und Benedetti-Pichlers Originalformeln als relative Probenahmeunsicherheit: Gl. (3-46):

$$s_{rel}^2 = s_{A,rel}^2 * e^{(s_{p,rel})^2} \quad (3-45) \text{ oder:}$$

$$s_{BePi}^2 = s_A^2 * e^{\left(\frac{s_p(BePi)}{\bar{c}_p}\right)^2} \quad (3-46)$$

Dies soll anhand der vorliegenden Ergebnisse verglichen werden. Aber auch hier ist letztlich s_p zu bestimmen. Mit den etwas unterschiedlichen Faktoren Benedetti-Pichlers und Wilsons ergeben sich dann für s^2 auch andere Gesamtunsicherheiten. In Verbindung mit Gl. (3-37) seien die Gl. (3-47) und Gl. (3-48) zur Verdeutlichung der hier bereits dargestellten Probenahmekonstanten a_{BePi} bzw. a_{Wilson} vorab erwähnt.

$$a_{BePi} = H_{EBePi}^2 = \frac{l^2}{\bar{x}^2} * p_1(1-p_1) * v * \bar{\rho} * (P_1 - P_2)^2 \quad (3-47)$$

$$a_{Wilson} = H_{EWilson}^2 = \frac{l^2}{\bar{x}^2} * g_1(1-g_1) * v * \bar{\rho} * (P_1 - P_2)^2 \quad (3-48)$$

Somit ist H_E genauso von allen Einflüssen wie die von Wilson und Baule und Benedetti-Pichler genannten abhängig und nur unter idealen Voraussetzungen gültig. Aus Gl. (3-45) ergibt sich nach Benedetti-Pichler aus den Wilson-Beziehungen für relative Zusammenhänge Gl. (3-49) und für absolute Zusammenhänge der Probenahmeunsicherheit Gl. (3-50):

$$s_{BePi,rel}^2 = s_{A,rel}^2 * e^{l * (s_{p,rel(Wilson)})^2} \quad (3-49) \text{ oder:}$$

$$s_{BePi}^2 = s_A^2 * e^{l * \left(\frac{s_{p,Wilson}}{\bar{c}_p}\right)^2} \quad (3-50)$$

Nach Vorliegen einer Gesamtprobe mit q zusammengefassten verschiedenen Einzelproben, sowie aus r (= Anzahl der Parallelbestimmungen) gilt dann folgende Formel von Baule und Benedetti-Pichler, Gl. (3-51):

$$s_{pVT\ Total}^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p * q_Z * r_Z} * a^3 * \bar{\rho} * p_1(1-p_1) * \left\{1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N}\right\}^2 \quad (3-51)$$

Sie kann auch auf Ergänzungen im Falle der Teilentnahme **Probe \neq Gesamtmasse** des Untersuchungsobjektes angewendet werden. Für Wilsons Ausgangsformel würde gelten: Gl. (3-52):

$$s_{pVT\ Total}^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^2 * m_p * q_Z * r_Z} * \frac{\bar{d}^3 * \pi}{6} * \bar{\rho} * g_1(1-g_1) * \left\{1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N}\right\}^2 \quad (3-52)$$

Die Formeln (3-53) bzw. (3-54) geben die Varianz der Probenahmeunsicherheit kombiniert mit der Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis an, unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses nach Benedetti-Pichler (mögliche einfache Verjüngungsunsicherheit) [1]. Für einen vergleichbaren Homogenitätsfaktor

[62] gelten somit die gleichen Formelzusammenhänge wie in Formel (3-41, 3-42) bei Ingamells [61, 63] beschrieben.

3.1.5 Abschätzung der Probenahmeunsicherheit mittels einfacher Varianzanalyse

Bislang wurden deterministische Betrachtungen zur Probenahmeunsicherheit angestellt. Nun hat sich in der Literatur [64] auch ein statistisches Modell etabliert, das der Varianzanalyse. Es wurde bei Thompson [42] und Ramsay [43] versucht, die Varianzanalyse für die Probenahmeunsicherheit anzuwenden. Es ist wie bei der deterministischen Bestimmung der Probenahmeunsicherheit darauf zu achten, dass die Varianzanalyse u. a. von der Präzision der analytischen Methode und den analytischen Randbedingungen abhängt, die nicht nur systematische, sondern auch zufällige Unsicherheitsanteile (siehe Ergebnisteil) beinhalten kann. Die Varianzanalyse erlaubt den Vergleich von verschiedenen Unsicherheitskomponenten mit Hilfe der „Fehlerfortpflanzungsrechnung“ und des Varianzenvergleichs. Sie hat jedoch den Nachteil, dass sie sehr empfindlich gegen nicht normalverteilte Abweichungen ist. Jedoch ermöglicht die Varianzanalyse den Vergleich von Analysenserien für „homogenes“ Probenmaterial unterschiedlicher Laboratorien und verschiedener Proben eines Untersuchungsobjektes in einem Labor. Dies bedeutet, dass nicht nur die Streuung der Endproben, sondern auch die Gesamtstreuung der Proben in die Varianzanalyse eingeht. Zudem setzt die Varianzanalyse den berechneten oder geschätzten Unsicherheitsbeitrag durch Laboratoriumseinflüsse voraus [5, 6, 64]. Die Varianzanalyse dient mit Hilfe aus den von Laboraten gewonnenen Einzelstandardabweichungen dem Vergleich von Messunterschieden verschiedener Messserien und -reihen. Dies gestattet auch Rückschlüsse auf die Teilunsicherheiten.

Um den Unsicherheitsbeitrag der Probenahme mit Hilfe der Varianzanalyse ermitteln zu können, war ein Versuchsprogramm zu erstellen. In diesem Versuchsprogramm mussten die Anzahl der Probenahmen je Einheit, deren Verjüngung und die zu erwartenden Unsicherheitsanteile für s_A und s_p vorgegeben werden. Die Varianzen werden dann gegenübergestellt. Es gilt grundsätzlich die Annahme, dass eine Probenahmeunsicherheit nur bei kleineren Analysenunsicherheiten nachweisbar ist. Um die Probenahmeunsicherheit aus experimentellen Daten zu bestimmen, wird in der Literatur die einfache Varianzanalyse vorgeschlagen. Hierzu wird auch mit Hilfe des F-Tests, nach R. A. Fisher [65] genannt, der Vergleich zwischen (normalverteilten) Standardabweichungen durchgeführt. Es stellt eine Möglichkeit zur Abschätzung und Einschätzung der Probenahmeunsicherheit dar [5, 64].

Die zur Auswertung von Ringversuchen geeigneten statistischen Verfahren werden auch zur Abschätzung der Probenahmeunsicherheit und der Inhomogenität herangezogen.

Doerffel [66] gibt in folgendem übersichtlichen Schema an (Abbildung 6), was für die weitere Bewertung, z. B. bei Ergebnissen der Ringversuche und Linienvergleiche der Schwermetallanalytik, dienlich war. Für derartig komplexe Berechnungen gibt das Schema in [66] die Vorgabe hintereinander durchzuführender einfacher Varianzanalysen vor (siehe Abbildung 6). In Tabelle 1 sind die mathematischen Zusammenhänge dargestellt.

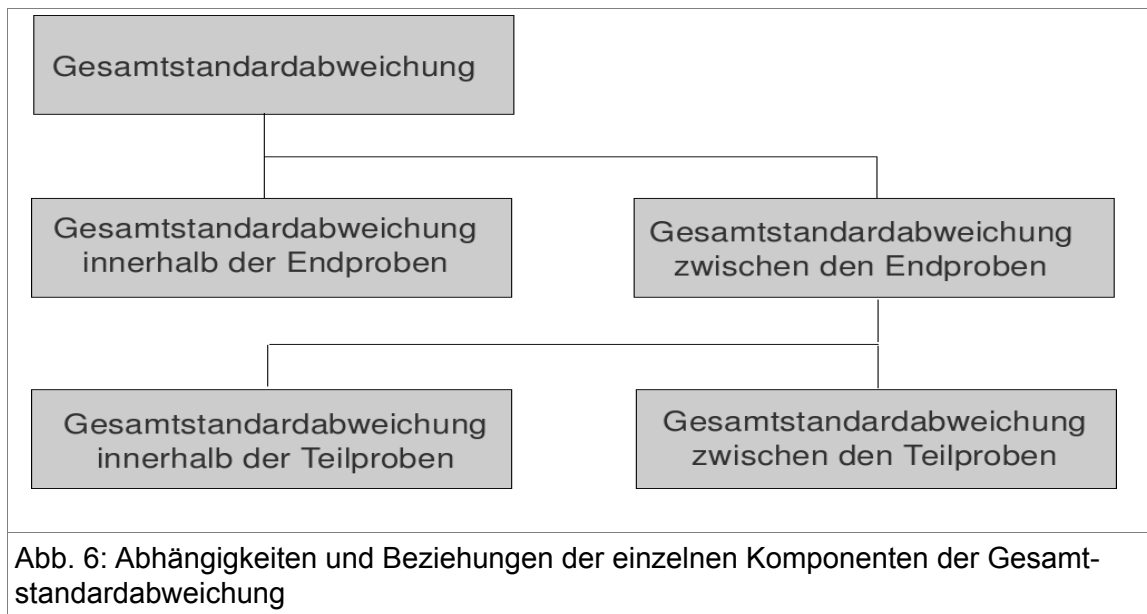


Tabelle 1: Mathematische Beziehungen der Varianzanalyse

Streuungscharakter	Quadratsumme	Freiheitsgrade	Varianzen	Varianzkomponenten
Zwischen den m Gruppen	QS_V oder nach Doerffel: QS_1 $QS_1 = \sum n_j (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2$	$f_1 = m - 1$	$s_1^2 = \frac{QS_1}{f_1}$	$s_1^2 = s_2^2 + n_j s_L^2$
Innerhalb der m Gruppen (Versuchsfehler)	QW oder nach Doerffel: QS_2 $QS_2 = \sum \sum (\bar{x}_{ji} - \bar{x}_j)^2$	$f_2 = n - m$	$s_2^2 = \frac{QS_2}{f_2}$	
Gesamtstreuung	$QS = QS_1 + QS_2$ oder $QS = \sum (x_{ji} - \bar{\bar{x}})^2$	$f_1 = f_1 + f_2$ $f = n - 1$		

Für QS_1 und QS_2 werden zur Vermeidung von Rundungsfehlern folgende Formeln eingesetzt, Gl. (3-53):

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (3-53)$$

Für Messserien gilt Gl. (3-56):

$$\sum n_j (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 = \sum_I \frac{\left(\sum_I^{n_j} x_{ji} \right)^2}{n_j} - \frac{\left(\sum_I \sum_I^{n_j} x_{ji} \right)^2}{n} \quad (3-56)$$

Wenn bei gleich großen Messserien, jeder der Ringversuchsteilnehmer vier Messergebnisse liefert, kann nach [66] vereinfacht werden zu Gl. (3-57), Gl. (3-58):

$$s_1^2 = n_j s_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum n_j (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}{m_j - 1} \quad (3-57)$$

$$s_2^2 = \frac{\sum s_j^2}{m} \quad (3-58)$$

s^2 kann geschrieben werden mit, Gl. (3-59):

$$s^2 = s_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum (\bar{x}_{ji} - \bar{\bar{x}})^2}{n-1} \quad (3-59)$$

Die Kontrolle dieser Analyse wird nach [66] wie folgt berechnet, Gl. (3-60):

$$(m-1) s_1^2 + (n-m) s_2^2 = (n-1) s^2 \quad (3-60)$$

Für die Varianz zwischen den Proben bei der 4-fach-Bestimmung der Ringversuchsproben würde dann folgende detaillierte Formel gelten, siehe Gl. (3-61, 3-62) :

$$s_1^2 = n_j s_{\bar{x}_j}^2 = \frac{n_j}{m-1} \sum (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 \quad (3-61)$$

$$s_1^2 = n_j s_{\bar{x}_j}^2 = \frac{4}{45-1} \sum (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 \quad (3-62)$$

Doerffel gibt in [67] für Doppelbestimmungen folgendes Schema in Gl. (3-63) an:

$$s_2^2 = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^m d_j^2 \quad (3-63)$$

Für die m Abweichungen innerhalb der Proben gilt nach Gl. (3-64):

$$d_j = x_{j1} - x_{j2} \quad (3-64)$$

Es erfolgt die Schätzung der Analysenunsicherheit nach Gl. (3-65) mit:

$$s_A = \sqrt{s_2^2} \quad (3-65)$$

Aus der Differenz zwischen $s_1^2 - s_2^2$ kann dann s_p^2 wie folgt berechnet werden: Gl. (3-66):

$$s_p^2 = \frac{(s_1^2 - s_2^2)}{n_A} \quad (3-66)$$

Nach Doerffel [67] wird die Probenahme als repräsentativ angesehen, wenn nach Gl. (3-67) gilt:

$$s_p \leq 2s_A \dots 3s_A \quad (3-67)$$

Es ist jedoch zu bedenken, dass hier $s_p \sim s_{pI}$ ist, da die Probenahmeunsicherheit gemäß Gl. (2-9) zugrundegelegt werden muss. Es gilt Gl. (3-68):

$$\sigma_{pI}^2 = \sigma_I^2 + \sigma_P^2 \quad (3-68)$$

Aus der Differenz ergibt sich die Probenahmeinhomogenität ohne Einrechnung der Verjüngungsunsicherheiten. Für die Varianzanalyse gibt Danzer [68] ebenfalls eine übersichtliche Tabelle an, die als zweidimensionale Varianzanalyse bezeichnet [68] wird. Die mathematischen Modelle lassen sich allgemeinen durch folgende Formel ausdrücke für die

einfache Varianzanalyse und in Gl. (3-69) bzw. für die zweifache Varianzanalyse beschreiben (3-70):

$$X_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad (3-69)$$

$$X_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (3-70)$$

Bei der Varianzanalyse werden letztlich mehrere Erwartungswerte verglichen. Die Effekte beschreiben die Unterschiede zum Gesamtmittelwert $\bar{\bar{x}}$.

3.1.6 Schema der zweidimensionalen Varianzanalyse

Eine weitere Möglichkeit der Varianzanalyse ist die sogenannte zweidimensionale Varianzanalyse, wobei die Prinzipien für den Vergleich von Standardabweichungen gelten (vgl. Kap. 3.1.5) und Doerffel [64]. In [69] wird das Beispiel der mathematischen Zusammenhänge (siehe Tabelle 3) beschrieben. Die Auflösung der Einzelunsicherheiten mittels zweidimensionaler Varianzanalyse geschieht danach nach folgendem Schema (siehe Tabelle 2):

Hierbei werden die Messergebnisse der Messserien in die waagrechte Zeile eingetragen, z. B. 4-fach-Bestimmung eines Ringversuchsteilnehmers, und in den senkrechten Spalten die Teilnehmer selbst. Im Fall des Bodens wurden die Effekte verschiedener Linien und Messmethoden in den Spalten und die örtliche Lage bzw. die Probennummer der 100 Proben in den Zeilen 1-100 dargestellt. Daraus ergaben sich dann Grafiken der Abb. 21-24, bzw. die Einzeldarstellungen und Abbildungen der örtlichen Lage S.147-151 mittels linearer zweidimensionaler Interpolation [siehe Mat. 19].

Tabelle 2: Schema der zweidimensionalen Varianzanalyse

		<i>j</i>	gemessene Werte in den Spalten (Messserien)				Summen der Zeilen	Mittelwerte der Zeilen	Standardabweichung der Zeilen
			1	2	...	<i>c</i>	$\sum_{j=1}^c x_{ij} = S_{i..}$	$\bar{x}_i = x_{i..}$	$\alpha_i = x_{i..} - \bar{\bar{x}}$
Gemessene Werte in den Zeilen (Messreihen)	1		x_{111} : x_{114}	x_{121} : x_{124}		x_{1c} : x_{1c4}	$S_{1.}$	x_1	α_1
	2		x_{211} : x_{214}	x_{221} : x_{224}		x_{2c} : x_{2c4}	$S_{2.}$	x_2	α_2

	<i>r</i>		x_{r11} : x_{r14}	x_{r21} : x_{r24}		x_{rc1} : x_{rc4}	$S_{r..}$	x_r	α_r
Summen der Spalten $\sum_{i=1}^r x_{ij} = S_{.j}$			S_1	S_2		... S_c	$S = S_{...}$		
Mittelwerte der Spalten $\bar{x}_j = x_{.j}$			x_1	x_2		... x_c		$\bar{\bar{x}} = x_{...}$	
Standardabweichung der Einzelspalten $\beta_j = x_{.j} - \bar{\bar{x}}$			β_1	β_2		... β_c			

Die nach Formel (3-69) berechneten Zusammenhänge innerhalb der zweidimensionalen Varianzanalyse weisen aus, dass sich die Einzelwerte x_{ij} als Bestandteil des Gesamtmittelwertes $\bar{\bar{x}}$ und der entsprechenden Einzelabweichungen darstellen, wobei von dem obigen Modell ausgegangen wird. Die mit griechischen Buchstaben bezeichneten Kolonnen- und Zeilenabweichungen werden bei Danzer [68] mit den Angaben für die Streuung zwischen den End- und Teilproben, innerhalb der Teilproben, sowie innerhalb der Endproben als Q_t ($Q_t = Q_p + Q_z + Q_c$) bezeichnet, wobei auch Doerffel die Gesamtstreuung QS nennt. Nachfolgende Formelzusammenstellung wurde hierzu verwendet (siehe Tabelle 3). Die Ergebnisse wurden später mit den Formeln zur Ringversuchsauswertung verglichen:

Tabelle 3: Mathematische Zusammenhänge der zweidimensionalen Varianzanalyse

Unsicherheitsbeitrag	Quadratsumme der Verteilungen (Q)	Varianz der Verteilungen unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade f
Gesamtunsicherheit:	$u_t^2 * f_t = \sum_{i=1}^z \sum_{j=1}^c x_{ij}^2 - \frac{S^2}{z * c}$	$u_t^2 = \frac{Q_t}{z * c - 1}$
Unsicherheitsbeitrag zwischen den z Zeilen	$u_z^2 * f_z = \sum_{i=1}^z \frac{S_i^2}{c} - \frac{S^2}{z * c} = c * \sum_{i=1}^z \alpha_i^2$	$u_z^2 = \frac{Q_z}{z - 1}$
Unsicherheitsbeitrag zwischen den c Spalten	$u_c^2 * f_c = \sum_{j=1}^c \frac{S_j^2}{z} - \frac{S^2}{z * c} = z * \sum_{j=1}^c \beta_j^2$	$u_c^2 = \frac{Q_c}{c - 1}$
Beitrag der Analysenunsicherheit	$u_A^2 * f_A = u_t^2 * f_t - u_z^2 * f_z - u_c^2 * f_c$	$u_t^2 = \frac{Q_A}{(z-1)*(c-1)}$

Q_t	=	Quadratsummen der Gesamtunsicherheit
Q_p	=	Quadratsummen der Analysenunsicherheit, experimentelle Unsicherheitsanteile
Q_z	=	Quadratsummen der Werte zwischen den Zeilen
Q_c	=	Quadratsummen der Werte zwischen den Spalten
$\bar{\bar{x}}$	=	Gesamtmittelwert (Konzentration z. B. aus Responsedaten)
x_{ij}, x_{ijk}	=	Einzelergebnis, Konzentration, Responsewert
α_i	=	Standardabweichung der Einzelzeilen, lokale Veränderungen der Probenzusammensetzung, Effekte durch die Labore
β_j	=	Standardabweichung der Einzelspalten, Effekte durch das Messverfahren.
γ_{ij}	=	Interaction contribution (Unsicherheitsbeitrag der Gesamtverteilung), zusätzliche Wechselwirkungen
$\epsilon_{ij}, \epsilon_{ijk}$	=	Procedural error (Verfahrensunsicherheit), zusätzliche Effekte
s_V	=	Die Vergleichstandardabweichung, hier ausgedrückt als deren Varianz
s_W	=	Die Wiederholstandardabweichung, hier ausgedrückt als deren Varianz
n_j	=	Anzahl der Parallelbestimmungen
s_L	=	Standardabweichung einer Messreihe innerhalb eines Labors (ausschließlicher Laboratoriumseinfluss)

3.1.7 Mindestprobenanzahl und kritische Probenmasse

Nach Baule und Benedetti-Pichler wird durch Umstellen der Gl. (2-9) in die Gl. (3-1) bzw. aus Gl. (3-2), (2-1) für eine vorgegebene Probenahmeunsicherheit die Mindestprobemasse errechnet, wobei die Einzelparameter der deterministischen Probenahmeformel Berücksichtigung finden müssen (siehe Kapitel 3.1.1). Um die erforderliche Probenanzahl aus einer Grundgesamtheit zu berechnen, brauchen letztendlich nur die Formeln von Doerffel [3] und Danzer [5] umgestellt zu werden. Es ist jedoch zu beachten, dass Danzer die Originalproben wiedervereinigt (verjüngt), um daraus mehrere gleichrangige Parallelbestimmungen zu „erzeugen“. Dadurch wird die Gesamtunsicherheit, ausgehend vom Unsicherheitsanteil der Probenahme, noch einmal um die Anzahl der gezogenen, verjüngten und letztlich zur Analyse kommenden Einzelproben vermindert. Ferner sind die „gewünschten“ Unsicherheitsbeiträge entweder aus Erfahrungswerten herzuleiten bzw. einzusetzen, oder die maximal zulässige Gesamtprobenahmeunsicherheit(en) vorzugeben. Ein graphischer Vergleich der Probenahmeunsicherheiten bei gegebener Analysenunsicherheit wird in Kapitel 3.1.8 dargestellt.

3.1.8 Das Standardberechnungsverfahren (SBV) für Mindestprobenanzahl

Die Praxis zeigte, dass bei den verschiedenen Elementwellenlängen, die Empfindlichkeit der Kalibrierung und der Messungen nicht immer optimal waren und auch spektrale Störungen auftraten. Dies hatte natürlich auch Einfluss auf die Anzahl der Wiederholungsanalysen und die Probenahmeunsicherheit, da im Falle der Bestimmung der Probenahmeunsicherheit mit der einfachen Varianzanalyse größere Standardabweichungen für s_p zu erwarten waren. Aus den Formeln von Danzer [5, 6] und Doerffel [3] lässt sich die Anzahl der Probenahmen berechnen. Es soll versucht werden, den Unsicherheitsanteil der Probenahme aus dem gewonnenen Analysenmaterial zu berechnen. Hierzu ist eine Mindestprobenanzahl aus dem Untersuchungsobjekt erforderlich. Folgende formelmäßige Ausgangssituation wird herangezogen:

Ausgangsformel vom Ansatz Danzer [5] ist Gl. (3-71):

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_p^2}{(q_z * p_z)} + \frac{s_A^2}{(q_z * r_z)} \quad (3-71)$$

Die Mindestprobenanzahl nach Danzer errechnet sich dann wie folgt nach Gl. (3-72):

$$q_z = \frac{r_z * s_p^2 + p_z * s_A^2}{r_z * p_z * s_{\bar{x}}^2} \quad (3-72)$$

mit Gl. (3-73) wird p_z definiert:

$$p_z = m * n \quad (3-73)$$

und damit wird in Gl. (3-72) und Gl. (3-73) zu Gl. (3-74) eingesetzt:

$$q_z = \frac{r_z * s_p^2 + m * n * s_A^2}{r_z * m * n * s_{\bar{x}}^2} \quad (3-74)$$

Mit der Annahme, dass die Probenahme ein Vielfaches der Analysenunsicherheit sei, gilt mit Gl. (3-75) die Gleichung (3-76 bzw. 3-77):

$$s_p^2 = f * s_A^2 \quad (3-75)$$

Man kann diesen Ausdruck in obige Gleichung einsetzen und erhält dann Gl. (3-76):

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{f * s_A^2}{(q_Z * p_Z)} + \frac{s_A^2}{(q_Z * r_Z)} \quad (3-76)$$

für $m > 1, n > 1$ bei Vereinigung zu einer Gesamtprobe, andernfalls ist $p = 1$, somit kann p ersetzt werden für Gl. (3-77):

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{f * s_A^2}{(q_Z * m * n)} + \frac{s_A^2}{(q_Z * r_Z)} \quad (3-77)$$

In der Literatur findet man nach Doerffel [3] in Gl. (3-78) und Danzer [5] in Gl. (3-83) die aus Probenahme und Analyse erhaltene Gesamtvarianz unterteilt in Tabelle 4 (Definitionen siehe Tabelle 5):

Tabelle 4: Vergleich der Ansätze der Probenanzahl, Analysenanzahl und Probenahmeunsicherheiten von Danzer und Doerffel

Ansatz Doerffel:	Ansatz Danzer:
$\sigma^2 = \frac{\sigma_A^2}{n_{NA}} + \frac{\sigma_p^2}{m_{NP}} \quad (3-78)$ meint aber für eine begrenzte Anzahl realer Proben Gl. (3-79):	$\sigma^2 = \sigma_A^2 + \sigma_p^2 \quad (3-83)$ mit:
$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_A^2}{n_{NA}} + \frac{s_p^2}{m_{NP}} \quad (3-79)$ mit Gl. (3-80) gilt:	$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_A^2}{q_Z * r_Z} + \frac{s_p^2}{p_Z * q_Z} \quad (3-84)$ ferner gilt
$n_{NA} = m_{NP} * n_j \quad (3-80)$ bzw. nach Einsetzung von $m_{NA} * n_j$ zu Gl. (3-81):	Gl. (3-73): $p_Z = m_{NE} * n_p \quad (3-73)$
$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_A^2}{m_{NP} * n_j} + \frac{s_p^2}{m_{NP}} \quad (3-81)$	bzw. gilt nach Einsetzung von $m_{NE} * n_p$ Gl. (3-85):
für m_{NP} gilt dann nach Doerffel Gl. (3-82):	$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_A^2}{q_Z * r_Z} + \frac{s_p^2}{m * n * q_Z} \quad (3-85)$
$m_{NP} = \frac{n_j * s_p^2 + s_A^2}{n_j * s_{\bar{x}}^2} \quad (3-82)$	für q_Z gilt Gl. (3-74):
	$q_Z = \frac{r_Z * s_p^2 + m * n * s_A^2}{r_Z * m * n * s_{\bar{x}}^2} \quad (3-74)$

Tabelle 5: Definitionen der Unsicherheitsparameter von Doerffel und Danzer

Definitionen nach Doerffel [3]:		Definitionen nach Danzer [5,6]:	
m_{NP}	= Erforderliche Probenanzahl	q_Z	= Erforderliche Probenanzahl
		m_{NE}	= Anzahl der Einzelproben je Probenahmestelle
		n_p	= Anzahl der Untersuchungsobjekte (Probenahmestellen)
n_{NA}	= Gesamtanzahl der Analysen	$q_Z * r_Z$	= vergleichbar mit n_{NA}
m_{NP}	= Anzahl der Proben, vergleichbar	p_Z	= Anzahl der vom Untersuchungsobjekt zur Verjüngung gezogenen Proben, andernfalls ist $p=1$ mit $p_Z = m_{NE} * n_p$
n_j	= Anzahl der Parallelbestimmungen je Analysenprobe	$r_{nj} = r_Z$	= Anzahl der Parallelbestimmungen je Analysenprobe
s_A^2, u_A^2	= Varianz der Analysenunsicherheit, Analysen„fehler“ nach Doerffel, Danzer		

Definitionen nach Doerffel [3]:		Definitionen nach Danzer [5,6]:
s_p^2, u_p^2	=	Varianz der Probenahmeunsicherheit
$s_{c_p}^2, u_{c_p}^2$ $s_{\bar{x}}^2, u_{\bar{x}}^2$	=	Gesamtunsicherheit des analytischen Prozesses

Durch die Probenahmeinhomogenitäten lassen sich Konzentrationsunterschiede nur dann statistisch nachweisen, wenn die Analysenunsicherheit kleiner als die der Probenahmeunsicherheit ist. Wie sich erkennen lässt, ist die von Danzer in [5] vorgeschlagene Formel für die Berechnung der notwendigen Anzahl der zu nehmenden Proben bzw. für die praktische Berechnung der Gesamtunsicherheit weitergehend als die von Doerffel in [3] hergeleitete Gl. (3-82).

$$m = \frac{n_j * s_p^2 + s_A^2}{n_j * s_{\bar{x}}^2} \quad (3-82)$$

Sie wurde auch bei der weiteren Berechnung der nötigen Probenanzahl herangezogen. Es lassen sich ferner die Zusammenhänge zwischen der Gesamtunsicherheit, dem Probenaufkommen und der Gesamtanzahl der Analysen abschätzen.

Um einen wirtschaftlich vertretbaren Analysenaufwand zu erreichen, muss, um die Gesamtunsicherheit des Analysenprozesses in Grenzen zu halten, die Anzahl der gezogenen und zur Analyse kommenden Proben entsprechend erhöht werden. In der Routineanalytik hat man in aller Regel zwischen einer Einfach- bis Vierfachanalyse je Probe zu entscheiden. Die Einfachanalyse hat den sehr großen Nachteil eines nicht erkennbaren Ausreißers und ist nur bei bereits häufiger untersuchtem Probenmaterial in Ausnahmefällen vertretbar (Übersichtsanalyse mit Verifizierung anhand von historischen Daten).

So werden sich die statistisch verwertbaren Analysenresultate aus Mehrfachbestimmungen rekrutieren. Für diese Arbeit wurde aber der Aufwand mit Hilfe der Vierfachbestimmung je Probe zur Verdeutlichung der Zusammenhänge von Unsicherheitsbeiträgen entsprechend erhöht, so dass die Möglichkeit besteht, für zufällig ausgewählte geringere Bestimmungen (simulierte 2- bzw. 3-fach Bestimmungen) die theoretische „Vorgabe“ bzw. Berechnungsgrundlage mit der Praxis dieser Arbeit zu vergleichen.

In der Praxis von Routinelabors sind oft nur die 2-fach Bestimmungen üblich. Um auch die Probenahmeunsicherheit für bestimmte Fälle zu untersuchen, wurde die Gesamtzahl der Einzelproben mit 25 Bodenproben entsprechend hoch angesetzt.

Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass die Unsicherheit der Wägung im Rahmen dieser Arbeit mitbetrachtet wird. Die zugrundeliegenden Einwaagen sollten einer theoretischen Dreiecksverteilung folgen ($7,50 \pm 0,01g$) (siehe hierzu Kap. 3.6).

Es wird ohne weiteren Nachweis vorausgesetzt, dass jede der repräsentativen Einzelproben in der Masse, in Körnigkeit, Dichte usw. vergleichbar ist. Auch ist das Ziel der Arbeit zu definieren, wie z. B. die Probe zu einer Mischprobe zu vereinigen oder einzeln auszuwerten ist, um die Probenahmeunsicherheit zu bestimmen und ein „Site“-Profil zu erstellen.

Zusätzlich erforderliche Vorgaben sind: Anzahl der Wiederholungsanalysen n_j bzw. $r_z = 3$. Für dieses Beispiel sei m bzw. q_z nach den Gl. (3-74), Version Danzer siehe Tabelle 2 oben berechnet:

$$q_z = \frac{r_z * s_p^2 + m * n * s_A^2}{r_z * m * n * s_{\bar{x}}^2} \quad (3-74)$$

Die Analysenunsicherheit richtet sich bei der ICP-OES aber auch nach der wellenlängenspezifischen Empfindlichkeit des zu bestimmenden Elements (z. B. Cr mit ICP-

OES bei 357.86 nm, rel. Standardunsicherheit (5,0 mg/l) 2,21% und (10,0 mg/l) 2,34%, gemessen mit dem Plasma II von Perkin Elmer für diverse Voruntersuchungen). So ist es unmöglich, die Analysenunsicherheit mit 1 % rel. Standardabweichung vorgeben zu wollen, wenn das analytische Instrumentarium bereits größere Standardabweichungen liefert.

Die nachfolgende Tabelle 3 und das Diagramm 1 sollen bei konstantem $s_A^2 = 1,0$ und vorgegebener Probenahmeunsicherheit den Zusammenhang der Anzahl der Parallelproben und der Anzahl der Wiederholanalysen mit der Gesamtunsicherheit des Mittelwertes vergleichen. Die Fragestellung ergibt sich aus der erreichbaren Standardunsicherheit des Analysenprozesses und der Forderung der maximalen Gesamtunsicherheit. Ausgehend von den Formeln (3-82_{Doe}) und (3-72_{Dan}) lassen sich auch die Mindestprobenanzahl und Wiederholanalysen vergleichen, hier am Beispiel einer 2-fachen Parallelprobe mit 3 Wiederholanalysen. Jedoch geht dies einher mit der Bestimmung der Mindestprobenmasse, wie sie von Baule und Benedetti-Pichler als auch von Wilson vorgegeben wurden (siehe oben Kap 3.1.10). Die aus Tabelle 6, 7 und 8 nachfolgende graphische Darstellung (Diagramm 1) gibt eine Übersicht über die verschiedenen Unsicherheitsanteile von Probenahme und Analysenunsicherheit in Abhängigkeit von der Probenanzahl (Wiederholungsanalysen) (Quelle: Reprebe 2.xls, Blatt 5):

Tabelle 6: Annahmen für bestimmte Werte von s_A , s_p bei vorgegebener Anzahl von Parallelproben und Parallelbestimmungen für die Ringversuchsteilnehmer nach Doerffel (Definitionen siehe Tabelle 5)

$s_{\bar{c}_p}, s_{\bar{x}}$	s_A	s_p	$\frac{s_p^2}{s_A^2}$	$s_{\bar{c}_p}^2$	s_A^2	s_p^2	f	m	n_j	n
0,0745	1	0,00	0	0,01	1,0	0,0	0,0	45	4	180
0,1000	1	0,45	0,2	0,01	1,0	0,2	0,2	45	4	180
0,1202	1	0,63	0,4	0,01	1,0	0,4	0,4	45	4	180
0,1374	1	0,77	0,6	0,02	1,0	0,6	0,6	45	4	180
0,1528	1	0,89	0,8	0,02	1,0	0,8	0,8	45	4	180
0,1667	1	1,00	1	0,03	1,0	1,0	1,0	45	4	180
0,1795	1	1,10	1,2	0,03	1,0	1,2	1,2	45	4	180
0,1915	1	1,18	1,4	0,04	1,0	1,4	1,4	45	4	180
0,2028	1	1,26	1,6	0,04	1,0	1,6	1,6	45	4	180
0,2134	1	1,34	1,8	0,05	1,0	1,8	1,8	45	4	180
0,2236	1	1,41	2	0,05	1,0	2,0	2,0	45	4	180

Tabelle 7: Annahmen für bestimmte Werte von s_A , s_p bei vorgegebener Anzahl von Parallelproben und Parallelbestimmungen für die Bodenproben nach Doerffel (Definitionen siehe Tabelle 5)

$s_{\bar{c}_p}, s_{\bar{x}}$	s_A	s_p	$\frac{s_p^2}{s_A^2}$	$s_{\bar{c}_p}^2$	s_A^2	s_p^2	f	m	n_j	n
0,1000	1	0,0000	0	0,01	1	0	0,0	25	4	100
0,1342	1	0,4472	0,2	0,02	1	0,2	0,2	25	4	100
0,1612	1	0,6325	0,4	0,03	1	0,4	0,4	25	4	100
0,1844	1	0,7746	0,6	0,03	1	0,6	0,6	25	4	100
0,2049	1	0,8944	0,8	0,04	1	0,8	0,8	25	4	100
0,2236	1	1,0000	1	0,05	1	1	1,0	25	4	100
0,2408	1	1,0954	1,2	0,06	1	1,2	1,2	25	4	100
0,2569	1	1,1832	1,4	0,07	1	1,4	1,4	25	4	100
0,2720	1	1,2649	1,6	0,07	1	1,6	1,6	25	4	100
0,2864	1	1,3416	1,8	0,08	1	1,8	1,8	25	4	100
0,3000	1	1,4142	2	0,09	1	2	2,0	25	4	100

Tabelle 8: Annahmen für bestimmte Werte von s_A , s_p bei vorgegebener Anzahl von Parallelproben und Parallelbestimmungen für die Bodenproben nach Doerffel (Definitionen siehe Tabelle 5)

$s_{\bar{c}_p}, s_{\bar{x}}$	s_A	s_p	$\frac{s_p^2}{s_A^2}$	$s_{\bar{c}_p}^2$	s_A^2	s_p^2	f	m	n_j	n
0,4472	1	0,00	0,0	0,20	1,0	0,0	0,0	5	1	5
0,5292	1	0,63	0,4	0,28	1,0	0,4	0,4	5	1	5
0,6000	1	0,89	0,8	0,36	1,0	0,8	0,8	5	1	5
0,6633	1	1,10	1,2	0,44	1,0	1,2	1,2	5	1	5
0,7211	1	1,26	1,6	0,52	1,0	1,6	1,6	5	1	5
0,7746	1	1,41	2,0	0,60	1,0	2,0	2,0	5	1	5
0,8246	1	1,55	2,4	0,68	1,0	2,4	2,4	5	1	5
0,8718	1	1,67	2,8	0,76	1,0	2,8	2,8	5	1	5
0,9165	1	1,79	3,2	0,84	1,0	3,2	3,2	5	1	5
0,9592	1	1,90	3,6	0,92	1,0	3,6	3,6	5	1	5
1,0000	1	2,00	4,0	1,00	1,0	4,0	4,0	5	1	5

In Tabelle 9 werden die Daten aus Tabelle 8 von Doerffels Gleichungen (3-79, 3-81), mit den Daten mit Hilfe von Danzers Gleichungen (3-84, 3-85) verglichen.

Tabelle 9: Annahmen für bestimmte Werte von s_A , s_p bei vorgegebener Anzahl von Parallelproben und Parallelbestimmungen für die Bodenproben nach Danzer (Definitionen siehe Tabelle 5). (Quelle: Reprebe 2.xls, Blatt 7)

$s_{\bar{c}_p}, s_{\bar{x}}$	s_A	s_p	$\frac{s_p^2}{s_A^2}$	$s_{\bar{c}_p}^2$	s_A^2	s_p^2	f	q	m	r	n_j	n
1,0000	1,0	0,00	0,0	1,00	1,0	0,0	0,0	1,0	5	1	1	1
1,0392	1,0	0,63	0,4	1,08	1,0	0,4	0,4	1,0	5	1	1	1
1,0770	1,0	0,89	0,8	1,16	1,0	0,8	0,8	1,0	5	1	1	1
1,1136	1,0	1,10	1,2	1,24	1,0	1,2	1,2	1,0	5	1	1	1
1,1489	1,0	1,26	1,6	1,32	1,0	1,6	1,6	1,0	5	1	1	1
1,1832	1,0	1,41	2,0	1,40	1,0	2,0	2,0	1,0	5	1	1	1
1,2166	1,0	1,55	2,4	1,48	1,0	2,4	2,4	1,0	5	1	1	1
1,2490	1,0	1,67	2,8	1,56	1,0	2,8	2,8	1,0	5	1	1	1
1,2806	1,0	1,79	3,2	1,64	1,0	3,2	3,2	1,0	5	1	1	1
1,3115	1,0	1,90	3,6	1,72	1,0	3,6	3,6	1,0	5	1	1	1
1,3416	1,0	2,00	4,0	1,80	1,0	4,0	4,0	1,0	5	1	1	1

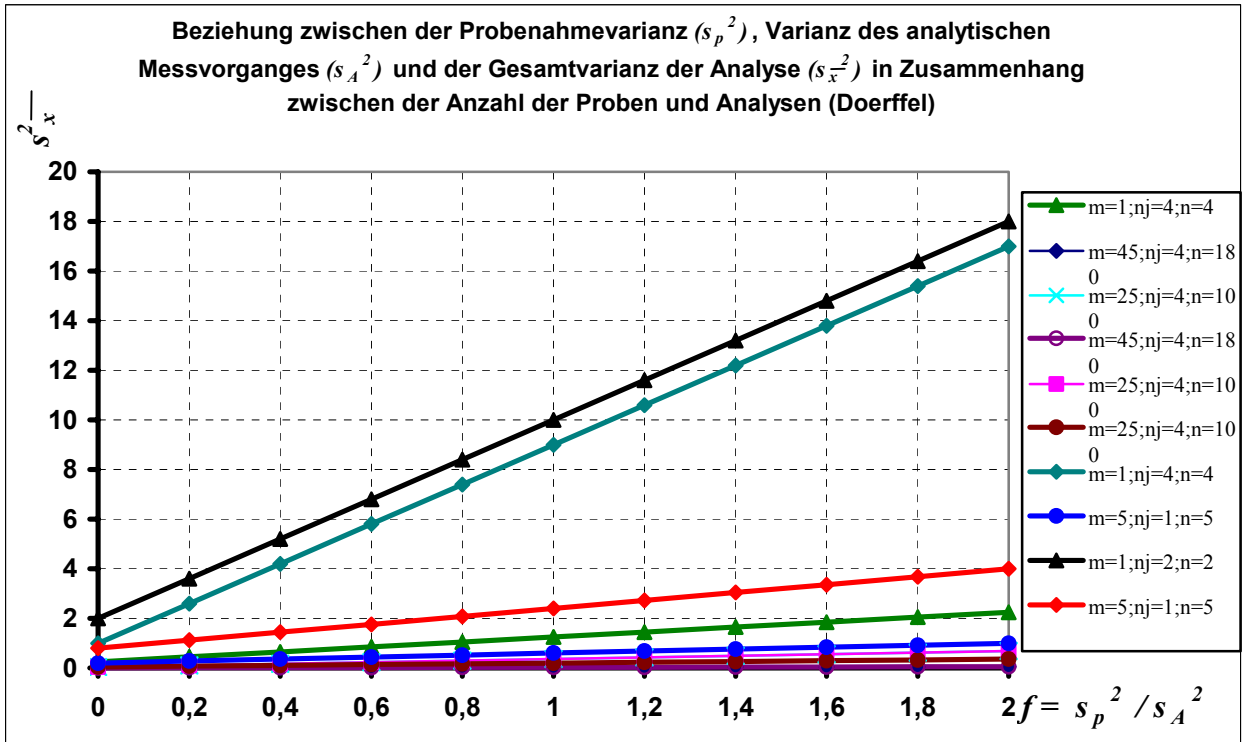


Diagramm 1: Beziehung zwischen der Probenahmevarianz (s_p^2), Varianz des analytischen Messvorganges (s_A^2) und der Gesamtvarianz der Analyse (s_x^2) in Zusammenhang zwischen der Anzahl der Proben und der Anzahl der Analysenproben nach Doerffel

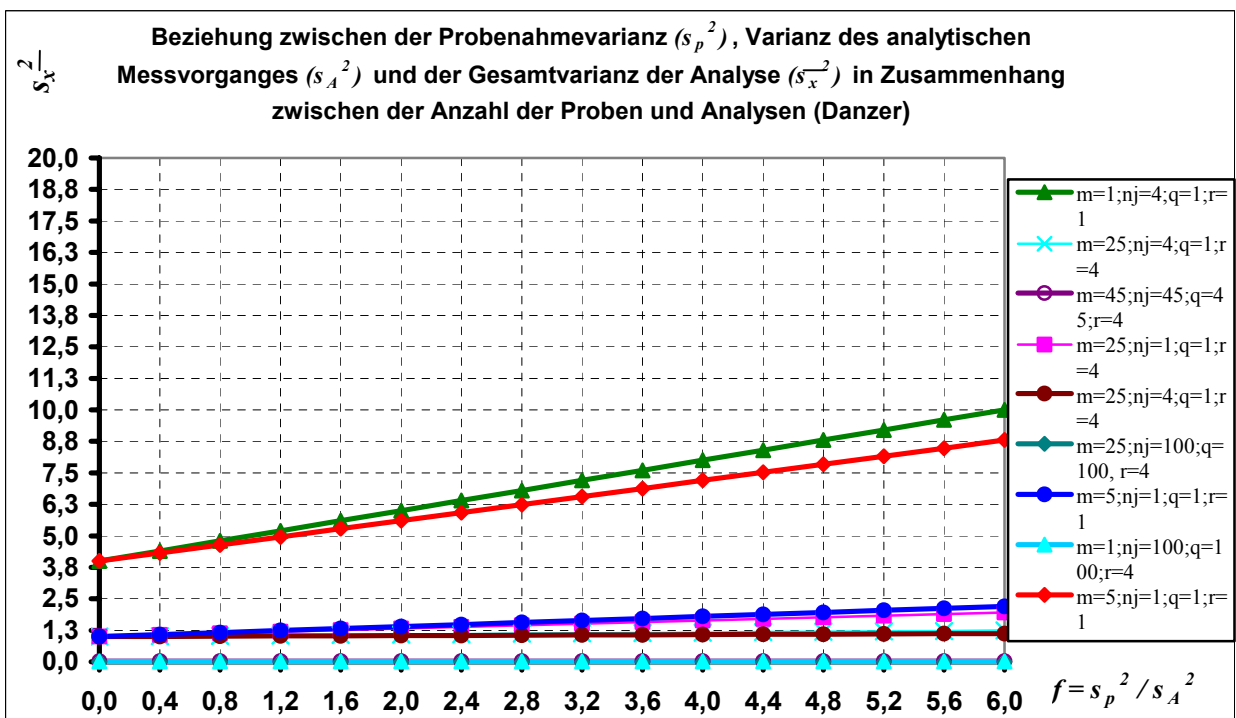


Diagramm 2: Beziehung zwischen der Probenahmevarianz (s_p^2), Varianz des analytischen Messvorganges (s_A^2) und der Gesamtvarianz der Analyse (s_x^2) in Zusammenhang zwischen der Anzahl der Proben und der Anzahl der Analysenproben nach Danzer

3.1.9 Iterationsverfahren (IV)

Die Anzahl der notwendigen Proben nach der Veröffentlichung von Einax [46] werden nach Gl. (3-86) wie folgt berechnet:

$$\mu - \bar{x} = \frac{t * s_p}{\sqrt{n}} \quad (3-86) \text{ Daraus ergibt sich für } n \text{ in Gl. (3-87):}$$

$$n = \frac{t^2 * s_p^2}{(\mu - \bar{x})^2} \quad (3-87) \text{ (} n = \text{ Probenahmen = Wiederholanalysen)}$$

Da kein geeigneter Wert für t (gemäß t-Verteilung, Student-Verteilung) bekannt ist, tastet man sich durch Iteration an den Wert unter erster Annahme für t von $n \rightarrow \infty$ heran (siehe Tabelle 10), bis n nahezu konstant ist. s_p wird vorgegeben und richtet sich gemäß Gl. (3-74) auch nach der gewünschten Gesamt- und erzielbaren bzw. erforderlichen (ökonomisch sinnvollen) Analysenunsicherheit. Mit Gl. (3-87) konnte man die Anzahl der erforderlichen Einzelproben errechnen.

Tabelle 10: Abschätzung der Gesamtproben bei Vorgaben der Probenahmeunsicherheit von 5% rel. und einer Gesamtunsicherheit von 1 % rel.

$n-1$	n	$(\mu - \bar{x})^2$	$(\mu - \bar{x})$	t	t^2	s_p^2	s_p
				95%			
95,04	96,04	0,0001	0,01	1,96	3,8416	0,0025	0,05
97,4662787	98,4662787	0,0001	0,01	1,98460352	3,93865115	0,0025	0,05
97,4019104	98,4019104	0,0001	0,01	1,98395474	3,93607641	0,0025	0,05
97,4035760	98,4035760	0,0001	0,01	1,98397153	3,93614304	0,0025	0,05
97,4035328	98,4035328	0,0001	0,01	1,98397110	3,93614131	0,0025	0,05
97,4035339	98,4035339	0,0001	0,01	1,98397111	3,93614136	0,0025	0,05

Ferner kann mit Gl. (3-87) für den Vertrauensbereich μ in Gl. (3-88) auch geschrieben werden:

$$\mu = \frac{t * s_p}{\sqrt{n}} \quad (3-88)$$

Zur groben Abschätzung von Ringversuchsergebnissen dient auch Gl. (3-89).

$$\mu = \frac{s_p^2}{\sqrt{n}} \quad (3-89)$$

3.1.10 Die originale Wilson Formel zur Bestimmung der Probenahmeunsicherheit

Wilson selbst definiert in [2] die deterministische Probenahmeunsicherheit vergleichbar wie Baule und Benedetti-Pichler (Schreibweise ist an diese angepasst). Er definiert aber die Massenanteile (engl.: fractions) mathematisch anders als bei Baule und Benedetti-Pichler im Original (siehe hierzu weiter unten). Es gilt demnach nicht $p_I = g_I$, es wird mit Vorbehalt definiert $g_I = \omega_I = \zeta_I$ (nach Baule und Benedetti-Pichler):

$$s_p^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 * \omega_1 * \omega_2}{\bar{\rho} * m_p} * v * (P_1 - P_2)^2 \quad (3-90)$$

Analog zur Gleichung von Baule und Benedetti-Pichler gilt Gl. (3-91):

$$s_p^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 * \omega_1 (1 - \omega_1)}{\bar{\rho} * m_p} * v * (P_1 - P_2)^2 \quad (3-91)$$

Mit $\omega_1 = g_1$ gilt mit Gl. (3-92) der Nachweis der Gleichheit zwischen der Baule und Benedetti-Pichler Formel und der Formel von Wilson (3-93) q.e.d.

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * \frac{d^3 * \pi}{4} * \bar{\rho} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} * \frac{g_2 * \bar{\rho}}{\rho_2} \quad (3-92)$$

Die um Dichten $\bar{\rho}, \rho_1, \rho_2$ erweiterte Formel Wilsons (3-16) dient in Formel (3-94) mit l (aus Gl. (3-16 und 3-17) als Hilfsgrösse für die weitere Abschätzung der Probenahmeunsicherheit nach Wilson in Gl. (3-93) (Wilson-Gleichung).

$$s_p^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 * (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^2 * m_p} * \frac{d^3 * \pi}{6} * \bar{\rho} * \omega_1 (1 - \omega_1) \quad (3-93)$$

Wilson's Formel ist über den Faktor l (Gl. 3-16) mit der von Baule und Benedetti-Pichlers Formel (2-9) verbunden und lässt sich direkt damit vergleichen. Dann gilt auch gemäß Gleichung (3-25) die Gl. (3-94) :

$$s_{pTV}^2 = l * \frac{\omega_1 (1 - \omega_1)}{m_p} * \frac{d^3 * \pi}{6} * \bar{\rho} * (P_1 - P_2)^2 * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-94) \text{ oder Gl. (3-95):}$$

$$s_{pTV}^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 * \omega_1 (1 - \omega_1)}{\bar{\rho}^2} * \frac{d^3 * \pi}{6} * \bar{\rho} * (P_1 - P_2)^2 * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-95)$$

Für den Ausnahmefall $\rho_1 = \rho_2 = \bar{\rho}$ gilt auch hier die Gl. (3-96):

$$s_{pTV}^2 = \frac{\omega_1 (1 - \omega_1)}{m_p} * \frac{d^3 * \pi}{6} * \bar{\rho} * (P_1 - P_2)^2 * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-96)$$

und dieses ist bezüglich des Formelausdrucks mit dem vergleichbaren Ausnahmefall der Baule- und Benedetti-Pichler-Formel identisch, wertmäßig ist aber $\omega_1 \neq p_1$.

$$s_{pTV}^2 = \frac{(P_1 - P_2)^2}{m_p} * \frac{d^3 * \pi}{6} * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) * \left\{ 1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N} \right\}^2 \quad (3-28)$$

P_1	=	Wahrscheinlichkeit, aus einem Gemisch ein Teilchen der Komponente A zu entnehmen
$(1-p_1)=q$	=	Wahrscheinlichkeit, aus einem Gemisch ein Teilchen der Komponente B zu entnehmen
P_1, P_2	=	die Prozentgehalte der Gemischbestandteile A (1) und B (2) des zu bestimmenden Stoffs X

n, n_A, n_B	= Anzahl der entnommenen Teilchen sowie speziell die von A bzw. B
N, N_A, N_B	= Gesamtzahl aller Teilchen sowie speziell die von A bzw. B
μ	= Mittelwert der Binominalverteilung
σ^2	= Varianz der Binominalverteilung
σ	= Standardunsicherheit der Binominalverteilung
S_{VT}^2	= Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses nach Benedetti-Pichler [57] (mögliche einfache Verjüngungsunsicherheit)
S_{pVT}^2	= Varianz der Probenahmeunsicherheit kombiniert mit der Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses nach Benedetti-Pichler (mögliche einfache Verjüngungsunsicherheit)[57]
S_p^2	= Varianz der Probenahmeunsicherheit nach Benedetti-Pichler (Probenahme„fehler“, nach Danzer [9, 35, 42])
S_{pTotal}^2	= Varianz der Probenahmeunsicherheit unter Berücksichtigung der Anzahl der Einzelproben (q) und der Parallelbestimmungen (r) nach Baule und Benedetti-Pichler
S_{pVT}^2	= Varianz der Probenahmeunsicherheit kombiniert mit der Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses T nach Baule und Benedetti-Pichler als (mögliche) einfache Verjüngungsunsicherheit V [1]
$S_{pVTTotal}^2$	= Varianz der Probenahmeunsicherheit kombiniert mit der Varianz des mittleren Teilchengehaltes einer Probe für ein bestimmtes Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung des Teilungsverhältnisses T (mögliche einfache Verjüngungsunsicherheit) [1] unter Berücksichtigung der Anzahl der Einzelproben (q) und der Parallelbestimmungen (r) nach Baule und Benedetti-Pichler
$\rho_1; \rho_2$	= Dichte von Erz und Gangart, Dichten der Phasen 1 bzw. 2
$\bar{\rho}$	= mittlere Dichte der Probe
m_p	= zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
g_1	= Massenanteile der Phase 1 (Fraktion 1 des Gemischanteiles 1) in der Probe <i>vergleichbar</i> ω_1 mit Wilsons Formelzeichen
g_2	= Massenanteile der Phase 2 (Fraktion 2 des Gemischanteiles 2) in der Probe <i>vergleichbar</i> $\omega_2=(1-\omega_1)$ mit Wilsons Formelzeichen
ω_1	= Massenanteile der Phase 1 (Fraktion 1 des Gemischanteiles 1) in der Probe <i>vergleichbar</i> g_1
ω_2	= Massenanteile der Phase 2 (Fraktion 2 des Gemischanteiles 2) in der Probe <i>vergleichbar</i> $g_2=(1-g_1)$
V	= Volumen des Teilchens, nach Danzer [9]
v	= Volumen des Teilchens, Korngröße[6]
A	= mittlere Kantenlänge eines Teilchens (Benedetti-Pichler) in cm
\bar{d}	= mittlerer Durchmesser eines Teilchens in cm

Für die Spurenelementbestimmung definiert Wilson [2] seine Formelvorgabe nach den folgenden Vereinfachungen (in Danzers Formelschreibweise) in Gl. (3-97) wie folgt:

$$\frac{s_p}{c_p} = \sqrt{\frac{\rho_1 * I * g}{\rho * n * g_1}} * 10^2 \quad \text{in \%} \quad (3-97)$$

Zu beachten ist, dass bei Malissa [60] die obige Formel (3-97) quadriert und um den Faktor 100 kleiner als „Variationskoeffizient“ veröffentlicht [60 S. 43] bzw. bezeichnet wurde in Gl. (3-98):

$$\left(\frac{s_{p,rel}}{\bar{x}}\right)^2 = \frac{\rho_1}{\bar{\rho}} * \frac{1}{n} * \frac{g}{g_1} * 10^2 \quad \text{in \%} \quad (3-98)$$

In die Formel (3-97) kann nun für n über die Dichte die Probenmasse in Gl. (3-99) wieder eingefügt werden:

$$s_p^2 = \frac{\bar{c}_p^2 * \rho_1}{\bar{\rho}} * \frac{d^3 * \pi * \bar{\rho}}{6 * m_p} * \frac{g}{g_1} * 10^4 \quad \text{in \%}^2 \quad (3-99)$$

Nach Kürzen ergibt sich nach Wilson eine einfache relative Abhängigkeit in %: Gl. (3-100)

$$\frac{s_p}{\bar{c}_p} = \sqrt{\rho_1 * \frac{d^3 * \pi * g}{6 * m_p * g_1}} * 100 \quad \text{in \%} \quad (3-100)$$

3.1.11 Ansatz zur Probenahmeunsicherheit von Wilson, veröffentlicht bei Kurfürst

Der Vollständigkeit halber soll ein weiterer Ansatz aufgeführt werden, der aber im Zuge dieser Arbeit keine weitere Berücksichtigung findet. Er nimmt ebenfalls formelmäßig Bezug auf Wilson [43]. Er berücksichtigt ebenso die Partikelgröße und auch die Partikelanzahl. Dieser Ansatz findet sich als Probenahmeunsicherheit bei Kurfürst in [32] auch in Zusammenhang mit der Homogenisierungsunsicherheit (siehe Gl. (3-101)).

$$s_{Hom}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m [(c_1 - \bar{c}) * \rho_1 - (c_2 * \bar{c}) * \rho_2]^2 * \frac{g_1 * g_2}{\rho_1 * \rho_2} * \frac{1}{n} \quad (3-101) \quad \text{oder radiziert: Gl. (3-102):}$$

$$s_{Hom} = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m [(c_1 - \bar{c}) * \rho_1 - (c_2 * \bar{c}) * \rho_2]^2 * \frac{g_1 * g_2}{\rho_1 * \rho_2} * \frac{1}{n}} \quad (3-102)$$

Auf den folgenden 5 Seiten sind die Formelvergleiche und die Ursache-Wirkungsbeziehungen der Probenahme und Analytik zusammenfassend dargestellt und die Berechnungen von m_p nachgewiesen.

Tabelle 11: Formelvergleich zum Thema Probenahmeunsicherheit und -inhomogenität und den möglichen Vereinfachungen für die Spurenanalytik

Formelvergleich der im Kapitel 2 und 3 aufgeführten Autoren zum Thema der Probenahmeunsicherheit mit der Bedingung:		
$p_{1(BaBePi)} \neq g_{1(Da)} \text{ und } g_{1(Da)} = \varpi_{1.i(Wi)}$		
Originalformeln und Interpretation	Direkte Gegenüberstellungen	Randbedingungen
Originalformel von Baule und Benedetti-Pichler: $M = \frac{d_1 * d_2 (P_1 - P_2)}{\delta^2 * \sqrt{E}} * \sqrt{v * \delta * p_1 (1 - p_1)} \quad (2-1)$	Quadrierte Originalformel mit Danzers Formelzeichen: $s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) \quad (2-9)$	
Interpretation von Doerffel: $\frac{\sigma_p}{\bar{x}} = \frac{q_{(p1)} * d_1 * d_2}{100 * d^2} * \sqrt{\frac{\bar{a}^3}{e * \bar{x}}} * (100 * d_1 - \bar{x} * d) \quad (2-56)$	Quadrierte Formel Doerffels mit Danzers Formelzeichen: $s_p^2 = \bar{x} * \frac{q_{(p1)}^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2}{100^2 * \bar{\rho}^4} * \frac{\bar{a}^3}{m_p} * (100 * \rho_1 - \bar{x} * \bar{\rho}) \quad (2-59)$	
Danzers Interpretation von Doerffels Formel: $s_p^2 = g_1 * \frac{x_{A1}^2 * \rho_1^2 * \rho_2^2}{10^4 * \bar{\rho}^4} * \frac{\bar{d}^3}{m_p} * (100 * \rho_1 - g_1 * \bar{\rho}) \quad (2-63)$	Vereinfachung der Formel (2-63) unter den Bedingungen für spurenanalytische Fragestellung bei max. 0,27% metallischen Spurenanteilen mit Gl. (3-103): $(100 * \rho_1 - \bar{x} * \rho_1) \cong (100 * \rho_1)$ (3-103) in Gl. (3-104) $s_p^2 = \frac{\bar{x}^1 \rho_1^2}{\bar{\rho}^2} * \frac{\bar{d}^3}{m_p} * (100 * \rho_1 - \bar{x} * \bar{\rho}) \quad (3-104)$ vereinfacht zu Gl. (3-105): $s_p^2 = \frac{\bar{x} * \rho_1^3}{\bar{\rho}^2} * \frac{\bar{d}^3 * 10^6}{m_p} \quad (3-105)$	$\omega_1 = g_1, g_1 \neq \bar{x}!$ Für g_1 gilt: $g_1 = \bar{c}_{p1} / 10^6 = \bar{x} / 10^6$ oder: $g_1 = \bar{c}_{p1} / 10^2 = \bar{x} / 10^2$ $(100 * \rho_1 - \bar{x} * \bar{\rho}) \cong (100 * \rho_1)$ Gl. (3-103)
Originalformel von Wilson Gl. (3-90): $s_p^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 * \omega_1 * \omega_2}{\bar{\rho} * m_p} * v * (P_1 - P_2)^2 \quad (3-90)$	Malissas [60] Variationskoeffizient aus Wilsons Vereinfachung für die Spurenelementbestimmung in Gl. (3-99): $s_p^2 = \frac{\bar{c}_p^2 * \rho_1}{\bar{\rho}} * \frac{d^3 * \pi * \bar{\rho}}{6 * m_p} * \frac{g}{g_1} * 10^4 \quad \text{in } \%^2 \quad (3-99)$	
Danzers Interpretation von Wilsons Formel in Gl. (3-106): $s_p^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 * g_1 (1 - g_1)}{\bar{\rho} * m_p} * v * (x_{A1} - x_{A2})^2 \quad (3-106)$		

Fortsetzung Tabelle 11: Formelvergleich zum Thema Probenahmeunsicherheit und -inhomogenität und den möglichen Vereinfachungen für die Spurenanalytik

Originalformeln und Interpretation	Direkte Gegenüberstellungen	Randbedingungen
<p>Formel Wilsons (Interpretation Danzers) bei Kurfürst in Gl. (3-101):</p> $s_{Hom}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m [(c_i - \bar{c}) * \rho_1 - (c_j - \bar{c}) * \rho_2]^2 * \frac{g_1 * g_2}{\rho_1 * \rho_2} * \frac{1}{n} \quad (3-101)$		
<p>Formel für die spurenanalytische Fragestellung von Wilson nach Malissa bei Danzer in Gl. (3-97):</p> $\frac{s_p}{\bar{c}_p} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\bar{\rho}} * \frac{1}{n} * \frac{g}{g_1}} * 10^2 \quad \text{in \%} \quad (3-97)$ <p>Malissas [60] Variationskoeffizient aus Wilsons Vereinfachung für die Spurenelementbestimmung in Gl. (3-99):</p> $s_p^2 = \frac{\bar{c}_p^2 * \rho_1}{\bar{\rho}} * \frac{d^3 * \pi * \bar{\rho}}{6 * m_p} * \frac{g}{g_1} * 10^4 \quad \text{in \%}^2 \quad (3-99)$	<p>Wilsons Vereinfachung nach Kürzen und Umstellung der Gl. (3-99) ergibt für die Spurenelementbestimmung mit einfachen Zusammenhängen die Gl. (3-100):</p> $\frac{s_p}{\bar{c}_p} = \sqrt{\rho_1 * \frac{d^3 * \pi}{6 * m_p} * \frac{1}{n} * \frac{g}{g_1}} * 100 \quad \text{in \%} \quad (3-100)$	<p>Unterstellt man: $\rho_2 \cong \bar{\rho}$ kann man Gl. (3-100, 3-109, 3-110) schreiben</p>
<p>Die Gl. (3-107) und (3-108) resultieren für die spurenanalytische Fragestellung aus den Originalformeln von Baule und Benedetti-Pichler und Wilson:</p> $s_p^2 = \frac{\rho_1 * (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho} * m_p} * a^3 * p_1 (1 - p_1) \quad (3-107)$ $s_p^2 = \frac{\rho_1 * (P_1 - P_2)^2}{m_p} * \frac{\bar{d}^3 * \pi}{6} * g_1 (1 - g_1) \quad (3-108)$	<p>Es kann auch folgende Vereinfachung für die Spurenanalytik nach den Interpretation aus Gl. (3-107) in Gl. (3-109) umgesetzt werden:</p> $s_p^2 = \frac{\rho_1 * (P_1 - P_2)}{m_p} * a^3 * c_{p1} \quad (3-109) \quad \text{oder für}$ <p>kugelförmige Partikel in Gl. (3-110) (Basis ist die Wilson-Formel):</p> $s_p^2 = \frac{\rho_1 * (P_1 - P_2)}{m_p} * \frac{\bar{d}^3 * \pi}{6} * c_{p1} \quad (3-110)$ <p>Auch hier wird die Identität der Formel Baule und Benedetti-Pichlers sowie der Wilsons nachgewiesen.</p>	<p>Mit: $\rho_2 \cong \bar{\rho}$, $1 \gg p_1, g_1$; $p_1 = \frac{c_{p1} * \bar{\rho}}{10^6 * \rho_1} = \frac{n_1}{n}$ = Gl. (2-3) $(P_1 - P_2) = 10^6 \text{ mg/kg}$ $g_1 = \bar{c}_{p1} / 10^6 \text{ mg/kg}$</p>

Fortsetzung Tabelle 11: Formelvergleich zum Thema Probenahmeunsicherheit und -inhomogenität und den möglichen Vereinfachungen für die Spurenanalytik

Originalformeln und Interpretation	Direkte Gegenüberstellungen	Randbedingungen
<p>Die Überführung der Wilson-Formel in die Formel Baules und Benedetti-Pichlers aus Gl. (2-9):</p> $s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 (1 - p_1) \quad (2-9)$ <p>in Gl. (3-91):</p> $s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * \frac{\bar{c}_{p1} * \bar{\rho}}{10^6 * \rho_1} * \frac{\bar{c}_{p2} * \bar{\rho}}{10^6 * \rho_2} \quad (3-111)$	$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * \frac{d^3 * \pi}{4} * \bar{\rho} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} * \frac{g_2 * \bar{\rho}}{\rho_2} \quad (3-92)$ <p>=</p> $s_p^2 = \frac{\rho_1 * \rho_2 * (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^2 * m_p} * \frac{d^3 * \pi}{6} * \bar{\rho} * \omega_1 * \omega_2 \quad (3-91a)$ <p>aus Gl. (3-93) und (3-108) entwickelt sich Gl. (3-112):</p> $s_p^2 = \frac{\rho_1 * (10^6)^2}{m_p} * \frac{d^3 * \pi}{6} * \omega_1 (1 - \omega_1) \quad (3-112)$	<p>Mit $\omega_1 = g_1 = \bar{c}_{p1} / 10^6$ $= \bar{x} / 10^6$</p>
<p>Die Probenahmekonstante ist über folgende Beziehung mit der relativen Probenahmeinhomogenität bzw. (-unsicherheit) [61] verknüpft, Gl. (3-41):</p> $s_{p,rel}^2 = \frac{H_E^2}{m_p} = \frac{K_{sp}}{m_p} \quad (3-41)$ <p>Stöppler [62], Grobecker [62] und Kurfürst [62] definieren den Homogenitätsfaktor über folgende Beziehung (3-42), Gl. (3-42):</p> $s_{p,rel}^2 = \frac{h_E^2}{n_p} = \frac{K_{sp}}{m_p} \quad (3-42)$	<p>Mit Formel (3-109) ist K_{sp} für eine Einfachbestimmung und Einfachprobenahme (für die Spurenanalytik) nutzbar: (3-113):</p> $K_{sp} = h_E^2 = \rho_1 * (P_1 - P_2) * a^3 * c_{p1} \quad (3-113)$ <p>Berücksichtigt man die Anzahl der Proben und die Anzahl der Parallelbestimmungen je Probe ergibt sich folgende Formel (Spurenanalytik) für K_{sp}:</p> $K_{spqr} = h_{Eqr}^2 = \frac{\rho_1 * (P_1 - P_2) * a^3 * c_{p1}}{q_z * r_z} \quad (3-114)$ <p>falls die durchschnittliche Korngrößengeometrie zugrundegelegt werden muss, kann man analog zu Gl. (3-115) schreiben:</p> $K_{spqr} = h_{Eqr}^2 = \frac{\rho_1 * (P_1 - P_2) * c_{p1} * d^3 (\pi + 6)}{q_z * r_z * 12} \quad (3-115)$	<p>Siehe oben</p>

Diagramm 3: Ursache-Wirkungsdiagramm für die Einzelkomponenten der Bodenprobenahme und Probenvorbereitung

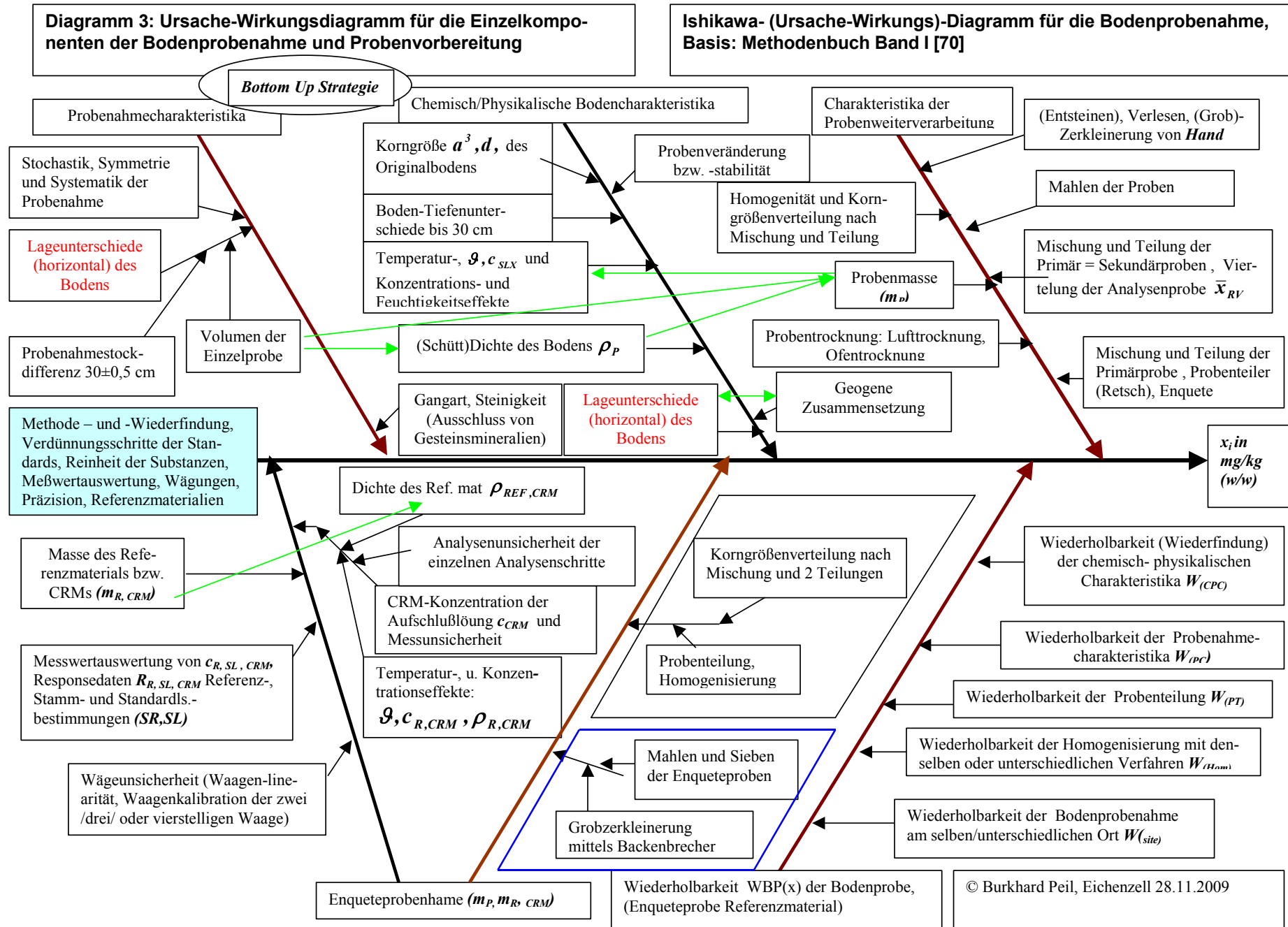
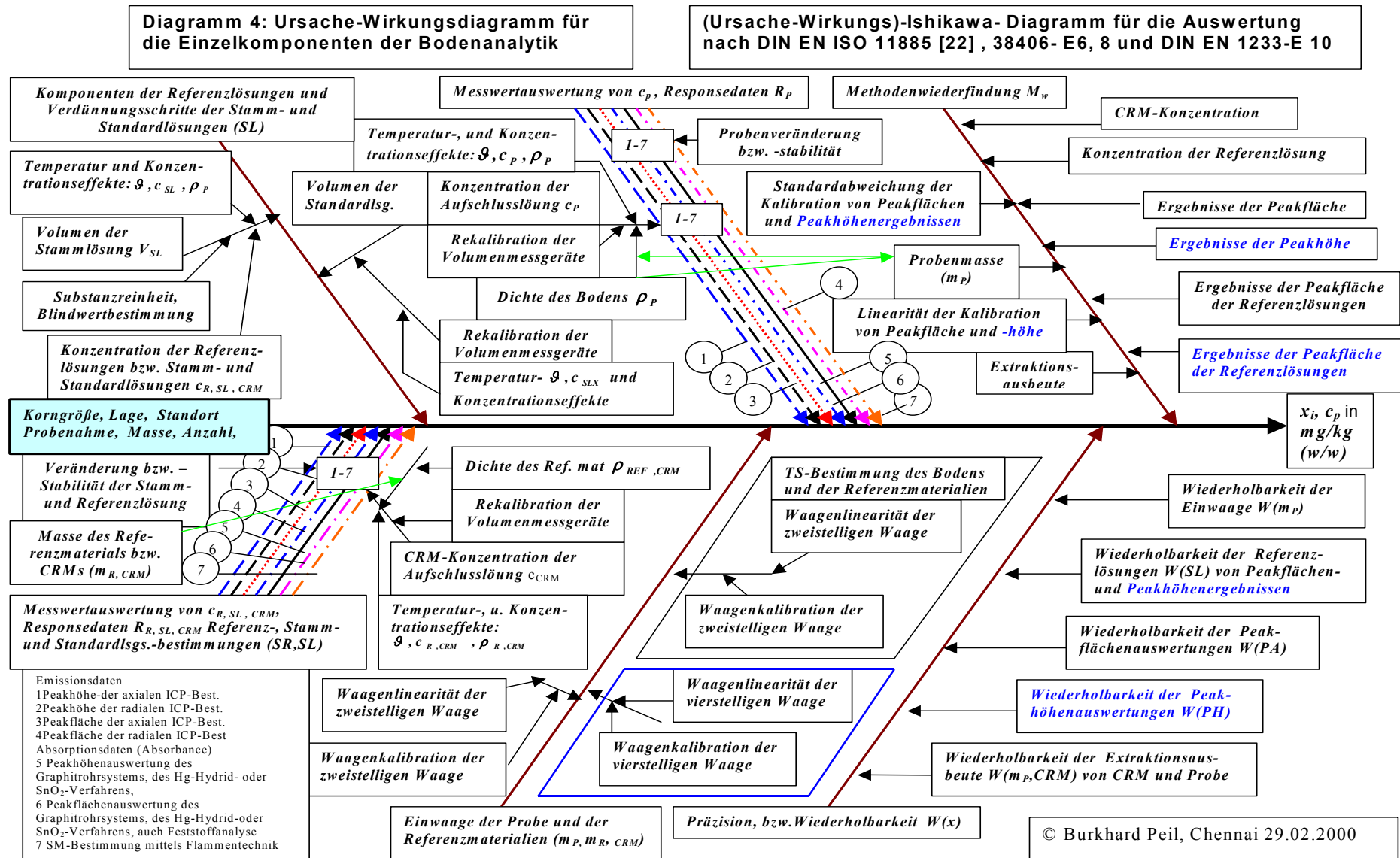


Diagramm 4: Ursache-Wirkungsdiagramm für die einzelnen Unsicherheitskomponenten der Bodenanalytik



3.2 Spurenanalytik

3.2.1 Anwendung der Originalformeln von Baule und Benedetti-Pichler und Wilson auf spurenanalytische Fragestellungen

Die deterministischen Methoden sind nicht außerhalb der Unsicherheitsbetrachtung anzusiedeln, sondern lassen sich mit diesen ebenso kombinieren.

Für den analytischen Prozess ist es nur schwer möglich, nach entsprechender Probearbeitung (z. B.: Ausmahlen der Probe) eindeutig zwischen d , d_1 , d_2 ($\bar{\rho}$, ρ_1 , ρ_2) zu unterscheiden. Gemäß der Originalformel von Baule und Benedetti-Pichler (Gl.: (3-8) bzw. (3-25)) wird zwischen Erzanteil und Gangart unterschieden. Für die Spurenanalytik stellt sich diese Frage jedoch so nicht, da durch den Königswasseraufschluss für die untersuchten Elemente eine nahezu vollständige Extraktion des Metalls aus Haupt- und Nebenbestandteilen stattfindet. So wird bezogen auf das Metall die vollständige Verfügbarkeit mit 10^6 mg/kg Metall im Boden unterstellt. Damit wird der Reinheitsbeitrag bzw. -faktor (P_1-P_2) in der Formel mit 10^6 mg/kg abzüglich des gemessenen Metallgehaltes (z. B. Zn 22,414 mg/kg) angesetzt. Ferner ist für die verwendete Substanzmenge e , m_P nach DIN 38414 (S7) $4 * 3,00$ g (je 100ml Extraktionslösung), oder -wie im Falle dieser Arbeit- sogar $4 * 7,50$ g (je 250ml Extraktionslösung für die Vielzahl von möglichen Einzelmessungen) erforderlich. Hier ergibt sich die Schwierigkeit der Baule und Benedetti-Pichler-Formel bzw. die der von Wilson, die keine Relationen zwischen Aufschlusslösungen und eingesetztem Probematerial und den damit möglichen Verdünnungseffekten der Messprobe im Bereich der Nachweisgrenze benennen konnten. Diese Fragestellung konnte erst mit dem Fortschritt der instrumentellen Analytik genauer bearbeitet werden. Es gibt jedoch vielbeachtete Ansätze, um die aus der Geologie gewonnenen Erkenntnisse auf die Probenahme für spurenanalytische Betrachtungen zu übertragen. Auch ein Ansatz mit Hilfe des bereits bei Baule und Benedetti-Pichler erwähnten Teilungsverhältnisses ist denkbar.

3.2.2 Mögliche Anwendung von vereinfachten Formeln von Baule und Benedetti-Pichler und deren Interpretationen auf spurenanalytische Fragestellungen

Um für den Routinegebrauch einfach verwendbare Formeln zur Probenahmeunsicherheit zu erhalten, bietet es sich an, die oben genannten Formeln (3-25 und 3-26) unter spurenanalytischen Fragestellungen zu vereinfachen. So kann für Dichtegleichheit die Formel (3-27) oder -wie in diesem Beispiel bei der Bodendichte und mittleren Dichte nahezu identisch- die Formel (3-28) herangezogen werden. Zur besseren Nachvollziehbarkeit werden in Kapitel 4 die Berechnungen anhand der Proben nachgewiesen. In Kapitel 3.1.6 wird speziell auf die Besonderheiten der Formelansätze Wilsons eingegangen; auch seine Vereinfachungen werden dort abgehandelt.

3.3 Messwertunsicherheit

3.3.1 Das Verfahren Typ A zur Bestimmung der Messunsicherheit

Das Verfahren vom **Typ A** zur Schätzung der Messunsicherheit wird im Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (Zitat [12]) als „Methode zur Schätzung der (Messwert)unsicherheit durch statistische Analyse von Reihen und Beobachtungen“ [12] bezeichnet, wobei der erhaltene Unsicherheitsbeitrag das Ergebnis der aus allen ermittelten Daten von Analysenreihen(-serien) und denen aus Wiederholmessungen besteht, die nach statistischer Auswertung der Beobachtungen ermittelt wurden; z. B. gilt für alle gleichwahrscheinlich unterstellten normal verteilten Beobachtungen Gl. (116):

$$u^2(X_i) = s^2(X_i) \quad (3-116)$$

Die als empirische Varianz(en) aus Stichproben gewonnenen statistischen Kenngrößen u^2 bzw. s^2 aus Gleichung (3-116) werden anhand der Abweichungen der Einzelwerte $x_1 \dots x_n$ von

\bar{x} erfasst, bezogen auf X . Die Großschreibweise stellt die Messgröße X dar. Die Varianzen werden als u^2 bzw. s^2 definiert, sie sind hier mit x_1, x_2, \dots, x_n als Varianz für die **Standardunsicherheit** in Gl. (3-117) ausgedrückt:

$$u^2 = s^2 = \frac{1}{n-1} * (x_i - \bar{x})^2 \quad (3-117)$$

3.3.2 Das Verfahren Typ B zur Bestimmung der Messunsicherheit

Die „Methode zur Berechnung der Messwertunsicherheit **mit anderen Mitteln als die der statistischen Analyse** von Reihen von Beobachtungen“ Zitat [N. N. in 12], die man als vorliegenden Unsicherheitsbeitrag aus ermittelten Daten, normierten Berechnungsverfahren heranzieht, wird als Verfahren vom **Typ B** zur Bestimmung der Messunsicherheit zugeordnet. Sie kann auch aus plausiblen Erfahrungswerten und Abschätzungen bestehen. Angaben aus der Literatur und kalkulierte Näherungswerte sind beispielsweise gemäß dem Eurachem-Citac-Guide [75], der den GUM interpretiert, auch möglich (siehe Gl. (3-116a)). Dieser grundsätzliche Paradigmenwechsel der „alten“ Fehlerfortpflanzungsbetrachtung ermöglicht zudem eine umfängliche Betrachtung aller Unsicherheitskomponenten des ganzen analytischen Prozesses und nicht nur von Teilaspekten (z. B. der Standardabweichung aus der ICP-OES Messung allein).

$$u^2(X_j) = Var(X_j) \quad (3-116a)$$

Die Messunsicherheit einer angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilung, als die einer deterministischen sind beispielsweise Dreieck-, Rechteck- und andere Verteilungen, die sich zumeist als (von Herstellern angegebene) Toleranzen widerspiegeln. Für folgende Darstellung des „wahren“ Messergebnisses x gilt in Gl. (3-118):

$$x_0 - a \leq x \leq x_0 + a \quad (3-118)$$

Für alle gleichwahrscheinlich unterstellten Rechteckverteilungen gilt Formel (3-119), wenn die Differenz zwischen den Messbereichsschranken von a_+ und $a_- = 2a$ mit der Weite a gleichgesetzt wird:

$$u^2(X_i) = Var(X_i) = \frac{a^2}{3} \quad (3-119)$$

Für die einer Dreieckverteilung mit der halben Weite a gilt nach [71] (Es sei darauf verwiesen, dass es verschiedene Konventionen der Berechnung der Dreieckverteilung, in Gl. (3-120) und der Rechteckverteilung gibt [72]):

$$u^2(X_j) = Var(X_j) = \frac{a^2}{6} \quad (3-120)$$

Hieraus werden auch die unterschiedlichen Bewertungen für die Abschätzungen der Messunsicherheit deutlich (rectangular distribution). Für die Rundungsunsicherheit gilt Beispiel (triangular distribution) in (3-121), (3-122), (3-123) :

$$\sigma^2 = \frac{(b-a)^2}{12} \quad (3-121)$$

$$u^2(X_j) = Var(X_j) = \frac{(a_+ - a_-)^2}{12} \quad (3-122) \text{ mit Beispiel in Gl. (3-123):}$$

$$u = \sqrt{\frac{(10^{-4} g)^2}{12}} = \frac{10^{-4} g}{\sqrt{12}} = 2,887 * 10^{-5} \quad (3-123)$$

Diese Verteilung tritt zumeist bei sogenannten Ab- und Aufrundungsunsicherheiten auf. Wir schätzen dafür: $0,5 * \text{letztes Digit} \wedge 3 = \text{letztes Digit} \wedge 12$.

Sie wird auch für konstante Wahrscheinlichkeitsdichten als stetige Gleichverteilung bezeichnet [73]. Es sei erwähnt, dass in [71] für eine 99,97 % Wahrscheinlichkeit statt 100% auch Gl. (3-124) gilt:

$$u^2(X_i) = \frac{a^2}{9} \quad (3-124)$$

Für ungleichmäßige (asymmetrische Verteilungen) wird für die Rechteckverteilung als einfachste Näherung mit [74] vorgeschlagen: $a = x_i - b$ und $a = x_i + b$ in Gl. (3-125):

$$u^2(X_i) = \text{Var}(X_i) = \frac{(b_+ + b_-)^2}{12} = \frac{(a_+ - a_-)^2}{12} \quad (3-125)$$

Für die Trapezverteilung mit der unteren Grundlinie $a_+ - a_- = 2a$ und der oberen Grundlinie, mit der Bedingung für β : $0 \leq \beta \leq 1$, wird Gl. (3-126) formuliert:

$$u^2(X_i) = \text{Var}(X_i) = \frac{2a^2(1 + \beta^2)}{12} \quad (3-126)$$

Es ergibt sich für $u^2(x_i)$ mit $\beta = 0$ die Gl. (3-127):

$$u^2(X_i) = \frac{2a^2(1 + 0^2)}{12} \quad (3-127) \text{ und geht damit in } u^2(x_i) = \frac{a^2}{6} \text{ (Gl. (3-120) in}$$

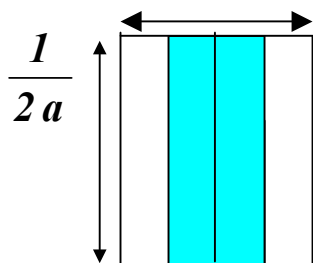
eine Dreieckverteilung über (siehe hierzu Abb. 7). Für $\beta = 1$ ergibt sich dann $u^2(X_i) = \frac{4a^2}{12} =$

$u^2(X_i) = \frac{a^2}{3}$ eine Rechteckverteilung, wie in Gl. (3-119) beschrieben (siehe hierzu Abb. 7).

Die Rechteckverteilung

$$u(X) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$2a(= \pm a)$$



Die Dreieckverteilung

$$u(X) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

$$2a(= \pm a)$$

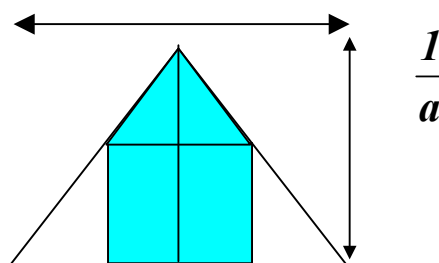


Abb. 7: Bildliche Darstellung der Rechteck- und Dreieckverteilung

3.3.3 Die Standardunsicherheit

Der Begriff der Standardunsicherheit ist die als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit des Ergebnisses einer Messung [12, 25]. Er wird berechnet als radizierter Wert der Formel (3-116) als Standardabweichung und wie folgt dargestellt [12, 25] (siehe auch [74]):

$$u(y) \quad (3-128) \quad s(x) = s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3-129)$$

3.3.4 Die kombinierte Standardunsicherheit

Gemäß der Definition im Leitfaden der dt. Übersetzung in [12] ist die kombinierte Standardunsicherheit die Standardunsicherheit eines Messergebnisses, wenn dieses Ergebnis aus Werten einer Anzahl anderer Größen gewonnen wird. Sie ist gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe aus Varianzen und Kovarianzen dieser anderen Größen, gewichtet danach, wie das Messergebnis mit Änderungen dieser Größen variiert. Sie wird in [75] dargestellt als Gl. (3-130):

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 * u^2(x_i) \quad (3-130)$$

In der Fachliteratur [43, 76] ist im Zusammenhang mit der Visualisierung der Unsicherheitsfaktoren auch von der „(Robust) Analysis of Variance“ (ANOVA) die Rede. Somit ist die weiter unten beschriebene Varianzanalyse ein statistisches Mittel, um auch Probenunsicherheitskomponenten zu beschreiben. Von den gleichen Autoren werden zur Bestimmung der Messwertunsicherheit zwei Strategien vorgeschlagen und im Rahmen von DIN / ISO-Normen [77] besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

3.3.5 Die „Bottom-Up“-Methode

Unter der Bottom-Up-Methode werden alle zufälligen Messwertunsicherheiten jeder einzelnen Komponente verstanden, die einzeln quantifiziert und deren Standardabweichungen als Standardunsicherheiten ausgewiesen werden.

Mit dem Beispiel $y=(p+q+...n)$ wird dann die Gesamtunsicherheit durch Aufsummieren der einzelnen Standardunsicherheiten geschätzt [78], z. B. mit Gl. (3-128):

$$u(y(p, q, \dots, n)) = \sqrt{u_1^2(y(p)) + u_2^2(y(q)) + u_3^2(y(\dots)) + \dots + u_n^2(y(n))} \quad (3-128)$$

für das Beispiel $y=(p*q*...n)$ gilt Gl. (3-129):

$$u(y(p, q, \dots, n)) = y \sqrt{\frac{u_1^2(p)}{p} + \frac{u_2^2(q)}{q} + \frac{u_3^2(\dots)}{\dots} + \frac{u_n^2(n)}{n}} \quad (3-129)$$

Dazu muss aber jede Komponente einzeln z. T. aufwändig bestimmt werden. Der Bestimmungs- bzw. Abschätzungsprozess der Unsicherheitskomponenten nach der „Bottom-Up“-Methode gemäß Formel (3-128) lässt sich wie in Abb. 8 ersichtlich beschreiben [79] bzw. abschätzen [80]:

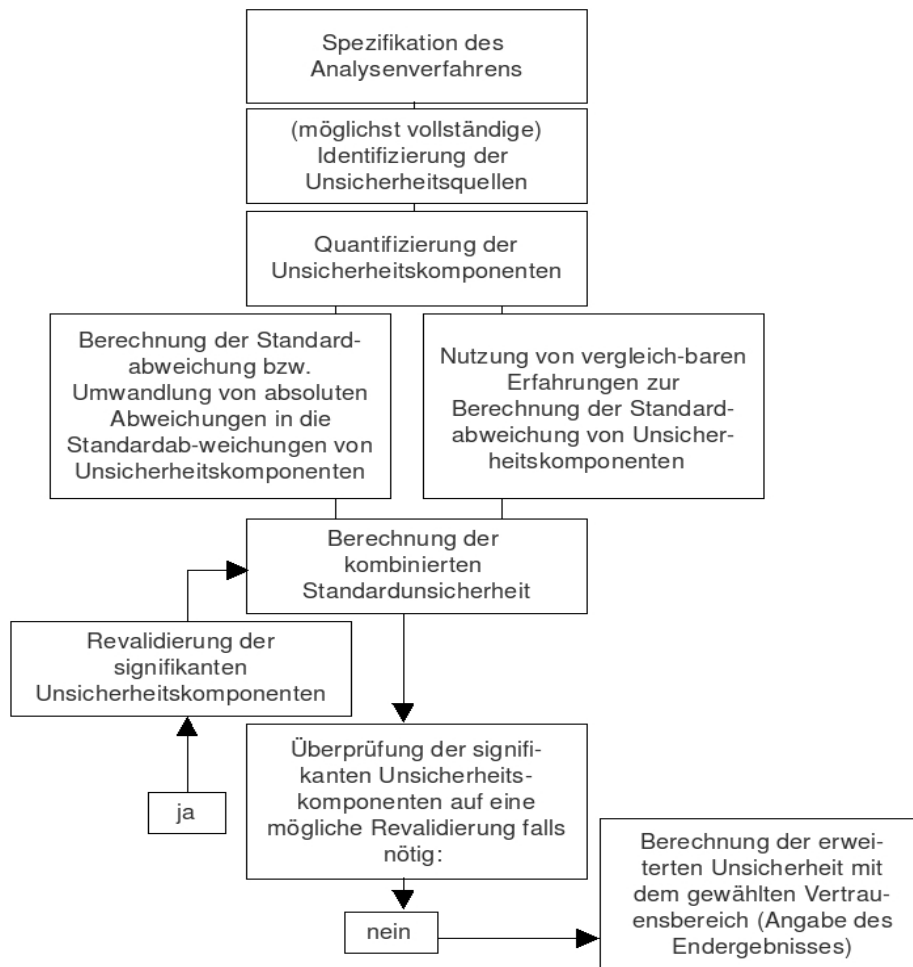


Abb. 8: Der Bestimmungs- bzw. Abschätzungsprozess der Unsicherheitskomponenten nach der „Bottom-up“-Methode

3.3.6 Die „Top-Down“-Methode

Unter der Top-Down-Methode werden Ergebnisse und Abschätzungen einer Gesamtunsicherheit verstanden, die durch statistische Auswertung von Ringversuchen oder Interlaboratoriumsvergleichen der gleichen Probe und der gleichen Analysenmethode zur Bestimmung der Gesamtunsicherheit erhalten werden. Die Gesamtstreuung aller berichtenden Laboratorien wird zur Bestimmung der Gesamtunsicherheit verwendet bzw. daraus abgeleitet. Der Nachteil liegt aber in der Abhängigkeit der begrenzten Auswahl an teilnehmenden Laboratorien. Für den hier vorliegenden Fall des Enquete-Ringversuchs mit 45 aktiven teilnehmenden Laboratorien war somit eine überdurchschnittlich große Repräsentanz nachgewiesen. Die Analyse des analytischen Verfahrens ist in Abb. 8 ersichtlich. Die Vorteile der Methode liegen in der Erkenntnis von Messwertunsicherheiten zwischen den Laboratorien, die oft größer sind als die laborinternen Abweichungen. Demnach wäre für $u(y)$ die ausreißerfreie Vergleichsstandardunsicherheit heranzuziehen [81]. Folgende Gleichungen (3-130) - (3-132) sind zu berücksichtigen:

$$u(y) = SR = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{l=1}^L \left[\sum_{k=1}^{K_l} (x_{lk} - \bar{x})^2 \right]} \quad (3-130) \text{ bzw.}$$

$$u(y) = SR = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \left\{ \sum_{l=1}^L \left(\sum_{k=1}^{K_l} (x_{lk}^2) \right) - \frac{1}{n} \left[\sum_{l=1}^L \left(\sum_{k=1}^{K_l} (x_{lk}) \right) \right]^2 \right\}} \quad (3-131) \text{ bzw.}$$

$$u(y) = SR = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \left[\sum_{l=1}^L (K_l - 1) \cdot S_l^2 + \sum_{l=1}^L K_l \cdot (\bar{x}_l - \bar{x})^2 \right]} \quad (3-132)$$

mit den Freiheitsgraden der Vergleichsstandardabweichung in Gl. (3-133):

$$fR = n - 1 \quad (3-133)$$

Für die Betrachtung der Vergleichsstandardabweichung siehe auch [56]. Die Resultate dieser Strategien werden nach Abschluss der Zusammenfassung aller Unsicherheitskomponenten, entsprechend dem Signifikanzniveau des gewünschten Vertrauensintervalls, mit einem Erweiterungsfaktor (zumeist im Bereich 2...3, entsprechend ca. 95% und 99,7% Sicherheit des Endergebnisses) abgesichert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit der ehemaligen Hessischen Landesanstalt für Landwirtschaft (heute Hessisches Landeslabor) ein Ringversuch (1998) vom gleichen Bodenmaterial (ca. 80 kg) wie die Einzelproben ausgerichtet und als Top-Down-Methode ohne Bias-Unsicherheitsanteile statistisch ausgewertet.

3.4 Kalibrierunsicherheit

3.4.1 Formeln zur Berechnung der Kalibrierunsicherheit

Die Berechnung der Kalibrierunsicherheit kann auf zweierlei Arten geschehen:

1. Bestimmung der Kalibrierunsicherheit aus Kalibrierstandards mittels Kalibriergeraden und Regressionsanalyse.

Sie ist üblicher Bestandteil der ICP-OES, AAS, aber auch für die UV-, VIS- und IR-Spektrometrie für den größten Teil der (Schwer)Metallbestimmungen, nach Aufschluss durch Säuren und/oder nach anderen flüssigen Extraktionsmitteln. Für diese Verfahren kann folgende Formel zur Berechnung der Kalibrierunsicherheit angewendet werden: Gl. (3-134):

$$u_k^2 = \left(\frac{\sum (\bar{y}_{k,i} - y_i)^2}{n_k - 2} \right)^2 * \left(\frac{1}{m_{p,i}} + \frac{1}{n_k} + \frac{(\hat{y}_p - \bar{y}_k)^2}{a_l^2 \sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2} \right) \quad (3-134)$$

Für die Probenmessung muss die Kalibrierunsicherheit gemäß dem „Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz“ kombiniert und mit hinzugerechnet werden. Später kommt, wie bei der Berechnung der Volumenunsicherheiten, der Unsicherheitsbeitrag der Wiederholmessung des Standardreferenzmaterials hinzu .

$$u_{k,p}^2 = \frac{d_{pl}^2 * V_{pl}^2}{m_p^2} * \frac{s_{(y_k * c_k)}^2}{a_l^2 n_p} + \left(\frac{\sum (\bar{y}_{k,i} - y_i)^2}{n_k - 2} \right)^2 * \left(\frac{1}{m_p} + \frac{1}{n_k} + \frac{(\hat{y}_p - \bar{y}_k)^2}{a_l^2 \sum (c_{k,i} - \bar{c}_k)^2} \right)^2 \quad (3-135)$$

2. Die direkte Bestimmung des Metalles durch atomspektrometrische Methoden, z. B. mit Hilfe der Feststoffmethode der Graphitrohr-(ETV)-AAS [80]. Hier kann, neben der Kalibrierung durch wässrige Standards, die Kalibrierung durch ein Standardreferenzmaterial durchgeführt werden (für weitergehende Informationen sei auf [82] verwiesen). Dies ist prinzipiell auch mit flüssigen Aufschlusslösungen möglich, deren Kalibriersubstanzen (Referenzmaterial) eingewogen und dann aufgeschlossen werden. Für diesen Fall 1 gilt nach [80] folgender Ansatz (siehe Tabelle 12, äquidistant): Standardansatz für alle Bodenproben = 30,00 g/l:

Tabelle 12: Konzentrationsniveaus der Aufschlusslösungen für die Direktbestimmungsmethode

00,00 g/l	20,00 g/l	40,00 g/l
10,00 g/l	30,00 g/l	50,00 g/l

Im Falle des gleichen Vorbereitungsschrittes der Wiederholungsmessung ist die Vorgabe von Wegscheider angezeigt. Bei der Erstellung der Kalibrierstandards, bei der dieselben Vorbereitungsschritte erforderlich werden, ist abweichend von Wegscheider die Methode von Doerffel angezeigt. Es bleibt dahingestellt, ob sich bei einem weiteren aufeinander folgenden Verdünnungs- bzw. Vorbereitungsschritt die Einzelunsicherheit „nur“ verdreifacht oder vervierfacht, also sich „exponentiell“ steigert. Besonders bei der Herstellung von Standards im ppb, ppt-Bereich oder niedriger ist hier für z. B. 1 ng/l Standard mit Kolbenhub-Pipetten und dem **100µl + 900 µl** Verfahren mit der Berechnung nach Dr. Wegscheider die Standardunsicherheit so hoch, dass eine Auswägung von Stammlösungen die der Verdünnungsmethode eindeutig vorzuziehen ist (siehe Tabelle 13). Die vielen Nachkommastellen wurden bewusst belassen, um die Unterscheidbarkeit der Einzelunsicherheit der Standards zu ermöglichen.

Tabelle 13: Kalibrierstandards mit einer x_i behafteten Volumenunsicherheit

Standardunsicherheit für Kalibrierstandards	u_{ideal} nach Eurachem, absolut in mg/l	$u_{tat.}$ nach Eurachem, absolut in mg/l	$u_{tat.}$ nach Doerffel 1, absolut in mg/l	$u_{tat.}$ nach Doerffel 2, absolut in mg/l
$c_6 = 10,0 \text{ mg Me/l}$	0,102791439	0,133333204	0,133333204	0,133333204
$c_5 = 5,0 \text{ mg Me/l}$	0,051744758	0,066722334	0,066722334	0,066722334
$c_4 = 2,0 \text{ mg Me/l}$	0,020396402	0,028428886	0,028428886	0,028428886
$c_3 = 1,0 \text{ mg Me/l}$	0,010415911	0,015268446	0,019087897	0,019087897
$c_2 = 0,5 \text{ mg Me/l}$	0,005242404	0,006813927	0,008181029	0,008181029
$c_1 = 0,1 \text{ mg Me/l}$	0,001055091	0,001598608	0,002027584	0,002027584

Es sei darauf hingewiesen, dass in der Praxis Verdünnungsreihen für den ppb- und ppt-Bereich nur nach Wägungen der Stamm- und Standardlösungen erfolgen, um die besagten Verdünnungsunsicherheiten zu vermeiden. Auch stehen die Standards nur mit einer Toleranz von $\pm 1\%$ (in dem Fall des Merck ICP-Standards IV (Art. Nr.: 11355) rückführbar auf NIST (National Institute of Standards, USA) mit einer Gesamtunsicherheit von 1000 mg/l \pm 10 mg/l bzw. 100 mg/l \pm 1,0 mg/l zur Verfügung.

In dieser Arbeit werden in nahezu allen Tabellen „unzulässig“ viele Nachkommastellen dargestellt. Das Endergebnis ist grundsätzlich mit 1 max. 2 signifikanten Stellen anzugeben. Die Vielzahl der Nachkommastellen dient bei nahezu gleichen Größenordnungen der Abschätzungen nur der Unterscheidung der Einzelwerte.

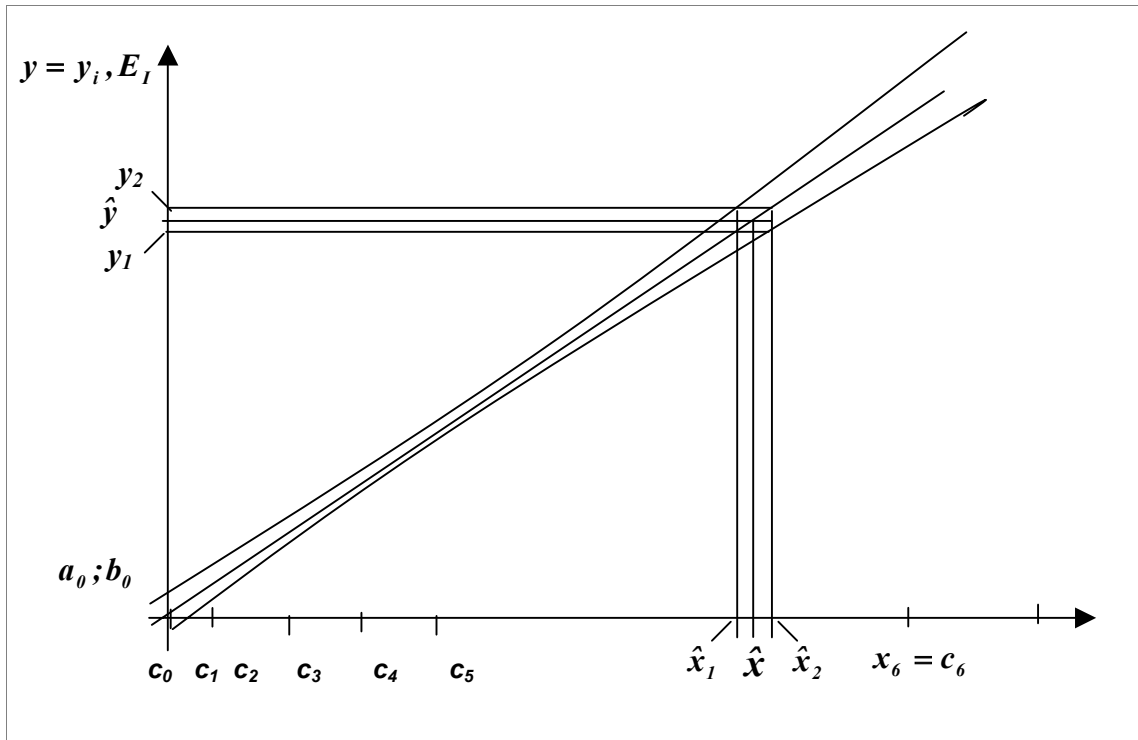


Abb. 9: Kalibrierkurve mit der oberen und unteren Grenze des Prognoseintervalls („der Vertrauensbänder“, - nicht exakt)

Die Auswahl der für diese Arbeit genutzten Kalibrierungsstandards stellt den Versuch eines Kompromisses dar, um den linearen Arbeitsbereich mit dem auch möglichen exponentiellen Arbeitsbereich zu kombinieren. Es wird damit auch den Möglichkeiten der ICP-OES Rechnung getragen, die für einige Metalle über mehrere Potenzen quasi lineare Kalibrierkurven erlauben (Abb. 9 und Abb.10). Die Äquidistanz der Kalibriergeraden wurde hier bewusst aufgehoben und über mehrere Potenzen verteilt, bei der Kalibrierung mittels direkter Einwaage der Bodenproben wurde sie eingehalten (siehe Tabelle 12). Für diese Arbeit wurden hierfür verschieden konzentrierte Aufschlusslösungen der Ringversuchsprobe als Kalibrierstandards verwendet. Es wurden unterschiedliche Mengen des Standardreferenzmaterials (Ringversuchsprobe, Referenzmaterial 2. Ordnung) eingewogen.

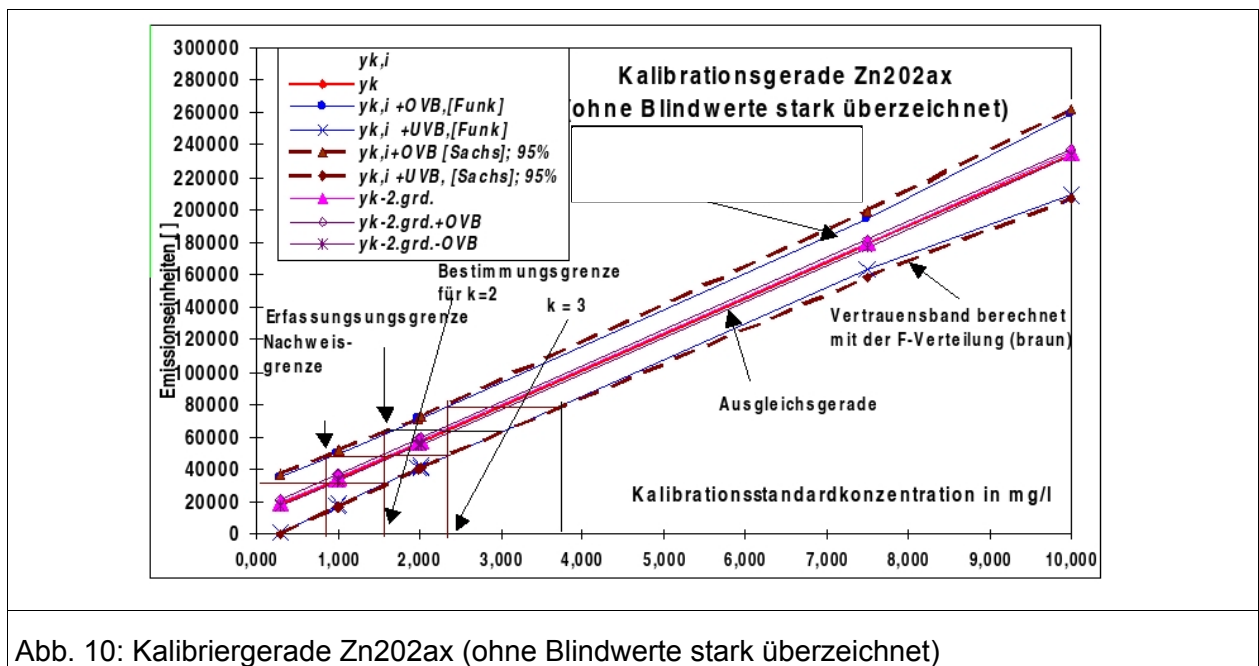


Abb. 10: Kalibriergerade Zn202ax (ohne Blindwerte stark überzeichnet)

Tabelle 14: Folgende Kalibrierstandards wurden vermessen (Me = Metallkonzentration)

$c_0 = \text{Blindwert } „0“\text{mg/l}$	$0,00\text{g Boden/l}$ <i>Blindwert</i>	$„0“\text{mg/l}$	$„0“\text{mg/l}$	$„0“\text{mg/l}$
$c_1 = 0,1 \text{ mg Me/l}$	$10,00 \text{ g Boden /l}$	0.2241 <i>mg Zn/l</i>	0.1276 <i>mg Pb/l</i>	0.14370 <i>mg Cr/l</i>
$c_2 = 0,5 \text{ mgMe/l}$	$20,00 \text{ g Boden /l}$	0.4483 <i>mg Zn/l</i>	0.2543 <i>mg Pb/l</i>	0.28739 <i>mg Cr/l</i>
$c_3 = 1,0 \text{ mg Me/l}$	$30,00 \text{ g Boden /l}$	0.6724 <i>mg Zn/l</i>	0.3815 <i>mg Pb/l</i>	0.43109 <i>mg Cr/l</i>
$c_4 = 2,0 \text{ mg Me/l}$	$40,00 \text{ g Boden /l}$	0.897 <i>mg Zn/l</i>	0.5086 <i>mg Pb/l</i>	0.57479 <i>mg Cr/l</i>
$c_5 = 5,0 \text{ mg Me/l}$	$50,00 \text{ g Boden /l}$	1.121 <i>mg Zn/l</i>	0.6358 <i>mg Pb/l</i>	0.71848 <i>mg Cr/l</i>
$c_6 = 10,0\text{mg Me/l}$				

3.4.2 Die Kalibrierunsicherheit bei Anwendung von linearen Kalibrierfunktionen und die Berechnung linearer Korrelation und Regression

Bei der ICP-OES- oder Atomabsorptions-Spektrometrie sind keine Absolutmessungen möglich. Aus diesem Grund werden Ergebnisse über eine Kalibrierfunktion gewonnen und validiert. Zur Durchführung der für diese Arbeit verwendeten linearen Kalibrierfunktion war die Optimierung der Kalibrierung bei verschiedenen Wellenlängen sinnvoll. Sie begann mit der Auswahl des Arbeitsbereiches und wurde ergänzt durch die Überprüfung der Varianzhomogenität verschiedener Messpunkte und deren Linearität zueinander. Es wurde unterstellt, dass die Standardabweichung vom Responsewert y_i ($y_{k,i}$), erhalten aus den Mehrfachbestimmungen der einzelnen Kalibrierstandards x (x_i , bzw. $c_{k,i}$), über den gesamten Messbereich konstant ist. Es gilt allgemein das mathematische Modell für die Regression zwischen der Messgröße oder Signalgröße Y (y_k) und der Analytgröße X ($c_{k,i}$), mit der ein Kausalzusammenhang zwischen beiden Größen hergestellt wird. Die Variable X ist unabhängig und „beobachtungsunsicherheitsfrei“, Y ist abhängig und eine unsicherheitsbehaftete Zufallsvariable [83]. Der kausale mathematische Zusammenhang zwischen der Signal- und der Analytgröße wird als Regression von Y auf X bezeichnet, Gl. (3-135).

$$Y = a_0 + a_1 * X \quad (3-135)$$

Für die Regression von X auf Y gilt analog, wobei die Variable Y unabhängig und „beobachtungsunsicherheitsfrei“ ist, X ist abhängig und eine unsicherheitsbehaftete Zufallsvariable [84]. Sie wird als Regression von X auf Y bezeichnet Gl. (3-136):

$$X = b_0 + b_1 * Y \quad (3-136)$$

Nach Funk [85] soll außerdem die Blindwertprobe unabhängig von den Messungen der Eichstandards sein. Die Responsewerte des Blindwertes sind ebenfalls zur Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von großem Wert. Aus den Kalibrierdatenpaaren des Responsewertes y_i und der Konzentrationswerte c_i ergeben sich nach Auswertung der linearen Regression auch andere Konstanten und Kenndaten, wie beispielsweise die Steigerung bzw. Empfindlichkeit des Ordinatenabschnitts, die den berechneten nicht eliminierbaren Blindwert widerspiegeln Für alle Wertepaare der Funktion (3-135) gilt bei gegebener Korrelation allgemein die Gl. (3-137):

$$y_{k,i} = a_0 + a_1 * x_{k,i} \quad (3-137)$$

Die Schätzung der Kalibriergerade \hat{y} aus x , bei der die Einzelwerte y_i abhängig und

unsicherheitsbehaftete Zufallswerte [84] aus x_i sind, wird wie folgt definiert: Gl. (3-138):

$$\hat{y}_k = a_0 + a_1 * \bar{x}_k \quad (3-138)$$

Für die Schätzung der Kalibriergerade \hat{x} aus y , wobei die Einzelwerte x_i abhängig und unsicherheitsbehaftete Zufallswerte aus y_i sind, wird analog obiger Formel in Gl. (3-139) definiert:

$$\hat{x}_k = b_0 + b_1 * \bar{y}_k \quad (3-139)$$

Für diese Arbeit wurde der Einfachheit halber auf y für den Responsewert zurückgegriffen in Gl. (3-140):

$$\hat{y}_k = a_0 + a_1 * \bar{c}_k \quad (3-140) \text{ bzw. Gl. (3-141)}$$

$$\hat{c}_k = b_0 + b_1 * \bar{y}_k \quad (3-141)$$

Die Standardabweichung der Regressionsschätzung der Kalibrierfunktion (y über c) (Gl. (3-141, bzw. 3-141) beträgt (siehe auch [80]) nach Gl. (3-142):

$$s_{(y_k * c_k)} = \sqrt{\frac{\sum (y_{k,i} - \hat{y}_k)^2}{n_k - 2}} = \sqrt{\frac{(y_{k,i} - a_0 - a_1 c_{k,i})^2}{n_k - 2}} = \sqrt{\frac{Q_{y_k} - (Q_{c_k y_k})^2 / Q_{c_k}}{n_k - 2}} \quad (Gl. 3-142)$$

Bezüglich der weiteren theoretischen Vorgaben sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [83, 84, 85].

3.4.3 Voraussetzungen für die Herstellung der Kalibrierstandards

Alle Kalibrierstandards und deren Analyse müssen unabhängig voneinander entweder durch unabhängige Arbeitsschritte, z. B. Einwaagen, oder durch unabhängige Verdünnungen eines Kalibrierstandards bzw. aus deren Stammlösung hergestellt worden sein [86, 87].

Die zur Anwendung kommende Kalibrierfunktion sollte für den zu erwartenden Mess- und Arbeitsbereich linear sein, wie es in der Nähe der Nachweis- und Bestimmungsgrenze erfahrungsgemäß der Fall ist (dies gilt aber nicht grundsätzlich).

Für den interessierenden Mess- und Arbeitsbereich sollten die Varianzen konstant bleiben, was aber bei der Unsicherheitsbetrachtung der Kalibrierstandards im unteren Bereich nicht immer zutrifft wegen z. T. stärkerer Abweichungen (siehe Auswertung).

Die Konzentrationen x_i (hier c_{ki}) der Kalibrierlösungen sollten laut Funk [86, 88] „genau bekannt und richtig“ sein. Kontaminationen durch Chemikalien und unerwünschte Nebenreaktionen müssen vermieden werden.

In dieser Arbeit wurden auch der Versuch und Vergleich unternommen, mittels einer bekannten Ringversuchsprobe die Kalibrierung durchzuführen und die in einem Ringversuch ermittelte Vergleichsunsicherheit sofort mitzukalkulieren. Das Vielfache einer Einwaage analog zu den Bodenproben wurde hierfür extrahiert (siehe Tabelle 14). Die Ergebnisse der Messung wurden zur Grundlage einer alternativen Kalibrierung als alternative Berechnungsmethode der üblichen Kalibrierung durch wässrige Standards gemacht, um den Standard-Unsicherheitsanteil der Kalibrierung zu vermeiden. Hier muss aber der Unsicherheitsanteil jedes x_i -bzw. m_p -Wertes berücksichtigt werden.

Die Vergleichsstandardabweichung der Ringversuchsprobe in der Kalibrierung diene gleichzeitig als Unsicherheitsbeitrag im Berechnungsverfahren zur Bildung der kombinierten

Unsicherheit. Vereinbarung ist hierbei, dass das Ergebnis des Ringversuchs für den zu bestimmenden und zu messenden Parameter als der „wahre Wert“ mit einem entsprechenden Unsicherheitsbeitrag als „richtig“ angesehen wird. Aus den Daten der Kalibriergeraden lassen sich wichtige Schätzwerte wie die Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie der Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion berechnen.

Diese Schätzwerte lt. Funk [86] sind abhängig von:

- der Anzahl der gewählten Kalibrierkonzentrationen
- der Lage und Größe des gewählten Arbeitsbereiches (x_I-x_i) hier ($c_{kI}-c_{ki}$)
- der Verteilung der Kalibrierkonzentrationen im Arbeitsbereich (Äquidistanz)
- der gewählten statistischen Sicherheit
- der Unsicherheit der Kalibrierfunktion (Prognoseintervalle), aber auch
- von den Unsicherheitsanteilen im Rahmen der Vorbereitung der Kalibrierstandards.

Für die Standardunsicherheit der Kalibrierfunktion ist die Reststandardabweichung das heranzuziehende Maß für die Güte der Kalibrierfunktion und eine Unsicherheitskomponente der Gesamtunsicherheit.

Die Standardabweichung (3-142), die für die verwendete Kalibrierfunktion und Regressionsschätzung als Funktion der Reststandardabweichung [89] bezeichnet wird, bestimmte man aus den Messergebnissen der Responsewerte y_i der Einzelstandards und den dazugehörigen Konzentrationsniveaus c_{ki} . Hier ist der Responsewert mit y_i über c_{ki} zur Ermittlung der Konstanten a_1, b_1 (Steigungen der Kalibrierfunktionen) und a_0, b_0 (Ordinatenabschnitte), wobei folgende Beziehung zwischen den Wertepaaren gilt:

Tabelle 15: Beziehungen für Wertepaare der Korrelationsbetrachtung

$y_{k1} = a_1 \cdot c_{k1} + a_0$	$c_{k1} = b_1 \cdot y_{k1} + b_0$
$y_{k2} = a_1 \cdot c_{k2} + a_0$	$c_{k2} = b_1 \cdot y_{k2} + b_0$
:	:
:	:
$y_{kn} = a_1 \cdot c_{kn} + a_0$	$c_{kn} = b_1 \cdot y_{kn} + b_0$

Zur Schätzung der Regressionsgeraden und der weiteren Kenngrößen dienen folgende Geradengleichungen für \hat{y} und \hat{c}_p der Gleichungen (3-140 und 3-141). Die weiteren wichtigen Kenngrößen, die Konstanten a_1, b_1, a_0, b_0 für die Formeln (3-138 und 3-139), werden mit Hilfe der nachfolgenden Formeln geschätzt [83, 85, 88].

Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass alle $c_{k,i}$ -Werte durch einen Verdünnungsschritt oder -schritte mit einer Verdünnungsunsicherheit behaftet sind. Das bedeutet, dass wir es nicht mit Kalibrierpunkten, sondern mit Kalibrierebenen, oder besser mit einem **Kalibrierband** zu tun haben, da nicht nur der ermittelte Responsewert $y_{k,i}$ für jeden zugehörigen $c_{k,i}$ -Wert, sondern der $c_{k,i}$ -Wert selbst mit einer Standardunsicherheit behaftet ist. Die Prognoseintervalle (Vertrauensbänder) werden bei sehr engen Vertrauensbändern meistens aufgeweitet. Dies ist in der Regel bei sehr präzisen Kalibrierungen der Fall.

3.5 Weitere statistische Kennzahlen zur Abschätzung der Unsicherheit für den Gehalt der Analyten

Die Möglichkeit deterministischer Bestimmungen der Probenahmeunsicherheiten wird durch die Untersuchung bzw. experimentelle Bestimmung mittels Varianzanalyse ergänzt. Hierzu sind eine ganze Reihe von zusätzlichen Informationen erforderlich, die genau genommen auch bei der deterministischen Teilunsicherheitsbetrachtung der Probenahme mit eingearbeitet werden müssen. Dazu gehören Mittelwerte, Standardabweichung, Vergleich von Schätzwerten, Vertrauensbereich oder Intervall des Mittelwertes, gewichteter Mittelwert usw.

3.5.1 Der arithmetische Mittelwert

Als häufig gebrauchter Schätzwert für die Konzentrationsberechnung von Analyten bzw. des Substanzgehaltes von Proben dient der arithmetische Mittelwert. Der arithmetische Mittelwert wird im Allgemeinen wie folgt in Gl. (3-143) berechnet:

$$\bar{x} = \bar{c}_p = \frac{(x_1 + x_2 + \dots + x_n)}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (3-143)$$

3.5.2 Gewichtete statistische Kennzahlen

Die statistischen Kennzahlen gemäß Eurachem-Guide [90] bilden die Basis für die Berechnung der Standardunsicherheit. Diese Formeln sind bereits auf die Modellgleichungen zur Berechnung der Standardunsicherheit abgestimmt. Die Basis war in diesen Arbeiten der Eurachem-Guide. Es wurden aber auch selbstverständlich die einschlägigen statistischen Formeln verwendet, wenn sinnvolle Veränderungen angezeigt bzw. notwendig wurden.

3.5.3 Das gewichtete arithmetische Mittel analog zu den vorherigen Kapiteln

Sind unterschiedliche Mittelwerte aus zahlenmäßig unterschiedlichen Einzelwerten zu einem Gesamtmittelwert zu vereinigen, dann muss das gewichtete Mittel herangezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Berücksichtigung der systematischen Abweichung der nach DIN normalerweise anzusetzenden Analysenlösungen die mögliche Volumenverringerung durch Inkaufnahme der eingesetzten Bodenmenge (7,5g / 250ml) herausgerechnet. Die Analysenlösungen sind um das Bodenvolumen ca. 1% konzentrierter als die sonst filtriert aufzufüllenden Messkolbenvolumina (250ml). Hierzu war die Dichtebestimmung der Einzelbodenproben erforderlich. Für das aufsummierte Mittel aller Einzelwerte, zur Berechnung des gewichteten Mittels als Vergleich zur konstruierten Mischprobe (1-25) und des Bodenringversuchs sind die Formeln zur Berechnung des gewichteten Mittels als auch der gewichteten Standardabweichung erforderlich. Folgende Formeln sind zu berücksichtigen, zum einen für gleiche Stichprobenumfänge, beispielsweise Ringversuche mit der jeweils gleichen Anzahl von Einzelwerten je Mittelwert, zum anderen bei ungleichen Stichprobenumfängen, wie dies bei der Bodendichtebestimmung dieser Arbeit zu berücksichtigen ist [91]: Gl. (3-144). Für gleiche Stichprobenumfänge gilt:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{k} * \sum_{i=1}^k \bar{x}_i \quad (3-144)$$

Für ungleiche Stichprobenumfänge gilt Gl. (3-145):

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (3-145)$$

Sind zudem unterschiedliche Varianzen zu erwarten, müssen die unterschiedlichen Standardabweichungen ebenfalls mitberechnet werden. Es entsteht dann folgender Formelausdruck für gleiche Stichprobenumfänge in Gl. (3-146):

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^k \bar{x}_i / s_i^2}{\sum_{i=1}^k 1 / s_i^2} \quad (3-146)$$

Für ungleiche Stichprobenumfänge gilt Gl. (3-147):

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \bar{x}_i / s_i^2}{\sum_{i=1}^k n_i / s_i^2} \quad (3-147)$$

Die gewichtete Standardabweichung* wird innerhalb einer Versuchsreihe nach Bestimmung der Einzelmittelwerte von unterschiedlicher Anzahl benötigt [91], siehe Gl. (3-148):

$$s_{in} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1) + \dots + s_k^2(n_k - 1)}{n - k}} \quad (3-148)$$

Die gewichtete Varianz einer gesamten Messreihe für alle x -Werte wird in [91] mit folgender Berechnungsgleichung (3-149) angegeben:

$$s_{gew}^2 = \frac{1}{n - 1} \left[\sum_i (n_i - 1) s_i^2 + \sum_i n_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \quad (3-149)$$

* Die gewichtete Unsicherheit eines Mittelwertes wird durch deren <<Standardfehler>> [92] charakterisiert.

Da im Laufe der Versuche die Grundgesamtheit eine geringere Rolle spielt, selbst wenn die gewichteten Mittelwerte bei der Berechnung des Durchschnittsgehaltes des getesteten Bodens verwandt werden und ferner der Vergleich der arithmetischen Mittel ausgewertet wird, kommt die Formel (3-148) durchgehend zur Anwendung (Vergleichbarkeit mit Auswerterroutinen anderer Normen [93]).

Bezüglich der weiteren statistischen Kennzahlen für Validierung, Kalibrierung, die Kalkulation der Nachweis- und Bestimmungsgrenze sei auf die Norm DIN 32645 [95] verwiesen.

3.5.4 Unsicherheitsbetrachtung besonderer Vorbereitungsschritte

Es sollte mit dieser Arbeit versucht werden, eine möglichst vollständige Aufstellung der Unsicherheitskomponenten durchzuführen. Es muss jedoch klar sein, dass bei der Erfassung eines Unsicherheitsbeitrages selbst neue Unsicherheitsbeiträge zu berücksichtigen sind. So ist für die Drop-Down-Methode zur Bestimmung der Wägeunsicherheit die Erfassung der Messunsicherheiten mit Hilfe von Mehrfachmessungen und Kalibrierung mit speziell geeichten Kalibriergewichten nötig.

3.6 Der Wägeprozess

Temperatureffekte, Luftbewegungen unterhalb des Wägetisches, Vibrationen, statische Effekte, die Belastbarkeit der Waage, d.h. ihre Signifikanz, bzw. die sogenannte Schrittzahlengröße sind hierfür ein Kriterium und beeinflussen das Wägeergebnis [94]. Bei dem Wägeprozess mit Mikrowaagen beispielsweise können zufällige statische Effekte auftreten, deren Größenordnungen nicht konstant sind. Solche Effekte wirken sich besonders bei spurenanalytischen Arbeiten aus. Diesen Effekten kann der Analytiker nur mit Hilfsmitteln begegnen, die in der Lage sind, diese Gefahr zu verkleinern (z. B. Antistatikstäbe); beseitigen kann man diese aber nicht immer vollständig, so dass einer Wägung eine Restunsicherheit „anhaften“ bleiben kann. Um solchen Effekten begegnen zu können, sind für die Wägung praktische Grundbedingungen einzuhalten. Längerfristige Versuchsserien, in deren Mittelpunkt Wägungen stehen, sind daraufhin zu überprüfen bzw. deren Unsicherheiten zu bestimmen. In einfachen Fällen kann die Rechteckverteilung zur Unsicherheitsbestimmung als Komponente herangezogen werden. Folgende Rahmenbedingungen sind für den Gebrauch nichtselbsttätiger Waagen unerlässlich:

- Temperaturkonstanz über den gesamten Wägeprozess inklusive der Kalibrierung, d. h.

Kalibrierung und Wägung müssen bei derselben Temperatur durchgeführt werden.

- Beachtung des Wägebereiches
- Vibrationsfreiheit
- Konstante Kalibrierungsbedingungen (Einfluss der Kalibriergewichte, und -massen auf den Unsicherheitsbeitrag)
- Optimale (konstante) Betriebsbedingungen
- Stabilität des Wägegutes für den Zeitraum der Wägung

Für die Wägeunsicherheiten, bei denen zufällige und systematische Unsicherheitsbeiträge unterstellt werden, gelten nach [94] folgende Formelzusammenstellungen für folgende Schrittzahlen (siehe in den nachfolgenden Kapiteln).

3.6.1 „Bottom-Up“ - Methode des Unsicherheitsbeitrages der "Wägeunsicherheit"

Die Auswertung aller Wägungen ergibt mit den folgenden Formeln die Grundlage zur Berechnung der Wägeunsicherheit. Sie kann letztlich als „Bottom-Up“-Methode des Unsicherheitsbeitrages „Wägeunsicherheit“ bezeichnet werden (siehe Tabellen 16, 17 und 18).

Tabelle 16: Prüfung der Kalibrierabweichung

Waagentyp: Sartorius Waage L 610, BP 3200	Waagentyp: Sartorius Waage A 200S, BP 210S
Als Randbedingung gilt: $m_w \leq Max_I$	Als Randbedingung gilt: $m_w \leq P$
Aus Gl. (3-150) werden $a_i = \frac{A_i}{P_i}$ berechnet mit $i = 0...n; n = 5$, A_0, P_0 werden aus der Kalibrierung der Justierabweichung hergeleitet.	
$A_i = m_{wi} - P_i$ (3-150)	
P= Prüflast; A= Massenanzeige;	

Für die mittlere Abweichung wird nach der DKD-Richtlinie [94] folgende Formel in Gl. (3-151) vorgeschrieben, bei Grobwaagen Gl (3-151), Feinwaagen Gl. (3-152) in Tabelle 17:

Tabelle 17: Formeln für mittlere Abweichung

$a = \frac{1}{n+1} * \sum_{i=0}^n a_i$ (3-151)	$a = \frac{1}{n} * \sum_{i=0}^n a_i$ (3-152)
--	--

Die Varianz der Richtigkeitsüberprüfung V_a, s_a^2 wird unter besonderer Berücksichtigung von a , in den Formeln (3-151) und (3-152) in die Gleichungen für Grobwaagen (3-153) und für Feinwaagen (3-154) berechnet, wie folgt:

Tabelle 18: Formeln für die Varianz der Richtigkeitsprüfung

$V_a = s_a^2 = \frac{1}{n} * \sum_{i=0}^n (a_i - a)^2$ (3-153)	$V_a = s_a^2 = \frac{1}{n} * \sum_{i=0}^n (a_i - a)$ (3-154)
--	--

Falls Gewichtsmassen der Fehlerklassen E2 Verwendung finden, dann kann auch für a nach Formel (3-154) gearbeitet werden.

3.6.2 Erstellung einer Gesamtmessunsicherheit für den Wägeprozess der für diese Arbeit genutzten Waagen

Die Berechnung und Erstellung des Beitrages der Wägung zur gesamten Betrachtung der Gesamtunsicherheit eines analytischen Messergebnisses wird in aller Regel als nicht signifikant ignoriert. Dies liegt darin begründet, dass der Wägeprozess sehr genau nachvollziehbar ist und Massen bis in sehr kleine Messbereiche hinein genau bestimmbar sind. So werden im untersten Bereich der Wägetechnik eher interferierende, meist nicht quantifizierbare physikalische Einflüsse eine Rolle spielen. Wenn für die direkte Bestimmung

von Substanzen mittels Grafitrohrfentechnik (Direkt-GR-AAS) Waagen im unteren μg -Bereich genutzt werden, dann ist der Unsicherheitsanteil der Wägung aber zu beachten.

3.6.3 Auswertung der Kalibrierung bei unterschiedlichen Belastungspunkten

Für die Kalibrierung sind eine Reihe von Randbedingungen zu beachten, die in der DKD-Richtlinie "Elektronische Waagen" für die hier gebräuchlichen Waagen in Blatt 4 und 5 niedergeschrieben wurden [94]. In der hier zusammengefassten Form wird auf die Richtlinie Bezug genommen.

Bevor eine Kalibrierung durchgeführt werden kann, muss die Waage über den gesamten Bereich belastet werden. Man tastet sich [94] mit der etwa 1,2-fachen Masse an den Wägebereich heran. Die Vorbelastung sorgt zudem weitestgehend für optimale Betriebsbedingungen über den gesamten Messbereich.

3.6.4 Die Wiederholbarkeitsmessungen

Die mindestens $n = 6$ Wiederholungen von Wägungen einer definierten Masse (Wiederholbarkeit) dient der statistischen Ermittlung der Standardunsicherheit der Wiederholbarkeit u_{wi} . Für die Prüflast gelten in der unten angegebenen Tabelle die Mindestmassen für die Prüfgewichte (siehe auch hierzu die entsprechende Literatur z. B. L. Sachs: Angewandte Statistik).

3.6.5 Die Auswertung bzw. die Berechnung der Varianzen und der Standardabweichung

Die Auswertung bzw. die Berechnung der Varianzen und Standardabweichung werden gemäß den Formeln (3-116) und (3-123) durchgeführt.

3.6.6 Die Berechnung der Rundungsabweichung

Die Tabellen 19-23 weisen die Fakten der Wägeunsicherheitskomponenten aus. Der Rundungsabweichung wird für Einbereichswaagen mit der Varianz einer Dreieckverteilung für V_R unterstellt: siehe Formel (3-155):

Tabelle 19: Rundungsabhängigkeiten in Abhängigkeiten vom Waagentyp

Waagentyp: Sartorius Waage L 610, BP 3200	Waagentyp: Sartorius Waage A 200S, BP 210S
Schrittzahl: $10.000 < n \leq 1.000.000$ d:	Schrittzahl: $10.000 < n \leq 1.000.000$ d:
$d = 0,01 \text{ g}$	$d = 0,01 \text{ mg}$
Wiederholbarkeit: min. 6 Messungen	Wiederholbarkeit: min. 6 Messungen
Bedingung für die Prüflast, mittige Belastung 0-Abgleich nach jeder Messung: $0,7 \text{ Max}_I \leq P \leq \text{Max}_I$	Bedingung für die Prüflast mittige Belastung 0- Abgleich nach jeder Messung: $0,1 \text{ Max} \leq P \leq \text{Max}$
Auswertung: s_{wi} und u_{wi}	analog (3-155)
Auswertung: \bar{x}_W	analog (3-143)
Varianz der Wiederholbarkeit der Wägungen: $V_{wi} = s_{wi}^2, u_{wi}^2$	
Varianz der Rundungsunsicherheit: $V_R = u_R^2 = \frac{1}{6} d_i^2 = \frac{a_i^2}{6}$ (3-120)	

3.6.7 Prüfung auf außermittige Belastung

Die Prüfung der Waage durch außermittige Belastung: Es gilt folgendes Schema in Tabelle 20:

Tabelle 20: Prüfung durch außermittige Belastung

Waagentyp: Sartorius Waage L 610, BP 3200	Waagentyp: Sartorius Waage A 200S, BP 210S
Außermittige Belastung: Mitte und alle 4 Außenstellen, zentral 90° versetzt, siehe Gl. (3-156) (3-157):	
$0,3 \text{ Max} \leq P_0 \leq \text{Max}$ (3-156)	
Auswertung: $E_1 = E * \frac{\text{Max}}{3 * P}$ (3-157)	
P = Auflagebelastung in g (Prüflast)	
E = Anzeigendifferenz von mittiger und außermittiger Belastung der Waage in z. B. g	

Die Auswertung erfolgt mit E als betragsmäßig größter Differenz der Anzeige der außermittigen gegen mittige Auflagebelastungen, wobei die Bezugsgröße in Gl. (3-158) wie folgt definiert wird:

$$P_n = \frac{\text{Max}}{3} \quad (3-158)$$

als normierte Abweichung gilt E , wie unter (3-317) für Einbereichswaagen kalkuliert wird [94] (Kalibriervorgaben für alle verwendeten Waagen). Die Varianz wird in [94] wie folgt in Tabelle 21 vorgegeben: Gl. (3-159):

Tabelle 21: Varianz der außermittigen Belastung nach [94]

Waagentyp: Sartorius Waage L 610, BP 3200	Waagentyp: Sartorius Waage A 200S, BP 210S
Die Varianz V_e wird wie folgt definiert in Gl (3-153): $V_e = \frac{1}{3} * \left(\frac{E_1}{\text{Max}} \right)^2$ (3-159)	

Es gelten wie ersichtlich die DKD-Vorgaben [94] zur Bestimmung der Kalibrierunsicherheit von Waagen.

3.6.8 Bestimmung der Justierabweichung

Es wird ferner die Justierabweichung A_0 mit ca. maximaler Auflagenbelastung benötigt. Man gibt zunächst eine Prüflast P_0 gemäß [94] vor für folgende Randbedingung in Tabelle 22:

Tabelle 22: Vorgabe für mittige Belastung-Tara-Abgleich

Waagentyp: Sartorius Waage L 610, BP 3200	Waagentyp: Sartorius Waage A 200S, BP 210S
Bedingung für die Prüflast, mittige Belastung 0-(Tara)Abgleich vor der Messung: Gl. (3-160):	
Vorgabe: $0,8 \text{ Max}_1 \leq P \leq \text{Max}_1$ (3-160)	

Die Berechnung erfolgt durch Bildung der Differenz aus der Auswaage m_{w0} (Anzeige = Wägewert) der geprüften (DKD-rückgeführten) Prüflast (siehe Tabelle 23):

Tabelle 23: Mittiger Prüflastabgleich und Differenzbildung

Die Differenz aus der Auswaage m_{w0} wird mit Gl. (3-161) als Differenzwägung erhalten: $A_0 = m_{w0} - P_0$ (3-161)	Die Differenz für den Prüflastabgleich bei Feinwaagen ist in Gl. (3-162) ersichtlich: $A_0 = m_{w0} - (P_0 + \Delta m)$ (3-162) sowie mit Gl. (3-163) : $a_0 = \frac{A_0}{P_0}$ (3-163)
--	--

3.6.9 Die Richtigkeitsprüfung der Waagen

Zur Prüfung auf die Richtigkeit der Wägungen ist folgendes Messschema entsprechend der Reihenfolge einzuhalten (siehe Tabelle 24):

Tabelle 24: Richtigkeitsprüfung

Mes- sung i	Taralast T_i	Prüflast P_i	Bedingung Auflast	Mes- sung i	Tara- last T_i	Prüf- last P_i	Bedingung Auflast
1	0	P	$P = 0,7 \text{ Max}_1 \dots \text{Max}_1$ Und... $0,25 \text{ Max}$	1	0	P	$P \approx 0,25 \text{ Max}$ bzw. $0,7 \text{ Max}_1 \leq P \leq \text{Max}_1^*$
2	T_1	P	$T_1 \approx 0,25 \text{ Max}$	2	T_1	P	$T_1 \approx 0,25 \text{ Max}$
3	T_2	P	$T_2 \approx 0,50 \text{ Max}$	3	T_2	P	$T_2 \approx 0,50 \text{ Max}$
4	T_3	P	$T_3 \approx 0,75 \text{ Max}$	4	T_3	P	$T_3 \approx 0,75 \text{ Max}$
5	T_1	P	$T_1 + P_2 \leq \text{Max}$	5	T_1	P	$T_1 + P_2 \leq \text{Max}$

*wenn $\text{Max}_1 < 0,25 \text{ Max}$ ist,

3.6.10 Die Schätzung der Unsicherheit der Kalibriermassen als Varianz V_K

Die Schätzung der Unsicherheit U_i der Kalibriermassen V_K erfolgt aus den Fehlergrenzen δ_i der aufgelegten Kalibriermassen K_{m_i} bei der Prüflast P (siehe Tabelle 25):

Tabelle 25: Basisformel zur Schätzung der Kalibrierunsicherheit der Waagen

Waagentyp: Sartorius Waage L 610, BP 3200	Waagentyp: Sartorius Waage A 200S, BP 210S
Die Varianz der Prüflast P_0 wird als nicht größer eingeschätzt und eine Berechnung nach [96] wird als entbehrlich gewertet. Die Varianz wird für gröbere Waagen wie in Gl. (3-164) definiert: $V_{Km} = s_K^2 = \frac{1}{4} * \sum \left(\frac{\delta_i}{P} \right)^2$ (3-164)	Bei empfindlichen Wägebeobachtungen ist der Auftrieb der Luft zu berücksichtigen [96] in Gl. (3-165) und (3-166) : $V_{Kml} = s_{K1}^2 = \left(\frac{\sum U_i}{2P_0} \right)^2$ (3-165) $V_{Kml} = s_{K2}^2 = \left(\frac{\sum U_i}{2P} \right)^2$ (3-166)

3.6.11 Temperatureinflüsse am Aufstellungsort

Temperatureinflüsse am Aufstellungsort finden mit Hilfe folgender Formel Berücksichtigung:

Tabelle 26: Varianz der Temperatureinflüsse

Waagentyp: Sartorius Waage L 610, BP 3200	Waagentyp: Sartorius Waage A 200S, BP 210S
Es gilt für die Varianz der Temperatureinflüsse auf die Waage in Gl. (3-167): $V_T = \frac{1}{12} * (\Delta T * TK)^2$ (3-167)	

3.6.12 Die Erstellung einer Formel für die Gesamtunsicherheit des Wägeprozesses

Für die Berechnung der Gesamtmessunsicherheit des Wägeprozesses sind die vorausgerechneten Einzelkomponenten zu kombinieren. Die DKD-Richtlinie [71, 96] gibt an, dass die Varianz der Wiederholbarkeitsmessungen und die der Rundungsfehler als belastungsunabhängig gelten und die der anderen Komponenten mit dem des Wägewertes proportional verknüpft sind. Folgende Unsicherheitsformel (3-168) wurde aufgestellt:

$$U = k \cdot \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2} = k \cdot u_c(y) \quad (3-168)$$

und mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ in Gl. (3-169):

$$U_W = 2 \cdot \sqrt{u_{wi}^2 + u_r^2 + (u_e^2 + u_a^2 + u_T^2 + u_{KM}^2) \cdot m_w^2} + |a| \cdot m_w \quad (3-169)$$

ist der Wägebereich für die Waagen bis 210g: $m_w \leq P$, dann gelten für $u_{w\ddot{a}}$ bei Zugrundelegung der Varianz der Prüflast P überschlagen folgende Formeln (3-170) und (3-171):

$$u_0 = u_{(m_w=0)} \quad (3-170) \quad \text{und}$$

$$u_P = u_{(m_w=P)} \quad (3-171)$$

Daraus kann für überschlägige Berechnungen folgende Formel (3-172) angewendet werden:

$$u_{w\ddot{a}} \approx u_0 + \frac{u_P - u_0}{P} \cdot m_w \quad (3-172)$$

Wird nachfolgend für den Wägebereich $m_w > P$ anstelle von $|a|$ der Wert $|a_0|$ eingesetzt, ferner der Rundungsfehler entsprechend der angenommenen Belastung herangezogen und die Varianz der Prüflast P_0 (V_{KM2}) in die Gleichung (3-169) eingesetzt, dann ergibt sich folgender Formelausdruck (3-173):

$$U_{w\ddot{a}} = 2 \cdot \sqrt{u_{wi}^2 + u_{ri}^2 + (u_e^2 + u_a^2 + u_T^2 + u_{KM2}^2) \cdot m_w^2} + |a_0| \cdot m_w \quad (3-173)$$

Mit folgenden Randbedingungen (3-174):

$$u_0 = u_{(m_w=0)} \quad (3-174)$$

und Gl. (3-175):

$$u_{Max} = u_{(m_w=Max)} \quad (3-175)$$

kann daraus für überschlägige Berechnungen wiederum folgende Formel angewendet werden Gl. (3-176):

$$u_{w\ddot{a}} \approx u_0 + \frac{u_{Max} - u_0}{Max} \cdot m_w \quad (3-176)$$

3.7 Praktischer Ansatz

3.7.1 Die Bodendichte als eine Komponente der systematischen Abweichung und der Probenahmeunsicherheit

Für die Bestimmung pulverförmiger, körniger, wasserindifferenten bzw.

lösungsmittelindifferenten Materialien (wie die verwendeten Bodenproben) wurde für die Dichtebestimmung das Pyknometerverfahren gewählt.

Die Bestimmung gliederte sich in fünf Einzeluntersuchungen:

- Die genaue Volumenbestimmung des Pyknometers mittels evakuiertem und bei 20°C temperiertem Wasser
- Wägung des Pyknometers mit Luftinhalt auf 0,1 mg genau = m_1
- Wägung des Pyknometers mit 20°C temperiertes Wasser auf 0,1 mg genau = m_3
- Berechnung des Volumens mittels Tabellenwerten [96] = V_{Pyk}
- Berechnung der Dichte des Objekts

Diese Wägungen dienen zur Bestimmung des Nennvolumens des Pyknometers, die vorliegenden 3 Pyknometer wurden mit 50 ml angegeben. Aber sie wurden bei dieser Bestimmung sicherheitshalber überprüft mit den Formeln (3-177), (3-178).

$$m_W = m_3 - m_1 \quad (3-177)$$

$$V_{Pyk} = \frac{m_3}{\rho_{W20}} \quad (3-178)$$

$$\rho_{W20} = 0,998203 \text{ g / cm}^3 \quad (3-179)$$

Die Ergebnisse sind im Ergebnisteil zusammengestellt:

1. Die Bestimmung der Bodendichte aus dem getrockneten Filtrerrückstand des extrahierten Bodens
2. Die auf 0,1 g genaue Einwaage des extrahierten, getrockneten Bodens im Pyknometer = m_2
3. Temperaturbestimmung des Wassers (nicht immer war ein Temperieren auf 20°C zur Volumenkorrektur möglich)
4. Berechnung der Bodendichte ggf. Volumenkorrektur nach folgenden Formeln:
5. Wägung des Pyknometers mit Feststoff und Flüssigkeit gefüllt = m_{3A}

$$V_{Boden} = V_{Pyk} - \frac{m_W}{\rho_W} = V_{Pyk} - \frac{m_{3A} - m_2}{\rho_W} \quad (3-180) \quad \text{Mit Gl. (3-181) kann die Bodendichte}$$

bestimmt werden:

$$\rho_{Boden} = \frac{m_2 - m_1}{V_{Boden}} \quad (3-181)$$

Daraus ergibt sich ohne Auftriebskorrektur die Dichte des Bodens [98] Gl. (3-182):

$$\rho_{Boden} = \frac{(m_2 - m_1) * \rho_W}{V_{Pyk} * \rho_W + m_2 - m_{3A}} \quad (3-182) \quad \text{oder mit Auftriebskorrektur [98] Gl (3-183):}$$

$$\rho_{Boden} = \frac{(m_2 - m_1)}{V_{Pyk} * \rho_W + m_2 - m_{3A}} * (\rho_W - \rho_L) + \rho_L \quad (3-183)$$

Für zusätzliche praktische Hinweise sei auf [97] verwiesen.

3.7.2 Berechnung der Trocknungsdifferenz der Einzelproben zwischen der üblichen Lufttrocknung und der bei 105°C getrockneten Probe

Mit Bestimmung des TS-Gehaltes durch Trocknung der Probe im Trockenschrank bei 105°-110 °C für mindestens 2 Stunden wird der Differenzbetrag in % zur lufttrockenen Probe berechnet. Die Auswaage ergibt sich aus der Massendifferenz zwischen der Masse der Einwaage, des Bodens und des Wägegefäßes (3-184):

$$w_{Aw} = (w_{Ew} + w_{Be}) - w_{Be} - w_W \quad (3-184)$$

w_{Aw}	=	Masse der Bodenprobe, Auswaage
w_{EW}	=	Masse der Bodenprobe, Einwaage
w_W	=	Wasser der Bodenprobe, Feuchtigkeit
w_{Be}	=	Masse des zur Wägung benutzten Behälters

3.7.3 Analysenschema und Arbeitsschritte für die Durchführung der Bodenanalyse

Zersetzungs Vorgänge oder Verflüchtigungen sind bekannte Fehlerquellen und Trocknungsvorgänge sind z. B. für die organische Analyse der Matrix anzupassen. Im Gegensatz zu den relativ schwerflüchtigen Schwermetallen (ausgenommen sind Hg, Cd für diese auszuführende DIN/ISO-Norm) werden die Trocknungsvorgänge der Lufttrocknung und der intensiven Ofentrocknung (105 °C) betrachtet. Hier ist die umfangreiche Berechnung der Wägeunsicherheit mittels Lufttrocknung durch nachträgliche Auswägung größer, als die der Wägeunsicherheit durch Konstantwägen bei Trocknung von 105°C. Sie hat aber Auswirkungen auf die Kalibrierunsicherheit bei Nutzung von Referenzmaterialien als Standardmaterial anstelle von Standardlösungen von Metallstammlösungen. Sie stellt einen (schätzungsweise) kleinen Beitrag als Einzel-Komponente der Gesamtunsicherheit dar, die in der weiteren Abfolge des analytischen Prozesses von den stärker dominierenden Anteilen der Probenahmeunsicherheit überlagert wird. Dabei wird die Unsicherheit der Probenahme durch die Vorgabe mit einer „geduldeten“ Abweichung der Stichproben zunächst vorgegeben, um die Probenanzahl auf einen praktikablen Umfang zu begrenzen.

In Anlehnung an den GUM [9] werden die Arbeitsschritte einer Unsicherheitsbetrachtung unterzogen, und diese stellen sich für die Bodenanalyse wie folgt dar:

- Probenahme
- mechanische Probenvorbehandlung
- Trocknung
- Quantifizierung der Probenmenge (Wägung und Pipettierung)
- Aufschluss
- instrumentelle Analyse der Probe
- Qualitätskontrolle (Analyse eines CRM oder anderen Methoden)
- Bewertung (mit Berechnung des Vertrauensbereiches)

Bei der Anzahl der Bodenprobennahmen ist eine Mindestanzahl von 20 Einzelstichen je 2-3 ha zu beachten. Schätzungen der Unsicherheit der Probenahme können bei der Beprobung von 2-3 ha großen (homogenen?!) Böden bis 30 cm Stichtiefe zwischen 2-50% (eigene Erfahrungen), bezogen auf das analytische Endergebnis, betragen. Es gilt nach wie vor die Erkenntnis: Fehler bei der Probenahme lassen sich auch nicht mehr durch eine aufwendig genaue Analytik ausgleichen. Deshalb werden Unsicherheiten der Probenahme Gegenstand anderer aufwendiger Arbeiten sein müssen. Umgekehrt wird ein analytisches Ergebnis mit großer Analysenunsicherheit auch die Probenahmeunsicherheit beeinflussen, sofern sie

unerkannt bleibt. Hier kann aber im Rahmen von Paralleluntersuchungen und Vergleichsuntersuchungen des gleichen Probematerials noch eine Korrektur erfolgen, was für die Probenahme in aller Regel nicht mehr gegeben ist. Ringversuche der Landesanstalten und Normorganisationen weisen in der Regel bei gegebenen Normverfahren (Proben-Vorbereitung, Trocknung, Aufschluss, Analyse, Auswertung) je nach (Schwermetall)-Parameter und Anteil an der Matrix „Abweichungen vom Mittelwert“ eines Kollektivs aus, bezogen auf das Endergebnis von z. T. +/- 25% .

Die Normkonvention wird jedoch aufgrund technischer Neuerungen des analytischen Instrumentariums und der verbesserten Übung und Arbeiten in den Labors oft durchbrochen und abgewandelt, ohne dass ein Labor die Gelegenheit hat, die Änderungen in Bezug auf den gesamten Analysenvorgang selbst statistisch genauer zu untersuchen. Hier können die statistischen Überlegungen der Unsicherheitsbetrachtung einen wesentlichen Beitrag zur analytischen „Ehrlichkeit“ und (Un-)Genauigkeit liefern.

3.7.4 Vorgehensweise für diese Promotionsarbeit

1.) Ein gleichmäßiger Boden (Bodenklasse 2) wurde ausgesucht. Aus dieser ca. 3,8 ha großen Bodenparzelle wurden 25 Bodenproben (7 Einstiche je Probe) entnommen und diese nach Lufttrocknung durch eine Schlagkreuzmühle zerkleinert, über Probeteiler wurden die Proben für unterschiedliche Probenweiterverarbeitungen vorbereitet.

Für einen Ringversuch wurde analog beprobt, aber im Zuge der Homogenisierung und Probenteilung anders vorgegangen. Die möglichen unterschiedlichen Ergebnisse werden im Ergebnisteil zu diskutieren sein.

- Serie: Bodenproben (weitgehend anorganische Matrix) werden untersucht auf die
- Schwermetalle **Cr**, Cu, (Co), Ni, **Zn**, **Pb**. Nach vorangegangener Trocknung, Aufschluss und Filtration wird anschließend wie folgt verfahren:
- bei 105 °C getrocknet bis zur Massenkonstanz
- luftgetrocknet, Ergebnisse werden auf die Trockensubstanz (TS) bezogen.

Alle vorbereiteten Proben wurden mit Königswasser extrahiert und im offenen Aufschlussverfahren gemäß oben genannter DIN ISO 11466:1997-06 (DIN 38414 (S7) Verfahren abgearbeitet.

2.) Die Richtigkeitskontrolle erfolgte mit Hilfe des quasi-zertifizierten Ringversuchbodens (Referenzmaterial 2. Ordnung). Die Untersuchung des Materials war ein wesentlicher Aspekt zur Validierung der Bodenprobenuntersuchungen. Es sollten die Unterschiede zwischen den eigenen und den veröffentlichten (quasi-zertifizierten) Werten verglichen werden. Sie sind bei der Unsicherheitsbetrachtung als Referenzwert der „Top-Down-Methode“, im Vergleich zu den Unsicherheiten innerhalb der einzelnen Boden-Aufschlussproben und der kombinierten Unsicherheiten der Vorbereitungsschritte für die „Bottom-Up-Methode“, bedeutungsvoll (Richtigkeitskontrolle). Der zertifizierte Wert sollte auch im Rahmen des zertifizierten Unsicherheitsbetrages (Standardunsicherheit des BCR-Materials oder des Enquetematerials) liegen. Die Evaluierung der Gesamtunsicherheit der Bodenproben bei unterschiedlichen Trocknungsverfahren, bei gegebenem Referenzverfahren und der „quasi zertifizierten Ringversuchsprobe“ war damit ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit.

3.7.5 Die Beprobung des Flurstücks

Die Bodenprobenahme und -probenvorbereitung für die Untersuchung des Bodens im Rahmen des Ringversuchs 1997/98 der Hessischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt und für diese Arbeit führte man mit demselben Bodenprobematerial desselben Flurstücks und der Probenahmestellen durch. Die Beprobung des Flurstücks erfolgte zweimal unabhängig, um eventuell auch hier statistische Vergleiche mit den Ergebnissen durchführen zu können. Diese beziehen sich nicht nur auf die Mischproben, sondern auch auf die zu korrelierenden Einzelproben.

3.7.6 Bemerkungen zur Probenahme

Zur korrekten Probenahme gehört immer auch ein Probenahme-Protokoll, um bei späteren Bewertungen, visuelle als auch sensorische Auffälligkeiten, erklären zu können. Zudem sind auch daraus hilfreiche Rückschlüsse auf mögliche inhomogene lokale Bereiche und örtliche, geogen bedingte Effekte ggf. möglich (engl. „Site-Effekte“). Das Methodenbuch der Landwirtschaft [70] gibt für eine repräsentative Bodenprobenahme mindestens 10-20 Einzelproben (Einzelstiche) vor, die zur Gesamtprobe vereinigt werden. Für Nährstoffe werden in der Literatur Stichzahlen von 10-15/ha angegeben (Weizenfelder) [99, 100]. Cameron et al. halten 40 Stiche für die Nährstoffprobenahme für ausreichend [101]. Im Gegensatz zu dem in [70] vorgeschlagenen Feldbegehungsmuster wurde die symmetrische Begehung zwecks Wiederfinden vorangegangener Bodenprobenahmestellen durchgeführt (siehe hierzu auch Abbildung 6 weiter unten).

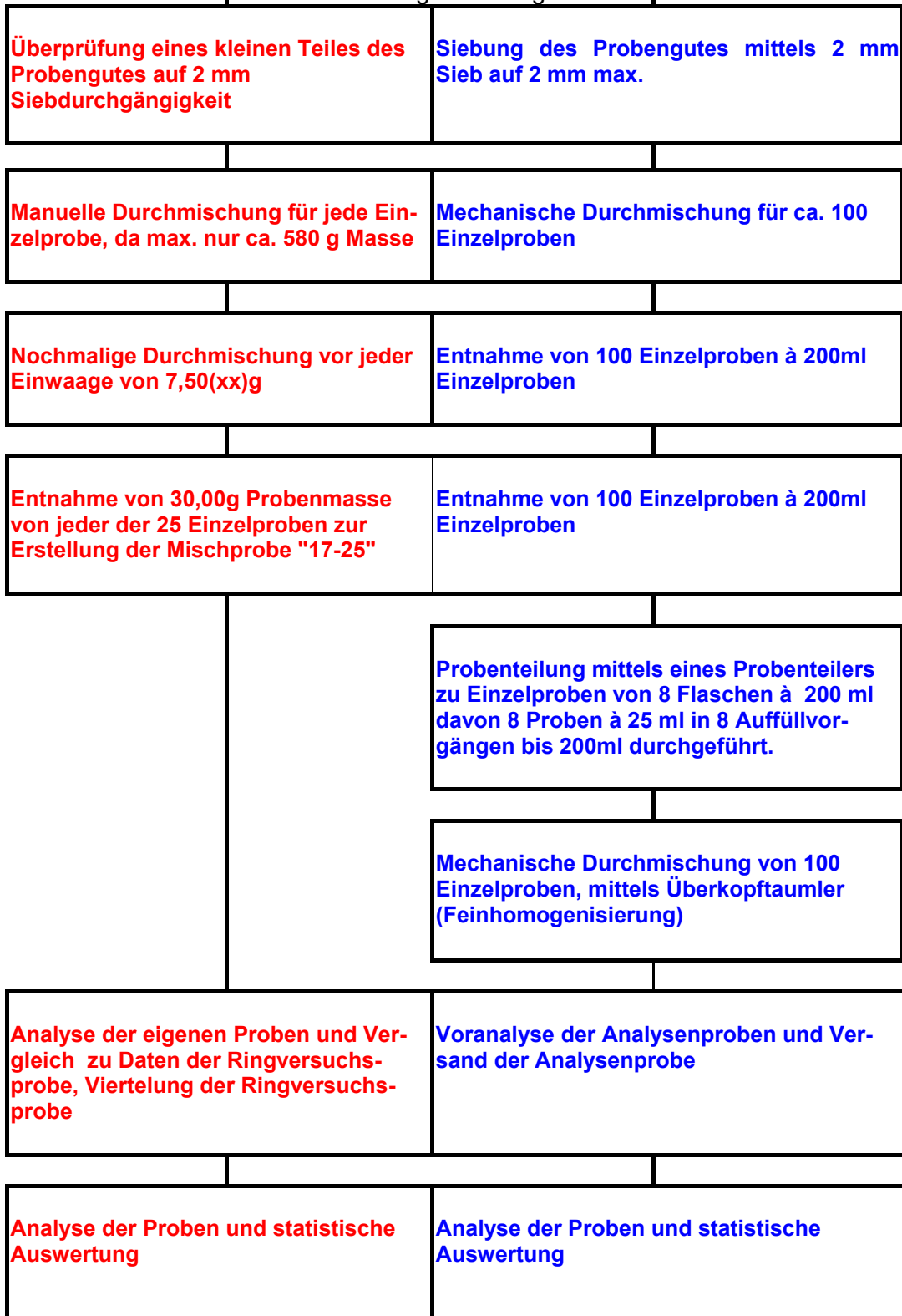
Die genaue Flurstücksbezeichnung lautet: Flurstück: Flur 5, Flurstück, Queräcker, Gemarkung Rönshausen, Gemeinde Eichenzell, Kreis Fulda, Größe 3ha, 76a.

3.7.7 Probenahmeschema der Einzelbodenprobenahme

Die Bodenprobenahme für die Untersuchung des Bodenprofils wird unten in Abbildung 11 schematisch beschrieben, wobei es sich dabei um eine Haupt- (Proben 1-25), Ringversuchs- und eine Nebenbeprobung (Proben 5, 9, 11, 14, 17) handelt, die man anteilig zur Unsicherheitsbetrachtung der örtlichen Lage (engl. site) heranzog. Die Probenahme der Ringversuchsproben (Proben1-25) erfolgte genau nach demselben Probenahmeprotokoll.

1. Probenahme für diese Arbeit 1. Probenahme 23.-25.03.1997	3. Probenahme für den Ringversuch der HLVA (LUFA Hessen) 1997/98
2. Probenahme 31.03.1997	02-04.04.1997
25 Einzelproben von ca. 0,4 - 0,6 kg an den unter Tabelle 2 genannten Probenahmestellen	25 Einzelproben von ca. 2 kg an den unter Tabelle 2 genannten Probenahmestellen
<u>Probenahme dieser Arbeit</u> <u>Beprobte Fläche: 37600 m²</u>	<u>Probenahme für den Ringversuch</u> <u>Beprobte Fläche: 37600 m²</u>
25 Einzelprobenahmen an 25 ausgewählten Probenahmestellen	25 Einzelprobenahmen an 25 ausgewählten Probenahmestellen
Proben zerkleinern und lufttrocknen bei ca. 20°C unter Lichtabschluss	Nach Anlieferung an die HLVA ca. 100kg Lufttrocknung bei ca. 40°C
Proben zerkleinern und mittels Schlagkreuzmühle mit Feinsiebeinsatz < 0,15 mm gemahlen (tat. 0,03mm)	Zerkleinerung der Proben mittels Backenbrecher
Abb. 11: Probenahmeschema und Protokoll der Bodenprobenahme	

Fortsetzung Abbildung 11



Die nächsten nachfolgend vorgestellten Probenahmeschemata (Abb. 12-14,16) sind auch anwendbar auf die Bestimmung der „Varianz der örtlichen Lage“ $\sigma_{site,Geochem}^2$ als Beitrag zur Berechnung der lokalen, geochemisch bedingten zufälligen Unsicherheitsbeiträge der Einzelprobe.

Probenahme- und Probenvorbereitungsschema für die 25 Einzelbodenproben
und für die nachfolgenden Schwermetallbestimmungen nach DIN/ISO Verfahren
Einzelfallbetrachtung (Hypothetische Annahmen)

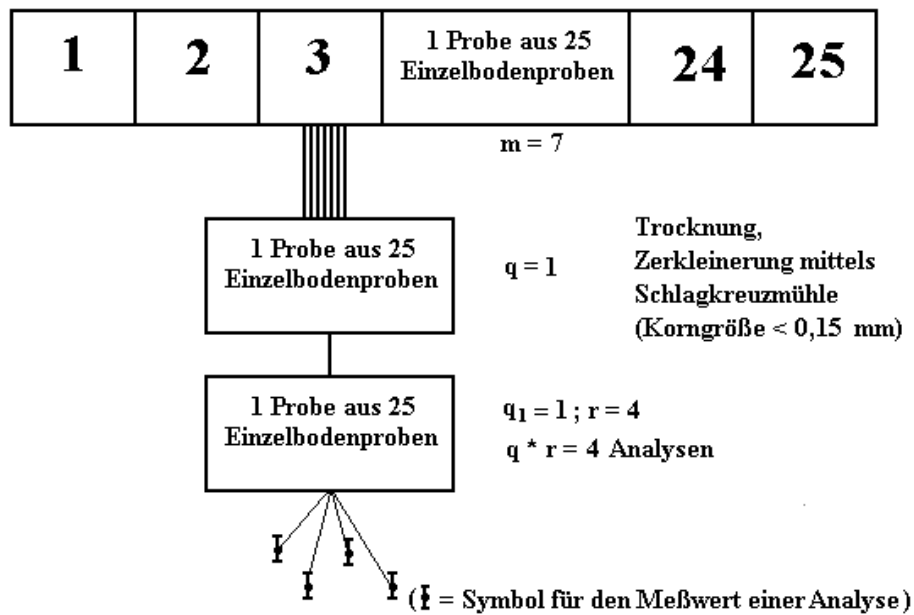


Abb. 12: Probenahmeschema für Bodenprobennahme

Probenahme- und Probenvorbereitungsschema für den Enquete-Ringversuch
der HLVA, Kassel 1997/98 aus 25 Einzelbodenproben für die nachfolgenden
Nährstoff- und Schwermetallbestimmungen nach DIN/ISO Verfahren

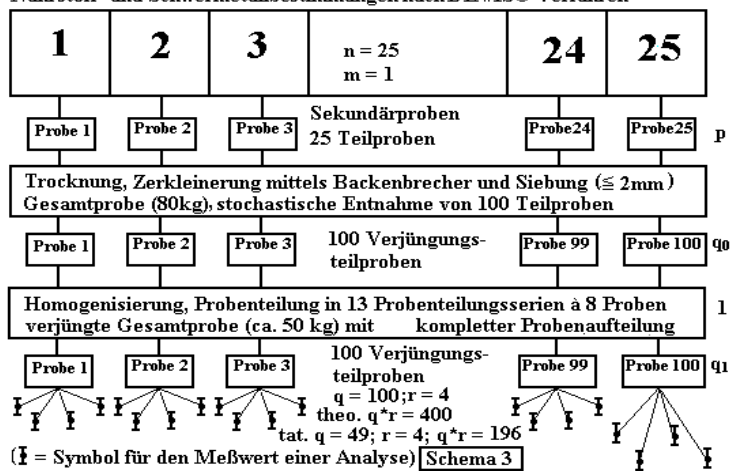


Abb. 13: Probenahmeschema und Probenvorbereitungsschema für die Ringversuchsbodenprobennahme

Es wurde ein Bodenprobenehmer aus chrom- und nickelfreiem Stahl benutzt. Somit ist eine Kontamination mit Eisen unvermeidlich, aber auch nicht Gegenstand der Untersuchungen.

Probenahme- und Probenvorbereitungsschema für die Durchschnittsproben \bar{x} und \bar{x}_{17-25} aus 25 Einzelbodenproben für die nachfolgenden Schwermetallbestimmungen nach DIN/ISO Verfahren

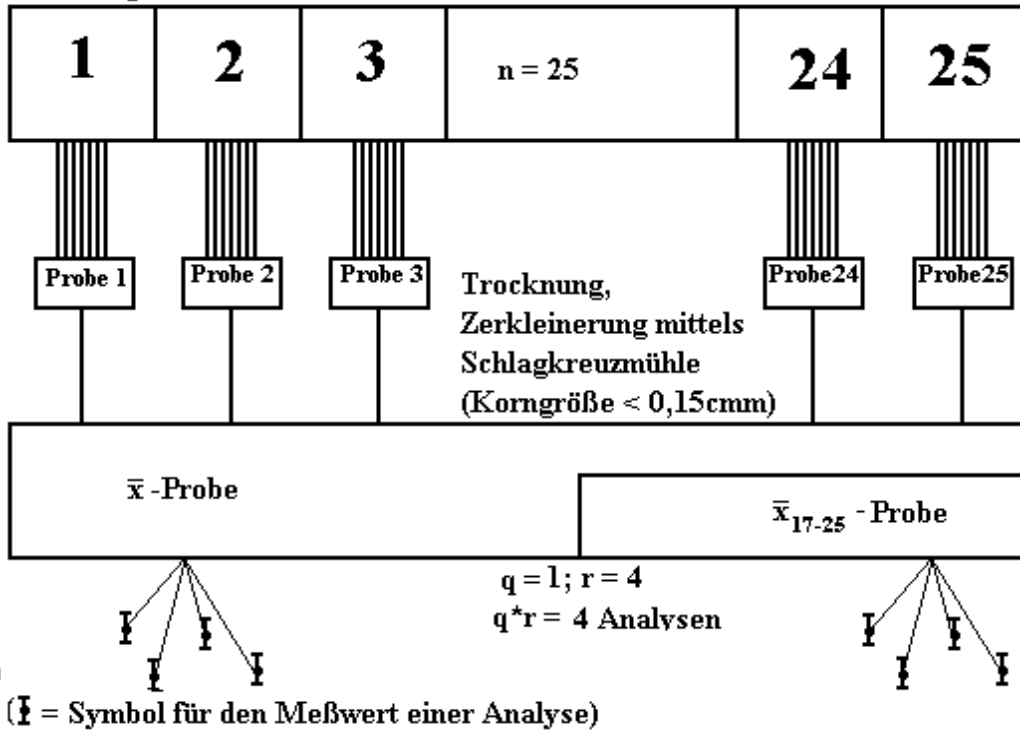


Abb. 14: Probenahmeschema für die Mischprobenerstellung (1-25) und (17-25)

3.7.8 Probenahme und Kennzeichnung der Proben

Das Grundstück Hermann Schlag in Schrittfolge mehrfach abgegangen und mit den Katasterangaben des Katasteramtes verglichen (Größe: 3ha 76a = 37600m²), hier schematisch als "Probenahmequadrate" dargestellt. Es ergab sich folgende Schrittfolge mit den Angaben des Katasteramtes (siehe Abb. 15 und Abb. 20):

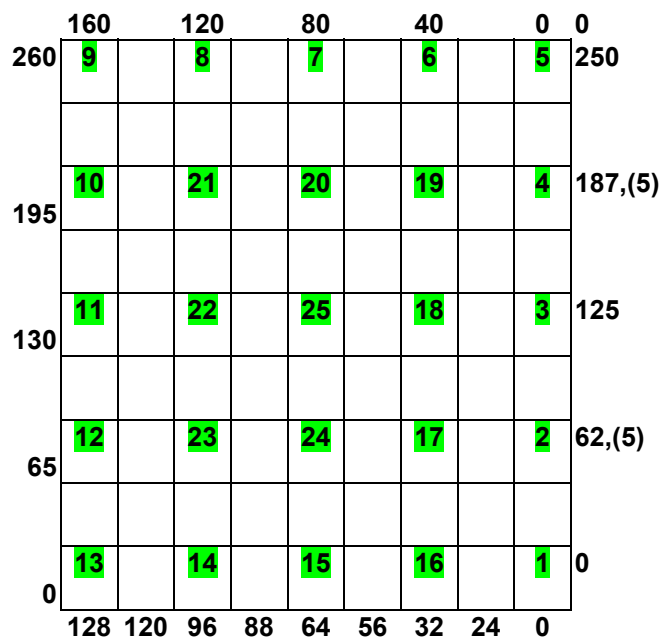


Abb. 15: Schrittfolge der Bodenprobenahme

Probenahme- und Probenvorbereitungsschema für die 25 Einzelbodenproben und für die nachfolgenden Schwermetallbestimmungen nach DIN/ISO Verfahren

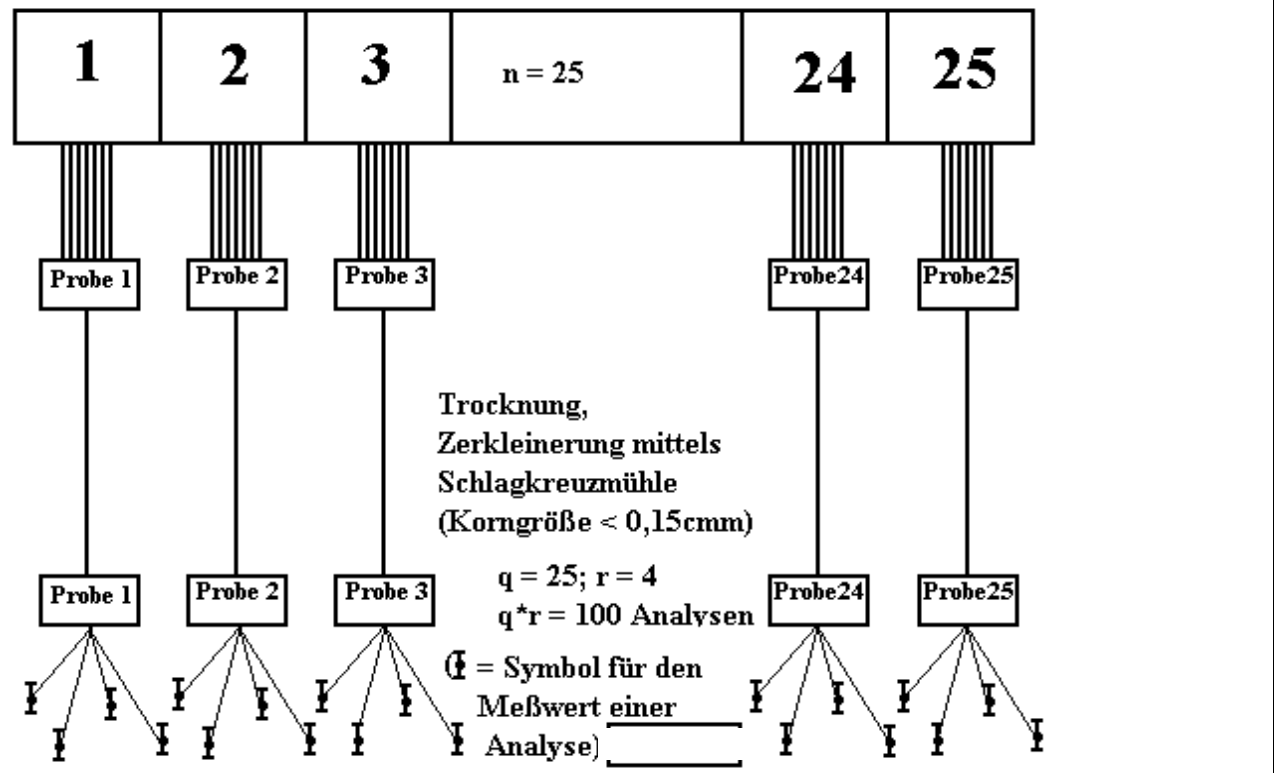


Abb. 15: Probenahmeschema der Mischprobenerstellung der Probe (1-25)



Abb. 16 : Handbohrstock zur Durchführung der Bodenprobenahme.

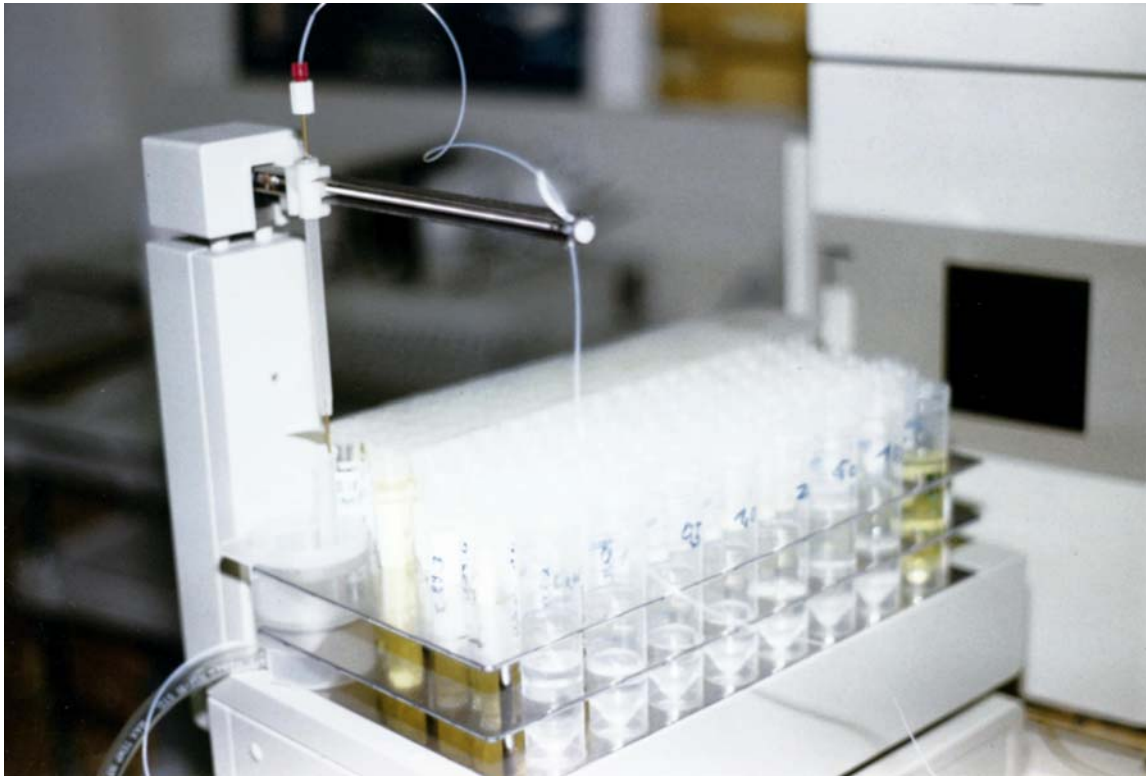


Abb. 17: Das Optima 3000 (ICP-OES) zur Bestimmung der Metalle, hier der Probensampller

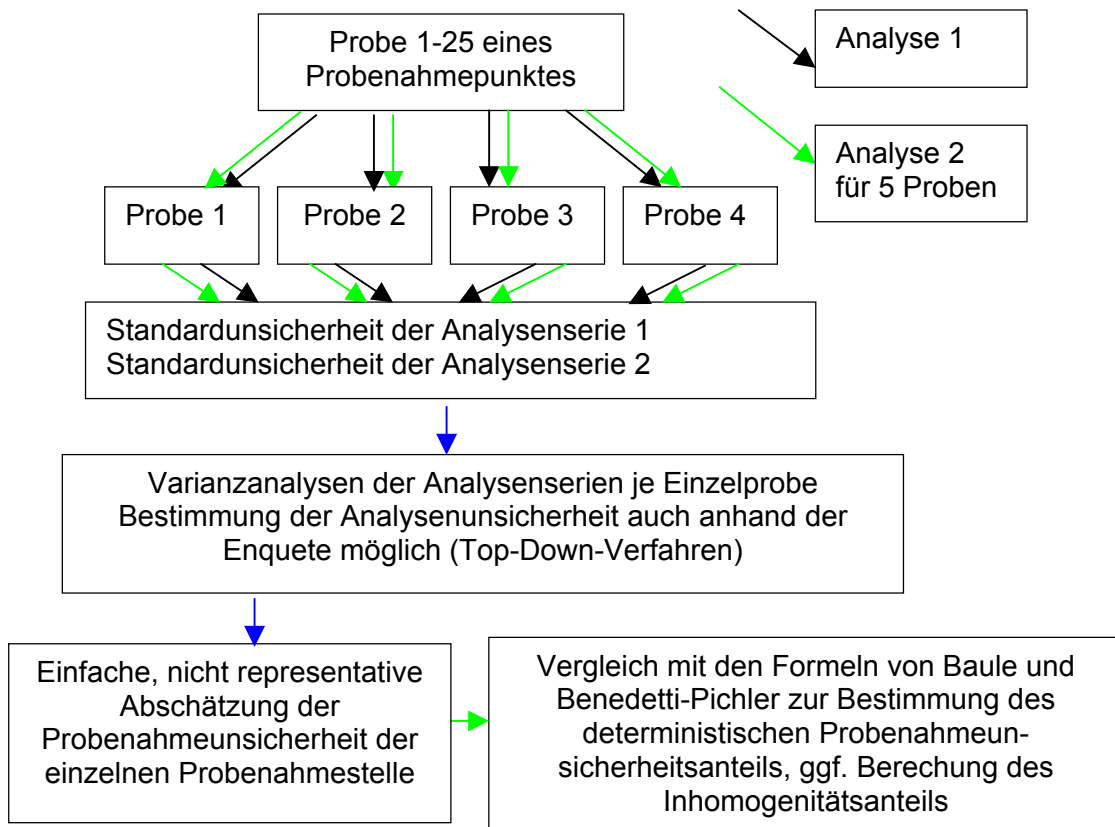


Abb. 18: Schema der Probenbearbeitung und Auswertung als Doppelbestimmung an unterschiedlichen Analysengeräten

3.7.9 Erstellung eines Begehungsprotokolls anhand von Katasterdaten

Die Probenahme und Kennzeichnung der Proben vom Grundstück Hermann Schlag (siehe unten) erfolgte in Pfeilrichtung an 3 Tagen. Das Begehungsprotokoll der Probenahme siehe Abb. 20:

- erster Tag (die Beprobung für die Enquete erfolgte später analog) →
- zweiter Tag, → zusätzliche Begehung am zweiten Tag, →
- dritter Tag, → zusätzliche Begehung am dritten Tag, →

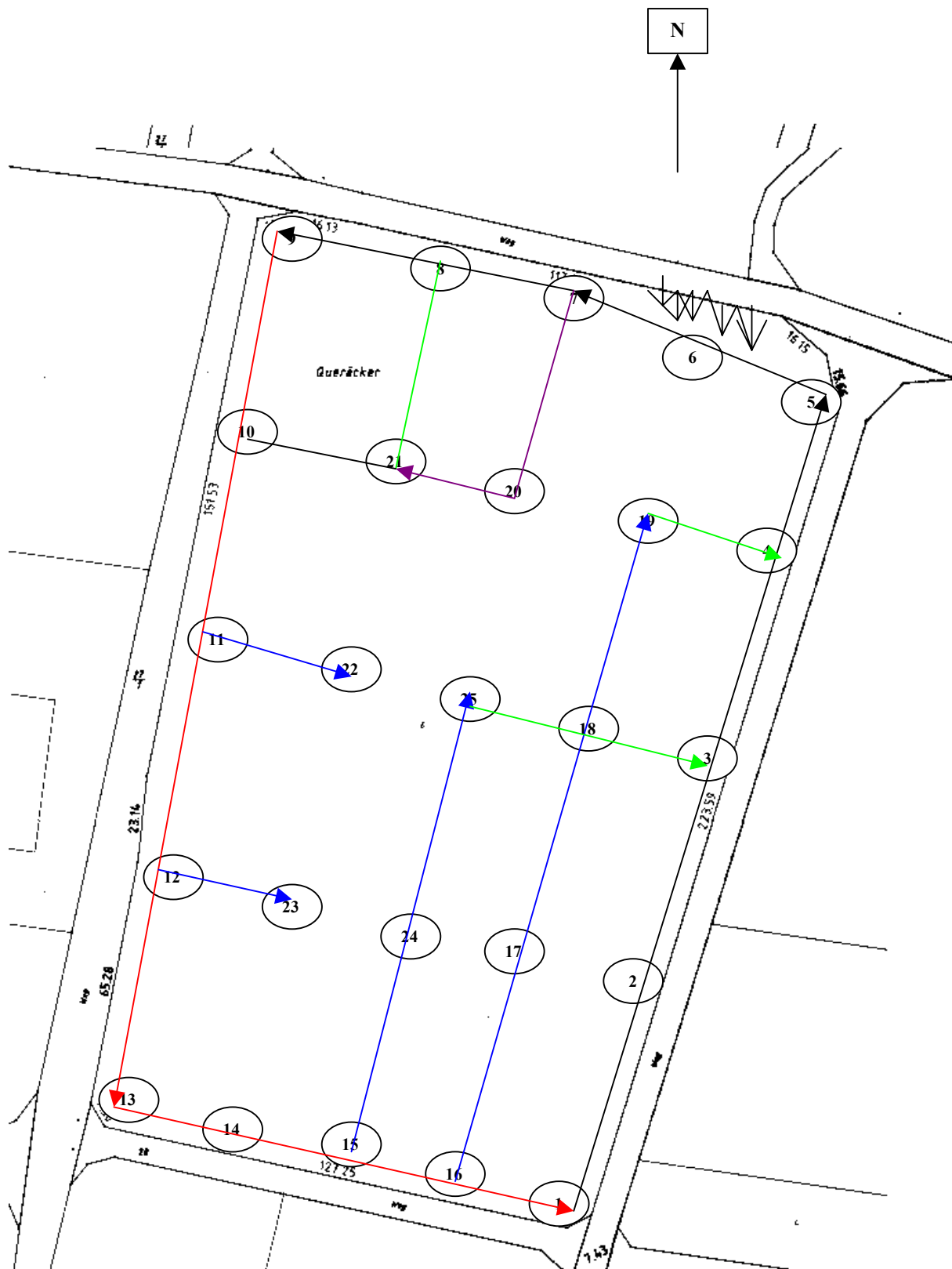


Abb. 19: Katastrerauszug des beprobten Grundstücks

3.7.10 Bemerkungen (Aufzeichnungen) optischer und sensorischer, sowie subjektiver Feststellungen vor Ort







Die optischen, sensorischen und auch subjektiven Bemerkungen sind entsprechend der Bodenproben von 1-25 durchnummeriert und diesen auch entsprechend zuzuordnen; sie sind Bestandteil des Probenahmeprotokolls (siehe Tabelle 27 und 28):















Tabelle 27: Optische, sensorische und auch subjektive Bemerkungen der Probenahme

Probe -Nr.:	Bemerkungen:
	Tiefenprobenahmen 1.) 0-15 cm; 2)15-25 cm; 3) 25-30 cm 4) 30-35 cm Probenahmeprotokoll: Optische Beurteilung Folgende dem MS Word-Programm entnommene Farbskalierung wurde herangezogen: FT = Farbtiefe, Sä = Sättigung, In = Intensität, R = Rot, G = Grün, B = Blau, die Einheiten lt. Programm in digitalen Einheiten und mit dem Boden nach Ausdruck entsprechend ausgemustert, Farbänderungen sind damit geringfügig möglich, für die Tendenz aber ausreichend, blau: Randprobenahmen, schwarz: Mittenprobenahmen
1-16	Randprobenahmen mit einem Abstand vom Außenrand des Ackers von min. 3 m
17-25	Mittenprobenahmen des Ackers auch als Mischprobe zum Vergleich zur Gesamtprobe 1-25
1	3-5 cm Tiefe sandig, hell, ockerfarbig, feucht; ab 5-30cm hellbraun, feucht, (Röth)
2	0-25 cm von hell- bis dunkelbraun, feucht, 25-30 cm ockerfarbig bis rötlichbraun
3	0-25 cm von hell- bis dunkelbraun, feucht, 25-30 cm ockerfarbig bis rötlichbraun
4	0-25 cm von hell- bis dunkelbraun, feucht, 25-30 cm ockerfarbig bis rötlichbraun
5	0-27 cm von hell- bis dunkelbraun, 27-30 cm Sandsteinverwitterungsboden, rötlich-ockerfarbig (Wiederholungsprobe für Tiefenbestimmung)
6	0-29 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 29-30cm hell-rötlichbraun
7	0-30 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth
8	0-25 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 25-30 cm rötlichbraun
9	0-30 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth (Wiederholungsprobe für Tiefenbestimmung)
10	0-30 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth
11	0-30 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth
12	0-30 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth
13	0-30 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth
14	0-29 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 29-30cm rotbraun, Sandsteinverwitterungsboden (Wiederholungsprobe für Tiefenbestimmung)
15	0-29 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 29-30cm rotbraun
16	0-29 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 29-30cm rotbraun
17	0-29 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 29-30cm hell-rötlichbraun (Wiederholungsprobe für Tiefenbestimmung)
18	0-30 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth,
19	0-29 cm dunkelbraun, feucht, Röth, 29-30cm hellbraun (Buntsandsteinansätze)

Probe -Nr.:	<u>Bemerkungen:</u> Tiefenprobenahmen 1.) 0-15 cm; 2)15-25 cm; 3) 25-30 cm 4) 30-35 cm Probenahmeprotokoll: Optische Beurteilung Folgende dem MS Word-Programm entnommene Farbskalierung wurde herangezogen: FT = Farbtiefe, Sä = Sättigung, In = Intensität, R = Rot, G = Grün, B = Blau, die Einheiten lt. Programm in digitalen Einheiten und mit dem Boden nach Ausdruck entsprechend ausgemustert, Farbänderungen sind damit geringfügig möglich, für die Tendenz aber ausreichend, blau: Randprobenahmen, schwarz: Mittenprobenahmen
Tabelle 27: Fortsetzung	
20	0-28 cm dunkelbraun 28-30 cm rot-hellbraun, (Sandsteinverwitterungsboden)
21	0-30 cm dunkelbraun, Röth, 25-30 cm von hell- bis dunkelbraun, feucht
22	0-29 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 29-30cm rotbraun
23	0-29 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 29-30cm hellbraun
24	0-29 cm dunkelbraun, schwach feucht, Röth, 29-30cm rötlichbraun, sandig
25	0-29 cm dunkelbraun, feucht, Röth, 29-30cm rotbraun

Tabelle 28: Optische, sensorische und auch subjektive Bemerkungen der 2. Probenahme mit Farbskala nach Bildschirmausmusterung

Probe -Nr.:	<u>Bemerkungen:</u> Tiefenprobenahmen 1.) 0-15 cm; 2)15-25 cm; 3) 25-30 cm 4) 30-35 cm Probenahmeprotokoll: Optische Beurteilung Folgende dem MS Word-Programm entnommene Farbskalierung wurde herangezogen: FT = Farbtiefe, Sä = Sättigung, In = Intensität, R = Rot, G = Grün, B = Blau, die Einheiten lt. Programm in digitalen Einheiten und mit dem Boden nach Ausdruck entsprechend ausgemustert, Farbänderungen sind damit geringfügig möglich, für die Tendenz aber ausreichend, blau: Randprobenahmen, schwarz: Mittenprobenahmen	
5.1 (0-15cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 16/110/104/148/ 93/59	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinen
5.2 (15-25cm)	Farbe: Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 20/136/101/154/ 99/47	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinen
5.3 (25-30cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 16/110/104/164/ 93/59	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinen
5.4 (30-35cm)	Farbe: rotbraun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 13/143/105/148/ 83/ 46	Aussehen: feinkörnig
9.1 (0-15cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 22/ 87/128/171/129/84	Aussehen: feinkörnig, mit zum Teil auch größeren 1,5 cm großen Steinen
9.2 (15-25cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 22/ 87/128/171/129/84	Aussehen: feinkörnig und gering steinig

Probe -Nr.:	<u>Bemerkungen:</u> Tiefenprobenahmen 1.) 0-15 cm; 2)15-25 cm; 3) 25-30 cm 4) 30-35 cm Probenahmeprotokoll: Optische Beurteilung Folgende dem MS Word-Programm entnommene Farbskalierung wurde herangezogen: FT = Farbtiefe, Sä = Sättigung, In = Intensität, R = Rot, G = Grün, B = Blau, die Einheiten lt. Programm in digitalen Einheiten und mit dem Boden nach Ausdruck entsprechend ausgemustert, Farbänderungen sind damit geringfügig möglich, für die Tendenz aber ausreichend, blau: Randprobenahmen, schwarz: Mittenprobenahmen	
9.3 (25-30cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 25/140/111/172/123/50	Aussehen: feinkörnig und gering steinig
9.4 (30-35cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 25/140/111/172/123/50	Aussehen: feinkörnig und gering steinig
11.1 (0-15cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 20/93/118/161/116/75	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinchen max. ca. 3mm
11.2 (15-25cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 20/93/118/161/116/75	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinchen max. ca. 3mm
11.3 (25-30cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 20/136/101/154/ 99/47	Aussehen: feinkörnig und gering steinig
11.4 (30-35cm)	Farbe: hellbraun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 25/140/106/164/117/48	Aussehen: feinkörnig
14.1 (0-15cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 25/140/106/164/117/48	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinchen
14.2 (15-25cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 27/92/152/189/163/115	Aussehen: körnig, mit sehr vielen kleinen Steinen, ca. 40%
14.3 (25-30cm)	Farbe: hellbraun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 25/139/114/176/126/52	Aussehen: körnig, mit kleinen Steinen
14.4 (30-35cm)	Farbe: hellbraun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 25/139/114/176/126/52	Aussehen: körnig, mit sehr vielen kleinen Steinen, ca. 40%
17.1 (0-15cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 27/92/152/189/163/115	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinchen
17.2 (15-25cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 25/140/106/164/117/48	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinchen
17.3 (25-30cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 27/92/152/189/163/115	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinchen
17.4 (30-35cm)	Farbe: braun  Ft / Sä/ In/ R/ G/ B 25/140/106/164/117/48	Aussehen: feinkörnig, mit kleinen Steinchen

Die Angabe der (elektronischen) Farbe mittels Bildschirmausmusterung des Bodens wurde in das Protokoll aufgenommen, da für die nachfolgende analytische Bearbeitung auf geogene Bedingungen als auch auf mögliche Kalkgaben auf dem betreffenden Flurstück Rückschlüsse gezogen werden können. Normalerweise ist für die Bestimmung der Farbe von erdfeuchten Bodenproben z. B. eine Munsell-Farbtabelle [103] zu verwenden. Eine quantitative Aussage lässt sich damit natürlich nicht verknüpfen, wohl aber die Entscheidung vereinfachen, ob ggf. eine Probe separat analysiert werden muss, oder ob diese mit anderen Proben vereinigt werden kann. Die Probenahmeunsicherheit der lokalen Lage $\sigma_{site,Geochem}^2$ wird dadurch entsprechend deutlicher berücksichtigt. Bei der Begehung des Flurstücks selbst waren keine Hinweise auf Besonderheiten und damit für eine gesonderte Probenahme ersichtlich.

Die Erstellung des Probenahmeprotokolls ist wichtiges Hilfsmittel dieser Arbeit, das die Bemaßung anhand von Kartenmaterial definiert. Entweder wird für einfache Zwecke die Schrittlänge validiert, oder man kann mit langen Maßbändern arbeiten. Bei sehr großen Flächen eignet sich immer ein metergenaues transportables GPS-Satellitennavigationsystem. So kann die Wiederfindung eines bestimmten Messpunktes sehr leicht ermöglicht werden. Hinzu kommen sensorische Messungen (siehe Farbskala der Tabelle 12). Die Zusammenfassung der Bodendaten ist in Tabelle 29 wiedergegeben.

3.7.11 Daten des beprobten Grundstücks

In nachfolgender Tabelle sind alle relevanten Daten der untersuchten Fläche beschrieben. Sie enthält für die Unsicherheitsbetrachtung wichtige Rahmenbedingungen wie Fläche, Gesamtmasse des Oberbodens (30 cm) usw.

Tabelle 29: Zusammenfassende Daten des Bodens

Voraussetzung für die statistische Betrachtung der Probe ist die Berechnung der beprobten Bodenmasse mit folgenden Randbedingungen:		
1.) weitgehend homogenes Probenmaterial		
2.) wenn die Stichprobe aus einer „unendlich“ großen Grundgesamtheit stammt, gilt für die Vertrauensgrenzen der Resultate $\bar{x} \pm z * \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ [104], und dann kann auf z den Endlichkeitskorrekturfaktor verzichtet werden.		
<u>Berechnung der Gesamtmasse:</u>		
Fläche lt. Katastrerauszug 3ha 76a:	37600	m ²
Dichte des silikatischen Materials:	2,56(38)	g/cm ³
Einstichtiefe :	0,30 ± 0,01 geschätzt	m
repräsentiertes Probenvolumen	11280 *	m ³
Bodenmasse feucht:	28911 *	t
Bodenmasse lufttrocken, vergleichbar (min.)	25307 *	t
Bodenmasse trocken, TS:	25102 *	t
Probemasse feucht:	10820 *	g
Probemasse lufttrocken nach 27 d abs. (min.)	9471,09	g
Probemasse trocken TS in %: 99,19	9394,37	g
entnommene Probenmenge für Ringversuch	ca. 80	kg
repräsentierte Probemasse lufttrocken:	3,74E-07 *	kg/kg
je kg lufttrockenen Boden	3,74E-04 *	g/kg
	0,374 *	mg/kg
Es gilt nach empirischer Abschätzung ohne Nachweis: Grundgesamtheit $G \gg m_p$ (Probe) für die Gesamtprobenmenge 100 kg (Annahme) lufttrocken:		
* unterstellter berechneter Wert	3,95E-06 *	kg/kg
	3,95E-03 *	g/kg
	3,951 *	mg/kg

Die Inhaltsstoffe des Gesamtbodens werden von maximal 4 mg Boden/kg Gesamtbodenmasse repräsentiert.

3.8 Der Königswasseraufschluss nach DIN 38414 S7 und DIN ISO 11466

Nach der DIN bzw. ISO-Norm werden mit Königswasser (HCl + HNO₃-Säuremischung 3:1 V/V) die Boden- bzw. Klärschlammproben im sogenannten offenen Aufschluss aufgeschlossen. Routinemäßig kommen hier Mehrplatzsysteme [Mat.19] zum Einsatz. Die Arbeitstemperatur beträgt etwa 120°C, die Einstellung kann aber bis 148 °C analog der CSB-Aufschlussapparatur gewählt werden, wobei der Kochvorgang der Probenaufschlusslösung und dessen Rückkühlung die Maßgabe für die Extraktionsvorgänge sind.



Tabelle 29a: Heizphasen des Aufschlussystems

Heizphasen	Temperatur °C	Zeit min.
1A**	50	10
1B**	70	15
1	70	25
2	100	15
3	120	10
4	130	5
5	155	90
6	155-90	30

** alternative Heizphasen durchführbar mit dem verwendeten Heizblock als auch mit dem Temperaturkontroller [Mat. Verz.: M4]

Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen zugeführter Energie und verdampfter Säuremenge ein. Zu beachten ist, dass verschiedene Metalle (Al, Fe, z.T. Cr, und Sn) stabile Oxide bilden, die sich dann weitestgehend dieser Extraktions- und Aufschlussmethode entziehen können. So ist der quantitative Nachweis von Sn oder Aluminium nicht statthaft. Eine Übersicht über die Arbeitsvorgänge ist ähnlich [105] der von Volkmer und Nölte und soll eine gemeinsame kurze Übersicht über Unterschiede der Routineanalytik zwischen der Abwasseranalytik und der Boden- bzw. Klärschlammanalytik geben.

3.9 Einstellungen des ICP-OES-Spektrometers und des AAS-Messgerätes

3.9.1 Grundeinstellungen des ICP-OES-Spektrometers

Der Einsatz des ICP-OES-Spektrometers (nachfolgend ICP-OES) erfolgte nach Optimierung der bestmöglichen Empfindlichkeit, bei weitestgehend nicht beeinflusster Wellenlänge durch Nachbarerlemente. Die im Ringversuch erhaltenen, jedoch nicht näher hierin beschriebenen Einzelergebnisse der Ringversuchsuntersuchungen der Enquete-Labors wurden auch mit AAS- bzw. ICP-OES Spektrometern verschiedener Bauarten und Herstellerfirmen erhalten. Genauere Daten liegen jedoch hierzu nicht vor.

3.9.2 Beschreibung des ICP-Spektrometers (Einstellungen)

Zur Durchführung der Messungen wurde ein ICP-OES Spektrometer der Optima 3000-Serie XL Spektrometer eingesetzt. Es handelt sich um ein sequentielles Messgerät, das mit genauen Wellenlängeneinstellungen mittels eines segmentierten SCD (Segmentierter Charge Device Detector) [106] ausgestattet ist. Dieses hat eine über den gesamten messrelevanten Spektrbereich komplette Auswahl voreingestellter und optimierter Wellenlängen zur Verfügung. Für die Elementbestimmung konnten die laut Herstellerangaben empfohlenen Standardeinstellungen für die Routineanalyse mit herangezogen werden. Der Vorteil dieser Gerätegeneration mit hochgetakteten schnellen Prozessoren ist die simultane Abarbeitung des Analysenprogramms mit gleichzeitig ablaufenden Auswerteroutinen. Eine besondere Möglichkeit der kompletten Datenerfassung ist die Nachkalibrierung mit vorgegebenen Datensätzen, die eine Neuerstellung des Analyseergebnisses ermöglicht. Die anschließende Übernahme und Weiterverarbeitung der Daten in handelsübliche Kalkulations-Officeprogramme konnte nach Umstellung in den englischen Zeichensatz problemlos durchgeführt werden. Die Elementlinien für Cr, Zn, Pb lagen für die Bestimmung der Schwermetalle in axialer und horizontaler Messmethode vor (siehe Tabelle 30 und 31 in der Anlage 2).

4. Die Ergebnisse der praktischen Arbeit

Die Ergebnisse der Arbeit setzen sich aus den Gehaltsbestimmungen bzw. den Einzelmessungen aus 100 Bodenproben, den Ringversuchsergebnissen des gleichen Bodens, der wichtigen Korngrößenanalytik und der Dichtebestimmung der Bodenproben zusammen. Die wichtigen Unsicherheitskomponenten dieser Bestimmungen werden in diesem Kapitel näher erläutert. Die Kalibrierunsicherheit schließt alle Komponenten, wie Verdünnungsunsicherheiten und Wägeunsicherheiten mit ein, sofern sie den analytischen Prozess betreffen. Die Wägeunsicherheit der Einwaage bzgl. der Baule und Benedetti-Pichler Formel wird separat gewichtet.

4.1 Modellgleichung zur Bestimmung des Schwermetallgehaltes der beprobten 100 Bodenproben

Die Modellgleichung zur Berechnung der Standardunsicherheit für die Untersuchung von Böden nach dem Königswasseraufschluss findet sich in Gl. (4-1) wieder. Sie diene zur Gehaltsbestimmung der Elemente im Boden:

$$G = \bar{x} = \bar{c}_p [mg/kg] = \frac{(c_i - c_o) [mg/l] * f_{mv} \left[\frac{1000 \frac{g}{kg}}{1000 \frac{ml}{l}} \right] * \frac{f_1}{f_2}}{\frac{m_{Ew}}{V_1} [g/ml]} \quad (4-1)$$

G	=	Gehalt an Metall in der Probe je kg Boden in mg/kg
c_p	=	Metallkonzentration aus den Probenlösungen in mg/kg
c_i	=	Konzentration des Einzelwertes in mg/l.
c_o	=	Metallkonzentration der Blindlösung in mg/l oder in mol/l (Blindwert)
f_{mv}	=	Proportionalitäts- und Umrechnungsfaktor 1000(g/kg)/1000(ml/l)
m_{Ew}	=	Einwaagemasse des Bodens in g
V_1	=	Volumen des aufgefüllten Messkolbens in ml
$f_1; f_2$	=	einzelne oder kombinierte Hilfsfaktoren, z. B. Driftkorrekturen mittels Referenzstandards

Die Faktoren f_1/f_2 richten sich nach den entsprechenden Verdünnungs- und Vorbereitungsschritten zur analytischen Probenvorbereitung. Sie sind somit von den veränderlichen Laborbedingungen abhängig. Bei 30 g eingesetzter Bodenprobe/l entspricht der Faktor $f_{mv}/m_{Ew}/V_1 = 33,33$.

4.2 Identifizierung der Einzelunsicherheitskomponenten

4.2.1 Bestimmung der „Bottom-Up“-Einzelunsicherheitskomponenten

Die in den nachfolgenden Kapiteln diskutierten Unsicherheitsbeiträge werden im Rahmen der Berechnung der Konzentrationen und Metallgehalte und die der Probenahmeunsicherheitskomponenten miteinander kombiniert.

4.2.1.1. Bestimmung der Volumenunsicherheit der verwendeten Messkolben

Um die Nachweise der Einzelunsicherheiten zu erbringen, wurden auch Herstellerangaben genutzt. Diese Angaben stellten sich gemäß [78] in einer Rechteckverteilung dar.

Die Einzelunsicherheit der Messkolben berechnet sich aus der Messkolbentoleranz der verwendeten 250 ml Messkolben. Sie betrug $250 \pm 0,15$ ml. Zusammen mit den Ergebnissen der Wiederholungsmessungen ($s_W = \pm 0,10$ ml) ließen sich folgende Standardabweichungen und -unsicherheiten berechnen, wobei für die Toleranzangabe wie in [78] eine Rechteckverteilung unterstellt wurde. Hierzu siehe auch die Tabelle 32 und Tabelle 33.

Tabelle 32: Standardunsicherheit der Messkolben, rechteckverteilt

Standardunsicherheit ($0,15/3^{0,5}$)	u_1	0,18 ml
Wiederholstandardabweichung	u_2	0,10 ml

Der Beitrag zur kombinierten Standardunsicherheit des Messkolbens wurde zu 0,12 ml absolut und $4,9 \cdot 10^{-4}$ ml/ml relativ berechnet:

Tabelle 33: Standardunsicherheit der Messkolben, absolut und relativ

Standardunsicherheit absolut	$u_{1,2}$	0,12209 ml
Rel. Standardunsicherheit	$u_{1,2rel}$	0,0004884 ml/ml

4.2.1.2 Bestimmung der Wägeunsicherheit der Bodenprobenmassen

Die Wägeunsicherheit der Proben ist eine weitere Unsicherheitskomponente in der Formel von Baule und Benedetti-Pichler mit der eingesetzten Probenmasse. Ferner ist sie bei der direkten Kalibrierung mit den Bodenextrakten zu beachten. Die Wägung ist unsicherheitsbehaftet, wobei dieser Anteil wegen des sehr kleinen Unsicherheitsbeitrags fast zu vernachlässigen ist. Die Wägeunsicherheitsberechnung als Teilunsicherheit erfolgte nach den Vorgaben der DKD-Richtlinie [94]. Für jeden Standard ist demnach eine eigene Wägeunsicherheit zu bestimmen, da die Bodeneinwaagen unterschiedlich sind. Gemäß den Formeln (3-143) - (3-155) wurde die Wägeunsicherheit nach Auflage von Kalibriersteinen bestimmt und für nachfolgende Einwaagen mittels einer vierstelligen Waage berechnet. Es ergaben sich folgende Einzelunsicherheiten (siehe Tabelle 34):

Tabelle 34: Wägeunsicherheitsanteile für die Einwaagemengen der Bodenproben

Einwaage in g w_i	Wägeunsicherheit	Gehaltsan- gaben	Relative Wägeunsicherheit $Rel. u(w_i)/w_i$
	Rel. $u(m_i)/m_i$		in (g /250ml) Einwaage
0	4,08248E-05	g/250 ml	8,124E-04
2,5000	1,63299E-05	g/250 ml	3,262E-04
5,0000	8,16497E-06	g/250 ml	1,637E-04
7,5000	5,44331E-06	g/250 ml	1,096E-04
10,0000	4,08248E-06	g/250 ml	8,249E-05
12,5000	3,26599E-06	g/250 ml	6,626E-05

Für die Einwaage der Ringversuchsproben war die Einwaage des Ringversuchbodens mit einer zweistelligen Waage als ausreichend erachtet worden. Damit bot sich ein Vergleich der Einwaagen von einer zweistelligen Waage mit der Standardeinwaage für 250 ml Aufschlusslösung = 7,50 g $\hat{=}$ 30,00 g Boden/l Extraktionslösung mit einer vierstelligen Waage an. Die Häufigkeit der Abweichungen wurde im Abstand von je 0,001g der vierstelligen Waagenanzeige eingetragen, siehe hierzu Abb. 21. Es ergab sich eine theoretisch erwartete, aber deformierte Dreieckverteilung. Der Grund hierfür ist auch in den sehr langen Wägezeiten der insgesamt 152 Einzelproben zu suchen, wobei die Kalibrierung der Waagen zweimal durchgeführt wurde, um die Richtigkeit von nahezu 300 Wägungen der beiden Waagen sicherzustellen.

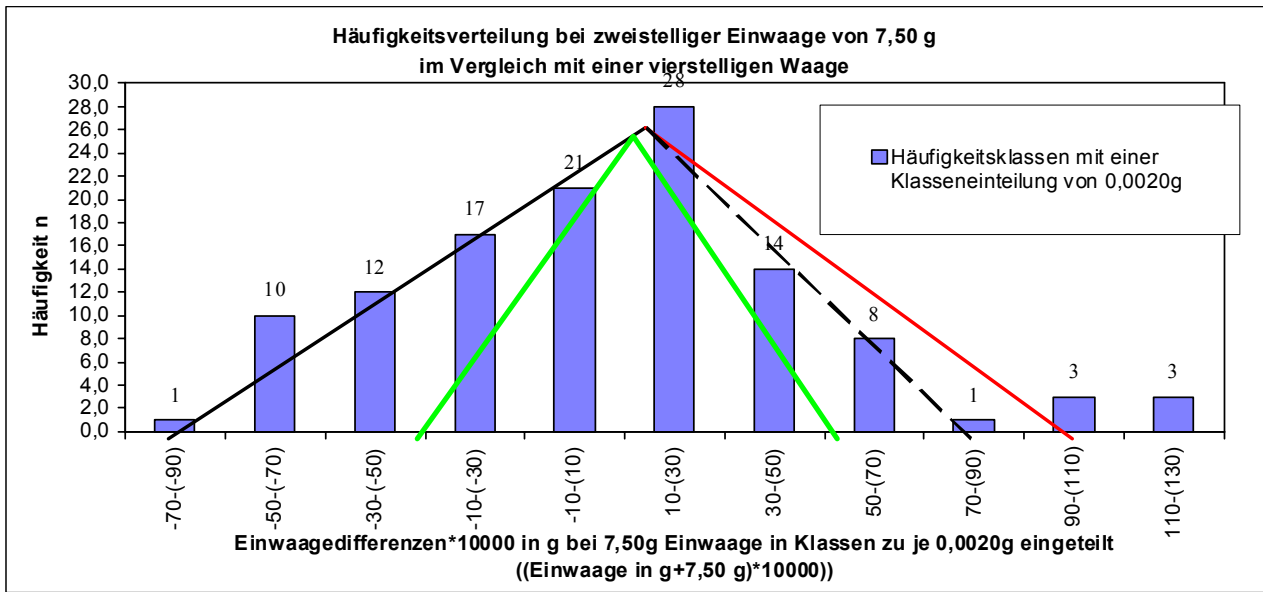


Abb. 21: Häufigkeitsverteilung der 2- und 4-stelligen Vergleichswägungen (Referenzdatei: EWTSGV1a, Tabelle 5, Chart 3)

Der Mittelwert über alle Vergleichsmessungen betrug $7,5008 \text{ g} \pm 0,041\text{g}$, wobei durch systematische Einflüsse eine schiefe Dreieckverteilung erkennbar nachgewiesen wurde (kombiniert schwarze und gestrichelt schwarze Linie: $(- - -)$). Für den Fall dass tatsächlich der Mittelwert idealerweise bei $7,5000\text{g}$ nachgewiesen worden wäre, ließe sich dann ebenfalls eine Dreieckverteilung nachweisen, wobei aber Überbefunde am äußeren Rand $+(0,011-0,013)\text{g}$ hingenommen werden müssten (schwarze Linie: $(- - -)$). Um die Standardabweichung komplett als Dreieckverteilung komplett zu erfassen, ist der gesamte Bereich abzudecken (durchgezogene schwarz-rote Linie $(- - -)$). Im Gegensatz dazu steht die theoretisch berechnete Rundungsabweichung gemäß Dreieckverteilung (durchgezogene grüne Linie: $(- - -)$). Die Rundungsunsicherheit der Wägung wurde beispielhaft für die Berechnung kleiner Unsicherheitsbeiträge ausgewählt und in die Berechnung mit einbezogen; dieser Beitrag ergibt sich aus der genauen Einwaage der im Trockenschrank bei 105°C getrockneten und im Exsikkator aufbewahrten und bei $20,0^\circ\text{C}$ temperierten Bodenprobe. Sie beträgt wie in Tabelle 35 beschrieben bei einer 4-stelligen Waage absolut (Dreiecksverteilung unterstellt) relativ zu den oben angegebenen Einwaagen:

Tabelle 35: Unsicherheitsanteile der Wägekomponten

Unsicherheitsanteile	Berechnungsgrundlage	Absolute Ergebnisse
$u(m_i)$	$= 0,0001/6^{0,5}$	$= 4,08248 \cdot 10^{-5} \text{ g}$
$u(m_i)$	$= 0,01/6^{0,5}$	$= 4,08248 \cdot 10^{-3} \text{ g}$
Tatsächliche Standardunsicherheit $u(m_i)$ aus n – Messungen	$= f = 118$	$= 0,021\text{g} = \pm 0,0105\text{g}$ $(4,153 \cdot 10^{-3} \text{ g})$
Tatsächliche Standardunsicherheit $u(m_i)$ aus $(n-1)$ -Messungen	$= f = 118$	$= 0,021\text{g} = \pm 0,0105\text{g}$ $(4,135 \cdot 10^{-3} \text{ g})$
Dreieckverteilung aus gemessenen Vergleichswägungen $u(m_i)$	$= 0,0105/6^{0,5}$	$= 4,827 \cdot 10^{-3} \text{ g}$
oder: $u(m_i)$	$= 0,0105/12^{0,5}$	$= 3,031 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

Mit Hilfe von Temperierschränken (Prüfung mit einem rückgeführten Thermometer) war es möglich, die Probelösungen, dest. H_2O und die $0,5 \text{ mol HNO}_3$, in den aufzufüllenden Messkolben bei genau $20,0^\circ\text{C}$ vorzutemperieren. Damit blieben die Einflüsse durch Temperaturschwankungen unberücksichtigt bzw. waren vernachlässigbar. Laut Literaturangaben [107] beträgt der Volumenausdehnungskoeffizient für Duran-Glas $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ ml}/^\circ\text{C}$, wobei dieser Wert als Rundungsabweichung von $0,1^\circ\text{C}$, mit Unterstellung einer Dreieckverteilung der Temperaturanzeige, $\text{Digit} = 0,1^\circ\text{C}$, berechnet würde. Die Standardunsicherheit würde demnach absolut

$10^{-6}/6^{0,5} = 4,0825 \cdot 10^{-06}$ ml/0,1°C betragen. Diesen geringen (Wäge-)Unsicherheitsanteil nachzuweisen war auch Ziel dieser Arbeit. Bei einem umhüllten Volumen von 250 ml können für die ungünstigere Geometrie eines Zylinders $V = 250$ ml und der Glasstärke von max. 1 mm (eff. Glasvolumen $\cong 21,98$ (24) ml) eine Volumenänderung von $\Delta V/2 = 4,48715 \cdot 10^{-05}$ cm³ überschlägig berechnet werden, da sich das Glas auch auf die nicht flüssigkeitsbenetzte Seite ausdehnt. Der vernachlässigbare Unsicherheitsanteil für den höchsten Kalibrierstandard (**12,5 g Einwaage mit 2,8015E-04g Zn/250ml = 1,12 mg/l**) beträgt dann absolut $1,0057 \cdot 10^{-10}$ g bzw. $3,5897 \cdot 10^{-07}$ g/g. Wie unschwer zu erkennen ist, ist der Anteil der Wägeunsicherheit an der Gesamtunsicherheit sehr gering und somit irrelevant und wird bei der weiteren Unsicherheitsbetrachtung als vernachlässigbar erkannt. Weitere „Bottom-up“-Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln 4.4.x nachgewiesen und zusammengefasst.

4.3 „Top-Down-Ergebnis“ der Ringversuchsvergleichsstandardabweichung als Vergleich zu den „Bottom-Up“-Unsicherheitsanteilen der Einzelkomponenten

Das „Top-Down-Ergebnis“, die Vergleichsstandardabweichung der Ringversuchsprobe, wurde mit Hilfe der ausgewerteten Ergebnisse von 45-48 Laboratorien mit jeweils 3-4 Messungen (nach Entfernung der groben Ausreißer) von der Hessische Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Kassel (heute Hessisches Landeslabor) ausgewertet. Für das nun „quasi zertifizierte“ Referenzmaterial RV98 wurden nur die Gesamtunsicherheitskomponenten für Cr, Pb und Zn besonders betrachtet, da sonst der Umfang dieser Arbeit zu groß geworden wäre. Die Vergleichsstandardabweichung der ausgewerteten Ringversuchsprobe des RV 98 (siehe Tabelle 17) der ehemaligen Hessischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt (HLUFA) Kassel wurde für die Elemente Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Cu (und Hg, hier nicht berücksichtigt) bestimmt, berechnet und mit folgenden Vergleichsstandardunsicherheiten (siehe Tabelle 36) veröffentlicht in [102]:

Tabelle 36: Verfahrensstandardabweichung des Ringversuches

Element	Vergleichsstandardabweichung s_V
$u_{AQC-Cr} = s_{V,Cr} \pm$	1,0233 mg/kg
$u_{AQC-Pb} = s_{V,Pb} \pm$	1,7023 mg/kg
$u_{AQC-Zn} = s_{V,Zn} \pm$	1,7322 mg/kg
$u_{AQC-Ni} = s_{V,Ni} \pm$	0,6863 mg/kg
$u_{AQC-Cu} = s_{V,Cu} \pm$	0,5408 mg/kg
$u_{AQC-Cd} = s_{V,Cd} \pm$	0,0273(2) mg/kg
$u_{AQC-Cd} = s_{V,Cd} \pm$	Eigene Schätzung: 0,06462 mg/kg

Als Vergleichsstandardabweichung stellt die Unsicherheitskomponente $u_{AQC} = s_V$ mit \sqrt{n} dividiert eine Komponente der Gesamtunsicherheit und dem Top-Down-Ergebnis der Bodenuntersuchung des analytischen Prozesses und mit großen Einschränkungen auch inklusive des Unsicherheitsanteils der Homogenisierung dar. Das Referenzmaterial bzw. RV-Material wurde von der gleichen örtlichen Lage und den gleichen Probenahmestellen entnommen wie die mit 7 Stichen je Probe ausgewerteten 25 Einzelproben. Die Ergebnisse der Analysenunsicherheit u_A der Top-Down-Betrachtung stellen sich verbessert als Kombination aus dem Unsicherheitsbeitrag des AQC-Gesamtergebnisses und der Homogenitätskomponente u_{Hom} dar. In der Tabelle 37 sind die Ergebnisse aufgelistet. Sie dienen als Zwischenergebnis für die weitere Abschätzung der Analysenunsicherheit.

Tabelle 37: Top-Down-Ergebnis der Analysenunsicherheit

TOP-Down-Ergebnisse der Analysenunsicherheit anhand der Ringversuchsergebnisse			
Element	u_A	u_{Hom}	u_{AQC}
Cr	1,164	0,554	1,023
Pb	1,816	0,632	1,702
Zn	1,918	0,824	1,732

Das Ergebnis für u_A mit $k=2$ multipliziert ergibt die erweiterte Messunsicherheit für den dieser Arbeit zugrundeliegenden analytischen Prozess. Es berücksichtigt noch keine zusätzliche Komponenten wie die BIAS-Beiträge und Ergebnisse aus Kontrollkarten, die für ein Routinelabor noch zusätzlich von Bedeutung sind und hinzuaddiert bzw. berücksichtigt werden müssen. Hierzu sind neue Normwerke und technische Richtlinien in Arbeit [77].

4.3.1 Berechnung und Abschätzung der Kalibrierunsicherheit (und die Kombination anderer Unsicherheitskomponenten zur Analysenunsicherheit)

Die theoretischen Grundlagen sind in den entsprechenden Anlagen 25 (Kalibrierunsicherheit), 26 (Achsenabschnitt und Steigung), 27 (Vertrauensbereich) erklärt. Hier sollen die Ergebnisse und Berechnungen der Korrelationsanalyse diskutiert werden. Zur Berechnung der Kalibrierunsicherheit wird die Korrelation zweier Datenreihen aus x_i ($c_{k,i}$)- und y_i ($y_{k,i}$)-Ergebnissen benötigt. Die sich daraus ergebende Kalibrierfunktion wurde in dreifacher Hinsicht untersucht, einmal ohne Berücksichtigung der Volumenunsicherheit $x_i = c_{k,i}$, zum zweiten mit Berücksichtigung der Volumenunsicherheit, wobei die $c_{k,i}$ -Werte um den x_i -Wert streuen, drittens als maximaler x_i -Wert, bei dem z. B. bei 4 x_i -Werten zwei Werte auf die maximale Volumenunsicherheit berechnet werden. Für alle drei Fälle muss die Summe der Differenzen aller $c_{k,i}$ -Werte den Wert 0 (Null) ergeben. Das im dritten Verfahren angewandte Min-Max-Verfahren wurde mit der neuen Möglichkeit der Monte Carlo-Simulation verglichen [108]. Die Vergleiche der für dieses Verfahren erforderlichen Einzelwerte der Kalibrierdaten mit ihren Messunsicherheiten wurden eingegeben und mit mehrhundertfachen Simulationen berechnet (siehe Tabelle 38).

Tabelle 38: Vergleich der Regressionsrechnung mittels Monte-Carlo-Simulation mit der einfachen Regressionsanalyse

Kalibrierfunktion										Messwert = a x Konzentration + b			
U berechnen		Datensatz ändern		Entfernen		Layout		Kalibrierung		Hilfe			
Sortieren		Neuer Datensatz		Speichern		Element		Kalibriertafel		Hausmenü			
Drucken		Alles löschen		Zurückrufen		EP ?		Info E/A					
Mehrfache Regression (Monte-Carlo-Technik)					Einfache Regression					Simulationen			
Steigung a: 17541,6397 Impulse / µg/ml					Steigung a: 17541,639 Impulse / µg/ml					200			
STD(a): 75,6001 Impulse / µg/ml					STD(a): 63,7625 Impulse / µg/ml								
RSD(a): 0,43 %					RSD(a): 0,36 %								
Achsenabschnitt b: 671,8566 Impulse					Achsenabschnitt b: 674,7157 Impulse					Zink			
STD(b): 36,4967 Impulse					STD(b): 274,7973 Impulse					Zn			
RSD(b): 14,35 %					RSD(b): 40,73 %								
$r_{a,b}$: 0,9999					$r_{a,b}$: 0,9998								
Reststreuung $s_{y,x}$: 1282,2493					Reststreuung $s_{y,x}$: 1145,4910								
$s_{y,x}$: -0,616					$s_{y,x}$: -0,6160								
Covarianz (a,b): -6244,9593					Covarianz(a,b): -10762,694								
Einheit: µg/ml					Kalibrierungseinheit: 28								
X	Konzentration x	u(x)	u(x) [%]	d _{rel} X	X	Meßwert y	u(y)	u(y) [%]	d _{rel} Y	Bemerkung			
1	X	0,000000	0,000100	#DIV/0!	N	219,58	0,000000	N					
2	X	0,000000	0,000100	#DIV/0!	N	210,41	0,000000	N					
3	X	0,000000	0,000100	#DIV/0!	N	239,86	0,000000	N					
4	X	0,000000	0,000100	#DIV/0!	N	136,85	0,000000	N					
5	X	0,100000	0,001765	1,76477	N	907,90	0,000000	N					
6	X	0,100000	0,001765	1,76477	N	1014,94	0,000000	N					
7	X	0,100000	0,001765	1,76477	N	304,31	0,000000	N					
8	X	0,1	0,00176477	1,76477	N	897,99261	0,000000	N					
9	X	0,5	0,00648171	N	N	9582,89989	N	N					
10	X	0,5	0,00648171	N	N	9582,31447	N	N					
11	X	0,5	0,00648171	1,29634	N	9613,97904	0,000000	N					
12	X	0,5	0,00648171	1,29634	N	9600,16374	0,000000	N					
13	X	1	0,0129634	1,62990	N	18495,4519	0,000000	N					
14	X	1	0,0129634	1,62990	N	18550,8506	0,000000	N					
15	X	1	0,0129634	1,62990	N	18456,1728	0,000000	N					
16	X	1	0,0129634	1,62990	N	18530,7183	0,000000	N					
17	X	2	0,0259269	1,01185	N	36313,1036	0,000000	N					
18	X	2	0,0259269	1,01185	N	36448,2062	0,000000	N					
19	X	2	0,0259269	1,01185	N	36938,0288	0,000000	N					
20	X	2	0,0259269	1,01185	N	36448,9664	0,000000	N					
21	X	3	0,04427418	0,88548	N	89585,4446	0,000000	N					
22	X	3	0,04427418	0,88548	N	90297,8956	0,000000	N					
23	X	3	0,04427418	0,88548	N	90708,2095	0,000000	N					
24	X	3	0,04427418	0,88548	N	90696,2179	0,000000	N					
25	X	10	0,08854836	0,88380	N	175423,461	0,000000	N					
26	X	10	0,08854836	0,88380	N	174582,242	0,000000	N					
27	X	10	0,08854836	0,88380	N	174550,593	0,000000	N					
28	X	10	0,08854836	0,88380	N	175576,686	0,000000	N					

Die resultierende Kalibrierfunktion dieser Simulation wich nur unbedeutend von der Min-Max-Berechnung der Kalibrierunsicherheit ab. Alle jene Annahmen stellen eine mögliche Funktion bei der Monte-Carlo-Simulation (MC-S) dar. Bei Fehlen entsprechender Computerprogramme bei der MC-S (Monte-Carlo-Simulation) ist das Min-Max-Verfahren eine alternative und vergleichbar beste Annäherung an die Monte-Carlo-Simulation [108].

Für die Kalibrierunsicherheit u_{cal} wurde beispielhaft die Probe 1.1 der Zinklinie, gemessen bei 213 nm, als Radialmessung mit unterschiedlichen Standards (RV und Standardlösung) verglichen (siehe Referenz: Excel-Datei: Zn2121AK-2sort, Sheet6e-RV, Probe 1.1). Die restlichen 99 Proben

wertete man analog aus. Die Kalibrierunsicherheit beinhaltet auch die Verdünnungsunsicherheit durch Nutzung der Eppendorfpipetten, der Messkolben und die der Wägeunsicherheit. Normalerweise werden die Schätzungen auf 1, maximal 2 signifikante Stellen reduziert. Sie sind kein Beleg für tatsächliche Genauigkeit der Messungen und Maß für die tatsächliche Präzision der Einzelmessungen. Die Angaben und die Vielzahl der in dieser Arbeit angegebenen 5 bzw. 6 Nachkommastellen sollen aber belegen, dass die Messungen und Berechnungen entweder nur sehr geringe Differenzen nachweisen oder zu identischen Ergebnissen führen.

4.3.1.1 Peakflächenauswertung (PA) Serie 2121 nach Radialmessung der ICP-OES

Beispielhaft wurden die Daten zur Standardunsicherheit, Auswertungen der Kalibrierunsicherheit für Zink, ausgewertet und dargestellt.

Die Daten der anderen Läufe sind in den Referenzdateien für Zn, Cr und Pb, mit den Angaben Zn, Cr, Pb2121(2222) PA-2sort (Peakflächenauswertung (PA), **Peakarea**), oder Zn, Cr, Pb 2121(2222) PH-2sort (**Peakhöhen**auswertung). Als Beispiel dient die Bodenprobe Nr. 1 und die Linienauswertung in radialer und axialer Richtung.

Das Ergebnis für Zn am Beispiel der Probe 1.1, bei der Zn-Linie 213 rd. (**Radialmessung-rd**) Zn-Gehalt (alle Angaben in mg/kg) lautet: $\bar{c}_p = 30,2$ mg/kg. Der nachfolgende Vertrauensbereich (+/-*u*) wurde nach Kalibrierung mit Ringversuchsmaterial als Peakflächenauswertung (PA) erhalten: So wurden folgender Vertrauensbereich und Einzelergebnisse nach Auswertung mit Kalibrierung mit Ringversuchsdaten (RV) (Referenz Zn2121AK Sheet 6e-RV) (siehe Tabelle 39 und Tabelle 40) erhalten:

Tabelle 39: Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Radialmessung)

u+/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert
PA1	RV	0,342747	0,3429699	0,3431939	0,3432040	0,34(303)

Tabelle 40: Einzelergebnisse c_{pi} der Bodenprobe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Radialmessung)

Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PA2	RV	29,90727	30,16322	30,41594	30,42729	30,2(2843)	0,24(638)

Ergebnis: Unter gleichen Messbedingungen mit identischen Kalibrierstandards und Ringversuchsstandards differierten die Vertrauensbereiche im gleichen Analysenlauf. Beleg war die auffällig breite Streuung der Vertrauensbereiche bei einigen Wellenlängen. Da zeitgleich mehrere Elementgehalte und mit unterschiedlichen Wellenlängen bestimmt wurden, lässt darauf schließen, wie stark Interferenzen, spektrale Störungen und das Messsystem selbst, bei Routineläufen auf das Ergebnis, als auch auf die daraus resultierende Messunsicherheit Einfluss haben.

Der nachfolgende geschätzte Vertrauensbereich (+/-*u*) wurde nach **Kalibrierung mit Ringversuchsmaterial** als **Peakflächenauswertung** erhalten.

Gemessen wurde ein Zn-Gehalt der Probe 1.1 bei 213nm als **Radialmessung (rd)** und Peakflächenauswertung $\bar{c}_p = 30,23$ mg/kg. Die Kalibrierung mit Standards $c_{k,i}$ mit + / -*u* erfolgte auch mit den Blindwerten („0“-Werten). Dies minimierte die Kalibrierunsicherheit zwar, sie war trotzdem höher als im obigen Fall. Der Vertrauensbereich nach Auswertung mit Standardkalibrierung (Std.) ergab 1,34 mg/kg, ersichtlich in Tabelle 41:

Tabelle 41: Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Kalibrierstandards (Peakflächenauswertung aus Radialmessung)

u+/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert
PA3	Std.	1,34156	1,34149	1,34143	1,3414	1,34(147)

Die Zn Probe 1.1, Zn-Linie 213 rd, **Peakflächenauswertung** (Die Einzelergebnisse waren bei gleichem Lauf identisch, damit auch Mittelwerte und Standardabweichung.):

Tabelle 42: Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakflächenauswertung aus Radialmessung)

Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PA4	Std.	29,90727	30,16322	30,41594	30,42729	30,22843	0,24(638)

Im ersten Fall muss nur der Unsicherheitsbeitrag der Qualitätskontrollmessung (AQC) des Standardreferenzmaterials (CRM) oder der Ringversuchsprobe (u_{aqc}) hinzuaddiert werden, im zweiten Fall müssen alle Unsicherheitsanteile hinzuaddiert werden [24]. In Analogie zu den Gleichungen (2-27 und 2-28) wird die Analysenunsicherheit aus den Teilkomponenten der Einzelergebnisse der Proben (c_p), der Kalibrierunsicherheit, dem Unsicherheitsbeitrag der AQC-Messung aus einem unabhängigen Vergleichsstandard (ZRM), der durch metrologische Institute aus der bestimmten Unsicherheit des Referenzmaterials selbst gebildet wird (siehe Gl. (4-2)), radiziert in Gl. (4-3):

$$\sigma_A^2(c_p) = \sigma_{cp}^2(c_p) + \sigma_{Kal}^2(c_p) + \sigma_{AQC}^2(c_p) + \sigma_{CRM}^2(c_p) \quad (4-2)$$

$$u_A(c_p) = \sqrt{u_{cp}^2 + u_{Kal}^2 + u_{AQC}^2 + u_{CRM}^2} \quad (4-3)$$

Für den Fall der Nutzung von Ringversuchsproben (oder Referenzmaterial) als Kalibrierstandards gilt für diese Arbeit Gl. (4-4), radiziert Gl. (4-5):

$$\sigma_A^2(c_p) = \sigma_{cp}^2(c_p) + \sigma_{Kal}^2(c_p) + \sigma_{CRM}^2(c_p) \quad (4-4)$$

$$u_A(c_p) = \sqrt{u_{cp}^2 + u_{Kal}^2 + u_{CRM}^2} \quad (4-5)$$

$\sigma_A^2; u_A^2$	=	Analysenunsicherheit ausgedrückt als Varianz (früher: Analysen„fehler“)
$\sigma_A; u_A$	=	Gesamtunsicherheit des analytischen Prozesses, Analysenunsicherheit
$\sigma_{CRM}^2; u_{CRM}^2$	=	die Vergleichsstandardabweichung, hier ausgedrückt als deren Varianz, Varianz des Referenzmaterials
$\sigma_{L,P}^2; s_{L,P}^2$	=	Varianzen einer Messreihe innerhalb eines Labors (ausschließlicher Laboratoriumseinfluss)
$s_L; u_{cp}$	=	Standardabweichung einer Messreihe innerhalb eines Labors (ausschließlicher Laboratoriumseinfluss), Standardunsicherheit der Probenmessung
$\sigma_{Kal}^2; u_{Kal}^2$	=	Varianz der Kalibrierunsicherheit
u_{Kal}	=	Kalibrierunsicherheit
$\sigma_{AQC}^2; u_{AQC}^2$	=	Varianz der AQC-Messung
$\sigma_{AQC}; u_{AQC}$	=	Standardabweichung der AQC-Messung (Standardlösung, Messunsicherheit des CRM-Standards)

Dies bedeutet, dass bei Nutzung von Referenzmaterialien mit kleinem Unsicherheitsbeitrag die Gesamtunsicherheitsbilanz sich verbessert, da im Vergleich zu wässrigen Standards die Unsicherheitskomponente der CRM-Messung entfällt. Diese wird bereits in der Kalibrierunsicherheit berücksichtigt. Nach Meinung von Magnusson [109] ist es jedoch erforderlich, auch bei der CRM-Kalibrierung einen unabhängigen Standard mit zu erfassen und wie im Fall der Formel (4-2) analog mitzuschätzen. Damit ergäbe sich kein statistischer Vorteil mehr, direkt mit (CRM-) ZRM-Materialien als Kalibrierstandards zu kalibrieren. Eine weitere Variation stellt die axiale Messtechnik und die mit dieser Methodik gewonnenen Daten dar.

4.3.1.2 Peakflächenauswertung (PA) der Serie 2121 nach Axialmessung der ICP-OES

Da das ICP-Gerät beide Techniken zeitgleich ermöglicht, sind Parallelbestimmungen mit verschiedenen Wellenlängen in radialer und axialer Messtechnik und für verschiedene Metalle gleichzeitig möglich. Die Bodenprobe 1.1, Zn-Linie 213ax (Axialmessung-ax), Peakflächenauswertung wurde stellvertretend für vergleichbare Daten anderer Elemente und Elementlinien und Datensätze hier dargestellt. Weitere Datensätze sind in den Liniendateien der Axial- und Radialmessungen ersichtlich Cr/Pb/Zn2121 bzw. 2222 AK / HK (siehe Anlagen). Der nachfolgende Vertrauensbereich (+/-u) von 0,56 mg/kg in Tabelle 43 wurde nach **Kalibrierung mit Ringversuchsmaterial** als Peakflächenauswertung erhalten:

Tabelle 43: Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Axialmessung)

u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert
PA5	RV	0,56041	0,56116	0,560790	0,56028	0,56(066)

Der Gehalt \bar{c}_p der Bodenprobe 1.1, (Zn-Linie 213ax, Peakfläche) betrug 30,01 +/- 0,25 mg/kg.

Tabelle 44: Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Axialmessung)

Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PA6	RV	29,84921	30,32547	30,09219	29,76471	30,00794	0,25(312)

Analog zu den vorangegangenen Berechnungen wurden für Auswertungen von Kalibrierungen der Bodenprobe 1.1, Zn-Linie 213ax (Axialmessung-ax, Peakflächenauswertung), mit Standards folgende Ergebnisse gewonnen (Referenz Zn2121AK-2sort, Sheet5c) (siehe nachfolgende Tabelle 45):

Tabelle 45: Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakflächenauswertung aus Axialmessung)

u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert
PA7	Std.	1,162287	1,162093	1,162188	1,162321	1,16(2222)

Der Zn-Gehalt \bar{c}_p der Bodenprobe 1.1 mit der Zn-Linie 213rd betrug im Mittel 29,19 +/- 0,25 mg/kg.

Tabelle 46: Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakflächenauswertung aus Axialmessung)

Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PA8	Std.	29,03469	29,49787	29,27096	28,95250	29,18900	0,246(211)

4.3.1.3 Peakhöhenauswertung (PH) der Serie 2121 nach Radialmessung der ICP-OES

Als weiteres Beispiel wurde ebenfalls die Bodenprobe 1.1, Zn-Linie 213 rd herangezogen. Der Gehalt an Zn betrug mit **Ringversuchsmaterial** als Peakhöhenauswertung (Radialmessung-rd) $\bar{c}_p = 30,3(7837) +/- 0,39$ mg/kg (alle Angaben in mg/kg) (siehe Tabelle 48). Der Vertrauensbereich für Zink der Bodenprobe 1.1, nach Auswertung der Kalibrierung mit Ringversuchsdaten, betrug 0,39 mg/kg (siehe Tabelle 47):

Tabelle 47: Schätzung des Vertrauensbereichs der Bodenprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakhöhenauswertung aus Radialmessung)

u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert
PH1	RV	0,38861	0,38912	0,38957	0,38930	0,389(15)

Tabelle 48: Einzelergebnisse c_{pi} der Bodenprobe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakhöhenauswertung aus Radialmessung)

Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH2	RV	29,82631	30,35674	30,79842	30,53196	30,37837	0,41(04)

Analog zur Peakflächenauswertung nach Standardkalibrierung, wurden für Zink die Peakhöhen-ergebnisse der Einzelprobe 1.1 mit folgendem Vertrauensbereich und Gehalte in mg/kg berechnet bzw. geschätzt (siehe Tabelle 49):

Tabelle 49: Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakhöhenauswertung aus Radialmessung)

u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert
PH3	Std.	1,68594	1,68575	1,68559	1,68569	1,685(74)

Der Zn-Gehalt der Bodenprobe 1.1 betrug nach Kalibrierung mit Auswertung (Zn 213rd) ebenfalls $\bar{c}_p = 30,3(7837) \pm 0,39$ mg/kg, (siehe Tabelle 50), Standards als Peakhöhenauswertung:

Tabelle 50: Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakhöhenauswertung aus Radialmessung)

Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH4	Std.	29,82631	30,35674	30,7984	30,53196	30,37837	0,41(04)

4.3.1.4 Peakhöhenauswertung (PH) Serie 2121 nach Axialmessung der ICP-OES

Analog zur Peakflächenauswertung des Kapitels 4.3.1.2 erfolgte für die Bodenprobe 1.1 (Zn-Linie 213ax Axialmessung-ax, Peakhöhenmessung) die Auswertung der Peakhöhen. Der nachfolgende Vertrauensbereich (+/-u) wurde nach **Kalibrierung mit Ringversuchsmaterial** erhalten (siehe Tabelle 51):

Tabelle 51: Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) aus der Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakhöhenauswertung aus Axialmessung)

u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert
PH5	RV	0,467712	0,468384	0,468136	0,46764	0,468(00)

Der Zn-Gehalt für die Bodenprobe 1.1, (Zn-Linie 213ax, Axialmessung-ax, Peakhöhenmessung) betrug demnach 30,23 mg/kg $\pm 0,28$ mg/kg, siehe Tabelle 52.

Tabelle 52: Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Ringversuchsproben (Peakhöhenauswertung aus Axialmessung)

Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH6	RV	30,03207	30,56231	30,36878	29,9698	30,23324	0,28(08)

Analog zu den vorangegangenen Berechnungen wurden für Auswertungen von Kalibrierungen mit Standards folgende Ergebnisse für die Zn-Probe 1.1 als Peakhöhenauswertung aus axialer Messtechnik mit 30,23 $\pm 0,28$ gewonnen (es gilt Tabelle 53) (Für den Vertrauensbereich mit 1,32 mg/kg siehe Tabelle 54.):

Tabelle 53: Schätzung des Vertrauensbereichs der Einzelprobe 1.1 (Kalibrierunsicherheit) aus der Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakhöhenauswertung aus Axialmessung)

u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert
PH7	Std.	1,32087	1,32063	1,32072	1,32090	1,32(0777)

Tabelle 54: Einzelergebnisse c_{pi} der Probe 1.1 nach Kalibrierung mit Standardlösungen (Peakhöhenauswertung aus Axialmessung)

Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH8	Std.	30,03207	30,56231	30,36878	29,96980	30,23324	0,28(08)

Analog erfolgte die Berechnung und Schätzung der weiteren 99 Einzelproben aus zwei Serien 2121 und 2222, die an je 2 aufeinanderfolgenden Tagen vermessen wurden.

4.3.1.5 Zusammengefasste Peakflächen- und Peakhöhenauswertung der Serie 2222

Mit der Serie Zn, Cr, Pb 2222-PA, bzw. PH-2sort-PH, PA wurde analog verfahren. Leider wies die zweite Serie größere Kalibrierunsicherheiten auf.

Zn Probe 12.1, Zn-Linie 213. (Radialmessung-rd, Axialmessung-ax) Zn-Gehalt: \bar{c}_p : 26,14(04) mg/kg (Referenz: Zn2222AK-sort.xls, Sheet5f-RV1 +/-u, sowie Zn2222HK-sort.xls Sheet5f-RV1 +/-

u). Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Nachkommastellen zur Orientierung für Wertgleichheit dienen und nicht mit dieser Anzahl an Nachkommastellen als Endergebnis angegeben werden. Sie belegen bei gleichem Analysenlauf und synchroner Auswertung / Erfassung der Responosedaten die Wertgleichheit der Auswertungen von RV- und Std-Kalibrierungen. Alle Angaben in mg/kg TS:

Tabelle 55: Zusammengefasste 2222-Serie, RV-/ Std-Zn213-Daten nach axialer und radialer Messung

Zn213rd u+/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PA1	RV	0,336606	0,336453	0,336445	0,33642	0,336482	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw
PA2	RV	26,47623	26,06395	26,042413	25,97911	26,14042	0,22675
Zn213rd u+/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PA3	Std	2,72246	2,722735	2,72275	2,722792	2,722683	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PA4	Std	26,47623	26,063950	26,042413	25,97911	26,14042	0,22675
Zn213ax u+/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PA5	RV	0,550783	0,550567	0,550529	0,550527	0,550602	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PA6	RV	26,54277	26,295592	26,250644	26,24932	26,33458	0,14045
Zn213ax u+/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PA7	Std	3,47762	3,47790	3,47795	3,47796	3,477858	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PA8	Std	26,54277	26,29559	26,25064	26,24932	26,33458	0,14045
Zn213ax u+/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PH1	RV	0,46025	0,46021	0,46009	0,45996	0,460125	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH2	RV	26,29484	26,24376	26,092556	25,9139	26,13625	0,17135
Zn213ax u+/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PH3	Std	4,99978	4,9999	5,0001	4,9965	4,9991	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH4	Std	26,29484	26,24376	26,09256	25,91385	26,13625	0,17135
Zn 213rd u+/-:		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PH5	RV	0,382261	0,38206	0,381996	0,382017	0,382084	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH6	RV	26,73321	26,302861	26,159749	26,207514	26,35083	0,26177
Zn 213rd u+/-:		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PH7	Std	2,716758	2,717045	2,717141	2,717109	2,717014	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH8	Std	26,73321	26,302861	26,159749	26,207514	26,35083	0,26177

Die Berechnung der Element-Linien wurde auch auf Einflüsse der Kalibrierstandards hin untersucht. Die Kalibrierung mittels Standardlösungen (Std.) wurde zum einen mit den Unsicherheitsbeiträgen der Volumenunsicherheit der Maßlösungen und zum anderen den Unsicherheitsbeiträgen der Volumensmessgeräte und der Maßkolben kombiniert. Es entsteht neben den bekannten Vertrauensgrenzen (Konfidenzintervalle) nun ein Vertrauensband, da auch die x-Werte

(Standards) unsicherheitsbehaftet sind. Damit sind nicht nur die y-Responsewerte unsicherheitsbehaftet.

Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit 3 Möglichkeiten der Unsicherheitbetrachtung der Standardlösungen betrachtet (Referenz mit F-Tests der Kalibrierstandards KalibZn1-0, Tabelle 2a): Die herkömmliche Herangehensweise, bei der unterstellt wird, dass die Messunsicherheit ohne +/- u der x-Werte betrachtet wird, dann in verteilter Weise innerhalb der Unsicherheit des Standards und als 3. Möglichkeit die maximale Unsicherheit, wobei ein Wertepaar von 4 Einzelmessungen (2 Einzelmessungen wurden keine Unsicherheitsanteile unterstellt) der Standardkonzentration ohne Unsicherheitsanteilen entsprach. Die Einzelergebnisse ändern sich nicht, die Unsicherheitsbeiträge aber in geringem Umfang. Der Unsicherheitsbetrag maximal verteilter Wertepaare ist interessanterweise oft niedriger als die gleichmäßig gestreuten Wertepaare. Dies wird an einem Beispiel in Tabelle 56 verdeutlicht. Für diese Arbeit wurde deshalb nur mit Kalibrierdaten mit +/- u verteilten Datenpaaren weitergerechnet. Beispiele dafür sind wiederum die Peakhöhenenergebnisse Zn2222 Sheet5j-k-RV1-max +/- u , hier als Beispiel (Axialmessung-ax) (Angaben in mg/kg TS):

Tabelle 56: Peakhöhenenergebnisse der Zn-Daten der 2222-Serie nach RV-Kalib., Zn213ax max. +/- u

Zn213ax max. u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PH1	RV	0,4565962	0,4565567	0,4564411	0,4563073	0,456475	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH2	RV	26,294838	26,24376	26,092556	25,91385	26,136251	0,171346

Als weiteres Beispiel für Peakhöhenenergebnisse Zn2222 Sheet5d-e-max+/- u , hier als Beispiel (Axialmessung -ax) (Angaben in mg/kg TS):

Tabelle 57: Peakhöhenenergebnisse der Zn-Daten der 2222-Serie nach Std-Kalib, Zn213ax

(ax) u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PH3	Std	4,9997761	4,9998642	5,00013	4,9965030	4,9990675	
(ax) ohne u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PH3	Std	4,6715443	4,6716266	4,67187	4,6721613	4,6718008	
(ax) max. u +/-		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	
PH3	Std	4,7527911	4,7528748	4,7531235	4,7534188	4,7530521	
Gehalt \bar{c}_p :		Wert 1	Wert 2	Wert 3	Wert 4	Mittelwert	Stdabw.
PH4	Std	26,294838	26,24376	26,092556	25,91385	26,136251	0,171346

Auffällig sind auch Unterschiede verschiedener Analysenläufe von einem zum anderen Tag, wobei hier wegen des vergleichbaren Probenmaterials das ICP-Gerät nicht nochmals optimiert wurde. Auch wurde bewusst ein Routinezustand zugrundegelegt. Um so überraschender fiel der zum Teil sehr große Unsicherheitsbeitrag der Kalibrierunsicherheit des zweiten Laufs auf. Auch sind Unterschiede zwischen Peakhöhen- und Peakflächenauswertung nachgewiesen. Es wurden für diese keine größeren Unterschiede festgestellt. Das folgende Diagramm verdeutlicht die Konzentrationsunterschiede der örtlichen Lage. Die Gehalte im Boden schwanken von 17,4-37,5 mg/kg (siehe Diagramme für Zink, Blei und Chrom). Die Probe 1.1 entspricht der Probennummer 1, die Probe 1.4 entspricht der Nummer 4 usw.. Die Probe 25.4 entspricht somit der Probennummer 100. Auch ist ersichtlich, dass durch den Wechsel des Gerätes aber gleicher ICP-Methode, bei den gleichen Proben ein systematischer Fehler offensichtlich wird (Lufa Zn 213-ax (rote Linien)). Als wichtige Verfahrenskenngröße zur Beurteilung der Kalibrierunsicherheit haben sich die Nachweis- und Bestimmungsgrenze herausgestellt. Im Vergleich mehrerer Bestimmungen hat die Kalibrierung mit der niedrigsten Kalibrierunsicherheit auch zumeist die niedrigste Nachweis- und Bestimmungsgrenze. So ist der Vergleich zwischen den Serien der Elementbestimmungen auch unterschiedlicher Linien möglich.

Gleichzeitige Läufe mit unterschiedlichen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erlauben somit die gleichzeitige Wahl auf das Verfahren mit der niedrigsten Bestimmungsgrenze = kleinste Kalibrierunsicherheit. (Siehe Referenzen Zn, Cr, Pb 2121, 2222, und dortige entsprechende Wellenlängenreferenzen)

Während bei den eigenen Messungen die Linien für die Elemente Zink und Chrom vergleichbare Ergebnisse mit der Peakhöhen- und Peakflächenauswertung liefern, ist das Bild für die Bleilinen vollkommen unterschiedlich. Gänzlich ungeeignet scheinen die 283-Linien zu sein, da alle Auswertungen dieser Linien bis zum 5-fachen Wert differierten. Da aber spektrale Interferenzen und Linienüberlagerungen anderer Elemente ausgeschlossen werden müssen, kommen nur die Ergebnisse der Pb220ax, die Lufa-Pb220ax-Daten als Peakhöhenauswertungen in Frage. Auffällig ist bei den Bleiwerten, dass die Pb-radial-Messungen (rd), insbesondere die alternative Pb-Linie bei 283nm um den Faktor 2-5 größere Ergebnisse liefert als die 220nm Linie. Auch sind diese für Interferenzen anfälliger. Die bereinigten Daten sind im obigen Diagramm bis auf die Pb 220rd Messungen und den Ausreißer der Probe 6 (hier: Probe 6.4) als geeignet anzusehen. Neben den Ergebnissen der Einzelproben sind die Ergebnisse der vom gleichen Boden als Mischprobe erstellten Ringversuchsprobe und der ermittelten Vergleichsstandardarbeitsanweisung interessant.

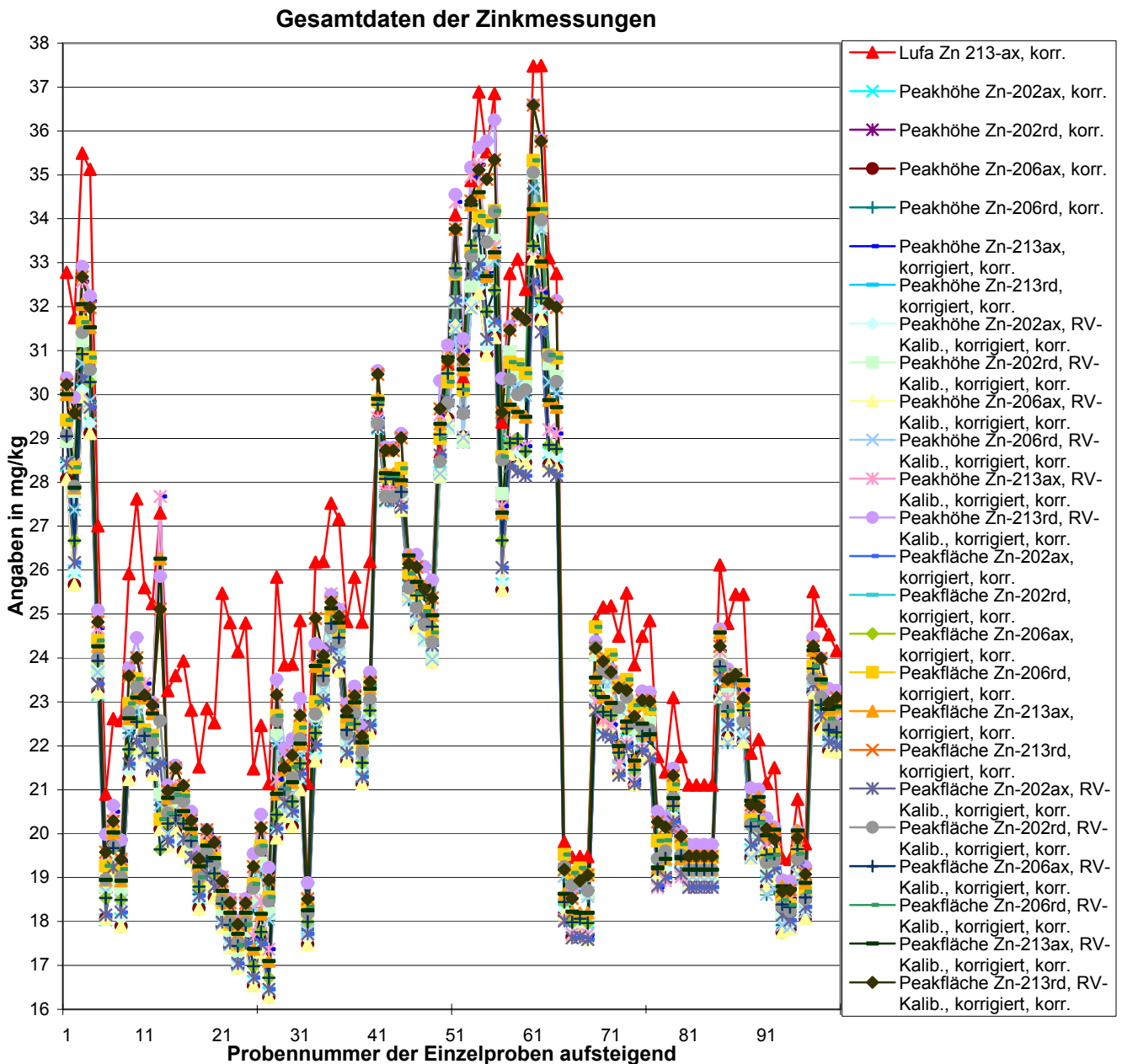


Diagramm 8: Zinkmessungen aller korrigierten Linien nach radialer und axialer Auswertung inkl. der HLVA-Vergleichsmessungen (Reverenz: 2diamanova-Zn; Blatt: Diagramm2)

Gesamtdaten der Bleimessungen

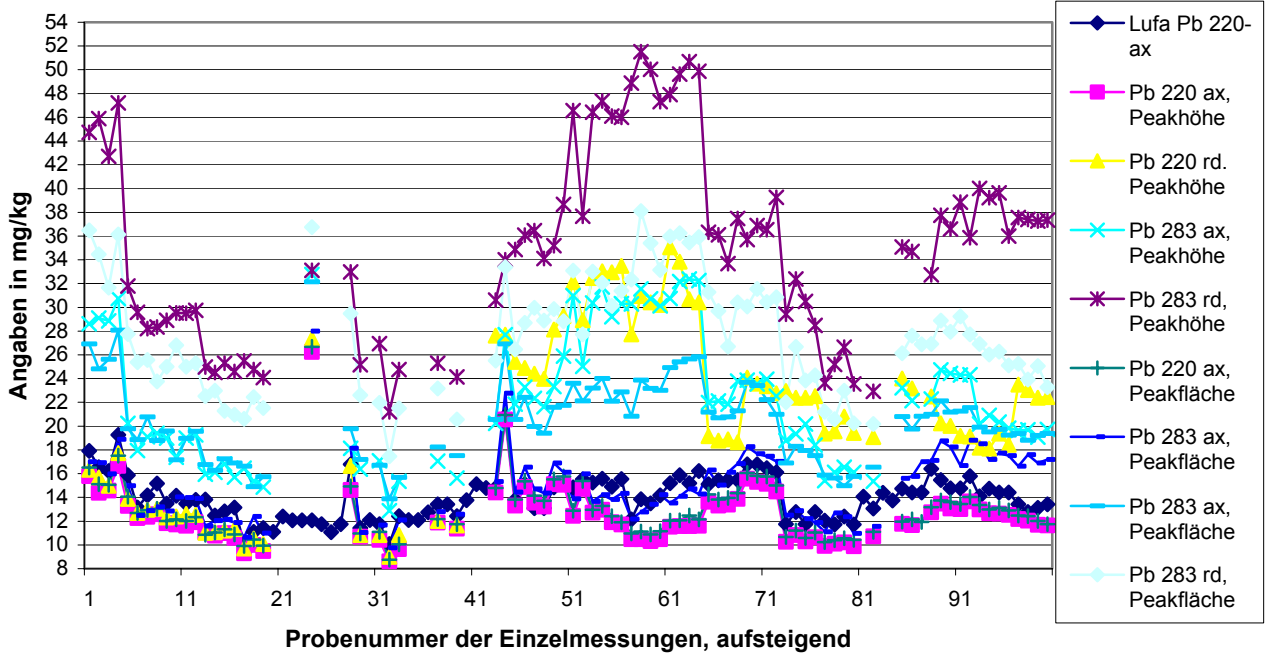


Diagramm 9: Gesamtdaten der Bleimessungen, inkl. der zu hohen Pb283-er Linien

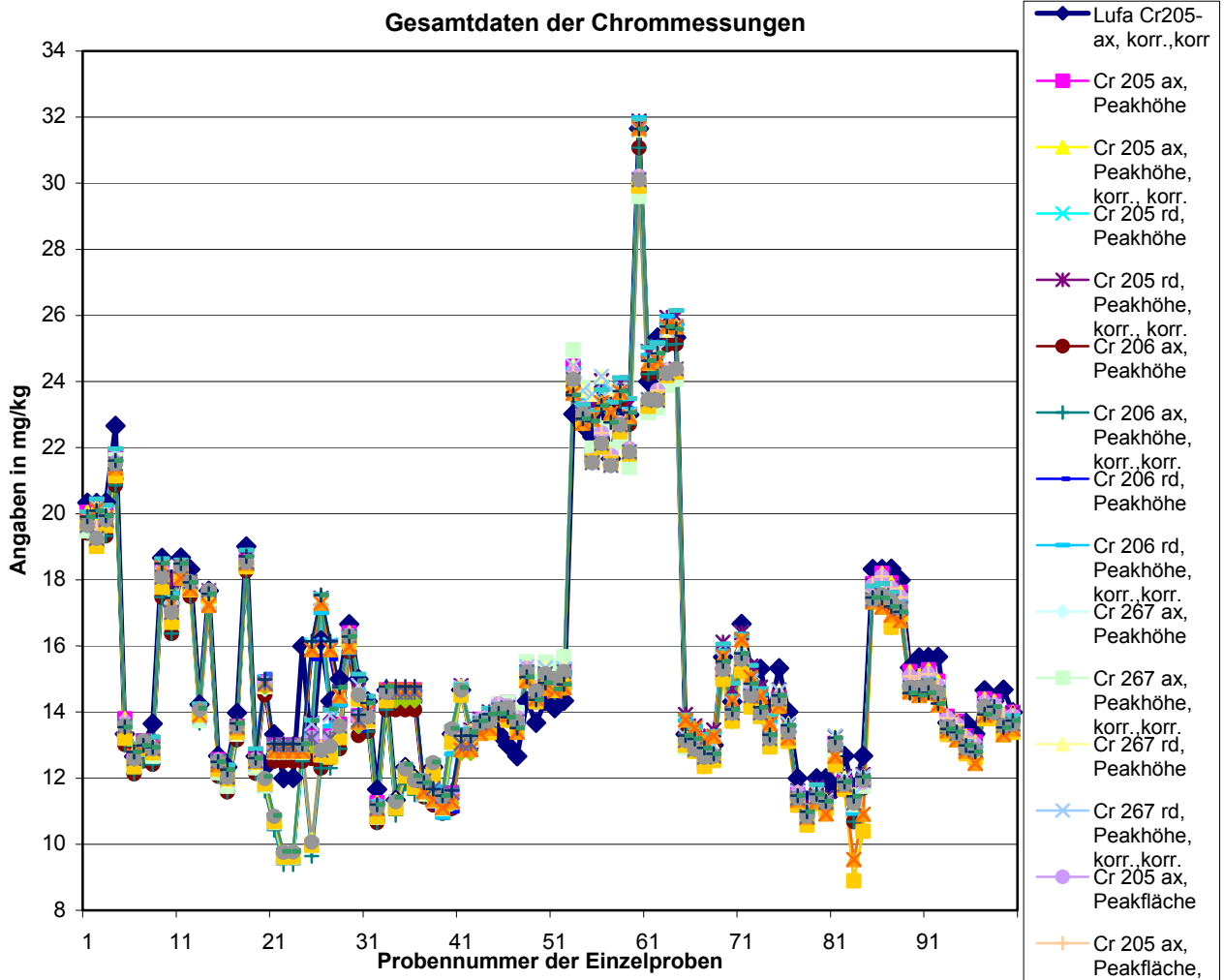


Diagramm 10: Gesamtdaten der Chrommessungen

4.4 Bestimmung der Ergebnisunsicherheit der Bodendichte

Die Formel für die Dichtebestimmung war folgender Formel (4-6) entnommen aus [110]. Das Beispiel der Bodenringversuchsprobe RV1 mittels eines Pyknometers ist in der schematischen Berechnung in Tabelle 39 ersichtlich. Die Parameter werden in Tabelle 40 mit dem Ergebnisunsicherheitsbudget erklärt:

$$\rho_{\text{Boden}} = \frac{\rho_W * (m_2 - m_1)}{\left((V_{\text{Pyk}} * \rho_W) - (m_3 - m_2) \right)} \quad (4-6)$$

Tabelle 58: Genutzte Formel zur Bestimmung der Bodendichte anhand einer Ringversuchsprobe RV1

$\rho_{\text{Boden}} = 2,53(99) =$	ρ_W	m_2	m_1
	1	1	
	0,99702 (g/cm ³)*	(28,6640 - 24,9107) g	
	1	1	
	49,9685 (cm ³) * 0,99702 (g/cm ³) -	(77,0103 - 28,6640) g	
V_{Pyk}	ρ_W	m_3	m_2

Die obige Berechnung hat Tabellencharakter, über dem Bruchstrich sind die Divisoren, unter dem Bruchstrich die Dividenden beschrieben. Die Parameter stehen über, bzw. unter den Zahlenwerten. Die Regeln der mathematischen Kombination der Messunsicherheiten [111] müssen beachtet werden.

Tabelle 59: Budget der Ergebnisunsicherheit der Dichtebestimmung

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit	Standard-unsicherheit	Relative Standard-unsicherheit
Masse m_2	Probenmasse im leeren Pyknometer 4-stellige Waage 1 Digit 0,0001	28,6640	g	$8,16497 \cdot 10^{-05}$	$2,84851 \cdot 10^{-06}$
Masse m_1	Masse des Pyknometers 4-stellige Waage 1 Digit 0,0001	24,9107	g	$5,7735 \cdot 10^{-05}$	$2,31768 \cdot 10^{-06}$
$(m_2 - m_1) = \text{EW}$	Probeneinwaage 4-stellige Waage 2*1 Digit 0,0001	3,7533	g	$5,7735 \cdot 10^{-05}$	$1,53825 \cdot 10^{-05}$
V_{Pyk}	Volumen des Pyknometers 4-stellige Waage 1 Digit 0,0001, korreliert mit der Dichte und der Temperatur	49,9685(4)	cm ³	$5,7735 \cdot 10^{-05}$	$1,15543 \cdot 10^{-06}$
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	Dichte der Flüssigkeit (hier Wasser) bei gem. Temperatur (experimentel) Literaturwert 2 Digits = 0,00002 = $\Delta 0,1^\circ\text{C}$	0,9970(2)	(g/cm ³)	$1,1547 \cdot 10^{-05}$	$1,15815 \cdot 10^{-05}$
Masse m_3	Masse des mit Probe und Wasser gefüllten Pyknometers 4-stellige Waage 1 Digit 0,0001	77,0103	g	$5,7735 \cdot 10^{-05}$	$7,49705 \cdot 10^{-07}$
Masse m_2	Probenmasse im leeren Pyknometer 4-stellige Waage 1 Digit 0,0001	28,6640	g	$8,16497 \cdot 10^{-05}$	$2,84851 \cdot 10^{-06}$
Masse $m_3 - m_2$	Massendifferenz des mit Wasser und Probe gefüllten und des leeren Pyknometers 4-stellige Waage 2*1 Digit 0,0001	48,3463	g	1,0000E-04	$2,06841 \cdot 10^{-06}$

Demnach gilt für Summen und Differenzen die Radizierung der addierten Varianzen der einzelnen Ergebnisunsicherheiten. Für Produkte und Quotienten gilt die Radizierung der addierten relativen Varianzen der Ergebnisunsicherheiten. Für die obige Formel müssen deshalb die Einzelkomponenten nach diesen Regeln zunächst einzeln geschätzt werden. Die Einzelunsicherheiten wurden mit folgenden Werten dargestellt und für die Unsicherheitsabschätzung des Dividenden in Gl. (4-7) (Die relative Standardunsicherheit ist dimensionslos) herangezogen:

$$\rho_{Fl} * (m_2 - m_1) \quad (4-7)$$

Dabei lässt sich aus den Einzelunsicherheiten von m_1 und m_2 aus untenstehender Gleichung (4-8) eine kombinierte Unsicherheitskomponente beschreiben. Zunächst werden die Einzelunsicherheiten m_2 und m_1 als Interimsbeitrag berechnet. Es gilt Gl. (4-8):

$$\sqrt{(u_{m_1})^2 + (u_{m_2})^2} = \sqrt{(8,165E - 05)^2 + (5,7735E - 05)^2} = \pm 1,000 * 10^{-4} \text{ g} \quad (4-8)$$

Die relative Standardunsicherheit (siehe Gl. 4-9) ergibt sich aus der Differenz von $m_2 - m_1$ (siehe Tabelle 40):

$$\left(\frac{1,000 * 10^{-4} \text{ g}}{3,7533 \text{ g}} \right) \quad (4-9)$$

Die Teilunsicherheit des Dividenden ergibt sich demnach aus folgender Kombination der relativen Standardunsicherheiten aus Gl (4-9):

$$\sqrt{\left(\frac{u_{\rho_{Fl}}}{\rho_{Fl}} \right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta(m_2 - m_1)}}{\Delta(m_2 - m_1)} \right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1,1547E - 05 \text{ g/cm}^3}{0,99702 \text{ g/cm}^3} \right)^2 + \left(\frac{1,000 * 10^{-4} \text{ g}}{3,7533 \text{ g}} \right)^2} = 2,9052 * 10^{-5}$$

Analog wird der Divisor wertemäßig aufgeschlüsselt, wobei das Produkt aus $V * \rho_{Fl}$ die Masse an Wasser des gefüllten Pyknometers ist Gl. (4-10):

$$(V * \rho_{Fl}) - (m_3 - m_2) \quad (4-10)$$

Da das Volumen des Pyknometers mit Wasser bestimmt wird, sind hier die Einflüsse der temperaturabhängigen Dichte des Wassers, als auch gemessene Temperaturunterschiede, die entscheidenden Einflüsse, die bei der Wägung auftreten. Es gilt damit folgende Formel aus (3-129):

$$\sqrt{\left(\frac{u_V}{V} \right)^2 + \left(\frac{u_{\rho_{Fl}}}{\rho_{Fl}} \right)^2} = \frac{u_{H_2O}}{m_{H_2O}} = \frac{u_{H_2O}}{V_{Fl} * \rho_{Fl}} = \sqrt{\left(\frac{5,774E - 05 \text{ g}}{49,96854 \text{ g}} \right)^2 + \left(\frac{1,1547E - 05 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{0,99702 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right)^2} = 1,164 * 10^{-5}$$

Daraus ergibt sich eine absolute Unsicherheit für die Dichtebestimmung von Wasser mit dem Pyknometer: $u_{mH_2O} = 1,164 * 10^{-5} * 49,96854 \text{ cm}^3 * 0,99702 \text{ g/cm}^3 = 5,7985 * 10^{-04} \text{ g}$.

Damit ergibt sich für den gesamten Divisor folgender Ausdruck für eine Interimsunsicherheit von:

$$\sqrt{u_{m_{H_2O}}^2 + u_{m_3}^2 + u_{m_2}^2} = \sqrt{3,362 * 10^{-7} + 6,667 * 10^{-9} + 3,333 * 10^{-9}} = 5,884 * 10^{-04} \text{ g}$$

Die Unsicherheit der Dichtebestimmung lautet dann:

$$\left(\frac{u_{\rho_{Pyk}}}{\rho_{fest}} \right) = \sqrt{\left(\sqrt{\left(\frac{u_{\rho_{Fl}}}{\rho_{Fl}} \right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta(m_2 - m_1)}}{\Delta(m_2 - m_1)} \right)^2} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{u_{m_{H_2O}}^2 + u_{m_3}^2 + u_{m_2}^2}}{(V * \rho_{Fl}) - (m_3 - m_2)} \right)^2} = \sqrt{(1,0067 * 10^{-04})^2 + \left(\frac{5,884 * 10^{-4} \text{ g}}{1,4733 \text{ g}} \right)^2}$$

$$u_{fest\ Pyk} = \pm \sqrt{\frac{(2,9052 * 10^{-05})^2}{(3,9937 * 10^{-04})^2}} * 2,53989 \frac{g}{cm^3} = \pm 1,017 * 10^{-03} \frac{g}{cm^3}$$

Hier wird deutlich, dass die masseabhängige Teilunsicherheit von $1,017 * 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, bezogen auf die addierten Varianzen nur 0,7 % an der Gesamtunsicherheit der Feststoffdichteuntersuchungen von den 4 untersuchten Boden-Ringversuchsproben beitragen. Als Gesamtergebnis kann jetzt für eine Einzelmessung folgendes Zwischenergebnis mit folgender Teilunsicherheit geschrieben werden: Dichte des Feststoffs: $\rho = 2,539(89) \pm 0,00102 \text{ g/cm}^3$ oder $2,540 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$.

Auf eine individuelle Nachberechnung aller Ergebnisunsicherheiten der 25 Bodenproben als Teilunsicherheit für alle Einzelproben wurde verzichtet, da die Interimsunsicherheiten sich aus den Anteilen der Wägeunsicherheiten und Literaturwerten (Erfahrungswerten) [112] zusammensetzen und sich nur ganz unwesentlich ändern.

Hier wurde als Ergebnis- bzw. Teilunsicherheit der Wert von $u_{fest-Pyk} = 1,017 * 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ geschätzt (berechnet).

Für die 4 Ringversuchsproben aus insgesamt 53 Einzelmessungen mit einem gewichteten Mittelwert von $2,5638 \text{ g/cm}^3$ und der obigen gewichteten Standardabweichung wurde als weitere Teilunsicherheit von $\pm 0,01207 \text{ g/cm}^3$ aus allen 4 Ringversuchsproben bestimmt und festgestellt. Als Gesamtunsicherheit für die 4 Ringversuchsproben aus 53 Einzelergebnissen kann mit den gewichteten Standardabweichungen und der Teilunsicherheit des Typs A aus dem obigen Beispiel folgendes Ergebnis dargestellt werden.

$$u_{Fest(RV)} = \pm \sqrt{\left(1,017 * 10^{-3} \frac{g}{cm^3}\right)^2 + \left(1,207 * 10^{-2} \frac{g}{cm^3}\right)^2} = \pm 1,2113 * 10^{-2} \frac{g}{cm^3}$$

Hier liegen die Hauptanteile der Gesamtunsicherheit in den vorgefundenen experimentellen differierenden Ergebnissen der Einzelproben. Das Ergebnis setzte sich aus gewichteten Standardabweichungen (aus 53 unterschiedlichen Einzelmessungen je Probe, 11 Bestimmungen für die 1. und 3. Probe, 9 Bestimmungen für die 2. Probe, 22 Bestimmungen für die 4. Probe) zusammen. Für die Ringversuchsproben galt ohne den Überdeckungsfaktor (Dieser wird am Ende aller Berechnungen der Einzelbeiträge hinzugerechnet.):

$2,56(38) \text{ g/cm}^3 \pm 1,21 * 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ oder in gerundeten Werten: **$2,564 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$** .

Die Auswertung kann nach entsprechender (Ge-)Wichtung auch leicht differieren. Als Einzelbestimmung sind Standardabweichungen von $\pm 0,022 \text{ g/cm}^3$ berechnet worden. Alle Feststoffdichtebestimmungen der anderen Bodenproben 1-25 wurden analog berechnet.

4.5 Ergebnisse der Schwermetalluntersuchungen

4.5.1 Ergebnisse der Voruntersuchungen

Um die Eignung der Analysemethoden zu untersuchen wurden unter verschiedenen Zeit- und Aufschlussbedingungen die Rahmenbedingungen der ISO 11466 [113] und der ISO 11885 [22] näher untersucht.

4.5.2 Voruntersuchung der Zeitabhängigkeit der Königswasseraufschlüsse für Zn, Cr und Pb

Um die zeitabhängige Beeinflussung des Königswasseraufschlusses auf den Extraktionsgehalt der Aufschlusslösung zu untersuchen, wurden die RV-Bodenproben (es standen 100g RV-Boden zur Verfügung) unterschiedlichen Aufschlusszeiten unterworfen. Hintergrund ist die allgemeine Praxis, die Proben im Aufschlussystem nach der regulären „Extraktionszeit“ von 2 Stunden im Abzug „abkühlen“ zu lassen, um Schadgase wie NO₂ im Laborraum weitestgehend zu vermeiden. Dabei wird durch die Restwärme des Heizblocks die Aufschlusszeit nicht unwesentlich verlängert. Diese ungewollten Effekte sollten bei dieser Voruntersuchung näher untersucht werden. Dabei wiesen insbesondere die Plateau-Ergebnisse (90, 120, 150 und 180 min) der Radial- zu den Ergebnissen der Axialmessungen eindeutig signifikante Unterschiede auf. Die Ergebnisse für Chrom und Zink weisen danach bei fortschreitender Aufschlussdauer für alle Radialmessungen höhere Metallgehalte auf, die signifikant höher als die parallel gewonnenen Axialmessungen liegen. Die Ergebnisse stellen unter Umständen die Nutzung des radialen Messverfahrens für die Bestimmung der 4 Schwermetall-Elemente nach der ISO 11885 ohne entsprechende Einschränkungen in Frage; siehe Diagramm 8, jedoch mit 3 axialen Linienausreißern (Zn202, Zn206, Zn213) der Ergebnisse nach 60 Minuten. (Datenquelle VU-PeilZn, Blatt: 4aPA). Für Blei ergaben sich keine signifikante Unterschiede.

4.5.2.1 Ergebnisse der Zn-Voruntersuchung

Die Zn-Voruntersuchung bezieht sich auf alle genutzten Zn-Linien (siehe oben und Tabelle 60). In Diagramm 11 wurden die unkorrigierten Einzelergebnisse, in Diagramm 12 die korrigierten Einzelergebnisse zur Aufschlusszeitabhängigkeit aufgetragen.

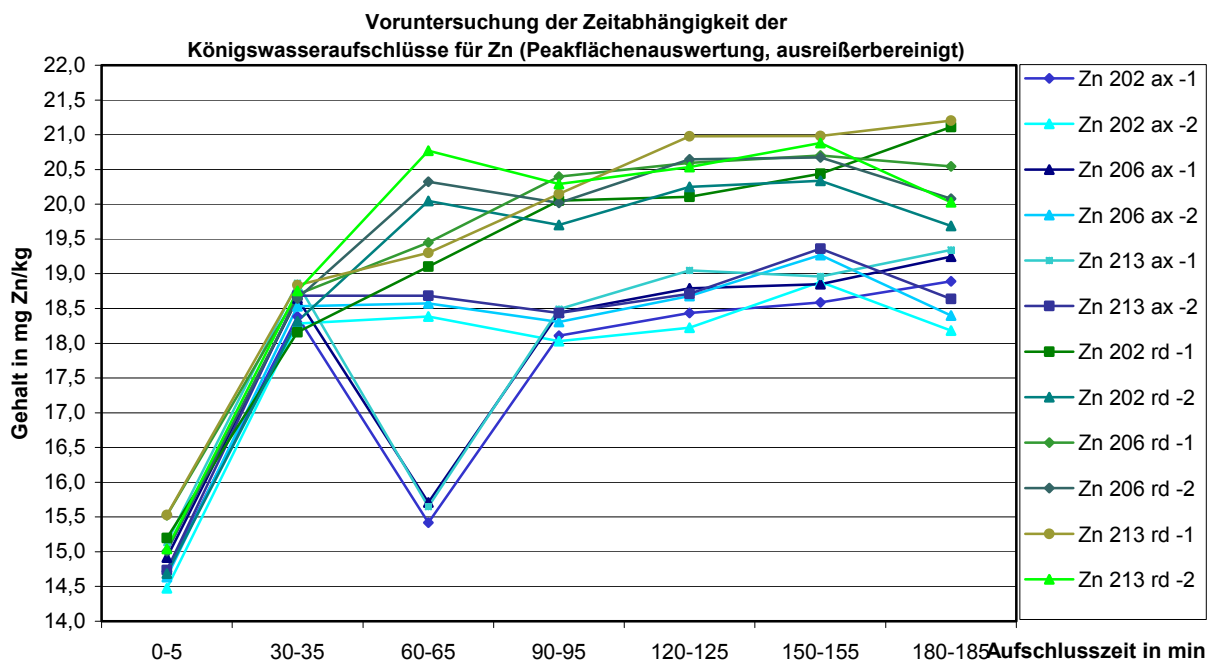


Diagramm 11: Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königswasseraufschlüsse für Zn (PA, ax, rd)

Das nachfolgende Diagramm 12 zeigt (unter Ausschluss der Linien (in nm), Zn₂₀₂ (202.548) Zn₂₀₆ (206.191), Zn₂₁₃ (213.856) der axialen Messungen, Aufschlusszeit nach 60 Minuten, ausreißerbereinigt) folgendes klareres Bild für die Peakflächenauswertung (Datenquelle VU-PeilZn, Blatt 4aPA-korr). Auch die Peakhöhenauswertung für die Zinklinien zeigen analoge Ergebnisse.

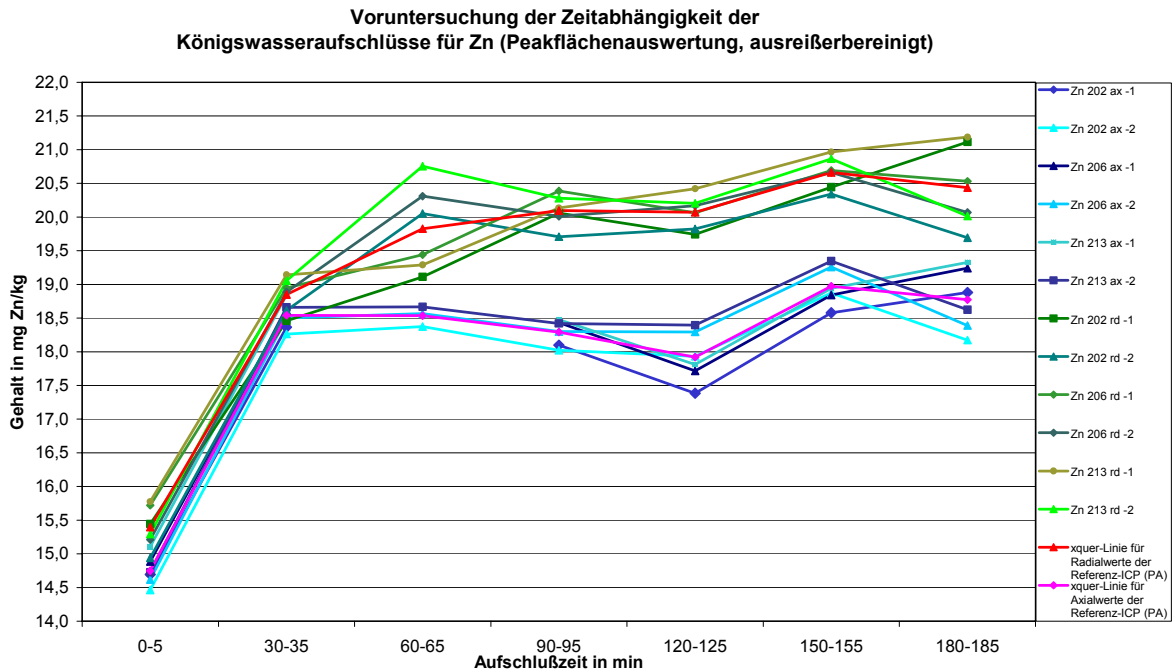


Diagramm 12: Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königswasseraufschlüsse für Zn, ausreißerbereinigt (PA, ax, rd)

Die Plateauergebnisse der Radial- zu den Axialmessungen für Zn ergaben für die Peakhöhenauswertung 2,47 mg/kg und die Differenz der Peakflächenauswertung der Radial- zu den Axialmessungen zusammengefasst 1,92 mg/kg. Die gemessenen Axialmessungen für Zn mit (PA) 20,41 mg*kg⁻¹ und (PH) 20,69 mg*kg⁻¹ lagen in bezug und Vergleich zu den gemessenen radialen (PA) 18,50 mg*kg⁻¹ und (PH) 18,22 mg*kg⁻¹ Messungen um 9,2-10,2% höher. Die Referenzmessung der Ringversuchsproben RV1-RV4 ergab für Zn 21,38 ± 1,51 mg/kg. Die Resultate des Referenzgerätes, aus gleichen Aufschlusslösungen vermessen, liegen innerhalb der Verfahrensstandardabweichung der Enquete von 22,41(3) ± 1.73(2) mg/kg Boden.

Mit Hilfe des t-Tests wird beispielsweise der signifikante Unterschied radialer und axialer Zn-Messungen für Peakflächen- und höhenauswertungen von $t = 3,59$ bzw. $5,63 >$ als der Tabellenwert von t ($P = 0,99$; $f = f_1 + f_2 - 2 = 30 + 27 - 2 = 55$) = 2,67, $P = 99\%$ Wahrscheinlichkeit für die Plateauergebnisse nachgewiesen.

4.5.2.2 Ergebnisse der Cr und Pb-Voruntersuchung

Die Peakflächen- und Peakhöhenauswertung für Chrom in Abhängigkeit von der Aufschlusszeit (zeitabhängige Extraktion) sind eindeutig unterschiedlich (siehe Diagramm 13 und Tabelle 61). Auch die Messungen für Blei liegen axiale und radiale Messergebnisse vor. Bei Blei war aber keine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Aufschlusszeit zu beobachten (siehe Diagramm 15). Bei Chrom war zudem zu beobachten, dass die Stabilisierung der Messergebnisse erst nach 60 - 90 Minuten Aufschlusszeit eintritt, während bei Zink nach 30 - 60 Minuten das obere Plateau der max. Zinkkonzentration bereits erreicht wird (siehe Diagramme 10 und 11).

Die Plateauergebnisse der Radial- zu den Axialmessungen für Cr (siehe hierzu auch Tabelle 61) ergab für die Peakhöhenauswertung 1,13 mg/kg und die Differenz der Peakflächenauswertung der Radial- zu den Axialmessungen zusammengefasst zu 1,07 mg/kg. Die Referenzmessung der Ringversuchsproben RV1-RV4 ergab für Cr 13,31 ± 0,38

mg/kg. Die gemessenen Axialmessungen für Cr mit (PA) 13,51 mg*kg⁻¹ und (PH) 13,64 mg*kg⁻¹ lagen in bezug und Vergleich zu den gemessenen radialen (PA) 12,44 mg*kg⁻¹ und (PH) 12,51 mg*kg⁻¹ Messungen um 8,6-9,0 % höher.

Mit Hilfe des t-Tests wird der signifikante Unterschied radialer und axialer Cr-Messungen für Peakflächen- und höhenauswertungen von $t = 2,16$ bzw. $2,37 <$ als der Tabellenwert von $t(P=0,99; f=f_1+f_2-2=30+27-2=55) = 2,67$ nicht nachgewiesen, für die Plateauergebnisse bei $P = 99\%$ Wahrscheinlichkeit verfehlt, aber bei der Wahrscheinlichkeit von $P = 95\%$ mit $t = 2,16$ bzw. $2,37 >$ $t(P=0,95; f=55) = 1,67$ wiederum eindeutig nachgewiesen.

Allen Ansätzen lag die bei 105°C getrocknete Enquete-Ringversuchsprobe 1998 mit einer Einwaage von 7,5000 g / 250ml zugrunde. Die Messungen der gleichen Aufschluslösungen mit Hilfe des „ICP-Referenz-Gerätes“ der ehemaligen HLVA-Kassel (heute Hessisches Landeslabor) lassen vermuten, dass axiale Messungen vorliegen könnten.

Als Ursache der Unterschiede wird vermutet, dass Substanzen wie Eisen, Aluminium, Silikate, aber auch gebildete chlorierte und nitrierte Organika, bedingt durch den zeitlich fortschreitenden Aufschluss (Peaküberlagerungen, Sättel), als chemische Interferenzen zur Signalerhöhung insbesondere der Radialmessungen beitragen. Als weiteres Ergebnis liegen die Peakhöhenmessungen größtenteils auch im Einzelergebnis gegenüber den Peakflächen-ergebnissen geringfügig, aber nicht signifikant höher.

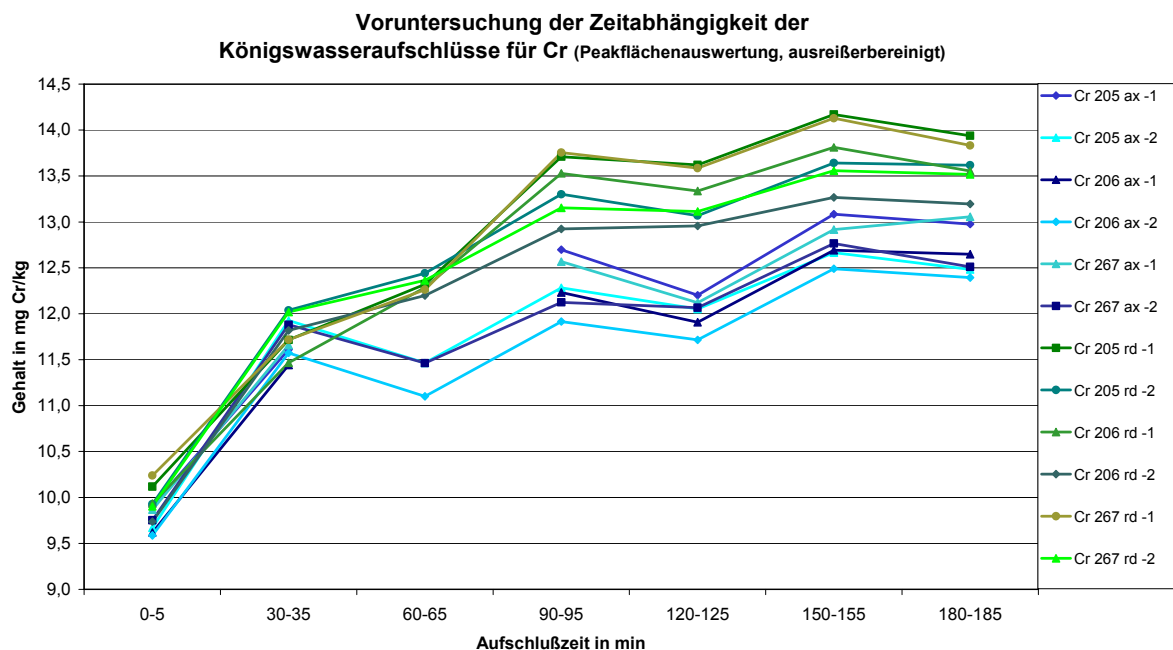


Diagramm 13: Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königswasseraufschlüsse für Cr, ausreißerbereinigt (PA, rd, ax)

Auch muss bemerkt werden, dass systematische Komponenten (hier: axiale und radiale Ergebnisse) bei der Auswertung der Ergebnisse zur Abschätzung der Vergleichsstandardabweichung von Ringversuchen (und weiterer Ringversuche) miteingehen. Von zufälligen Einzelfällen kann bei den gewonnenen Zn- und Cr-Daten nicht mehr die Rede sein. Alle Ergebnisse (radiale wie axiale) hätten zumindest bei diesem Ringversuch ausreißerfrei Berücksichtigung gefunden. Die Top-Down-Methode zur Abschätzung der Messunsicherheit und der Probenahmeunsicherheit mit Hilfe von Ringversuchen wird mit solchen nicht zufälligen und systematischen „Fehler“-komponenten abgewertet oder sogar in Frage gestellt.

Für den Praktiker sind die zeitabhängigen Aufschlussversuche insofern von Interesse, da man über die Zeitvorgabe von > 120 min nach DIN 11466 [113] (zurückgezogene Norm: DIN 38414-S7) nur zufällige Konzentrationsunterschiede vorfindet. In der Praxis bedingen längere Abkühlphasen für diese drei ausgewerteten Elemente keine nennenswerte Verluste durch die vorhandene Restwärme. Auch löst sich das extrahierbare Blei bereits nach sehr

kurzer Extraktionszeit vollständig aus dem Boden, eine aufschlusszeitabhängige Löslichkeit war für Blei nicht zu beobachten (siehe Diagramm 15).

Es konnten keine größeren Differenzen der Standardunsicherheit bei den Plateauergebnissen der Peakhöhenauswertung von Radialmessungen gegenüber denen von Peakflächen-messungen der Zn- und Cr-Axialmessungen nachgewiesen werden. Für Blei (siehe Diagramm 15) konnte man nur wellenlängenabhängige Konzentrationsunterschiede feststellen. Die Pb-283nm-Linie (283nm) wies sich für diese Versuchsserie als ungeeignet aus. Die Ergebnisse lagen teilweise doppelt so hoch wie die Ergebnisse der Pb-220nm-Linie (220nm). Die Ergebnisse für Cu und Ni liegen ebenfalls vor, sie waren aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

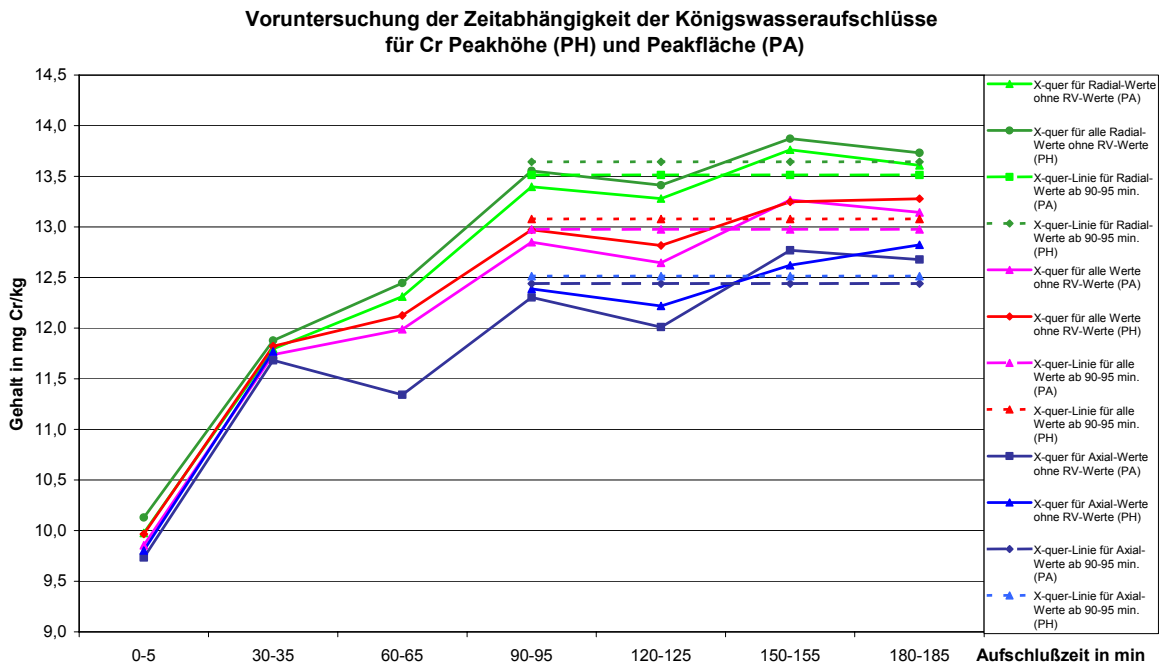


Diagramm 14: Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königwasseraufschlüsse für Cr, ausreißerbereinigt (PA, PH, rd, ax)

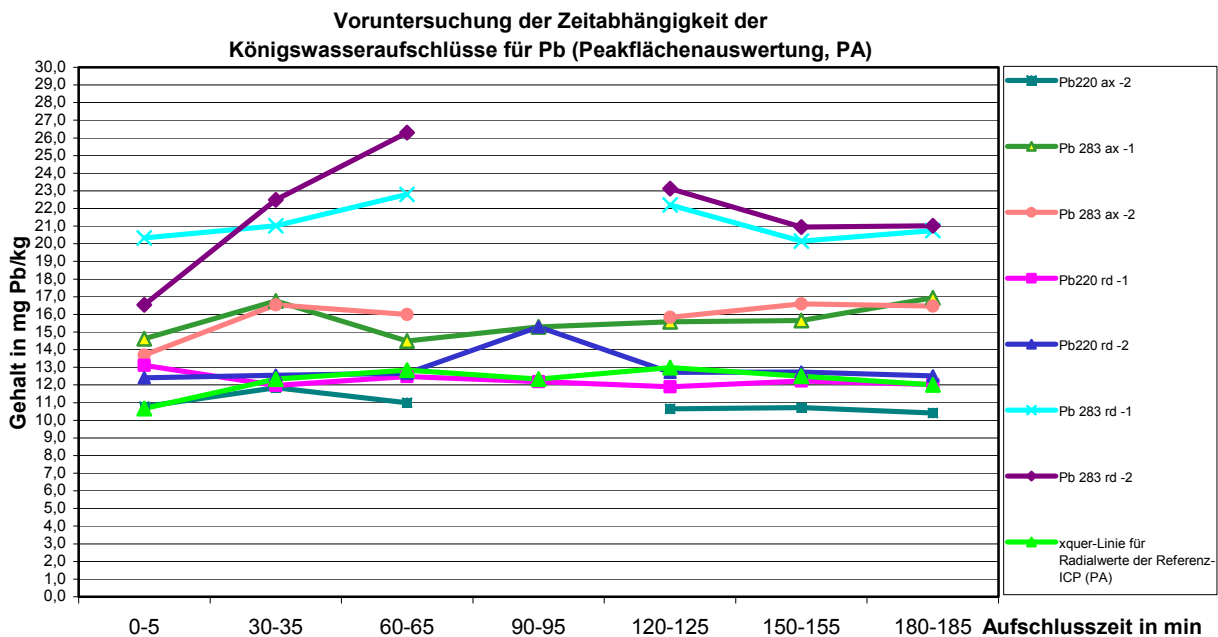


Diagramm 15: Voruntersuchung der Zeitabhängigkeiten der Königwasseraufschlüsse für Pb, ausreißerbereinigt (PA, rd, ax)

Tabelle 60: Zink-Ergebnisse der Plateaumessungen aus radialen und axialen Messungen der Linien im Vergleich mit der RV-Auswertung

Extraktionszeit in Minuten	0-5	30-35	60-65	90-95	120-125	+/- u	150-155	180-185	Mittelwert der Plateauwerte über alle Axial- bzw. Radialwerte	+/- u	n	
Gehalt-Angaben in mg/kg						V.stdabw. Stdabw./ u				Stdabw./ u		
RV-Messungen (Enquete), n = 45					22,41	1,732					180	
Zn 202 ax-1, Zn 202 ax-2, Zn 206 ax-1, Zn 206 ax-2, Zn 213 ax-1, Zn 213 ax-2					u =	0,258			F-, f-, s und t Berechnungen gemäß [122] Kap. 7.4 S.116-117			
Peakhöhe (PH), Daten aus Datei Zn2222HK												
xquer-Linie für Radialwerte der ICP-Ergebnisse (PH), n = 30	15,24	18,75	19,68	19,99	19,93		20,56	20,28	20,69	0,30	30	F= 2,7984
xquer-Linie für Axialwerte der ICP-Ergebnisse (PH), n = 27	14,47	18,31	18,31	18,03	17,64		18,71	18,47	18,22	0,50	27	f= 55
Peakfläche (PA), Daten aus Datei Zn2222AK												
xquer-Linie für Radialwerte der ICP-Ergebnisse (PA), n = 30	15,40	18,85	19,83	20,10	20,07		20,66	20,44	20,41	0,37	30	s= 1,6535
xquer-Linie für Axialwerte der ICP-Ergebnisse (PA), n = 27	14,75	18,54	18,54	18,29	17,92		18,97	18,77	18,50	0,50	27	t= 5,6297
Peakhöhe (PH), Daten aus Datei Zn2222HK												
xquer-Linie für Radialwerte der ICP-Ergebnisse (PH), n = 30	15,24	18,75	19,68	19,99	19,93		20,56	20,28	20,69	0,30	30	F= 1,2425
Peakfläche (PA), Daten aus Datei Zn2222AK												
xquer-Linie für Radialwerte der ICP-Ergebnisse (PA), n = 30	15,40	18,85	19,83	20,10	20,07		20,66	20,44	20,41	0,37	30	f= 55
Peakhöhe (PH), Daten aus Datei Zn2222HK												
xquer-Linie für Axialwerte der ICP-Ergebnisse (PH), n = 27	14,47	18,31	18,31	18,03	17,64		18,71	18,47	18,22	0,50	27	t= 3,5899
Peakfläche (PA), Daten aus Datei Zn2222AK												
xquer-Linie für Axialwerte der ICP-Ergebnisse (PA), n = 27	14,75	18,54	18,54	18,29	17,92		18,97	18,77	18,50	0,50	27	s= 2,0123

Tabelle 61: Chrom-Ergebnisse der Plateaumessungen aus radialen und axialen Messungen der Linien im Vergleich mit der RV-Auswertung													
Extraktionszeit in Minuten	0-5	30-35	60-65	90-95	120-125	+/- u	150-155	180-185	Mittelwert der Plateauwerte über alle Axial- bzw. Radialwerte	+/- u			
Gehalt-Angaben in mg/kg						V.stdabw. Stdabw./ u					Stdabw./ u		
RV-Messungen (Enquete), n = 47						14,37	1,023						
Cr 205 ax-1, Cr 205 ax-2, Cr 206 ax-1, Cr 206 ax-2, Cr 267 ax-1, Cr 267 ax-2						u =	0,149	F-, f-, s und t Berechnungen gemäß [122] Kap. 7.4 S.116-117					
Peakhöhe (PH), Daten aus Datei Cr2222HK													
xquer-Linie für Radialwerte der ICP-Ergebnisse (PH), n = 30	10,13 11,88		12,47	13,55	13,41		13,87	13,73	13,64	0,33	30	F= 1,2961	
xquer-Linie für Axialwerte der ICP-Ergebnisse (PH), n = 27	9,80 11,77		11,49	12,39	12,22		12,62	12,82	12,51	0,38	27	f= 55	
Peakfläche (PA), Daten aus Datei Cr2222AK													
xquer-Linie für Radialwerte der ICP-Ergebnisse (PA), n = 30	9,98 11,80		12,31	13,40	13,28		13,76	13,61	13,51	0,34	30	s= 1,795	
xquer-Linie für Axialwerte der ICP-Ergebnisse (PA), n = 27	9,73 11,68		11,34	12,30	12,01		12,77	12,68	12,44	0,38	27		
Peakhöhe (PH), Daten aus Datei Cr2222HK													
xquer-Linie für Radialwerte der ICP-Ergebnisse (PH), n = 30	10,13 11,88		12,47	13,55	13,41		13,87	13,73	13,64	0,33	30	F= 1,2425	
Peakfläche (PA), Daten aus Datei Cr2222AK													
xquer-Linie für Radialwerte der ICP-Ergebnisse (PA), n = 30	9,98 11,80		12,31	13,40	13,28		13,76	13,61	13,51	0,34	30	f= 55	
Peakhöhe (PH), Daten aus Datei Cr2222HK													
xquer-Linie für Axialwerte der ICP-Ergebnisse (PH), n = 27	9,80 11,77		11,49	12,39	12,22		12,62	12,82	12,51	0,38	27	t= 2,3711	
Peakfläche (PA), Daten aus Datei Cr2222AK													
xquer-Linie für Axialwerte der ICP-Ergebnisse (PA), n = 27	9,73 11,68		11,34	12,30	12,01		12,77	12,68	12,44	0,38	27	s= 1,8669	

4.6 Die Korngrößenbestimmung als Unsicherheitskomponente der Baule und Benedetti-Pichler Gleichung

4.6.1 Betrachtungen zur Korngröße

Bei der Probenahmeunsicherheit spielt die unterschiedliche Geometrie eines Kornes (Länge Breite, Höhe, ei-, kugelförmig, ellipsoid, kantig, gebrochen, usw.) eine wichtige und nicht zu vernachlässigende Rolle. Aufgrund dessen kann eine eindimensionale Messung eines Kornes zu unterschiedlichen Korngrößen und divergierenden Ergebnissen führen. Um diese Aussage zu untermauern, wird anhand eines „Kieselsteinmodelles“ und dessen „mehrdimensionaler“ Vermessung, sowie über dessen Geometrien und Volumina versucht, Ähnlichkeiten der Strukturen auf den Feinkornbereich zu übertragen und die Abweichungen von gemessenen Randbedingungen (Parameter „Kieselsteinvolumen“) zu realen Kornverteilungen im Feinkornbereich abzuschätzen. Das Modell soll hier helfen, die Unsicherheit der Korngrößenbestimmung im Feinkornbereich besser abzuschätzen. Selbstverständlich sind auch Abschätzungen mit Hilfe des Größtkornes möglich, mit entsprechend empirischen Erfahrungswerten der bekannten Unsicherheitsbeiträge oder nach Siebanalysen. Es muss wieder darauf hingewiesen werden, dass durch die potenziell eingehende Korngröße in die Formel von Baule und Benedetti-Pichler eine Bezugnahme auf das Größtkorn in dem Beispiel dieser Arbeit um den Faktor ca. 100! (2 mm Maschenweite verglichen mit ca. 0,001-0,015 mm tatsächlicher Korngröße) unterschiedliche Probenahmeunsicherheiten zu berücksichtigen sind.

In der Natur finden Zerkleinerungs- und Mahlvorgänge wie z. B. in einer Kugelmühle statt. Jedoch sind die Objekte entsprechend größer und in der Zusammensetzung in einem Fluss, der sein jährliches Geschiebe zur See transportiert und Mahl- sowie Zerkleinerungsvorgänge unterstellt, inhomogener. Die Gesteine werden an ihrer schwächsten Stelle, gemäß ihrer Kristallstruktur, in der Größe „gespalten“ und (schichtweise, als auch splitterartig) an gleich harten oder härteren Materialien abgeschliffen. Durch Erosion und durch klimatische Bedingungen (Temperaturschwankungen) wurden über Jahrmillionen unförmige große Steinbrocken in kleinere Steine zerkleinert und letztlich zu Kiesfraktionen zerrieben, trocken- und/oder nassvermahlen. Die Körperform dieser Objekte ist in den meisten Fällen mit denen von Rotationsellipsoiden vergleichbar. Draufsicht wie Seitenansicht stellen vielfach fast kreisrunde bis stark abgeflachte Ellipsen dar. Reine Bergkristallstufen mit eindeutiger Geometrie können auf diese Weise auch rundlich-ellipsoid abgeschliffen vorgefunden werden. Es sind hier weder geometrisch „exakte“ Kugeln, noch reine Kristallgeometrien im Geschiebe oder im Mahlgut möglich (Ausnahmen werden die Regel bestätigen). Die Geometrie eines solchen Ellipsoids dient hier zur Betrachtung der Korngröße bei Homogenisierungsmaßnahmen. Für geologische Boden- und Gesteinsproben ist damit für d^3 eine andere Geometrie in die Gleichungen Baules und Benedetti-Pichlers und Wilsons einzusetzen (z. B.: eines abgeflachten Drehellipsoids). Für beispielsweise kristallines NaCl empfiehlt sich natürlich die angepasste (würfelförmige) Struktur. Die Formel (4-11) könnte für (gleichförmige) Ellipsoide Anwendung finden. Dies bedeutet aber für die Praxis, dass für die gebräuchlichsten zur Analyse kommenden Proben auch eine Korngrößenanalyse sinnvoll ist, sofern nicht zuverlässig auf Angaben des Mühlenherstellers und bekannte Erfahrungswerte zurückgegriffen werden kann. Anhand rasterelektronischer Aufnahmen von gerundeten Sand- und kristallin-strukturierten Tonpartikeln in [116] lässt sich diese Annahme belegen.

Im Boden sind nach [117] die Tonminerale (ca. 40%) Aluminosilikate als blättchenförmige Kristalle nachweisbar. Sie sind in der Lage, Flüssigkeiten aufzunehmen und Funktionen eines „Ionenaustauschers“ wahrzunehmen. Beim Extraktionsverhalten spielen Oberflächeneffekte somit eine entscheidende Rolle. Sande bieten eine geringe Oberfläche von $< 100 \text{ m}^2/\text{kg}$, Schluff liegt bei $1000 \text{ m}^2/\text{kg}$, bei Tonen sind bis zu $5 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ möglich. So ist die Extraktionsfähigkeit der Metalle aus den Mineralien letztlich auch eine Funktion der Kontaktfläche zum sauren Extraktionsmedium. Sande müssen demnach feiner ausgemahlen werden, Tone sind bezüglich der Effizienz der Extraktion deutlich Korngrößenunempfindlicher. Es empfiehlt sich somit, auch einen der Korngröße korrelierenden Oberflächenfaktor als „Extraktions-Effizienzfaktor“ $F_{\text{eff}} \sim (A_{\text{Korngröße}}/A_{\text{tatsächlich}})$ einzusetzen. Ähnliche Kenngrößen sind auch als „Bodenzahl“ in der Chromatographie bekannt. Die Kenngröße könnte über das gewichtete Mittel aus Masseanteilen

und geschätzten Oberflächenanteilen berechnet werden. Auf jeden Fall wird eine Korngrößenuntersuchung, um die Mineralanteile in Sande, Tone und Schluff zu klassifizieren, für die Standardböden auf diesen Aspekt hin zu untersuchen sein. Denn je größer die Oberfläche in Relation zur Korngröße steht, um so kleiner wird die Probenahmeunsicherheit bezüglich der Extraktionsfähigkeit der Metalle sein. Es liegt nahe, eine Grenzkorngröße zu ermitteln, bei der sich aufgrund ausreichender Oberfläche die Probenahmeunsicherheit nur noch durch stoffliche Effekte (z. B. „Nuggeteffekte“), „Site-Effekte“ und dem analytischen Prozess unterscheiden, da die Extraktion aus dem Untersuchungsmaterial als vollständig betrachtet werden kann.

4.6.2 Analoge Größenuntersuchungen an Kieselsteinen

Kieselsteine ähneln abgeflachten Rotationsellipsoiden, die in Höhe, Länge und Breite vergleichbare Proportionsverhältnisse aufweisen. Eine Auswahl Kiesel aus dem Pondicherry-Delta ist idealisiert schematisch in Abbildung 20 ersichtlich:

Allgemeine Form: Flachkiesel

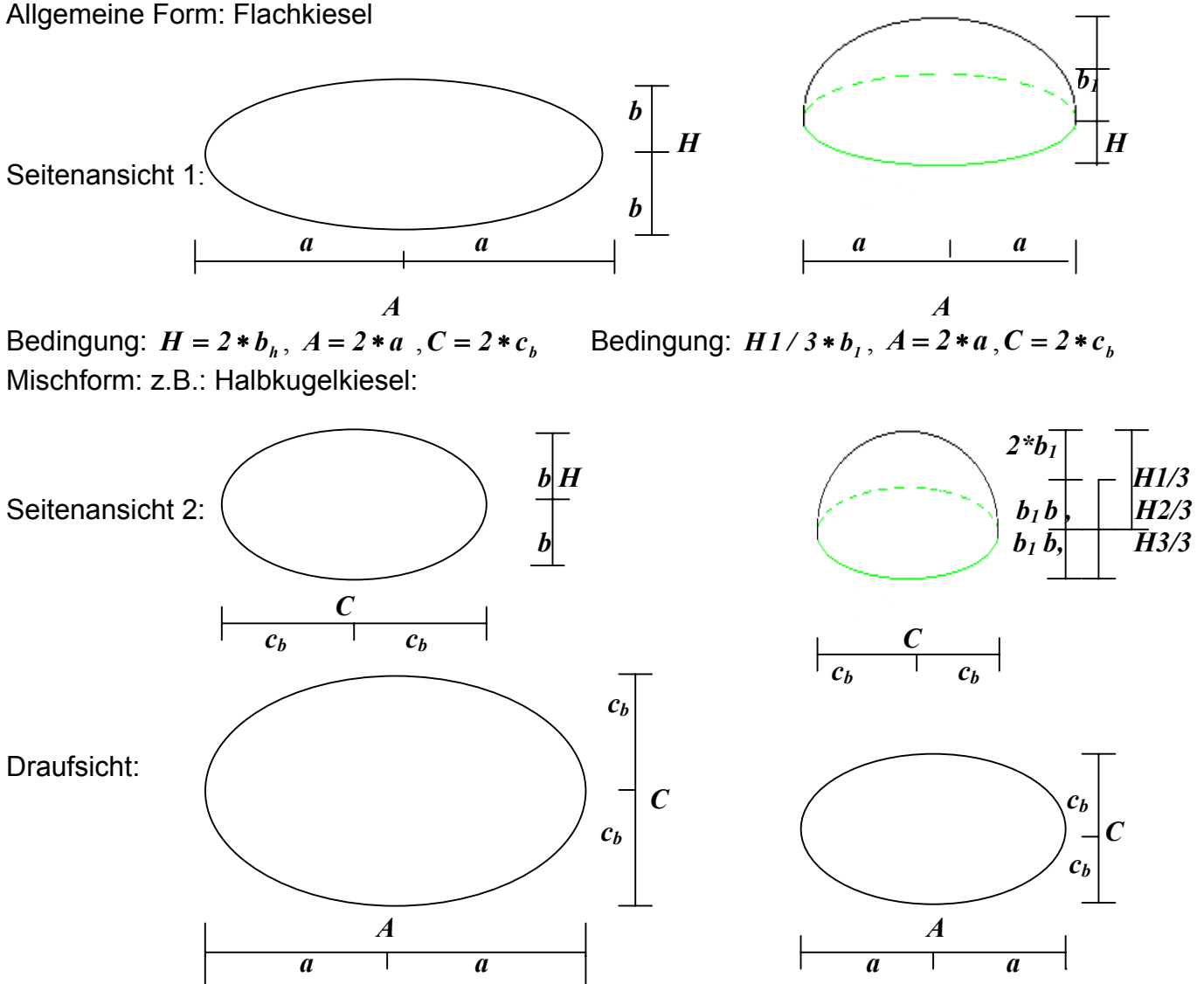


Abbildung 22: Idealisierte Geometrien der Kieselsteine

Demnach wären Fraktionen mit den Größenverhältnissen (in μm) 5:6:7; 8:10:12; 16:18:20 bzw. 12:25:30 und eine kleine Partikelfraktion mit den Seitenverhältnissen 12:25:30, sowie auch 25:25:25, sowie 30:30:30 denkbar, was den Verhältnissen der „Kieselsteinlängen-

messungen“ (mit Kieselsteinen des Pondicherry-Deltas) **H:C:A** für makroskopische Größenordnungen vergleichbar ist. Die Korngrößenmessungen mit Hilfe des Laserpartikelmessgerätes dürften demnach die oben beschriebenen drei vermessenen Ansichten eines Korpus darstellen. Dies wird auch von Anwendern bestätigt. Damit kann man **v** direkt nach Berechnung des Ellipsoidvolumens in die Baule-und-Benedetti-Pichler-Formel einsetzen. Wegen der Verknüpfung der Massenfraktionen mit den Dichten $\bar{\rho}^* v = m_w$ sind ebenfalls die Dichten der Bodenproben zu bestimmen. Folgende allgemeine Formel (4-11) zur Bestimmung des Drehellipsoidvolumens wurde hier für die Auswertung genutzt:

$$v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a \cdot b \cdot c \quad (4-11)$$

wobei **a, b, c** die Halblängen von **A, B, H** darstellen.

4.6.3 Berechnung der Korngröße und deren Standardabweichung

Nach dem Kieselsteinmodell für Drehellipsoide, dem Unsicherheitsanteil und aufgrund von Mehrfachmessungen konnten die Unsicherheitsbeiträge der Korngröße hinreichend genau abgeschätzt werden (Ergebnisse siehe Tabelle 35). In Tabelle 35 wurde auf die Berechnung der Drehellipsoide vom Verhältnis 12:25:30 verzichtet.

4.6.4 Durchführung der Korngrößenbestimmung(analytik)

Das 1,000 g luftgetrocknete Probengut wurde mit 2,000 g Na₆P₄O₁₀/l-Lösung unter Ausbildung einer stabilen Phosphatsuspension gerührt. Das suspendierte Probengut wurde in den Probenvorlagebehälter des Laserkorngrößenanalysators eingebracht. Ein Probenzuführungssystem, bestehend aus zwei Pumpen mit Schläuchen, garantierte die Umwälzung des Probengutes. Der Vorlagebehälter wurde für jede Einzelanalyse zu ca. ¾ (ca. 80ml in einem 100ml Becherglas) mit temperierter (20°C) Phosphatlösung gefüllt. Die Flüssigkeit diente zum einen zur Kühlung des Probenmaterials, zum anderen zur Übertragung von Vibrationen zur Aufrechterhaltung der Suspension. Die dann durchgeführten Doppelbestimmungen dienen auch zur internen Absicherung der Ergebnisse vom Probengut. Die Geräteeinstellung wählte man erfahrungsgemäß zwischen 0,1 - 45 µm. Die Lichtschwächung des einfallenden Laserstrahls ist proportional zum Durchmesser und zur Menge der Teilchen. In Abbildung 23 sind die Korngrößen der gemahlene Bodenmischproben X₁₋₂₅, X₁₇₋₂₅ und X_{RV} abgebildet, in Abbildung 24 zusätzlich die Summenhäufigkeit in %. In Abbildung 25 ist der Vergleich der Bodenprobe 9.1-4 als Originalprobe und mit vermahlene Proben ersichtlich:

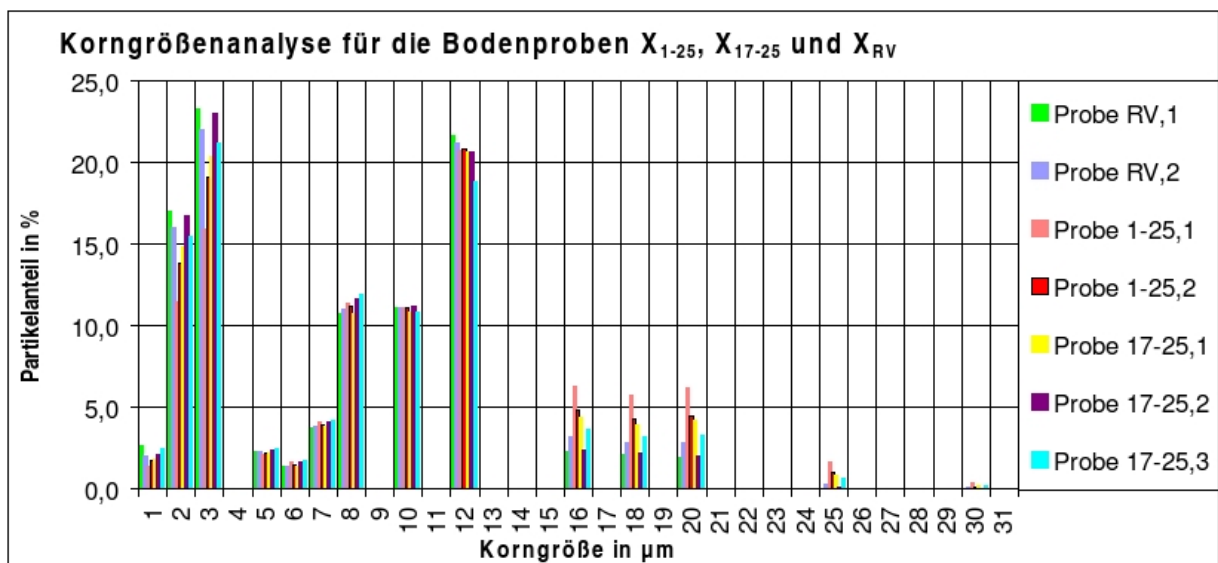


Abbildung 23: Korngrößenverteilung der Bodenmischproben X₁₋₂₅, X₁₇₋₂₅ und X_{RV}, gemahlen

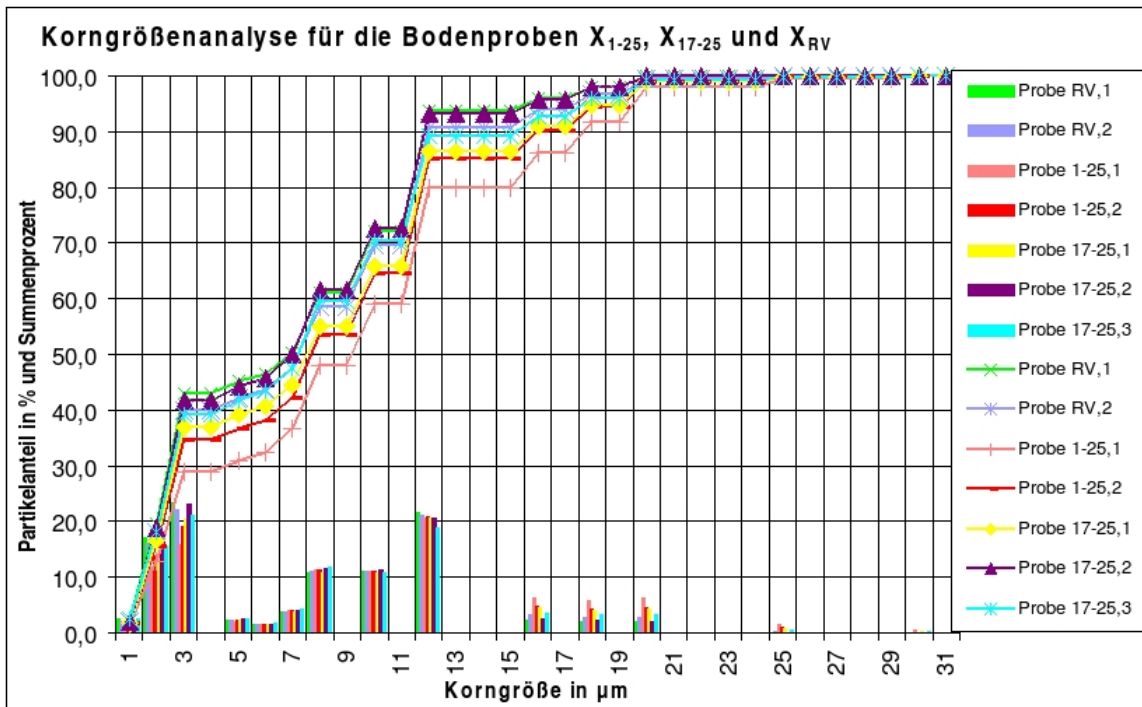


Abbildung 24: Korngößenverteilung und deren Summenhäufigkeit der Bodenmischproben X_{1-25} , X_{17-25} und X_{RV} , gemahlen

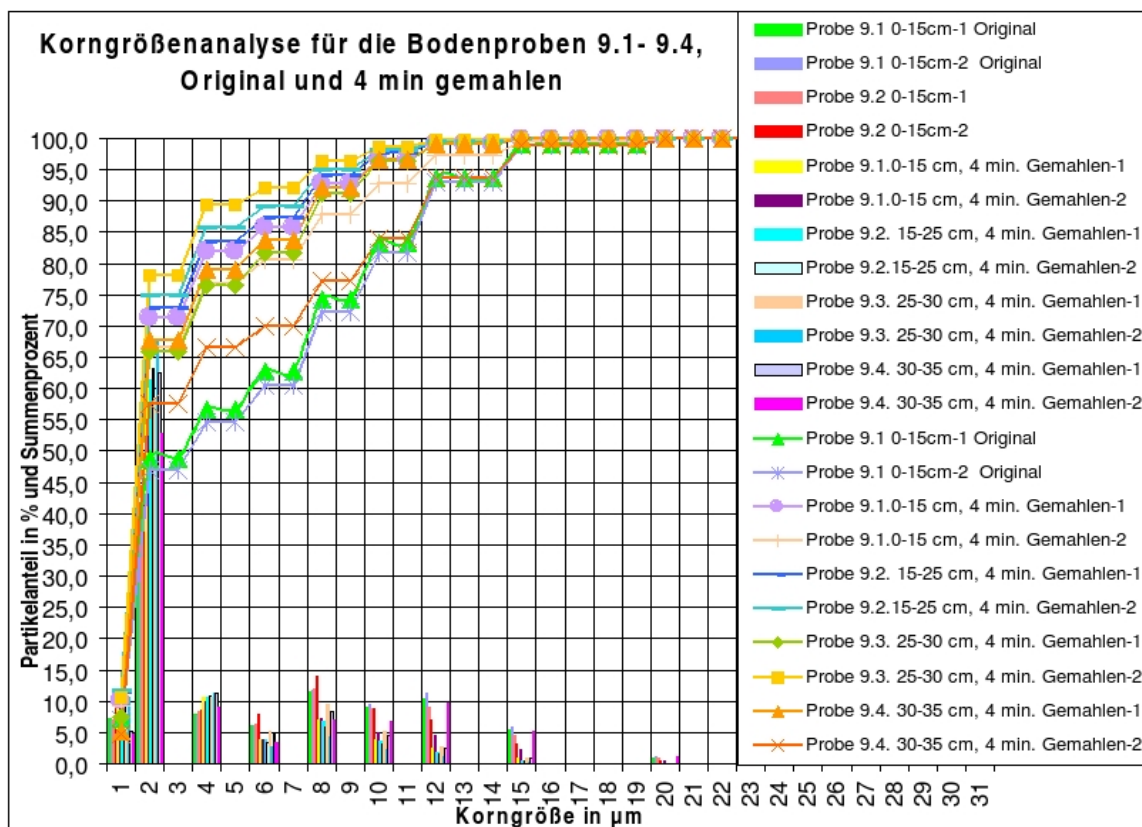


Abbildung 25: Korngößenverteilung und die Summenhäufigkeit der Bodenprobe 9.1-4, gemahlen und als Originalbodenprobe

Die Tabellendaten in Tabelle 62 und Tabelle 63 der Korngößenanalytik spiegeln die Datenlage der Laserpartikelmessungen wider: In Spalte 1) sind die vermessenen Korngrößendurchmesser dargestellt, in Spalte 3) sind die aufsummierten Kornanteile zu 100% addiert. Die Spalten 4) und 7) stellen die möglichen idealen Volumina gegenüber. Die Spalten 2), 5) und 7) belegen die Standardabweichungen aus Ergebnissen der Spalten 1), 4) und 6). Nach Umrechnung aus Tabelle 8) ergeben sich die Massenanteile in die Spalte 9).

Tabelle 62: Korngrößenverteilung der Proben - Teil 1

1) Angabe in μm $\bar{x} = a = d$	2) Standardab- weichung s aus $(n-1)$	3) Summe der Partikel in %	4) Würfelvolumen v_W $a^3 = v_W$	5) Standardab- weichung s aus $(n-1)$
26,86	4,22	100,00	19372,22	75,16
18,76	2,00	95,00	6606,88	7,95
16,81	1,54	90,00	4752,53	3,62
15,36	1,18	85,00	3626,91	1,64
14,27	0,98	80,00	2906,71	0,94
13,31	0,91	75,00	2355,67	0,76
12,41	0,85	70,00	1909,26	0,62
10,63	0,89	60,00	1200,19	0,70
8,79	0,86	50,00	678,16	0,64
5,99	1,63	40,00	214,61	4,35
4,64	1,47	35,00	99,90	3,20
3,82	0,75	30,00	55,93	0,41
3,37	0,20	25,00	38,42	0,008
3,14	0,13	20,00	30,92	0,002
2,93	0,09	15,00	25,08	0,001
2,73	0,06	10,00	20,38	0,000
2,39	0,12	5,00	13,60	0,002

Tabelle 63: Korngrößenverteilung der Proben - Teil 2

6) Kugel- volumen v_K $\frac{\pi}{6} * d^3 = v_K$	7) Standardab- weichung s aus $(n-1)$	8) Masse der Würfel m_W in μg $\rho * v_W = m_w$	9) m_W in %	10) Summen %
10143,27	39,35	2482,59	40,62	100,0
3459,35	4,16	846,68	13,85	59,38
2488,42	1,90	609,05	9,96	45,53
1899,05	0,86	464,80	7,60	35,57
1521,95	0,49	372,50	6,09	27,96
1233,43	0,40	301,88	4,94	21,87
999,69	0,33	489,35	8,01	16,93
628,42	0,37	307,61	5,03	8,92
355,08	0,34	173,81	2,84	3,89
112,37	2,28	27,50	0,45	1,05
52,31	1,68	12,80	0,21	0,60
29,29	0,22	7,17	0,12	0,39
20,12	0,004	4,92	0,08	0,27
16,19	0,001	3,96	0,06	0,19
13,13	0,000	3,21	0,05	0,12
10,67	0,000	2,61	0,04	0,07
7,12	0,001	1,74	0,03	0,03

Quelle: Datei: Korngröße1-2, Blatt 3

4.6.5 Abschätzung des Unsicherheitsbeitrages zur Korngrößenbestimmung

Mit Hilfe eines Laserpartikelmessgerätes wurden vom Ringversuchsboden und von Einzelbodenproben der Nr.: 5, 4, 9, 14, 17 die Korngrößenfraktionen bestimmt. Es galt gemäß Baule und Benedetti-Pichlers Formel den Unsicherheitsbeitrag der Korngröße mit abzuschätzen, da besonders dieser Wert mit dem Faktor 10^3 in die Berechnungsformel gewichtig eingeht. Nach Aussage von Praktikern werden zwischen dem Laserpartikelmessgerät und anderen Methoden systematische Abweichungen von nur $< \pm 5\%$ festgestellt, bezogen auf das Größtkorn. Somit lassen sich die Daten für eine Unsicherheitsbetrachtung der Korngrößenbestimmung nutzen. Die folgenden Ergebnisse wurden erfasst, wobei auch eine Mehrfachmessung eines Objektes durch seine verschiedenen Seitenansichten nicht auszuschließen war. Ein Indiz können die analogen Fraktionen verschiedener Korngrößen sein. Die Proben **1-25**, sowie die Proben **X₁₋₂₅** und **X₁₇₋₂₅**, sind zuvor mit einer Schlagkreuzmühle vorzerkleinert, durch einen 100 μm Siebeinsatz von Grobbestandteilen befreit und vorbehandelt worden. Es zeigt sich aber, dass auf diesen Vorbereitungsschritt hätte verzichtet werden können, da der Originalboden in dem Korngrößenmuster nahezu identisch war. Deutliche Verschiebungen finden sich aber nach dem Mahlen in einer Achat-Kugelmühle. Sie verbessern aber nicht die analytischen Ergebnisse.

4.6.6 Ergebnisse der Korngrößenschätzung in Kombination mit dem „Kieselsteinmodell“

Aus den gewichteten Mittelwertberechnungen der Korngrößenanalyse der gemahlene Bodenproben ergab sich eine mittlere Korngröße von $743,4 \mu\text{m}^3$, mit einer Schätzung der gewichteten Standardunsicherheit von $\pm 107,2 \mu\text{m}^3$.

Die Unsicherheitsbeiträge ergaben sich aus folgenden Berechnungen:

- 1.) für die kristallinen Anteile wurden für die Seitenlängen **a, b, c: $1, \pm 1, \pm 1 \mu\text{m}$** entsprechend zugrunde gelegt und die Differenzen als Unsicherheitsbeiträge dargestellt.
 - 2.) Die ellipsoiden Partikel dienten der Standardabweichung der Kieselsteinuntersuchung mit vergleichbarer Seitenlänge.
 - 3.) Für die kugelförmigen Partikel galt für $d^3 \cdot \pi / 6$ mit **$d \pm 1 \mu\text{m}$** Differenz zwischen den unterschiedlichen Größen als Unsicherheitsbeitrag der Partikel.
- Folgende Bildnachweise sollen dies belegen:

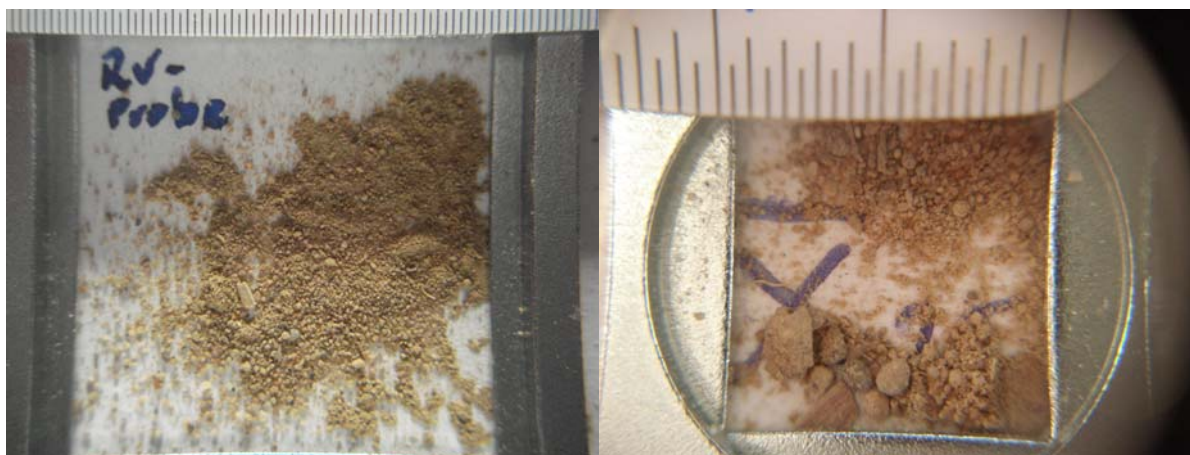


Abbildung 26: RV-Originalprobe, Teilstrich $\approx 0,5 \text{ mm}$ Abbildung: x_{1-25} -Originalprobe mit Grobkorn

Tabelle 64: Berchenungstabelle zur Korngrößenbestimmung hier: Auswertungen der Anteile für Partikel in den Bodenproben RV, X1-25 und 17-25 (Referenzdatei: kiesel1b, Tabelle 3)

Auswertungen der Anteile für Partikel in den Bodenproben RV, X1-25 und 17-25

	<i>Anteile Korngröße</i>	<i>Vol.-anteile bez.auf 100%</i>	μm	μm	μm	V	l/F	V_{tot}	$u \text{ in } \%$	μm^3	μm^3	μm^3
						V_{Kub}					<i>max +</i>	<i>min -</i>
kristallin	16,62	24,90	1	2	2	4,00	1,00	4,00	25,00	1,0	5,0	3,0
kristallin	18,32	27,44	1	3	3	9,00	1,00	9,00	11,11	1,0	10,0	8,0
						$V_{\text{Ellipsoid}}$						
ellipsoid	2,6	3,89	5	6	7	109,96	0,59	186,91	13,31	24,9	211,8	162,0
ellipsoid	4	5,99	7	8	12	351,86	0,51	689,68	8,39	57,9	747,5	631,8
ellipsoid	11,16	16,72	8	10	12	502,65	0,57	884,97	11,40	100,9	985,9	784,1
ellipsoid	3,88	5,81	16	18	20	3015,93	0,59	5096,14	14,17	721,9	5818,0	4374,3
						V_{Kugel}						
kugelförmig	9,3	13,93	12	12	12	904,78	1,00	904,78	22,97	207,9	1112,6	696,9
kugelförmig	0,73	1,09	25	25	25	8181,23	1,00	8181,23	12,49	1021,5	15598,5	12675,8
kugelförmig	0,15	0,22	30	30	30	14137,17	1,00	14137,17	10,34	1461,4	15598,5	12675,8
	<u>66,76</u>	<u>100</u>										
								V_{tot}		$Gew. \text{ Mittel}$		$Gew. \text{ u+/-}$
kubisch	16,62	24,90	1	2	2	4,00	1,00	4,00	25,00	0,996		0,249
kubisch	18,32	27,44	1	3	3	9,00	1,00	9,00	11,11	2,470		0,274
						$V_{\text{Ellipsoid}}$						
ellipsoid	2,6	3,89	5	6	7	109,96	0,59	186,91	13,31	7,3		0,969
ellipsoid	4	5,99	7	8	12	351,86	0,51	689,68	8,39	41,3		3,467
ellipsoid	11,16	16,72	8	10	12	502,65	0,57	884,97	11,40	147,9		16,866
ellipsoid	3,88	5,81	16	18	20	3015,93	0,59	5096,14	14,17	296,2		41,955
						V_{Kugel}						
kugelförmig	9,3	13,93	12	12	12	904,78	1,00	904,78	22,97	126,0		28,957
kugelförmig	0,73	1,09	25	25	25	8181,23	1,00	8181,23	12,49	89,5		11,170
kugelförmig	0,15	0,22	30	30	30	14137,17	1,00	14137,17	10,34	31,8		3,283
Summe		<u>100,00</u>					Summen	30093,87	129,17	743,4		107,2
										μm^3		μm^3
							Summe	30093,87		743,4	+/-	107,2

4.7 Ergebnisse der Probenahmeunsicherheitsbestimmung

Die Ergebnisse der Probenahmeunsicherheitsbestimmung anhand der Gleichung nach Baule und Benedetti-Pichler basieren auf der Formel (2-1) bzw. (2-9). Die Unsicherheitsquellen der Probenahme und der Probenvorbereitung wie

- Heterogenität oder Inhomogenität,
- Effekte der Probenahmestrategie, Protokoll (regelmäßige, unregelmäßig-verteilte, zufällige und proportionale Probenahmeeffekte),
- Bewegungseffekte (bei transportierten Gütern, z. B. Partikeldichte, Dichteverteilung, Korngrößenverteilung),
- Aggregatzustand des Probengutes (fest, flüssig, gasförmig),
- Temperatur- und Druckeffekte,
- Probenahmeeffekte und Probenzusammenstellung (z. B. Adsorptionseffekte, Klusterbildung, Zerfall- und chemische Reaktionsprozesse an Luft und Oberflächen)
- Kontamination, Querkontamination,
- Transport und Probenschutz,
- Homogenisierung und Probenteilungseffekte,
- Trocknung,
- Zerkleinerung, Vermahlung,
- Auflösung, Verteilung, Extraktion,
- Derivatisierung und chemische Umsetzung,
- Verdünnungsfehler, Aufkonzentrierung / Verdünnungseffekte,
- Kontrolle der Anreicherungseffekte

lassen sich zahlenmäßig nicht immer einzeln erfassen [114]. Es war jedoch möglich, anhand von Datenreihen der zweidimensionalen Varianzanalyse, der Ergebnissen aus den Vorversuchen des Bodenringversuchs und den varianzanalytischen Auswertungen der Ringversuchsergebnisse selbst zumindest die Teilkomponenten zu berechnen. Die Ergebnisse für die Berechnung der Formel nach Baule-und Benedetti-Pichler wurden mit der zweidimensionalen VA-Berechnung normalverteilt und rechteckverteilt verglichen:

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2}{\bar{\rho}^4} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{a^3 * \bar{\rho}}{m_p} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1}\right) * \left(1 - \frac{3m_p}{4m_G}\right)^2 \quad (3 - 26)$$

$$s_{pTV}^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * (P_1 - P_2)^2 * a^3 * \bar{\rho} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1}\right) * \left\{1 - \frac{3}{4} * \frac{m_p * a^3 * \bar{\rho}}{a^3 * \bar{\rho} * m_G}\right\}^2 \quad (3 - 26a)$$

oder:

$$s_{pTV}^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2 * (P_1 - P_2)^2}{\bar{\rho}^4 * m_p} * a^3 * \bar{\rho} * p_1 * (1 - p_1) * \left\{1 - \frac{3}{4} * \frac{n}{N}\right\}^2 \quad (3 - 28)$$

Der oben dargestellte Formel-Ausdruck stellt bereits die Probenahmeunsicherheit dar. Sie ist **binominalverteilt**. Die Tabellen 61-63 mit den Formelbeschreibungen der RV-Ergebnisse für Zn, Cr, und Blei sowie die eigenen und HLVA-Ergebnisse der gleichen Elemente des gleichen Bodens wurden ausgewertet. Eine dritte Formeldarstellung stellt die Annahme für diese Betrachtung dar. Da aber die Einzelergebnisse Bestandteil dieser Gleichung sind und der Normalverteilung folgen, müssen die relativen Unsicherheitsanteile [90] im Rahmen der Unsicherheitsbetrachtung hinzuaddiert bzw. berücksichtigt werden. Dies führt im Spurenbereich zu deutlich höheren Schätzungen der Probenahmeunsicherheiten. Für den

geprüften Boden -dies lässt sich für landwirtschaftlich genutzte Böden weitestgehend verallgemeinern- sind die Ergebnisse auffällig niedrig. Diese Auffälligkeit sollte sich durch varianzanalytische Vergleiche teilweise bestätigen. Auffällige Hot-Spot-Ergebnisse wurden deshalb mit der Eckwerteberechnung (EB) bestimmt und abgeschätzt.

Tabelle 65: Zwischenergebnisse der Faktoren der Baule und Benedetti-Pichler-Gleichung

Folgende Einzelergebnisse wurden festgestellt oder liegen nach Literaturangaben vor:							
BBePi-Faktoren		Zn	(Std)-Abw.	Cr	(Std)-Abw.	Pb	(Std)-Abw.
			+/- u		+/- u		+/- u
ρ_1	=	2,5638	0,0120701	2,5638	0,0120701	2,5638	0,0120701 g/cm ³
ρ_2	=	7,140	0,0005774	7,140	0,0005774	11,340	0,0005774 g/cm ³
P_1	=	1,00E+06		1,00E+06		1,00E+06	mg/kg
P_2	=	22,4122	1,7319	14,3697	1,0230	12,7159	1,7020 mg/kg
$\bar{\rho}$	=	2,563837	0,01208	2,563837	0,01208	2,563837	0,01208 g/cm ³
m_p	=	750		750		750	g
$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3 = v$	= a ³	743,4483	107,19	743,4483	107,19	743,4483	107,19 µm ³
\bar{c}_{p1}	=	22,4122	1,7319	14,3697	1,0230	12,716	1,7020 mg/kg

4.7.1 Die Ergebnisse der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler

Folgende Ergebnisse der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler sind für die drei Elemente Zn, Cr, Pb wie in den Tabellen 61-63 wie folgt berechnet (geschätzt) worden (Referenz: sperneu281209, Blatt sPBerech-neu-3-300408-Zn, sPBerech-neu-3-200508-Cr, sPBerech-neu-3-200508-Pb):

Tabelle 66: Übersicht über die analytischen Anteile der Probenahmeunsicherheit unter Berücksichtigung des Erweiterungsfaktors k=1, 2 sowie das dazugehörige relative Ergebnis

Ringversuchsergebnisse (RV) und eigene Ergebnisse der Bodenuntersuchung (HLVA-M), (EM)	Gehalt	(Baule und Benedetti-Pichler)	(NV-Anteile)	Erweiterte Probenahmeunsicherheit für den (NV) Anteil pauschal mit k=2	Gesamtunsicherheit der Probenahme inklusive der erweiterten Unsicherheit der normalverteilten Anteile	
	\bar{c}_{p1}	s_p	s_p		$\sqrt{s_p(BBePi)^2 + s_p(NV)^2}$	rel. in %
	in mg/kg	+/- in mg/kg				
Zn (RV)	22,4122	0,0143	4,444	8,89	4,4(443)	19,8
Zn (HLVA-M)	25,7917	0,0135	9,125	18,25	9,1(250)	35,4
Zn (EM)	23,3169	0,0128	8,372	16,74	8,3(720)	35,9
Cr (RV)	14,3697	0,0114	2,750	5,50	2,7(500)	19,1
Cr (HLVA-M)	15,9062	0,0106	8,506	17,01	8,5(060)	53,5
Cr (EM)	15,4622	0,0105	6,740	13,48	6,7(400)	43,6
Pb (RV)	12,7159	0,0136	3,486	6,97	3,4(860)	27,4
Pb (HLVA-M)	13,9599	0,0125	3,630	7,26	3,6(300)	26,0
Pb (EM)	13,0433	0,0121	7,216	14,43	7,2(160)	55,3

Tabelle 67: Abschätzung der Probenahmeunsicherheit für Zink

PnU für Zn

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2}{\bar{\rho}^4} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{a^3 * \bar{\rho}}{m_p} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \right) * \left(1 - \frac{3m_p}{4m_G} \right)^2 \quad (2 - 15, 3 - 26)$$

A in mg/kg= 999977,5878
 B in mg/kg= 22,4122
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 576
 s_p²= 0,0002
 s_p= 0,0143

RV-Ergebnis, Gesamtprobenmasse aller RV-Teilnehmer

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
			Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²		*(1E+06 - 22,4122)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,434E-10 cm ³	8,0478E-06	*(1 - 8,05E-06) [*]	(1 - 0,75) [*]	576	3,142
2,56384 (g/cm ³) ⁴						576 g					80000	6
Rho-quer						Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

A in mg/kg= 999977,5878
 B in mg/kg= 22,4122
 Rho2 in g/cm3= 8,04786E-06
 m_p in g= 12
 s_p²= 0,0099
 s_p= 0,0996

RV-Ergebnis, Gesamtprobenmasse der 4 Einzelproben

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
			Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²		*(1E+06 - 22,4122)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,434E-10 cm ³	8,0478E-06	*(1 - 8,05E-06) [*]	(1 - 0,75) [*]	12	3,142
2,56384 (g/cm ³) ⁴						12 g					80000	6
Rho-quer						Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

A in mg/kg= 999977,5878
 B in mg/kg= 22,4122
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 3
 s_p²= 0,0396
 s_p= 0,1991

RV-Ergebnis, Einzelprobe

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
			Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²		*(1E+06 - 22,4122)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,434E-10 cm ³	8,0478E-06	*(1 - 8,05E-06) [*]	(1 - 0,75) [*]	3	3,142
2,56384 (g/cm ³) ⁴						3 g					80000	6
Rho-quer						Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

A in mg/kg= 999977,5878
 B in mg/kg= 22,4122
 Rho2 in g/cm3= 8,04786E-06
 m_p in g= 7,5
 s_p²= 0,0159
 s_p= 0,1259

RV-Ergebnis, eigene Einzelprobe

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
			Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²		*(1E+06 - 22,4122)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,434E-10 cm ³	8,0478E-06	*(1 - 8,05E-06) [*]	(1 - 0,75) [*]	7,5	3,142
2,56384 (g/cm ³) ⁴						7,5 g					80000	6
Rho-quer						Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

A in mg/kg= 999974,2083
 B in mg/kg= 25,7917
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 750
 s_p²= 0,0002
 s_p= 0,0135

Eigener Aufschluss, HLVA-Ergebnisse, Gesamtprobenmasse der beprobten Fläche

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
			Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²		*(1E+06 - 25,7917)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,434E-10 cm ³	9,2613E-06	*(1 - 9,26E-06) [*]	(1 - 0,75) [*]	750	3,1416
2,56384 (g/cm ³) ⁴						750 g					23128422124	6
Rho-quer						Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 999976,6831
 A in mg/kg= 23,3169
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 750
 s_p²= 0,0002
 s_p= 0,0128

Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus Peakflächen und -höhergebnissen, Gesamtprobenmasse der beprobten Fläche

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
			Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²		*(1E+06 - 23,3169)(mg/kg) ²			2,5639 (g/cm ³) ¹	7,434E-10 cm ³	8,3727E-06	*(1 - 8,37E-06) [*]	(1 - 0,75) [*]	750	3,1416
2,56386 (g/cm ³) ⁴						750 g					23128579087	6
Rho-quer						Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

Fortsetzung Tabelle 67: Abschätzung der Probenahmeunsicherheit für Zink

B in mg/kg=	999976,6831	<i>Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus Peakflächen und -höhen Ergebnissen, Gesamtprobenmasse für eine Einzelprobe</i>												
A in mg/kg=	23,3169	Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m_p	Vol.-faktor
Rho2 in g/cm ³ =	2,5638			Faktor in (mg/kg) ²						$n1/n$	$n2/n$			
m_p in g=	30													
s_p^2 =	0,0041	7,14	(g/cm ³) ²	2,5638	(g/cm ³) ²	*(1E+06 - 23,3169)(mg/kg)*		2,5639	(g/cm ³) ¹	7,434E-10	cm ³	* 8,3727E-06 *(1 - 8,37E-06)*	(1 - 0,75 * 30)	* 3,1416
s_p =	0,0642	2,56386 (g/cm ³) ⁴						30 g				23128579087	6	
		Rho-quer						Probenmasse m_p				Gesamtmasse m_G		
B in mg/kg=	999976,6831	<i>Eigener Aufschluss, gemittelte eigene Ergebnisse aus Peakflächendaten und -höhendaten</i>												
A in mg/kg=	23,3169	Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m_p	Vol.-faktor
Rho2 in g/cm ³ =	2,5638			Faktor in (mg/kg) ²						$n1/n$	$n2/n$			
m_p in g=	7,5													
s_p^2 =	0,0165	7,14	(g/cm ³) ²	2,5638	(g/cm ³) ²	*(1E+06 - 23,3169)(mg/kg)*		2,5639	(g/cm ³) ¹	7,434E-10	cm ³	* 8,3727E-06 *(1 - 8,37E-06)*	(1 - 0,75 * 7,5)	* 3,1416
s_p =	0,1285	2,56386 (g/cm ³) ⁴						7,5 g				23128579087	6	
		Rho-quer						Probenmasse m_p				Gesamtmasse m_G		
B in mg/kg=	999977,5878	<i>Modellberechnung für diese Arbeit für die RV-Teilnehmer, Korngröße ca. 30 µm</i>												
A in mg/kg=	22,4122	Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m_p	Vol.-faktor
Rho2 in g/cm ³ =	2,53989			Faktor in (mg/kg) ²						$n1/n$	$n2/n$			
m_p in g=	576													
s_p^2 =	7,420E-03	7,14	(g/cm ³) ²	2,5638	(g/cm ³) ²	*(1E+06 - 22,4122)(mg/kg)*		2,5639	(g/cm ³) ¹	0,0030	cm ³	* 8,0479E-06 *(1 - 8,05E-06)*	(1 - 0,75 * 576)	* 3,1416
s_p =	0,0861	2,56386 (g/cm ³) ⁴						576 g				80000	6	
		Rho-quer						Probenmasse m_p				Gesamtmasse m_G		
B in mg/kg=	999960,757	<i>Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus AAS-Ergebnissen, 2. Probenahmeserie mit Hot-Spot</i>												
A in mg/kg=	39,24304199	Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m_p	Vol.-faktor
Rho2 in g/cm ³ =	2,5638			Faktor in (mg/kg) ²						$n1/n$	$n2/n$			
m_p in g=	90													
s_p^2 =	0,0023	7,14	(g/cm ³) ²	2,5638	(g/cm ³) ²	*(1E+06 - 39,2430)(mg/kg)*		2,5639	(g/cm ³) ¹	7,434E-10	cm ³	* 1,4092E-05 *(1 - 1,41E-05)*	(1 - 0,75 * 90)	* 3,1416
s_p =	0,0481	2,56390 (g/cm ³) ⁴						90 g				23128947450	6	
		Rho-quer						Probenmasse m_p				Gesamtmasse m_G		
A in mg/kg=	999969,108	<i>Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus AAS-Ergebnissen, 2. Probenahmeserie ohne Hot-Spot</i>												
B in mg/kg=	30,8920	Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m_p	Vol.-faktor
Rho2 in g/cm ³ =	2,5638			Faktor in (mg/kg) ²						$n1/n$	$n2/n$			
m_p in g=	90													
s_p^2 =	0,0018	7,14	(g/cm ³) ²	2,5638	(g/cm ³) ²	*(1E+06 - 30,8920)(mg/kg)*		2,5639	(g/cm ³) ¹	7,434E-10	cm ³	* 1,1093E-05 *(1 - 1,11E-05)*	(1 - 0,75 * 90)	* 3,142
s_p =	0,0426	2,56388 (g/cm ³) ⁴						90 g				80000	6	
		Rho-quer						Probenmasse m_p				Gesamtmasse m_G		

Tabelle 68: Abschätzung der Probenahmeunsicherheit für Chrom

PnU für Cr

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2}{\bar{\rho}^4} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{a^3 * \bar{\rho}}{m_p} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \right) * \left(1 - \frac{3m_p}{4m_G} \right)^2 \quad (2 - 15, 3 - 26)$$

B in mg/kg= 99985,6303
 A in mg/kg= 14,3697
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 576
 s_p²= 0,0001
 s_p= 0,01144

RV-Ergebnis

Rho1	Rho2	B Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
		Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²	*(1E+06 - 14,3697)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,43E-10 cm ³	5,1598E-06	*(1 - 5,16E-06) [*]	1 - 0,75	576	3,142
2,56382 (g/cm ³) ⁴					576 g					80000	6
Rho-quer					Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 99984,3468
 A in mg/kg= 15,6532
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 750
 s_p²= 0,0001
 s_p= 0,01052

Eigener Aufschluss, HLVA-Ergebnisse

Rho1	Rho2	B Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
		Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²	*(1E+06 - 15,6532)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,43E-10 cm ³	5,6207E-06	*(1 - 5,62E-06) [*]	1 - 0,75	750	3,1416
2,56383 (g/cm ³) ⁴					750 g					23128271835	6
Rho-quer					Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 99984,7203
 A in mg/kg= 15,2797
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 750
 s_p²= 0,0001
 s_p= 0,01040

Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus Peakflächen und -höhenenergebnissen

Rho1	Rho2	B Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
		Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²	*(1E+06 - 15,2797)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,43E-10 cm ³	5,4866E-06	*(1 - 5,49E-06) [*]	1 - 0,75	750	3,1416
2,56383 (g/cm ³) ⁴					750 g					23128266298	6
Rho-quer					Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 99984,7203
 A in mg/kg= 15,2797
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 30
 s_p²= 0,0027
 s_p= 0,05199

Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus Peakflächen und -höhenenergebnissen, Gesamtprobenmasse für eine Einzelprobe

Rho1	Rho2	B Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
		Faktor in (mg/kg) ²					n1/n	n2/n			
7,14 (g/cm ³) ²	2,5638 (g/cm ³) ²	*(1E+06 - 15,2797)(mg/kg) ²			2,5638 (g/cm ³) ¹	7,43E-10 cm ³	5,4866E-06	*(1 - 5,49E-06) [*]	1 - 0,75	30	3,1416
2,56383 (g/cm ³) ⁴					30 g					23128266298	6
Rho-quer					Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

Fortsetzung Tabelle 68: Abschätzung der Probenahmeunsicherheit für Chrom

B in mg/kg= 999985,6303

A in mg/kg= 14,3697

Rho2 in g/cm3= 2,53989

m_p in g= 576

s_p² = 0,0048

s_p = 0,0690

Modellberechnung laut dieser Arbeit

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor	
			Faktor in (mg/kg) ²										
7,14	(g/cm ³) ²	2,5638	(g/cm ³) ²	*(1E+06 - 14,3697)	(mg/kg) ²	2,5638	(g/cm ³) ¹	0,0030	cm ³	5,1598E-06	(1 - 0,75) *	576	3,1416
2,56382	(g/cm ³) ⁴					576	g				80000	6	
Rho-quer						Probenmasse m _p				Gesamtmasse m _G			

B in mg/kg= 999985,6641

A in mg/kg= 14,3359

Rho2 in g/cm3= 2,56380

m_p in g= 90

s_p² = 0,0008

s_p = 0,0291

Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus AAS-Ergebnissen, 2. Probenahmeserie mit Hot-Spot

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor	
			Faktor in (mg/kg) ²										
7,14	(g/cm ³) ²	2,5638	(g/cm ³) ²	*(1E+06 - 14,3359)	(mg/kg) ²	2,5638	(g/cm ³) ¹	7,43E-10	cm ³	5,1477E-06	(1 - 0,75) *	90	3,1416
2,56382	(g/cm ³) ⁴					90	g				23128252308	6	
Rho-quer						Probenmasse m _p				Gesamtmasse m _G			

B in mg/kg= 999986,6141

A in mg/kg= 13,3859

Rho2 in g/cm3= 2,56380

m_p in g= 90

s_p² = 0,0008

s_p = 0,0281

Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus AAS-Ergebnissen, 2. Probenahmeserie ohne Hot-Spot

Rho1	Rho2	B	Anteil P2	Anteil P1	A	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis	Teilchenverhältnis	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor	
			Faktor in (mg/kg) ²										
7,14	(g/cm ³) ²	2,5638	(g/cm ³) ²	*(1E+06 - 13,3859)	(mg/kg) ²	2,5638	(g/cm ³) ¹	7,43E-10	cm ³	4,8066E-06	(1 - 0,75) *	90	3,1416
2,56382	(g/cm ³) ⁴					90	g				23128238225	6	
Rho-quer						Probenmasse m _p				Gesamtmasse m _G			

Tabelle 69: Abschätzung der Probenahmeunsicherheit für Blei

PnU für Pb

$$s_p^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2}{\bar{\rho}^4} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{a^3 * \bar{\rho}}{m_p} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \right) * \left(1 - \frac{3m_p}{4m_G} \right)^2 \quad (2 - 15, 3 - 26)$$

B in mg/kg= 999987,2841
 A in mg/kg= 12,7159
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 576
 s_p² = 0,0002
 s_p = 0,0136

RV-Ergebnis

Rho1	Rho2	B Anteil P2 Anteil P1 A Faktor in (mg/kg) ²	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis n1/n	Teilchenverhältnis n2/n	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
11,3400 (g/cm ³) ²	2,564 (g/cm ³) ²	(1E+06 - 12,7159)(mg/kg) ²	2,5638 (g/cm ³) ¹	7,4E-10 cm ³	2,87489E-06	(1 - 2,8749E-06)	1 - 0,75	576	3,142
2,56383 (g/cm ³) ⁴			576 g					80000	6
Rho-quer			Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 999986,0401
 A in mg/kg= 13,95986991
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 750
 s_p² = 0,0002
 s_p = 0,0125

Eigener Aufschluss, HLVA-Ergebnisse

Rho1	Rho2	B Anteil P2 Anteil P1 A Faktor in (mg/kg) ²	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis n1/n	Teilchenverhältnis n2/n	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
11,3400 (g/cm ³) ²	2,564 (g/cm ³) ²	(1E+06 - 13,9599)(mg/kg) ²	2,5638 (g/cm ³) ¹	7,4E-10 cm ³	3,15615E-06	(1 - 3,1562E-06)	1 - 0,75	750	3,1416
2,56383 (g/cm ³) ⁴			750 g					23128319322	6
Rho-quer			Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 999986,9567
 A in mg/kg= 13,0433
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 750
 s_p² = 0,0001
 s_p = 0,0121

Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus Peakflächen und -höhen Ergebnissen, nur 220nm-Linien

Rho1	Rho2	B Anteil P2 Anteil P1 A Faktor in (mg/kg) ²	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis n1/n	Teilchenverhältnis n2/n	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
11,3400 (g/cm ³) ²	2,564 (g/cm ³) ²	(1E+06 - 13,0433)(mg/kg) ²	2,5638 (g/cm ³) ¹	7,4E-10 cm ³	2,94891E-06	(1 - 2,9489E-06)	1 - 0,75	750	3,1416
2,56383 (g/cm ³) ⁴			750 g					23128302915	6
Rho-quer			Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 999987,2841
 A in mg/kg= 12,7159
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 576
 s_p² = 0,0067
 s_p = 0,0818

Modellberechnung laut dieser Arbeit

Rho1	Rho2	B Anteil P2 Anteil P1 A Faktor in (mg/kg) ²	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis n1/n	Teilchenverhältnis n2/n	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
11,3400 (g/cm ³) ²	2,564 (g/cm ³) ²	(1E+06 - 12,7159)(mg/kg) ²	2,5638 (g/cm ³) ¹	0,0030 cm ³	2,87489E-06	(1 - 2,8749E-06)	1 - 0,75	576	3,1416
2,56383 (g/cm ³) ⁴			576 g					80000	6
Rho-quer			Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 999982,7411
 A in mg/kg= 17,2589
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 90
 s_p² = 0,0016
 s_p = 0,0400

Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus AAS-Ergebnissen, 2. Probenahmeserie mit Hot-Spot

Rho1	Rho2	B Anteil P2 Anteil P1 A Faktor in (mg/kg) ²	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis n1/n	Teilchenverhältnis n2/n	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
11,3400 (g/cm ³) ²	2,564 (g/cm ³) ²	(1E+06 - 17,2589)(mg/kg) ²	2,5638 (g/cm ³) ¹	7,4E-10 cm ³	3,90202E-06	(1 - 3,902E-06)	1 - 0,75	576	3,1416
2,56384 (g/cm ³) ⁴			90 g					80000	6
Rho-quer			Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

B in mg/kg= 999983,7562
 A in mg/kg= 16,2438
 Rho2 in g/cm3= 2,5638
 m_p in g= 90
 s_p² = 0,0015
 s_p = 0,0388

Eigener Aufschluss, gemittelte Ergebnisse aus AAS-Ergebnissen, 2. Probenahmeserie ohne Hot-Spot

Rho1	Rho2	B Anteil P2 Anteil P1 A Faktor in (mg/kg) ²	Rho-quer	Korndurchmesser	Teilchenverhältnis n1/n	Teilchenverhältnis n2/n	Teilungsverhältnis	Probenmasse m _p	Vol.-faktor
11,3400 (g/cm ³) ²	2,564 (g/cm ³) ²	(1E+06 - 16,2438)(mg/kg) ²	2,5638 (g/cm ³) ¹	7,4E-10 cm ³	3,67253E-06	(1 - 3,6725E-06)	1 - 0,75	576	3,1416
2,56384 (g/cm ³) ⁴			90 g					80000	6
Rho-quer			Probenmasse m _p					Gesamtmasse m _G	

Tabelle 70 Fortsetzung: Ergebnisse für Chrom:

Probennummer	Ergebnis	±u	rel. Unsicherheit	Berechnung
14,3359	10,527	5,263	0,3672	Anteil des Chroms je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, 2. Probenahmeserie, Referenz: 2dیمانova-Cr, Blatt: Zweitserie-Cr mit Hot-Spot, vollständige Betrachtung
14,3359	8,632	4,316	0,3011	Anteil des Chroms je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, 2. Probenahmeserie, Referenz: 2dیمانova-Cr, Blatt: Zweitserie-Cr mit Hot-Spot, einfache Betrachtung
13,3859	5,379	2,689	0,2009	Anteil des Chroms je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, 2. Probenahmeserie, Referenz: 2dیمانova-Cr, Blatt: Zweitserie-Cr ohne Hot-Spot, vollständige Betrachtung
13,3859	4,936	2,468	0,1844	Anteil des Chroms je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, 2. Probenahmeserie, Referenz: 2dیمانova-Cr, Blatt: Zweitserie-Cr ohne Hot-Spot, einfache Betrachtung

Ergebnisse für Blei:

Probennummer	Ergebnis	±u	rel. Unsicherheit	Berechnung
13,9599	9,591	4,795	0,3435	Anteil des Bleis je kg Boden, LUFA-Messung der eigenen Bodenproben, Referenz: 2dیمانova-Pb, Blatt: Vergleich ICP-Linien, vollständige Betrachtung
13,9599	7,970	3,985	0,2854	Anteil des Bleis je kg Boden, LUFA-Messung der eigenen Bodenproben, Referenz: 2dیمانova-Pb, Blatt: Vergleich ICP-Linien, einfache Betrachtung
13,0433	17,059	8,529	0,6539	Anteil des Bleis je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, Referenzdatei: Mittelwertauswertung, Blatt: Pb220-alle-Linien, vollständige Betrachtung
13,0433	13,485	6,743	0,5169	Anteil des Bleis je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, Referenzdatei: Mittelwertauswertung, Blatt: Pb220-alle-Linien, einfache Betrachtung
17,2589	21,193	10,596	0,6140	Anteil des Bleis je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, 2. Probenahmeserie, Referenz: 2dیمانova-Pb, Blatt: Zweitserie-Pb mit Hot-Spot, vollständige Betrachtung
17,2589	16,798	8,399	0,4867	Anteil des Bleis je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, 2. Probenahmeserie, Referenz: 2dیمانova-Pb, Blatt: Zweitserie-Pb mit Hot-Spot, einfache Betrachtung
16,2438	21,105	10,553	0,6496	Anteil des Bleis je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, 2. Probenahmeserie, Referenz: 2dیمانova-Pb, Blatt: Zweitserie-Pb ohne Hot-Spot, vollständige Betrachtung
16,2438	16,689	8,344	0,5137	Anteil des Bleis je kg Boden, eigene Messungen der eigenen Bodenproben, 2. Probenahmeserie, Referenz: 2dیمانova-Pb, Blatt: Zweitserie-Pb ohne Hot-Spot, einfache Betrachtung

Referenz: Datei spberneu281209, Blatt: GUM-Berechnung - eigene Messungen

Tabelle 71:

Normalverteilte, relative Unsicherheitsanteile der Probenahmeunsicherkeitskomponenten der RV-Ergebnisse nach Baule und Benedetti-Pichler
 Die berücksichtigten Einzelbestimmungen wurden entsprechend dem GUM [8], [10] und QUAM [9] kombiniert, vgl. S.118.

$$s_P^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2}{\rho^4} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{a^3 * \bar{\rho}}{m_P} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_2} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_2} \right) * \left(1 - \frac{3m_P}{4m_G} \right)^2 \text{ Baule, Benedetti - Pichler}$$

Die Angabe für u und der erweiterten Unsicherheit U in mg/kg
 Die Farbuordnungen entsprechen den Einzelfaktoren der Gleichung.

Ergebnisse für Zink:

				Zinkanteil je kg Boden des RV-Materials, RV-Ergebnis, vollständige Betrachtung												
$k=2$	$+/-U$	rel. Unsicherheit		=												
22,412	10,171	5,085	0,2269	$2 \cdot (8,09E-05) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$4 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (7,73E-02) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (1,44E-01) \cdot \left(\frac{cm^3}{cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$1 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$3 \cdot (7,73E-02) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$3 \cdot (5,77E-07) \cdot \left(\frac{mg}{mg}\right)$	$3 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$3 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2,625 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$2,625 \cdot (1,44E-02) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$
				Zinkanteil je kg Boden des RV-Materials, RV-Ergebnis, einfache Betrachtung												
$k=2$	$+/-U$	rel. Unsicherheit		=												
22,412	8,889	4,444	0,1983	$1 \cdot (8,09E-05) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (7,73E-02) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (1,44E-01) \cdot \left(\frac{cm^3}{cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$1 \cdot (7,73E-02) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (5,77E-07) \cdot \left(\frac{mg}{mg}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2,625 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$2,625 \cdot (1,44E-02) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$

Ergebnisse für Chrom:

				Chromanteil je kg Boden des RV-Materials, RV-Ergebnis, vollständige Betrachtung												
$k=2$	$+/-U$	rel. Unsicherheit		=												
14,370	6,230	3,115	0,2168	$2 \cdot (8,09E-05) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$4 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (7,12E-02) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (1,44E-01) \cdot \left(\frac{cm^3}{cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$1 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$3 \cdot (7,12E-02) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$3 \cdot (5,77E-07) \cdot \left(\frac{mg}{mg}\right)$	$3 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$3 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2,625 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$2,625 \cdot (1,44E-02) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$
				Chromanteil je kg Boden des RV-Materials, RV-Ergebnis, einfache Betrachtung												
$k=2$	$+/-U$	rel. Unsicherheit		=												
14,370	5,500	2,750	0,1914	$1 \cdot (8,09E-05) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (7,12E-02) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (1,44E-01) \cdot \left(\frac{cm^3}{cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$1 \cdot (7,12E-02) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (5,77E-07) \cdot \left(\frac{mg}{mg}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2,625 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$2,625 \cdot (1,44E-02) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$

Ergebnisse für Blei:

				Bleianteil je kg Boden des RV-Materials, RV-Ergebnis												
$k=2$	$+/-U$	rel. Unsicherheit		=												
12,716	8,482	4,241	0,3335	$2 \cdot (8,09E-05) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$4 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (1,34E-01) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (1,44E-01) \cdot \left(\frac{cm^3}{cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$1 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$3 \cdot (1,34E-01) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$3 \cdot (5,77E-07) \cdot \left(\frac{mg}{mg}\right)$	$3 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$3 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2,625 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$2,625 \cdot (1,44E-02) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$
				Bleianteil je kg Boden des RV-Materials, RV-Ergebnis												
$k=2$	$+/-U$	rel. Unsicherheit		=												
12,716	6,973	3,486	0,2742	$1 \cdot (8,09E-05) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2 \cdot (1,34E-01) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (1,44E-01) \cdot \left(\frac{cm^3}{cm^3}\right)$	$1 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$1 \cdot (1,34E-01) \cdot \left(\frac{mg/kg}{mg/kg}\right)$	$1 \cdot (5,77E-07) \cdot \left(\frac{mg}{mg}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$0 \cdot (4,71E-03) \cdot \left(\frac{g/cm^3}{g/cm^3}\right)$	$2,625 \cdot (4,81E-04) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$	$2,625 \cdot (1,44E-02) \cdot \left(\frac{g}{g}\right)$

Referenz: Datei spberneu281209, Blatt: GUM-Berechnung-RV

4.7.2. Vergleich der Standardabweichungen mit Ergebnissen aus den Eckwerteberechnungen bzw. Rechteckverteilungen

Zunächst gilt es festzustellen, dass die Ergebnisse der 4*25 Bodenuntersuchungen weitestgehend normalverteilt, d. h. nicht rechteckverteilt sind. Bei der Nutzung der Berechnungsmethode der „Rechteckverteilung“ (REV) wird hierunter eine „Eckwerteberechnung“ (EB) verstanden, die Minimal- und Maximalwerte unabhängig von ihrer Häufigkeit berücksichtigt und nach Berechnung verarbeitet. Ziel der Arbeit war es, die Ergebnisse und deren Unsicherheitskomponenten und -verteilungen miteinander zu vergleichen. So war festzustellen, dass sich die Eckwerteberechnung (EB) - analog der Berechnung einer Rechteckverteilung (REV) - gegenüber der Normalverteilung (NV) (siehe Abbildung 7 und Abbildung 22) durch die Berücksichtigung der Extremwerte als sehr hilfreich erwies. Wegen der Berücksichtigung von Extremwerten (Hot-Spots) vergrößert sich die Unsicherheit der örtlichen Lage durch die Maximal- und Minimalwerte erwartungsgemäß. Dieser erhöhte Unsicherheitsanteil wird als zusätzlicher „Sicherheitsanteil“ bei der Probenahmegütekenzahl berücksichtigt. Die Auswertung der Ergebnisse aller Mittelwerte erfolgte analog, so dass den normalverteilten Ergebnissen auch „eckwerteberechnete“ (rechteckverteilte) Ergebnisse zugeordnet werden konnten.

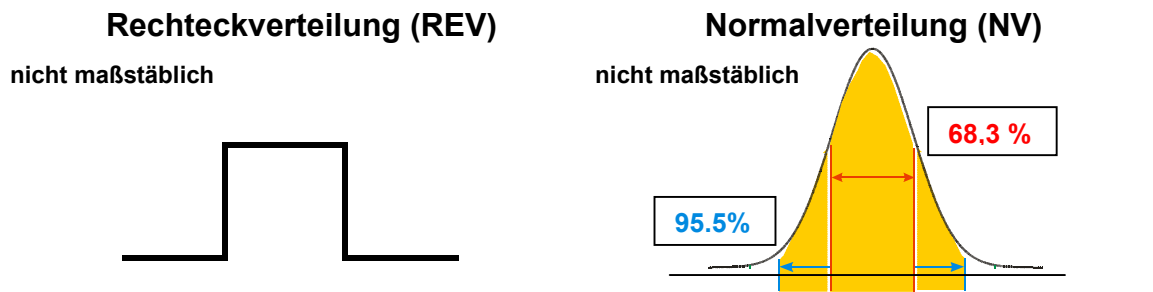


Abbildung 27: Schematische Abbildung der Rechteckverteilung und der Normalverteilung

4.7.2.1 Voruntersuchungen der RV-Proben auf die Elemente Blei, Chrom und Zink

Die Schätzung der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler ist bei Konzentrationen von 10-200 mg/kg Element und einer Korngröße bis max. 30 µm vernachlässigbar $u_{p(rel)}$; sie liegt bei < 0,8%. Lediglich die Gehalte von 0,01 unter 1 mg/kg verursachen relative Probenahmeunsicherheiten von ungefähr 3-23 %.

Tabelle 72: Homogenitätsanalyse der Ringversuchsproben (HLVA-Daten)

Voruntersuchungen und Homogenitätsanalyse aller RV-Proben (Enqueteproben)						
	Zn		Cr		Pb	
	EB	NV	EB	NV	EB	NV
Anzahl <i>n</i>	100	100	100	100	100	100
<i>f</i> (Freiheitsgrade)		99		99		99
\bar{x} Gehalt des Bodens in mg/kg		23,90		15,616		15,813
Stdabw. (n-1)		0,824		0,554		0,632
Stdabw. (N)		0,820		0,551		0,629
Untere Grenze	22,3	22,3	14,6	14,6	14,5	14,5
Obere Grenze	26,9	26,9	17,3	17,3	17,5	17,5
Mittlerer Gehalt der Eckwerteberechnung in mg/kg	24,60		15,95		16,00	
+/- in mg/kg	2,30		1,35		1,50	
<i>u</i> = in mg/kg	1,328	0,824	0,779	0,554	0,866	0,632

Man zog zur Bestimmung der Gesamtunsicherheit weitere normalverteilte Unsicherheitsanteile zur Bewertung heran. Da auch die Inhomogenitäten der Bodenproben eine große Rolle spielen, wurden diese in Kombination mit der Analysenunsicherheit, der Kalibrierunsicherheit (Einzelergebnisunsicherheit) und dem Unsicherheitsbeitrag des (Bodenproben-) Kalibrierstandards ausgewertet. Die Gleichung (4-5), die diesen Schätzungen mittels Kalibrierung von Bodenproben zugrunde lag, galt es hierbei zu beachten.

4.7.2.2 Untersuchungen der RV-Proben auf die Elemente Blei, Chrom und Zink

Die Auswertungen der RV-Proben sind in Tabelle 73 ersichtlich. Die Eckwerteberechnung wurde vergleichend in Orange dargestellt. Die normalverteilte Standardabweichung ist in Grün dargestellt.

Tabelle 73: Zusammenfassung der RV-Auswertung mit den erforderlichen statistischen Kennzahlen

	Ergebnis der RV-Proben (Gesamtergebnis der Enqueteprobe)					
	Zn		Cr		Pb	
	EB (REV)	NV	EB (REV)	NV	EB (REV)	NV
Anzahl <i>n</i> ohne eigene Messungen	180	180	187	187	188	188
<i>f</i> (Freiheitsgrade)		179		186		187
\bar{x} Gehalt des Bodens in mg/kg		22,4122		14,370		12,7159
Vergleichs-Stdabw. (n-1)		1,732		1,023		1,702
Stdabw. (N)		1,727		1,021		1,698
Untere Grenze	28,20		11,90		8,80	
Obere Grenze	17,40		17,00		18,50	
Mittlerer Gehalt der EB (Rechteckverteilung)	22,80		14,45		13,65	
+/-	5,40		2,55		4,85	
<i>u</i> = in mg/kg	3,1177	1,732	1,472	1,023	2,800	1,702

4.7.2.3 Untersuchungen der Proben 1-25 auf die Elemente Blei, Chrom und Zink

Aus 25 Einzelproben mit je 4 Parallelproben mit jeweils axialer und radialer Messung sowie bei sechs ausgewerteten Linien für Zink und Chrom mit Peakhöhen- und flächenauswertung ergaben sich bis zu 2400 Einzelwerte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 74 dargestellt. Bei nur einer vermessenen Blei-Linie (220nm) ergaben sich 400 ausgewertete Endergebnisse.

Tabelle 74: Ergebnisse der Bodenproben der untersuchten Ackerfläche anhand der 25 Probenahmepunkte (Site-Untersuchungen)

Ergebnisse der Bodenproben 1-25 der untersuchten Ackerfläche anhand der 25 Probenahmepunkte (Site-Untersuchungen)						
Inkl. der RV-Daten	Zn		Cr		Pb (nur 220nm-Linien)	
	EB (REV)	NV	EB (REV)	NV	EB (REV)	NV
Anzahl <i>n</i> ohne eigene Messungen	2500	2500	1300	1300	400	400
<i>f</i>		2499		1299		399
\bar{x} Gehalt des Bodens in mg/kg		23,416		15,473		13,272
Stdabw (n-1)		4,683		4,074		2,243
Stdabw (N)		4,681		4,072		2,240
Untere Grenze	16,282	16,282	8,8942	8,8942	8,626	8,626
Obere Grenze	37,490	37,490	31,979	31,979	22,766	22,766
Mittlerer Gehalt der Rechteckverteilung	26,886		20,4366		15,696	
+/-	10,604		11,5424		7,070	
<i>u</i> = in mg/kg	6,122	4,681	6,664	4,074	4,082	2,243
	Referenz: 2dimanova-Zn, Blatt: Vergleich-ICP-Linien		Referenz: 2dimanova-Cr, Blatt: Vergleich-ICP-Linien		Referenz: 2dimanova-Pb, Blatt: ICP-Vergleich ohne 283rd-Linien	

Damit ergibt sich aus den Einzelvarianzen folgendes Ergebnis gemäß der in Kapitel 2 dargestellten Gleichung (2-28):

$$\sigma^2 = \sigma_A^2 + \sigma_P^2 + \sigma_I^2 + \sigma_{Site, Geochem}^2 \quad (2-28)$$

4.8 Gesamtunsicherheit und Vergleich der Unsicherheitsanteile der Metallbestimmungen

Um eine Abschätzung der Unsicherheitsbeiträge vorzunehmen, wurden Daten der Voruntersuchungen zum Ringversuch mit eigenen Ringversuchsdaten ausgewertet. Der obere Teil der Tabelle 75 belegt die normalverteilten Unsicherheitsbeiträge, der untere Teil der Tabelle 75 weist die rechteckverteilten Unsicherheitsbeiträge nach. Die Schätzung der Gesamtunsicherheit und Vergleich der Unsicherheiten der Ringversuchsergebnisse mit eigenen Messungen mit Hilfe der Formel von Baule und Benedetti-Pichler ist in Tabelle 76 ersichtlich. Sie basiert auch auf den Ergebnissen der Tabelle 60 (Referenz: sPberneu281209, Blatt: sPBerech-neu-3-300408-Zn, sPBerech-neu-3-200508-Cr, sPBerech-neu-3-200508-Pb, GUM-Berechnung-eigene Messungen und GUM-Berechnung-RV, Gesamtunsicherheit und

Tabelle-Varianzenvergleich). Es ist interessant, dass die Unsicherheit der örtlichen Lage für Blei erwartungsgemäß niedriger ist als für Cr und Zn, da Blei großflächiger verteilt ist.

Tabelle 75: Schätzung (Zusammenstellung) der Unsicherheitskomponenten aus eigenen Daten normal und rechteckverteilt (eckwerteberechnet)

Statistische Kenngrößen der drei untersuchten Metallbestimmungen							
	Unsicherheitskomponente	Zink		Chrom		Blei	
		in mg/kg	Varianzen der Zinkbestimmungen in (mg/kg) ²	in mg/kg	Varianzen der Chrombestimmungen in (mg/kg) ²	in mg/kg	Varianzen der Bleibestimmungen in (mg/kg) ²
normalverteilt		<i>u</i>	<i>u</i> ²	<i>u</i>	<i>u</i> ²	<i>u</i>	<i>u</i> ²
Homogenitätsunsicherheit	<i>u_i</i>	0,8238	0,6787	0,5541	0,3070	0,6324	0,3999
Analysenunsicherheit	<i>u_a</i>	1,7319	2,9994	1,0206	1,0416	1,7023	2,8978
Unsicherheit der örtlichen Lage + Ergebnisunsicherheit	<i>u_{site} + u_e</i>	4,6810	21,9115	4,0744	16,6005	2,2431	5,0316
Ergebnisunsicherheit	<i>u_e</i>	0,8817	0,7773	0,9949	0,9898	0,6722	0,4518
Unsicherheit der örtlichen Lage (berechnet)	<i>u_{site}</i>	4,5972	21,1342	3,9510	15,6107	2,1400	4,5798
rechteckverteilt (eckwerteberechnet)		in mg/kg	Varianzen der Zinkbestimmungen in (mg/kg) ²	in mg/kg	Varianzen der Chrombestimmungen in (mg/kg) ²	in mg/kg	Varianzen der Bleibestimmungen in (mg/kg) ²
Homogenitätsunsicherheit	<i>u_i</i>	1,3279	1,7633	0,7794	0,6075	0,8660	0,7500
Analysenunsicherheit	<i>u_a</i>	3,1177	9,7200	1,4722	2,1675	2,8001	7,8408
Unsicherheit der örtlichen Lage	<i>u_{site} + u_e</i>	6,1222	37,4819	6,6640	44,4091	4,0819	16,6620
Ergebnisunsicherheit	<i>u_e</i>	0,7179	0,5154	1,1599	1,3453	0,8785	0,7718
Unsicherheit der örtlichen Lage berechnet	<i>u_{site}</i>	6,0800	36,9665	6,5623	43,0638	3,9863	15,8903

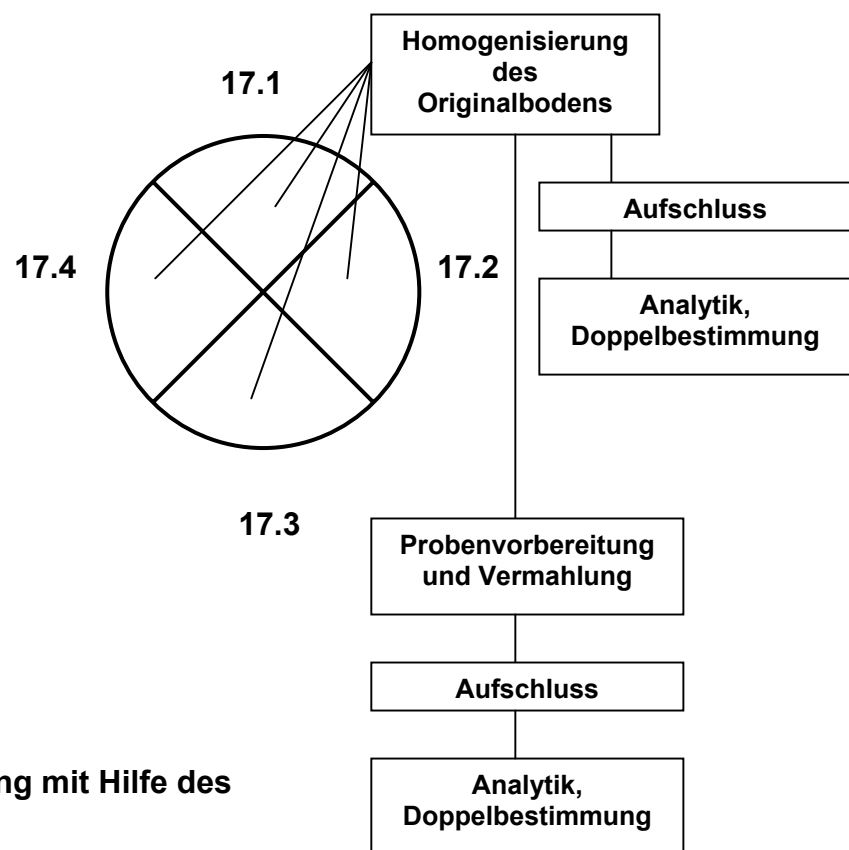
Tabelle 76: Gesamtunsicherheitsbetrachtung: Schätzung der Gesamtunsicherheit und Vergleich der Unsicherheiten der Ringversuchsergebnisse mit eigenen Messungen mit Hilfe der Formel von Baule und Benedetti-Pichler

Schätzung der Gesamtunsicherheit und Vergleich der Unsicherheiten der Ringversuchsergebnisse mit eigenen Messungen mit Hilfe der Formel von Baule und Benedetti-Pichler								
	s_p^2	s_p	$(k=2)$ $\pm U$	$\pm u$	relative Unsicherheit	Gehalt	u_p	$u_p(EB)$
	in (mg/kg) ²	in mg/kg	in mg/kg	in mg/kg		in mg/kg	in mg/kg	in mg/kg
Ergebnis für Zink:	2,04E-04	0,0143	4,44		0,20	22,41	4,44	
RV-Ergebnis	2,04E-04	0,0143		8,89		22,41	8,89	
Eigene Aufschlüsse	1,83E-04	0,0135	9,12		0,35	25,79	9,12	
HLVA-Messung	1,83E-04	0,0135		18,25		25,79	18,25	
EB						28,45		5,22
Eigene Messungen:	1,65E-04	0,0128	8,71		0,37	23,32	8,71	
mehrere Linien Peakhöhe und - fläche gemittelt	1,65E-04	0,0128		17,42		23,32	17,42	
EB						25,94		4,90
Ergebnis für Chrom:	1,31E-04	0,0114	2,75		0,19	14,37	2,75	
RV-Ergebnis	1,31E-04	0,0114		5,50		14,37	5,50	
Eigene Aufschlüsse	1,11E-04	0,0105	6,62		0,49	15,91	6,62	
HLVA-Messung	1,11E-04	0,0105		13,23		15,91	13,23	
EB						21,49		5,87
Eigene Messungen:	1,08E-04	0,0104	4,27		0,32	15,46	4,27	
mehrere Linien Peakhöhe und - fläche gemittelt	1,08E-04	0,0104		8,55		15,46	8,55	
EB						20,30		6,15
Ergebnis für Blei:	1,84E-04	0,0136	3,49		0,27	12,72	3,49	
RV-Ergebnis	1,84E-04	0,0136		6,97		12,72	6,97	
eigene Aufschlüsse	1,57E-04	0,0125	3,98		0,29	13,96	3,98	
HLVA-Messung	1,57E-04	0,0125		7,97		13,96	7,97	
EB						15,45		3,11
eigene Messungen:	1,47E-04	0,0121	6,74		0,52	13,04	6,74	
mehrere Linien Peakhöhe und - fläche gemittelt	1,47E-04	0,0121		13,49		13,04	13,49	
EB						15,23		3,57

4.9 Teilungseffekte von Originalboden und gemahlenem Boden

Hintergrund war die Bestimmung der Teilungsunsicherheit am Beispiel von der zweitgezogenen Probenstelle Nr. 17 im Rahmen der Nebenuntersuchungen. Um die große Probenzahl auf ein realistisches Maß zu begrenzen, wurden nicht alle zweitgezogenen Proben untersucht und nur anhand der zweitgezogenen Probe der Probenstelle Nr. 17 mit der Stichtiefe von 0-15 cm auch die Teilungsunsicherheit nach Teilung des luftgetrockneten Bodens mit Hilfe eines Andreaskreuzes verglichen.

Um für diese Arbeit den Einfluss von Probenteilung (Verkleinerung der Bodenprobe und Zusammenfassung) zu ermitteln, wurde ausgehend vom zweitgezogenen Originalboden (der Probenstelle Nr. 17) eine Probenteilung (Viertelung) vorgenommen (siehe Abbildung 28). Nach anschließender Homogenisierung erfolgte der Aufschluss zum einen nach Vermahlung und zum anderen mit einem (geviertelten) Anteil der Originalprobe. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 77-80 nachvollziehbar.



Schema der Probenteilung mit Hilfe des Andreaskreuzes

Abbildung 28: Probenteilungs- und Vorbereitungsschema für die originale und vermahlene Probe Nr.17

Der Vergleich der Standardabweichungen und die Bewertungen der Doppelbestimmungen weisen folgendes nach: Auch in homogenisierten Proben (siehe Probe 17.4.2 Zn) sind sogenannte „Hot-Spots“ erkennbar. Gestein mit höherem Gehalt an bestimmten Schwermetallen, hier Zink, wird durch höhere Probenmengen für die Aufschlussprozedur bekanntermaßen zwar in gewissen Grenzen vergleichmäßigt, ist aber trotzdem nachweisbar (siehe Probe 17.1-1.2, Originalboden und Probe 17.1-4.2). Bei Wegfall des Hot-Spot-Wertes entspricht der Gehaltswert der Originalprobe etwa dem der vermahlene Probe (siehe hierzu Tabelle 78). Die Probeneinsatzmenge betrug 3,0000 g. Bei geringeren Probenmengen können solche Effekte noch deutlicher auftreten.

4.9.1 Direkter Vergleich der Probe 17- Originalboden mit gemahlene(n) (vorbereiteten) Böden

Um den Einfluss der Korngröße und der Homogenisierung kennenzulernen, wurden gemäß bekanntem Probenahmeprotokoll fünf Proben erneut gezogen und analog der ersten Proben untersucht. Die Aufschlüsse erfolgten gemäß DIN 11466 [113]. Die Metallgehaltsbestimmung erfolgte mittels AAS. Die Ergebnisse in Tabelle 77 weisen durchaus Unterschiede aus, sie streuen auch stärker. Diese bleiben aber im Rahmen der Standardabweichungen des Originalbodens und der doppelten Standardabweichung des gemahlene(n) Bodens. Trotzdem sind die Ergebnisse des Originalbodens mit denen des vermahlene(n) Bodens absolut vergleichbar. Gehaltsverluste oder Querkontaminationen werden durch die Probenvorbereitung vermieden.

Tabelle 77: Originalboden mit gemahlene(n) Böden, Referenzdatei: Probenahmeunsicherheit, Blatt: Vergleich-Original-Mahlgut

	c_P -quer, gemahlener Boden, Zn	c_P -quer, Originalboden, Zn	c_P -quer, gemahlener Boden, Cr	c_P -quer, Originalboden, Cr	c_P -quer, gemahlener Boden, Pb	c_P -quer, Originalboden, Pb
Mittelwerte c_P- quer	22,7667	26,4296	14,2275	11,4409	20,0380	21,9622
Standardabweichung u_I+u_A	5,1780	7,2537	1,8931	1,9521	1,2099	3,9616
Varianzen: $(u_I+u_A)^2$	26,8324	52,6168	3,5834	3,8103	1,4641	15,6974
Differenz der Varianzen:		25,7844		0,2269		14,2333
In % bez. auf die Varianz des gemahlene(n) Bodens		96,0942		6,3306		972,1565
In % bez. auf die Standardabweichung des gemahlene(n) Bodens		98,0276		25,1607		311,7943
Bezogen auf den Gehalt der Probe in % (rel. Standardabweichung)	22,7492	27,4456	13,3057	17,0614	6,0385	18,0403
"Mittelwert" der Rechteckverteilung	26,8000	29,9000	13,6249	12,5349	20,5870	23,3319
$u_{p(EB)}$	4,5226	6,0044	1,3635	1,5733	0,7924	2,6941

1. Die Unsicherheit der AAS-Ergebnisse zwischen den Proben (gemahlen) 17.1-17.4 (Bodenprobe Nr.17 von 0-15 cm) ist in der gleichen Größenordnung wie bei den bearbeiteten Originalbodenproben.
2. Die Ergebnisse rechtfertigen eine relativ einfache Probenvorbereitung, z. B. mittels einer Schlagkreuzmühle, ohne Feinvermahlung. Die Ergebnisse erlauben auch die Nutzung von feinem Originalboden über direkte weitestgehend kontaminationsfreie Probenvorbereitungsschritte.
3. Die Gehalte sind in der gleichen Größenordnung.
4. Folgende Ergebnisse konnten dargestellt werden (siehe obige Tabelle): am ungünstigsten Beispiel Zn: Mittelwerte c_P gemahlen: 22,8 mg/kg, Originalboden: 26,4 mg/kg. Die Standardabweichung verschlechtert sich im vorliegenden Beispiel nur um ca. 4,7%. Die Bleigehalte des Bodens lagen mit 20,04 und 21,96 mg/kg dichter als bei Zn zusammen, die Standardabweichung lag bei ca. 18% und damit um ca. 12%

schlechter. Trotz der höheren Standardunsicherheit von Messungen der Originalbodenproben wird bei Einsatz einer größeren Probenmasse dieser Nachteil teilweise wieder ausgeglichen.

5. Für die resultierenden Unsicherheiten des Originalprobenmaterials ohne „Hot-Spots“ wurden nicht mehr als 20% Unsicherheit im Gegensatz zu den vermahlenden Proben von ca. 5% (ICP-Daten) bis ca. 15% vom Mittelwert festgestellt.
6. Auch bei den 25 Probenstellen des untersuchten Flurstücks lassen sich in Bezug auf die höchsten und niedrigsten Messergebnisse des Geländes (siehe Abbildungen 29-48) deutlich höhere Metallgehalte als der Mittelwert und die unteren Werte nachweisen.
7. Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Eckwerteberechnung (Berechnung erfolgt analog einer Rechteckverteilung) hier sehr hilfreich sein kann, da sie die Maximal- und Minimalergebnisse berücksichtigt. Die sogenannten „Hot-Spots“, außergewöhnliche geologisch oder anthropogen bedingte Metallanreicherungen an einer einzigen Stelle, sind unvermeidlich, verfälschen aber bei Nichtberücksichtigung des Teilungsverhältnisses gemäß Baule und Benedetti-Pichler den „Gehaltmittelwert“ bei unzureichender Probenmasse und Probenanzahl. Aus diesem Grund ist die zusätzliche Angabe der Grenzen der Eckwerteberechnung (analog der Rechteckverteilung) erforderlich.

4.9.2 Teilungseffekte von Originalboden und gemahlenem Boden

Die nachfolgenden Tabellen 78-80 beschreiben Teilungseffekte von Originalboden und gemahlenem Boden, die Tabelle 78 führt die an den Zinkdaten festgestellten Unterschiede auf.

Tabelle 78: Einzeldaten für Zn der Originalbodenprobe und der vorbehandelten Bodenprobe 17.1-(1.1-1.4)

Referenzdateien: Nebenuntersuchung2a; Blatt: Ergebnisblatt2-nur ISO-sortiert und 2dimanova, Blatt: Probenahmeunsicherheit-Zn

Zink	Probe	gemahlen, ISO-Aufschluss, Einstichtiefe 0-15 cm, 1. Messung				Originalboden, ISO-Aufschluss, Einstichtiefe 0-15 cm, 1. Messung				x-quer, Original- boden Mit Ersatzwert 21,8333 ergibt sich	
1	17.1-1.1	19,333			26,43	21,8333					
2	17.1-1.2	22,700			7,25	40,3000	Ersatzwert erforderlich				
3	17.1-2.1		25,6667				19,5000				
4	17.1-2.2		21,6333				19,7333				
5	17.1-3.1			18,9667				27,2516			
6	17.1-3.2			20,5667				27,0333			
7	17.1-4.1				20,2333				22,4333		
8	17.1-4.2				34,6333				33,1333		
	Summen der Spalten	42,033	47,300	39,533	54,867	62,133	39,233	54,285	55,567	x-quer, gemahle- ner Boden	x-quer, Original- boden
	Mittelwerte der Spalten	21,017	23,650	18,967	27,433	31,067	19,617	27,252	27,783	22,77	26,43
	Standardab- weichung der Einzelspalten	2,381	2,852	1,131	10,182	13,058	0,165	0,154	7,566	5,18	7,25
	Standardab- weichung rel. in %	11,3272	12,0592	5,9650	37,1167	42,0319	0,8411	0,5663	27,2323		
	min. Wert absolut	19,3333	21,6333	18,9667	20,2333	21,8333	19,5000	27,0333	22,4333	18,9667	
	max. Wert absolut	22,7000	25,6667	20,5667	34,6333	40,3000	19,7333	27,2516	33,1333	40,3000	

Teilungseffekte von Originalboden und gemahlenem Boden, festgestellt an den Bleidaten der 2. Probenahmeserie (Fortsetzung)

Die Tabelle 79 führt die an den Bleidaten festgestellten Unterschiede auf.

Tabelle 79: Einzeldaten für Pb der Originalbodenprobe und der vorbehandelten Bodenprobe 17.1-(1.1-1.4), Referenzdatei: 2dimanova-Pb, Blatt: Probenahmeunsicherheit-Pb

Blei	Probe	gemahlen, ISO-Aufschluss, Einstichtiefe 0-15 cm				Originalboden, ISO-Aufschluss, Einstichtiefe 0-15 cm				x-quer, gemahle- ner Boden	x-quer, Original- boden
1	17.1-1.1	19,2145				19,2145					
2	17.1-1.2	19,7635				27,9983					
3	17.1-2.1		21,9594				19,7635				
4	17.1-2.2		21,9594				18,6655				
5	17.1-3.1			19,21451				26,0878			
6	17.1-3.2			19,21451				25,8023			
7	17.1-4.1				19,7635				18,6655		
8	17.1-4.2				19,2145				19,2145		
	Summen der Spalten	38,9780	43,9189	38,4290	38,9780	47,2128	38,4290	51,8902	37,8800		
	Mittelwerte der Spalten	19,49	21,96	19,21	19,49	23,61	19,21	26,09	18,94	20,038	21,962
	Standardabweichung der Einzelspalten	0,3900	0,0000	0,0000	0,3882	6,2111	0,7764	0,2019	0,3882	1,210	3,962
	Standardabweichung rel. in %	1,9919	0,0000	0,0000	1,9919	26,3109	4,0406	0,7738	2,0496		
	min. Wert absolut	19,2145	21,9594	19,2145	19,2145	19,2145	18,6655	25,8023	18,6655	18,6655	
	max. Wert absolut	19,7635	21,9594	19,2145	19,7635	27,9983	19,7635	26,0878	19,2145	27,9983	

Teilungseffekte von Originalboden und gemahlenem Boden, festgestellt an den Chromdaten der 2. Probenahmeserie (Fortsetzung)

Die Tabelle 80 führt die an den Chromdaten festgestellten Unterschiede auf.

Tabelle 80: Einzeldaten für Cr der Originalbodenprobe und der vorbehandelten Bodenprobe 17.1-(1.1-1.4), Referenzdatei: 2dimanova-Cr Blatt: Probenahmeunsicherheit-Cr

Chrom	Probe	gemahlen, ISO-Aufschluss, Einstichtiefe 0-15 cm				Originalboden, ISO-Aufschluss, Einstichtiefe 0-15 cm				x-quer, gemahle- ter Boden	x-quer, Original- boden
1	17.1-1.1	15,8538				9,8099					
2	17.1-1.2	15,8538	Ersatzwert			15,2598					
3	17.1-2.1		11,2632				13,4432				
4	17.1-2.2		13,4432				11,2632				
5	17.1-3.1			13,0799				9,9756			
6	17.1-3.2			11,9757				9,8099			
7	17.1-4.1				15,9865					10,8999	
8	17.1-4.2				15,2598					10,8999	
	Summen der Spalten	31,7075	24,7064	25,0556	31,2463	25,0697	24,7064	19,7855	21,7998		
	Mittelwerte der Spalten	15,8538	12,3532	13,0799	15,6232	12,5349	12,3532	9,9756	10,8999	14,227	11,441
	Standardab- weichung der Einzelspalten	0,0000	1,5415	0,7808	0,5138	3,8537	1,5415	0,1172	0,0000	1,893	1,952
	Standardab- weichung rel. in %	0,0000	12,4784	5,9692	3,2889	30,7438	12,4784	1,1744	0,0000		
	min. Wert absolut	15,8538	11,2632	11,9757	15,2598	9,8099	11,2632	9,8099	10,8999	10,0333	
	max. Wert absolut	15,8538	13,4432	13,0799	15,9865	15,2598	13,4432	9,9756	10,8999	16,4333	

4.10 Die Schätzung der Probenahmeunsicherheit mittels einfacher Varianzanalyse und der Eckwerteberechnung (analog der Rechteckverteilung)

Da die Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler sehr optimistische Ergebnisse liefert, wurden diese Ergebnisse mittels Varianzanalyse anhand einer Zweitbeprobung der Probenstellen Nr. 5, 9, 11, 14 und 17 verglichen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 81 bis 85 dargestellt und werden in mg/kg angegeben. Gleichzeitig werden die Analysenunsicherheiten und die Mittelwerte der entsprechenden Messungen miteinander verglichen. Es zeigte sich in der Tat, dass sich auch hier die Abweichungen nur in den „Hot-Spot“ Einzelergebnissen unterschieden und kaum von den Analysenunsicherheiten unterscheidbar waren.

4.10.1. Probenahmeunsicherheit, dargestellt am Beispiel Chrom

Die Proben der Probenahmestellen 5, 9, 11, 14, und 17 wurden in Bezug auf die Probenahmeunsicherheit im direkten Vergleich untersucht und mittels t-Test verglichen. Außer für Cr ergaben sich für die normalverteilten Ergebnisse der Elementgehalte Zn, Pb keine Gleichheit der Mittelwerte, bei gegebenen Freiheitsgraden von 4 und 2 der ausgewerteten Daten auf 95% Signifikanzniveau. In den Tabellen 81-85 sind die Vergleiche der Probenahmeexperimente dargestellt. Die Analytik erfolgte mittels AAS und kleineren Aufschlussmengen (3g/100ml). Dies ist insofern bedeutsam, da nach Baule und Benedetti-Pichler neben dem Teilchenverhältnis auch das Teilungsverhältnis bedeutsam ist. Je kleiner die für einen Aufschluss eingesetzte Probenmenge (bei gleicher Endkonzentration) ist, um so größer ist die Hot-Spot-Gefahr. Da bei der zweiten Probenahme (Ergebnisse x2) im Gegensatz zur ersten Probenahme (4-fach-Bestimmung, Ergebnisse x1) eine Doppelbestimmung durchgeführt wurde, führt der direkte Vergleich zu falschen Ergebnissen. Der Vergleich der Mittelwerte muss die unterschiedlichen Freiheitsgrade berücksichtigen (siehe die Spalte der neuen Standardabweichung, Stdabw. gew. neu). Nach der Berechnungsvorlage aus [194, 195] wird eine gewogene Standardabweichung berechnet (Referenzdatei 1.: 2dimanova-Cr, Blatt Vergleich-ICP-Linien, Probenahmeunsicherheit, 2: Probenahmeunsicherheit, Blatt: Zweitserie-Cr).

Vergleich der Chromgehalte von zwei Probenahmen der Proben 5, 9, 11, 14 und 17 bei 0-15cm (Zeilen 3+4), 15-25cm (Zeilen 5+6) , und 25-30 cm Stichtiefe (Zeilen 7+8).

Diese Angaben gelten auch für die Tabellen 82-85.

Tabelle 81: Vergleiche der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 5

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte			2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std- abw. x1+x2	\bar{c}_p	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		14,0937	13,2511	0,5958							
ICP Ana- lytik: x1	AAS- Analytik	14,0937	13,2511	0,5958			2,3948				
13,4615	Probe 5.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	15,5323			13,5795	13,4615	x1	14,0937	3,0283	4	2,6329
18,5305	Probe 5.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	13,0799			12,9228	18,5305	x2	13,2511	0,4643	2	
12,5004	Probe 5.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		11,6265			12,5004	x3 (HLVA)	14,4979	3,0913	4	2,6872
11,8825	Probe 5.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		12,2455			11,8825					
	Probe 5.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			11,6265							
	Probe 5.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			13,8065							

Tabelle 82: Vergleiche der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 9

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std- abw. x1+x2	\bar{c}_p	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		ICP Ana- lytik: x1	AAS- Analytik								
14,5069	Probe 9.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	13,4432			12,7771	14,5069	x1	12,4459	1,4330	4	1,3515
11,2176	Probe 9.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	14,1699			14,2910	11,2176	x2	13,5340	1,0705	2	
12,1996	Probe 9.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		11,2632			12,1996	x3 (HLVA)	12,5781	1,4483	4	1,3637
11,8595	Probe 9.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		14,5332			11,8595					
	Probe 9.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			13,8065							
	Probe 9.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			14,1699							

Tabelle 83: Vergleiche der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 11

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Direkter Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x2	1. PN (ICP) x1	Std- abw. x1+x2	\bar{c}_p	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		ICP Ana- lytik: x1	AAS- Analytik								
14,6782	Probe 11.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	13,4432			12,5954	14,6782	x1	13,872 8	0,5694	4	0,4936
13,3452	Probe 11.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	13,4432			12,6560	13,3452	x2	12,625 7	0,0428	2	
13,6737	Probe 11.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		12,3532			13,6737	x3 (HLVA)	13,831 5	0,5776	4	0,5006
13,7941	Probe 11.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		11,6265			13,7941					
	Probe 11.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			10,5366							
	Probe 11.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			12,3532							

Die Gehaltsangaben in den blauen und grünen Feldern (Mittelwertangaben) resultieren aus der Zweitprobenahme und einer dann nachfolgenden Flammen-AAS-Messung. Die braunen und ockerfarbenen Felder beinhalten die Gehaltsangaben der Erstprobenahme und nachfolgender ICP-Analytik. Die letzten fünf weißen Spalten der Tabellen 81-85 belegen den Vergleich. Der

Vergleich über alle Messwerte $x_1 + x_2$ und die daraus resultierende Standardabweichung ist nicht gewogen, aber in der gleichen Größenordnung. In einigen Fällen war es erforderlich, wegen fehlender Messwerte Ersatzwerte, berechnete Mittelwerte aus den vorhandenen Einzelprobenwerten derselben Probe aus den HLVA-Vergleichsmessungen zu generieren.

Tabelle 84: Vergleiche der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 14

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x_2	1. PN (ICP) x_1	Std- abw. X_1+x_2	\bar{c}_p	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		ICP Ana- lytik: x_1	AAS- Analytik								
24,1457	Probe 14.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss	19,6198			18,7115	24,1457	x1	23,2072	0,7057	4	0,7341
23,2085	Probe 14.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss	17,8031			17,5609	23,2085	x2	18,1362	0,8136	2	
22,4445	Probe 14.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		17,8031			22,4445	x_3 (HLVA)	22,8334	0,4260	4	0,5492
23,0301	Probe 14.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		15,9865			23,0301					
	Probe 14.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			17,8031							
	Probe 14.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			19,9831							

Tabelle 85: Vergleiche der Cr-Ergebnisse der Probenahmestelle 17

1. Probe- nahme	2. Probe- nahme	Vergleich der Mittelwerte		Stdabw.	2. PN (AAS) x_2	1. PN (ICP) x_1	Std- abw. X_1+x_2	\bar{c}_p	Std- abw.	An- zahl n	Std- abw. gew. neu
		ICP Ana- lytik: x_1	AAS- Analytik								
13,3608	Probe 17.1-1 gemahlen, ISO- Aufschluss, geringe Probenmenge, 1,3063g	15,8538			13,8613	13,3608	x1	13,0773	0,2323	4	0,2780
13,1671	Probe 17.1-2 gemahlen, ISO- Aufschluss, Probe fehlt	15,8538	Ersatz- wert		14,4039	13,1671	x2	14,1326	0,3837	2	
12,8468	Probe 17.2-1 gemahlen, ISO- Aufschluss		11,2632			12,8468	x_3 (HLVA)	13,0809	0,3155	4	0,3339
12,9345	Probe 17.2-2 gemahlen, ISO- Aufschluss		13,4432			12,9345					
	Probe 17.3-1 gemahlen, ISO- Aufschluss			13,0799							
	Probe 17.3-2 gemahlen, ISO- Aufschluss			11,9757							

Die anderen Beispiele für die Elemente Pb und Zn sind in der Anlage Zweitserie ersichtlich.

4.10.2 Die Schätzung der Probenahmeunsicherheit anhand von Probenahmen der fünf Zweitprobenahmestellen

Alle Ergebnisse der Schätzungen und Berechnungen der drei Elemente Zn, Cr und Pb anhand normalverteilter und eckwerteberechneter Daten der fünf Zweitprobenahmestellen sind für Zn in den Tabellen 86-89, für Cr in den Tabellen 90-93 und für Pb in den Tabellen 94-97 dargestellt. Die Tabellen 86, 90, und 94 belegen den direkten Vergleich zwischen den normalverteilten Ergebnissen der ersten und zweiten Probenahmeserie. Sie belegen, dass die Standardabweichung der analytischen Parallelproben innerhalb der Einzelserie untereinander in einer vergleichbaren Größenordnung liegt, wobei Hot-Spots, wie auch ausreißerverdächtige Ergebnisse zu einer Standardabweichung innerhalb der Proben bis zu einem Maximalwert von 7,7 mg/kg führen. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Messungen der Proben 1 bis 4 (1. Serie) aus allen Einzelprobenmessungen aller geeigneten Zn- und Cr-Linien und der 220nm Pb-Linie resultierten. Die zweiten Serie war wellenlängenspezifisch und die Proben 1-2 (2. Serie, nur 1 Wellenlänge und 4-fach-Messungen) standen nur als Doppelbestimmungen zur Verfügung. Obwohl es sich um die gleichen Probenahme- und später die gleichen Probenvorbereitungsschritten handelt, sind die Unsicherheiten der Probenahme aufgrund unterschiedlicher analytisch-normalverteilter Ergebnisse unterschiedlich. Dies ist bei der Auswertung der binominalverteilten Probenahmeunsicherheitsbetrachtung nicht so. Die Baule und Benedetti-Pichler-Gleichung macht bei vergleichbaren Gehalten zwischen Zink und Chrom keinen Unterschied, da diese Elemente die gleiche Dichte haben. Hier zeigen sich zur normalverteilten Betrachtung doch deutliche Unterschiede, da wie schon bei den analytischen Komponenten der Baule und Benedetti-Pichler Gleichung die analytischen Einflüsse voll in die Schätzung mit eingehen und deshalb mitbetrachtet werden müssen.

Da auf dem beprobten Gelände Hot-Spots nachgewiesen wurden, erschwert dies die Schätzung der Probenahmeunsicherheit erheblich. Die Berechnung (Schätzung) der normalverteilten Probenahmeunsicherheit aus den Parallelproben ergab sich aus der Differenz der Ergebnisse der ausgewogenen Varianzen von Probenahme 1 und 2. Hierbei wurden nur die Ergebnisunsicherheiten miteinander verglichen. Eine zusätzliche Unsicherheitsbetrachtung fand in diesem Stadium nicht statt, um später Dopplungen zu vermeiden.

4.10.3 Definition des analytischen „Hot-Spots“

In der Geologie wird der Hot-Spot als eine empfindliche Stelle der Erdkruste bezeichnet, die bis an die Erdoberfläche reicht und lokal weitestgehend konstant ist. Dieser zeichnet sich durch eine sehr hohe Vulkanaktivität und durch deutlich höhere Temperaturen aus. Der Hot-Spot unterscheidet sich durch Aktivität und Temperatur deutlich von anderen größtenteils stabilen und gleichartigen Erdkrustenbereichen seiner Umgebung.

In Anlehnung daran wird der analytische „Hot-Spot“ in dieser Arbeit (im Weiteren in dieser Arbeit einfach als Hot-Spot bezeichnet) als besonders hoher Schwermetallgehalt (gilt prinzipiell nicht nur für Metalle) eines sonst im Boden gleichmäßig verteilten Schwermetallgehaltes (Hintergrundgehalt) verstanden (siehe Glossar). Dieser Hintergrundgehalt wird durch bodenbildende und geogene Prozesse und diffuse Einträge in den Boden beeinflusst. Ein Hot-Spot wird zumeist zufällig, ohne statistische Hinweise entdeckt. Es gilt zunächst, dass Hot-Spots keine Ausreißer im statistischen Sinne sind. Sie dürfen deshalb nicht ohne Prüfung ignoriert, bzw. eliminiert werden. Um einen analytischen Hot-Spot aufgrund der vorliegenden Datenlage zu klassifizieren, wurde von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

1. Verifizierung eines analytischen Hot-Spots durch Wiederholanalysen und Wiederholmessungen.
2. Der Hot-Spot weist ca. den doppelten Metallgehalt der Durchschnittsbodenprobe nach.
$$c_{p(\text{Hot-Spot})} \cong 2 * \bar{c}_p$$
3. Die Standardabweichung liegt in den meisten Fällen mit Hot-Spots deutlich um den Faktor (mindestens) 2 höher, dies zeigt sich auch bei vergleichbaren Eckwerte-Daten.

Die Unsicherheit der Eckwerteberechnung liegt z. T. um den Faktor 3 über dem Unsicherheitsbeitrag des nichtbelasteten Hintergrundgehaltes. Die Erfahrung dieser Arbeit geht von 1/6-1/5 der Hot-Spot-Proben (Wichtung) in Bezug auf die Gesamtproben aus.

4.10.2.1 Schätzung der Probenahmeunsicherheit (normalverteilt) mit und ohne Hot-Spot für Zn

Tabelle 86: Vergleich (normalverteilt) der Serien mit Hot-Spots; Referenz: Probenahmeunsicherheit, Blatt: Zweitserie-Pb-Cr-Zn

		Zn									
		1. Serie		2. Serie							
Probenahmestelle		Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 1	Probe 2	Mittelwert der 1. Serie	Mittelwert der 2. Serie	Stdabw. 1. Serie, u_{NV} in mg/kg	Stdabw. 2. Serie, u_{NV} in mg/kg
5		19,9030	19,0116	19,5924	19,5024	30,6278	41,4732	19,5024	36,0505	0,3694	7,6688
9		23,0776	23,0783	23,1313	23,1169	39,2500	34,5222	23,1010	36,8861	0,0273	3,3430
11		28,0161	27,9490	27,9532	27,9440	25,8389	26,3611	27,9656	26,1000	0,0339	0,3693
14		33,3893	33,9231	32,9585	33,4728	70,8889	74,4056	33,4359	72,6472	0,3953	2,4867
17		18,7869	18,3399	18,4602	18,3697	26,3696	22,6932	18,4892	24,5314	0,2050	2,5996
\bar{x}		24,6346	24,4604	24,4192	24,4812	38,5950	39,8911	24,4988	39,2430	0,0941	0,9164
Stdabw.		6,0640	6,5340	6,0389	6,2618	18,8347	20,6240	6,2234	19,4985	0,2290	1,2653
Standardabweichung rel. in %		32,2777	35,6273	32,71331	34,0877	71,42569	90,8820	33,65992	79,4836	111,7428	48,6717
min. Wert absolut (Angaben in mg/kg)		18,7869	18,3340	18,4602	18,3697	25,8389	22,6932	18,4892	24,5314	0,0273	0,3693
max. Wert absolut (Angaben in mg/kg)		33,3893	33,9231	32,9586	33,4728	70,8889	74,4056	33,4359	72,6472	0,3953	7,6688
Mittel in mg/kg		26,0881	26,1315	25,7094	25,9212	48,3639	48,5494	25,9626	48,5893		
+/- in mg/kg		7,3012	7,7916	7,2492	7,5515	22,5250	25,8562	7,4734	24,0579		
u_{EB} in mg/kg		4,2154	4,4985	4,1853	4,3599	13,0048	14,9281	4,3148	13,8898		

Schätzung der Probenahmeunsicherheit (normalverteilt) mit und ohne Hot-Spot für Zn (Fortsetzung)

Die Probenahmeunsicherheit ergibt sich aus dem statistischen Vergleich der beiden Mittelwerte, abzüglich der Anteile der Ergebnisunsicherheiten

Tabelle 87: Berechnung der Zn-Mittelwerte anhand der Eckwerteberechnung (rechteckverteilt)

Mittelwert aller u_{NV} , 1. Serie	n	mit Hot-Spot, 1.Serie	ohne Hot-Spot, 1.Serie	Mittelwert aller u_{NV} , 2. Serie	n	mit Hot-Spot, 2. Serie	ohne Hot-Spot, 2.Serie	Stdabw. neu aus 6 Messwerten bei 4 Freiheitsgraden in mg/kg
	4	24,4988	12,4665		2	39,2430	16,2438	3,84775
								1,67169
	min	18,3399	9,9750		min	22,6932	15,0056	0,18695
	max	33,9231	15,1258		max	74,4056	17,4162	1,28960
	Mittel	16,2109	12,5504		Mittel	48,5494	16,2109	1,31187
0,2062	+/-	-2,1290	2,5754	3,2935	+/-	25,8562	1,2053	0,46540
6,2247	u_{EB}	-1,2292	1,4869	19,7294	u_{EB}	14,9281	0,6959	

Tabelle 88: Berechnung der Probenahmeunsicherheiten anhand der Varianzanalyse (normalverteilt) für Zink

Probenahmeunsicherheit abzüglich der Ergebnisunsicherheiten

Varianzen der Unsicherheitsanteile, gewichtet						Varianzen der Unsicherheitsanteile, ungewichtet				
Proben- stelle	u_p Angaben in mg/kg	u_p^2	u^2	u_{A1}^2 2/3 gewich- tet	u_{A2}^2 1/3 gewich- tet	u_p Angaben in mg/kg	u_p^2	u^2	u_{A1}^2 unge- wichtet	u_{A2}^2 unge- wichtet
5	10,8271	117,2252	136,9199	0,0910	19,6037	8,8302	77,9723	136,9199	0,1365	58,8111
9	9,5545	91,2885	95,0143	0,0005	3,7253	9,1563	83,8376	95,0143	0,0007	11,1759
11	1,3016	1,6940	1,7403	0,0008	0,0455	1,2660	1,6027	1,7403	0,0011	0,1364
14	27,6875	766,5968	768,7621	0,1042	2,0612	27,6120	762,4224	768,7621	0,1563	6,1835
17	3,9967	15,9736	18,2542	0,0280	2,2526	3,3844	11,4543	18,2542	0,0420	6,7579
Mittelwert	10,4120	108,4101	108,6960	0,0059	0,2799	10,3850	107,8473	108,6960	0,0089	0,8398

Tabelle 89: Berechnung der Probenahmeunsicherheiten anhand der Eckwerteberechnung (rechteckverteilt) für Zink

Berechnungen zur Rechteckverteilung					
Proben- Stelle	Mittelwert der Rechteckverteilung in mg/kg	$u_{p,Rev}$ Angaben in mg/kg	$u_{p,Rev}^2$	$u_{A1,Rev}^2$	$u_{A1,Rev}^2$
5		3,5989	12,95192	0,066216	9,8018546
9		3,7380	13,97281	0,000241	1,8626569
11		0,5166	0,266883	0,000433	0,0227263
14		11,2703	127,0189	0,077534	1,0305787
17		1,3782	1,899404	0,016650	1,1263211
	mit Hot-Spots	4,2394	17,97215	0,003868	0,1399723
über alle Probenahme- stellen berechnet:	46,37(2741)	16,18(48)	261,94623		

4.10.2.2 Die Berechnung der Probenahmeunsicherheit anhand von Probenahmen von fünf Probenahmestellen

Im direkten Vergleich der ICP-Messungen (1.Serie) und der AAS-Messungen (2.Serie) wurde versucht, die Probenahmeunsicherheit durch Vergleich der Standardabweichungen (normalverteilt und eckwerteberechnet) abzuschätzen.

Tabelle 90: Vergleich (normalverteilt) der Serien mit Hot-Spots für Chrom; Referenz: Probenahmeunsicherheit, Blatt: Zweitserie-Pb-Cr-Zn

Probenahmestelle	Cr 1. Serie				2. Serie				Stdabw. 1. Serie, u_{NV} in mg/kg	Stdabw. 2. Serie, u_{NV} in mg/kg
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 1	Probe 2	Mittelwert der 1. Serie	Mittelwert der 2. Serie		
5	13,4822	18,5497	12,5070	14,7311	13,5794	12,9228	14,8175	13,2511	2,6494	0,4643
9	14,5130	14,3801	14,4198	14,4060	12,7771	14,2910	14,4297	13,5340	0,0579	1,0705
11	13,1426	13,0893	13,6733	13,7889	12,5954	12,6560	13,4235	12,6257	0,3590	0,0428
14	24,1005	23,1870	22,4399	23,0415	18,7115	17,5609	23,1922	18,1362	0,6864	0,8136
17	13,3596	13,1733	12,8396	12,9372	13,8613	14,4039	13,0774	14,1326	0,2346	0,3837
Xquer	15,7196	16,4759	15,1759	15,7809	14,3049	14,3669	15,7881	14,3359	0,5331	0,0438
Stdabw.	4,7147	4,3620	4,1285	4,1159	2,5198	1,9507	4,1996	2,1925	0,2801	0,4024
Standardabweichung rel. in %	35,29034	33,11233	32,15417	31,81446	18,17868	13,54312	32,1134439	15,51374	119,4354	104,8701
min. Wert absolut (Angaben in mg/kg)	13,14256	13,08929	12,50701	12,93722	12,59542	12,65598	13,07745	12,62570	0,05793	0,04282
max. Wert absolut (Angaben in mg/kg)	24,1005	23,1870	22,440	23,0415	18,7115	17,5609	23,1922	18,1362	2,6494	1,0705
Mittel in mg/kg	18,6215	18,1381	17,4735	17,9893	15,6534	15,1084	18,1348	15,3809		
+/- in mg/kg	5,4790	5,0488	4,9665	5,0521	3,0580	2,4525	5,0574	2,7552		
u_{Rev} in mg/kg	3,1633	2,9149	2,8674	2,9168	1,7656	1,4159	2,9199	1,5907		

Berechnung der Probenahmeunsicherheit (normalverteilt) mit und ohne Hot-Spot für Chrom

Tabelle 91: Berechnung der Mittelwerte aus der Eckwerteberechnung (rechteckverteilt) für Chrom

Die Probenahmeunsicherheit ergibt sich aus dem statistischen Vergleich der beiden Mittelwerte, abzüglich der Anteile der Ergebnisunsicherheiten

Mittelwert aller u_{NV} , 1. Serie	n	mit Hot-Spot, 1.Serie	ohne Hot-Spot, 1.Serie	Mittelwert aller u_{NV} , 2. Serie	n	mit Hot-Spot, 2. Serie	ohne Hot-Spot, 2.Serie	Stdabw. neu aus 6 Messwerten bei 4 Freiheits- graden in mg/kg
	4	15,7881	12,4665		2	14,3359	16,2438	2,30619
	min	12,5070	9,9750		min	12,5954	15,0056	0,53758
	max	24,1005	15,1258		max	18,7115	17,4162	0,31160
	Mittel	16,2109	12,5504		Mittel	15,6534	16,2109	0,72033
0,7975	+/-	3,7039	2,5754	0,5550	+/-	3,0580	1,2053	0,27941
4,3303	u_{REV}	2,1384	1,4869	2,2353	u_{REV}	1,7656	0,6959	0,46219

Tabelle 92: Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (normalverteilt) für Chrom

Probenahmeunsicherheit abzüglich der Ergebnisunsicherheiten

Probenstelle	Varianzen der Unsicherheitsanteile, gewichtet					Varianzen der Unsicherheitsanteile, ungewichtet				
	u_p Angaben in mg/kg	u_p^2	u^2	u_{A1}^2 2/3 ge- wichtet	u_{A2}^2 1/3 ge- wichtet	u_p Angaben in mg/kg	u_p^2	u^2	u_{A1}^2 unge- wichtet	u_{A2}^2 unge- wichtet
5	keine Angaben	-3,5248	1,2267	4,6797	0,0719	keine Angaben	-6,0083	1,2267	7,0195	0,2156
9	0,1301	0,0169	0,4011	0,0022	0,3820	keine Angaben	-0,7481	0,4011	0,0034	1,1459
11	0,4814	0,2317	0,3183	0,0859	0,0006	0,4331	0,1876	0,3183	0,1288	0,0018
14	3,4996	12,2469	12,7817	0,3141	0,2206	3,4130	11,6486	12,7817	0,4712	0,6619
17	0,6862	0,4709	0,5567	0,0367	0,0491	0,5953	0,3544	0,5567	0,0550	0,1472
Mittelwert	0,9297	0,8643	1,0544	0,1895	0,0006	0,8765	0,7683	1,0544	0,2842	0,0019

Tabelle 93: Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (rechteckverteilt) für Cr

Berechnungen zur Eckwerteberechnung (analog der Berechnung einer Rechteckverteilung)					
Proben- Stelle	Mittelwert der Rechteckverteilung in mg/kg	$u_{p,Rev}$ Angaben in mg/kg	$u_{p,Rev}^2$	$u_{A1,Rev}^2$	u_{A1Rev}^2
5		keine Angaben	-2,8743426	3,0428725	0,0359267
9		keine Angaben	-0,1256015	0,0014734	0,1909842
11		0,1093	0,0119479	0,0407887	0,0003056
14		1,3380	1,7901853	0,229786	0,1103125
17		0,2138	0,0457038	0,0225343	0,0245375
	mit Hot-Spots	0,1860	0,034586	0,1408227	0,0003202
über alle Probenahmestellen berechnet:	18,30(375542)	3,34(68)	11,200752		

Die Berechnung der Probenahmeunsicherheit anhand von Probenahmen von fünf Probenahmestellen (Fortsetzung)

Tabelle 94: Vergleich (normalverteilt) der Serien mit Hot-Spots für Pb; Referenz: Probenahmeunsicherheit, Blatt: Zweitserie-Pb-Cr-Zn

Pb										
1. Serie					2. Serie				Stdabw. 1. Serie, u _{NV} in mg/kg	Stdabw. 2. Serie, u _{NV} in mg/kg
Probenahmestelle	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 1	Probe 2	Mittelwert der 1. Serie	Mittelwert der 2. Serie		
5	9,9750	10,9836	10,4615	10,5314	15,1886	15,2665	10,4879	15,2276	0,4129	0,0551
9	11,0577	10,9759	10,9739	11,1389	15,0056	16,2866	11,0366	15,6461	0,0786	0,9058
11	16,1305	16,0469	14,8279	21,2730	17,2931	16,4696	17,0696	16,8813	2,8649	0,5823
14	13,6481	14,0082	13,2555	13,3803	20,4955	22,1424	13,5730	21,3190	0,3331	1,1646
17	14,8205	14,3993	14,7281	15,1258	17,4162	17,0246	14,7684	17,2204	0,2991	0,2769
xquer	13,1263	13,2827	12,8494	14,2899	17,0798	17,4379	13,3871	17,2589	0,6280	0,2533
Stdabw.	2,5680	2,2372	2,0511	4,3112	2,2195	2,7056	2,7126	2,4164	1,0352	0,3438
Standardabweichung rel. in %	17,3272	15,5372	13,9265	28,5023	12,7438	15,8924	18,3678	14,0321	346,1454	124,1613
min. Wert absolut (Angaben in mg/kg)	9,9750	10,9759	10,4615	10,5314	15,0056	15,2665	10,4879	15,2276	0,0786	0,0551
max. Wert absolut (Angaben in mg/kg)	16,1305	16,0469	14,8279	21,2730	20,4955	22,1424	17,0696	21,3190	2,8649	1,1646
Mittel in mg/kg	13,0527	13,5114	12,6447	15,9022	17,7505	18,7045	13,7787	18,2733		
+/- in mg/kg	3,0778	2,5355	2,1832	5,3708	2,7449	3,4380	3,2909	3,0457		
u _{Rev} in mg/kg	1,7769	1,4639	1,2605	3,1009	1,5848	1,9849	1,9000	1,7584		

Berechnung der Probenahmeunsicherheit (normalverteilt) mit und ohne Hot-Spot für Blei

Tabelle 95: Berechnung der Mittelwerte (rechteckverteilt)

Die Probenahmeunsicherheit ergibt sich aus dem statistischen Vergleich der beiden Mittelwerte, abzüglich der Anteile der Ergebnisunsicherheiten									
Mittelwert aller u_{Nv} , 1. Serie	n	mit Hot-Spot, 1. Serie	ohne Hot-Spot, 1. Serie	Mittelwert aller u_{Nv} , 2. Serie	n	mit Hot-Spot, 2. Serie	ohne Hot-Spot, 2. Serie	Stdabw. neu aus 6 Mess- werten bei 4 Freiheits- graden in mg/kg	
	4	13,3871	12,4665		2	17,2589	16,2438	0,35863	
									0,45798
	min	9,9750	9,9750		min	15,0056	15,0056	2,49806	
	max	21,2730	15,1258		max	22,1424	17,4162	0,64984	
	Mittel	16,2109	12,5504		Mittel	18,5740	16,2109	0,29367	
0,7977	+/-	6,2359	2,5754	0,5969	+/-	3,5684	1,2053	0,55838	
2,7919	u_{Rev}	3,6003	1,4869	2,4625	u_{Rev}	2,0602	0,6959		

Tabelle 96: Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (normalverteilt) für Pb

Probenahmeunsicherheit abzüglich der Ergebnisunsicherheiten										
Varianzen der Unsicherheitsanteile, gewichtet						Varianzen der Unsicherheitsanteile, ungewichtet				
Probenstelle	u_p Angaben in mg/kg	u_p^2	u^2	u_{A1}^2 2/3 gewichtet	u_{A2}^2 1/3 gewichtet	u_p Angaben in mg/kg	u_p^2	u^2	u_{A1}^2 unge- wichtet	u_{A2}^2 unge- wichtet
5	3,3343	11,1177	11,2324	0,1137	0,0010	3,3255	11,0589	11,2324	0,1705	0,0030
9	3,2165	10,3462	10,6238	0,0041	0,2735	3,1300	9,7972	10,6238	0,0062	0,8204
11	keine Angaben	-5,5669	0,0177	5,4716	0,1130	keine Angaben	-8,5287	0,0177	8,2074	0,3391
14	5,4290	29,4736	29,9996	0,0740	0,4521	5,3416	28,5324	29,9996	0,1110	1,3562
17	1,7091	2,9209	3,0061	0,0596	0,0256	1,6852	2,8400	3,0061	0,0894	0,0767
Mittelwert	2,6853	7,2110	7,4953	0,2629	0,0214	2,6527	7,0368	7,4953	0,3943	0,0641

Tabelle 97: Berechnung der Probenahmeunsicherheiten (rechteckverteilt) für Pb

Berechnungen zur Eckwerteberechnung (analog der Berechnung einer Rechteckverteilung)					
Probenstelle	Mittelwert der Rechteckverteilung in mg/kg	$u_{p,Rev}$ Angaben in mg/kg	$u_{p,Rev}^2$	$u_{AI,Rev}^2$	u_{AIRev}^2
5		1,3367	1,7867755	0,0847829	0,00050587
9		1,2773	1,6316193	0,0022694	0,13673977
11		keine Angaben	-3,5152243	3,4616676	0,05651000
14		2,1741	4,7266989	0,0472031	0,22603921
17		0,6665	0,4442561	0,0439851	0,01277541
Mittelwert	mit Hot-Spots	1,0323	1,0656122	0,1729155	0,01069010
über alle Probenahmestellen berechnet:	16,05(869477)	3,51(24)	12,337297		

4.11 Weitere Ergebnisse und Empfehlungen

Wegen der Teilungsverhältnisse ist es aufgrund der Ergebnisse besser, für Bodenproben ein Bodenprobenahmeprotokoll zu erstellen. Da man nach VDLUFA-Vorgaben für ca. 3ha dann 25 zusammengefasste einzelne Bodenproben mit Hilfe von vier Parallelproben analysiert, werden Hot-Spots nicht erfasst. Die Probenahme wird üblicherweise alle drei Jahre wiederholt. Deshalb wird folgende Vorgehensweise empfohlen:

1. Aufteilen des Geländes in mehrere, hier mindestens fünf Längsabschnitte und fünf Querabschnitte (siehe auch Kapitel 6).
2. Statt einer 4-fach Bestimmung des gesamten Probenmaterials, wie dies z.B. gemäß Klärschlammverordnung [120] erforderlich ist, reicht eine Einzelbestimmung je Längsschnitt aus (insgesamt fünf Einzelproben). Erkannte Hot-Spots müssen entsprechend verifiziert werden, dies wird auch bei Doerffel in [121] empfohlen.
3. Nach 3 Jahren werden analog die Querschnitte analysiert. Die Auswertung beider Probenahmen grenzt Hot-Spots lokal deutlich ein.
4. Nach Baule und Benedetti-Pichler sind kleine Probenmengen wegen der starken Streuung der Einzeldaten zum Mittelwert erforderlich, größere Probemengen um eine Vergleichmäßigung des Probenmaterials zu gewährleisten.
5. Die Vergleichbarkeit der Probenmengen in gleichen Konzentrationsschritten 3g / 100 ml; 6g / 200 ml; 7,5g / 250 ml Analysenlösung ist nur bei sehr großer Homogenität des Probenmaterials gegeben.
6. Die bislang eingeführte Einwaage von 3g Boden/100ml sollte auf 6g / 200ml oder 7,5g / 250ml erhöht werden. Dadurch verringert sich die (masseabhängige) Probenahmeunsicherheit deutlich (siehe Formeln).
7. Das Originalmaterial darf eine individuell zu bestimmende Grenzkorngröße nicht überschreiten. Sie liegt für homogene Böden lt. Messung bei ca. 30-50 µm.
8. Eine Zerkleinerung des Materials stößt an technische Grenzen, so dass Veränderungen des Probenmaterials durch chemische und physikalische Vorgänge nicht auszuschließen sind. Besonders die Erwärmung stellt für Quecksilber und Kadmium ein Problem dar.
9. Es besteht die Möglichkeit, unter Inkaufnahme größerer Gesamtunsicherheiten auch die Originalsubstanz (ohne Steine, Korngröße bis 50 µm) einzusetzen. Die Ergebnisse bleiben vergleichbar, die Standardabweichungen erhöhen sich aber. Die Standardabweichungen der Originalproben entsprechen etwa dem doppelten Wert der Standardabweichungen der vermahlenden Proben.
10. Wegen sehr kleiner Probenahmeunsicherheiten der untersuchten Proben und größerer möglicher Analysenunsicherheiten empfiehlt es sich, auch hier die Eckwerteberechnung (analog der Rechteckverteilung) zu nutzen.

Mit Hilfe dieser Arbeit und vergleichbarer Arbeiten und auch mit Erfahrungswerten ist eine realistische Bestimmung der Gesamtunsicherheit möglich. Es gilt:

$$\sigma^2 = \sigma_A^2 + \sigma_P^2 + \sigma_I^2 + \sigma_{\text{Site,Geochem}}^2 \quad (2 - 28)$$

Ferner schlagen Doerffel [121] und Danzer [5] die Gleichungen (3-81) bzw. (3-71, 3-85) für reale Proben vor:

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_A^2}{m * n_j} + \frac{s_P^2}{m} \quad (3-81) \qquad s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_A^2}{q_Z * r_Z} + \frac{s_P^2}{m * n * q_Z} \quad (3-71, 3-85)$$

Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass die Berücksichtigung aller Parallel- und Bodenproben zu einer Reduzierung der Probenahme- und Analysenunsicherheit führt. Da aber bereits in der Standardabweichung der analytischen Komponenten diese mit eingeht, ist vor einer doppelten Berücksichtigung der Probenanzahl und Anzahl der Paralleluntersuchungen zu warnen, da die ohnehin niedrigen Anteile der Probenahmeunsicherheit an der Gesamtunsicherheit nochmals vermindert werden. In dieser Arbeit wurden die Formeln (3-71, 3-81, 3-85) deshalb nicht angewendet. Diese Vorgehensweise ist jedoch für die Abschätzung der Anzahl der (Analysen-) Proben hilfreich.

4.12 Probenahmegütefaktor oder -kennzahl

Als wichtiges Ergebnis der Arbeit wird die Darstellung des Begriffs der „**Probenahmegüte**“ oder „**Probenahmekennzahl**“ (PKZ) eingeführt. Sie wird als Relation der Probenahmeunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler und der Eckwerteberechnung (analog der Berechnungsweise der Rechteckverteilung) zu anderen Verteilungen angegeben. Da die Verteilungen (Binominalverteilung, Normalverteilung mit der Varianzanalyse und Rechteckverteilung) ineinandergreifen und sich gegenseitig ergänzen, sind diese auch kombinierbar und werden in der Probenahmegüteberechnung eingearbeitet. Anteile der Normalverteilung und der Rechteckverteilung finden sich ohnehin in den Einzelparametern der binominalverteilten Baule- und Benedetti-Pichler-Formel wieder.

Da bereits Baule und Benedetti-Pichler eine binominale Verteilung nachgewiesen haben, sind die normalverteilten Ergebnisse zu diskutieren. Die binominalverteilten Ergebnisse sind für den Anwendungsbereich der landwirtschaftlich genutzten Böden zumeist sehr klein. Auch die varianzanalytische Betrachtungsweise muss ebenfalls Ergebnisunsicherheitskomponenten berücksichtigen, was letztlich zu sehr kleinen Probenahmeunsicherheiten führt. Aus diesem Grund wurde alternativ die Eckwerteberechnung vorgeschlagen, um das maximale und minimale Ergebnis einer Messserie, insbesondere einer Flächenbeprobung, darzustellen. Sie berücksichtigt auch erfasste Hot-Spots und erlaubt Rückschlüsse auf die Maximal- und Minimalergebnisse der Bodenuntersuchung. Deshalb wird ein Probenahmegütefaktor gemäß Gl. (4-11) oder Gl. (4-12) vorgeschlagen:

$$\frac{1}{S_{P(\text{Baule+Be-Pichler})}} * \frac{\bar{c}_{P(NV)}}{S_{P(EB)} * \bar{c}_{P(EB)}} = \frac{1}{f_{PKZ}} \quad (4-11)$$

$$S_{P(\text{Baule+Be-Pichler})} * S_{P(EB)} * \frac{\bar{c}_{P(EB)}}{\bar{c}_{P(NV)}} = f_{PKZ} \quad (4-12)$$

Die normalverteilten Unsicherheitskomponenten der Baule und Benedetti-Pichler-Gleichung sind miteinzubringen. Diese „Grundunsicherheit“ ergibt nicht nur bei kleinen Probenahmeunsicherheitsschätzungen in Kombination der Standardabweichung mit der Eckwerteberechnung eine „Scheinvarianz“. Sie wird um den Quotienten der Mittelwerte aus Normal- und Eckwerteberechnung erweitert. Es wird mit diesem Faktor eine binominal-eckwerteberechnete „Scheinvarianz“ berechnet, die die unterschiedlichen Verteilungen der Probenahme und Analytik (Binominalverteilung, Rechteckverteilung im Sinne der Eckwerteberechnung und der Normalverteilung der Analyseergebnisse) berücksichtigt.

Je größer der Gütefaktor f ist, umso kleiner ist die Probenahmesicherheit und umso größer die Probenahmeunsicherheit.

Zur Nutzung dieser Kennzahl sind entsprechende Erfahrungswerte (nach GUM zulässig) zu nutzen, die man aus entsprechenden Messungen und Berechnungen für verschiedene Anwendungsbereiche erhält (z. B. Ackerböden unbelastet, belastet). Es sollte dann möglich sein, die Probenahmeunsicherheit mit Hilfe dieses Gütefaktors abschätzen zu können. Es ist prinzipiell auch möglich, die Varianz analytischer Ergebnisse zu nutzen, jedoch sind diese nur bedingt verifizierbar und, mit der Probenahmeunsicherheit berechnet, mit Hilfe der Rechteckverteilung nicht so ohne weiteres vergleichbar. Die nachfolgenden Grafiken bzgl. der örtlichen Lage ergeben: Die Analysenunsicherheit der Randbereiche ist besonders auffällig (rote-gelbe Bereiche) und spiegelt letztlich auch Probleme der Homogenisierung und der Unsicherheit der örtlichen Lage wider.

Abb. 29	Chromgehalte im Boden, HLVA-Messung , Cr205 ax , Skalenangabe in mg/kg	Abb. 30	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, HLVA-messung , Cr205 ax , Skalenangabe in mg/kg
---------	--	---------	---

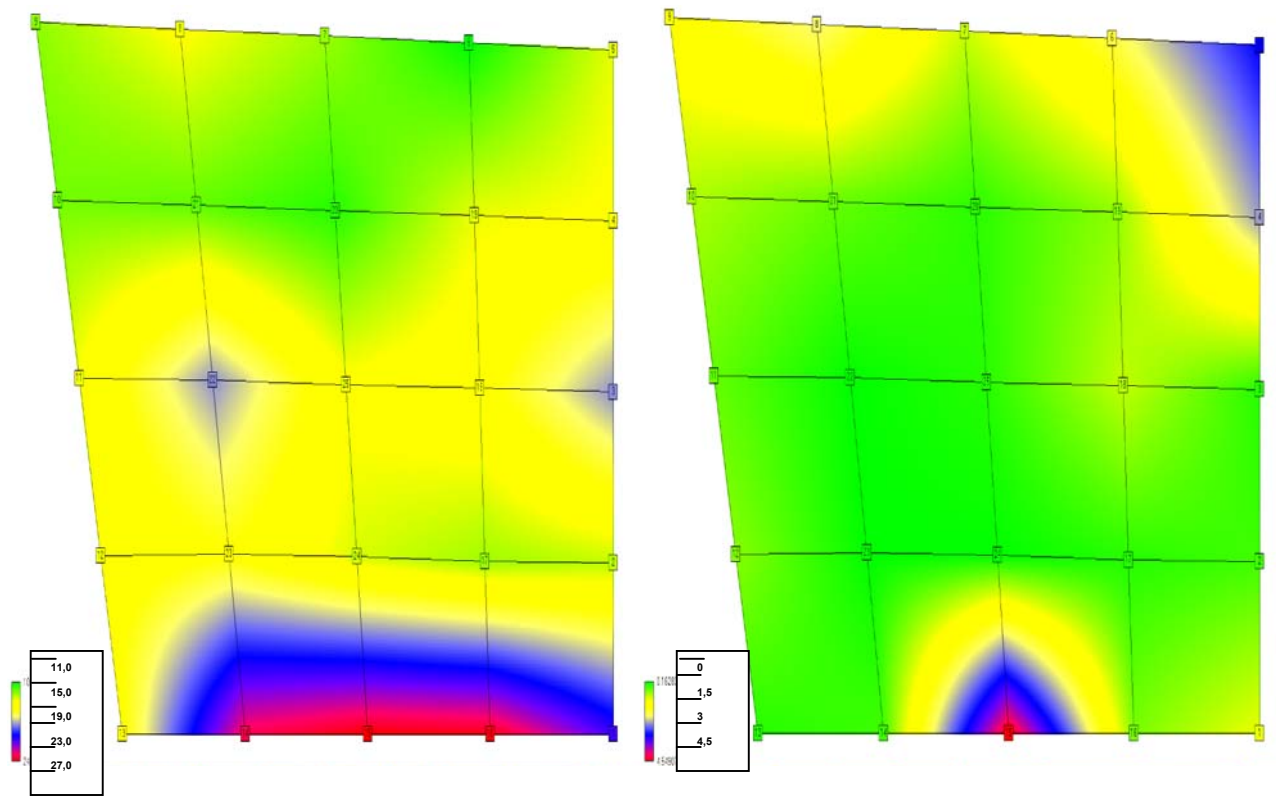


Abb. 31	Chromgehalte im Boden, eigene Messung, Cr205 ax , Peakhöhe , Skalenangabe in mg/kg	Abb. 32	Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, Cr205 ax , Peakhöhe , Skalenangabe in mg/kg
---------	--	---------	---

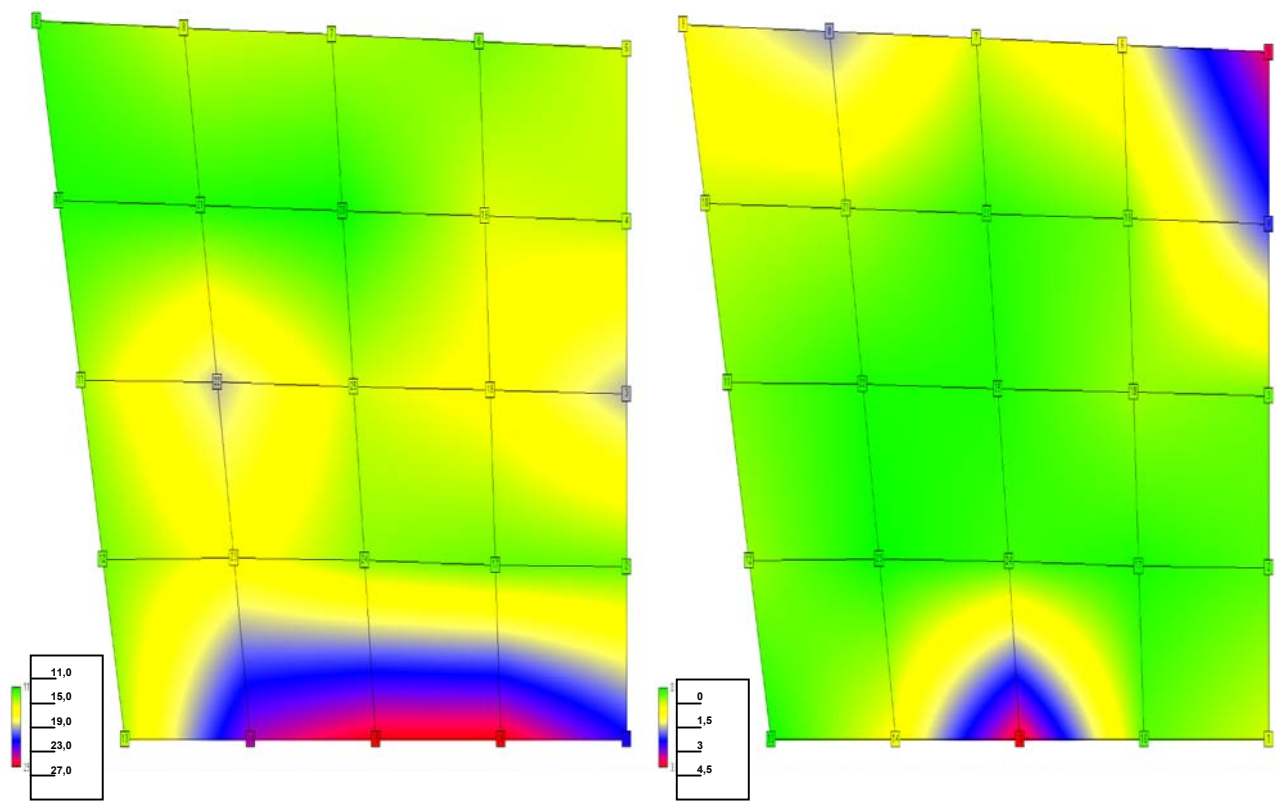


Abb. 33 Chromgehalte im Boden, Cr205 rd, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg

Abb. 34 Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, Cr205 rd, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg

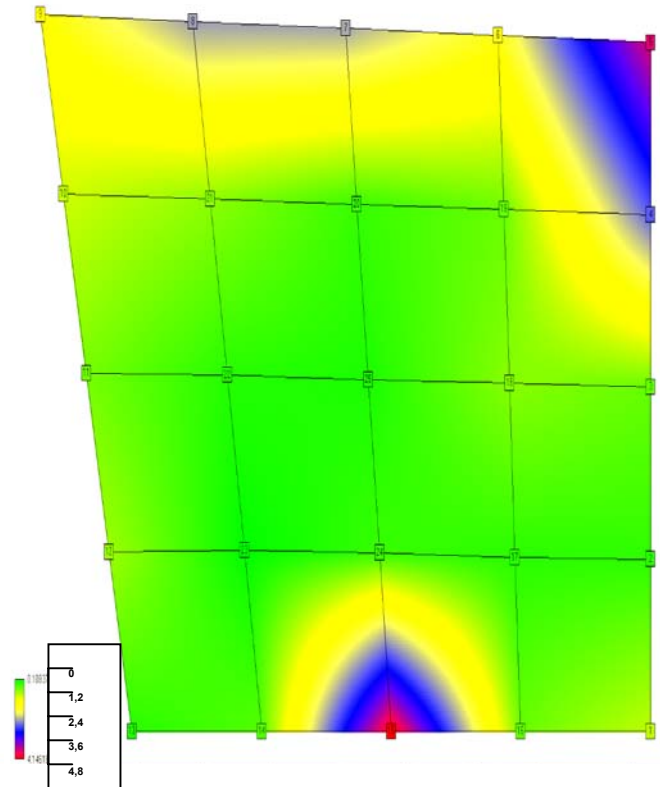
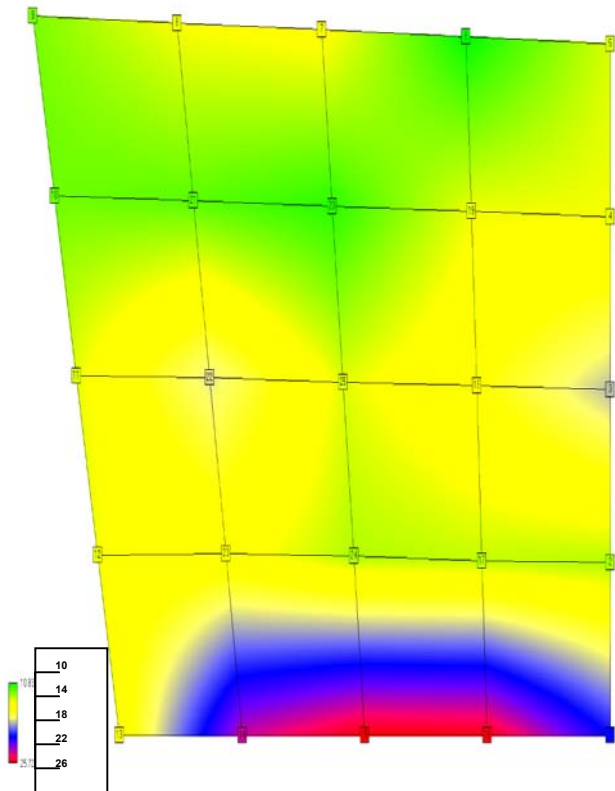


Abb. 35 Zn-gehalte im Boden, HLVA-Messung, Zn213 ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg

Abb. 36 Zn-gehalte im Boden, eigene Messung, Zn213ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg

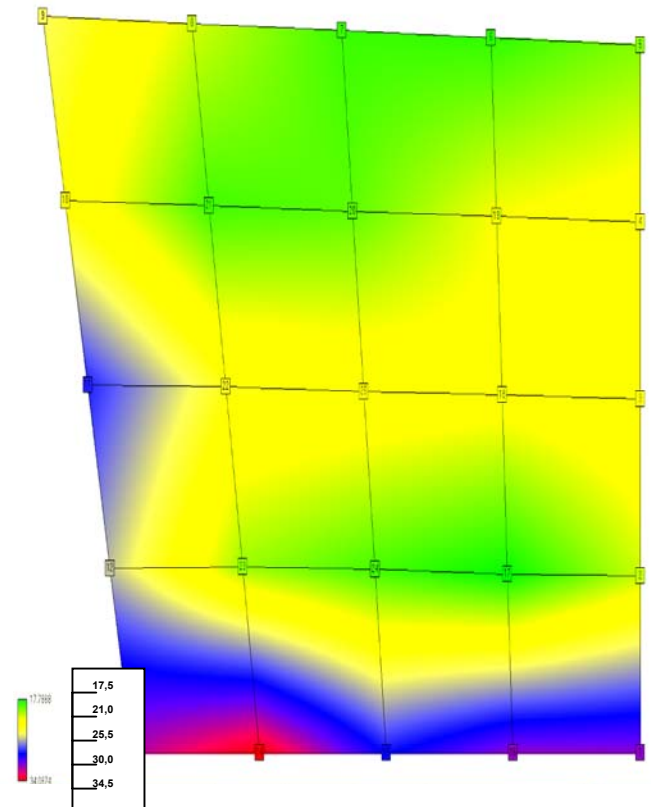
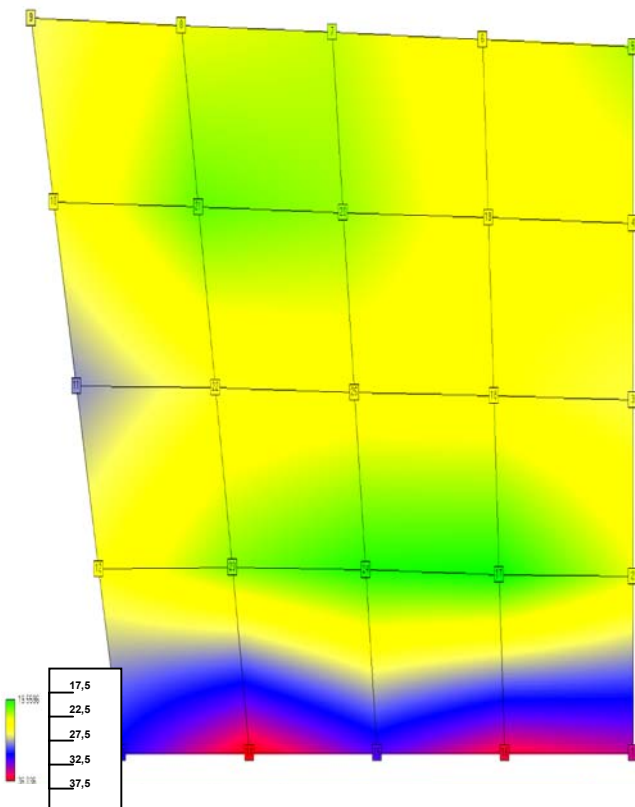


Abb. 37 Standardunsicherheiten der Zn213ax-Linie, **HLVA-Messung**, 4-fach Bestimmung, Skalenangabe in mg/kg

Abb. 38 Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, eigene Messung, Skalenangabe in mg/kg

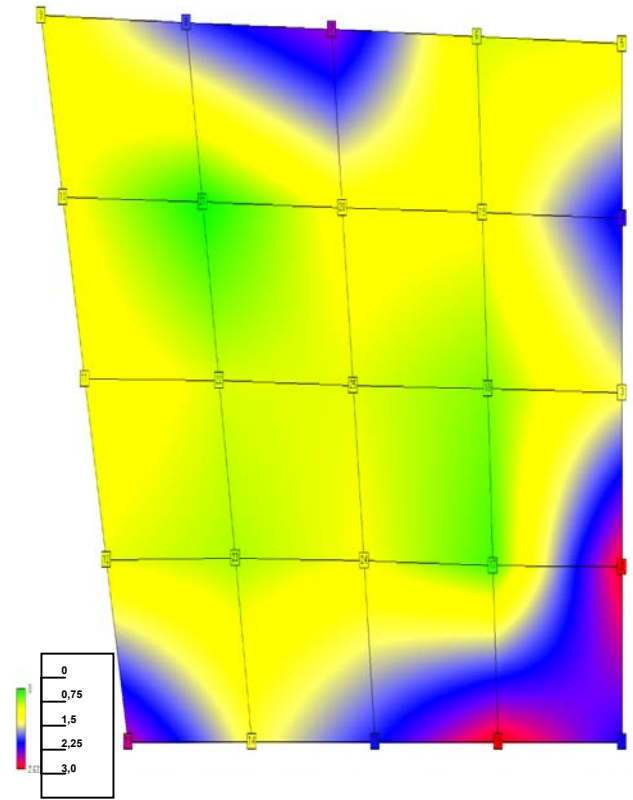
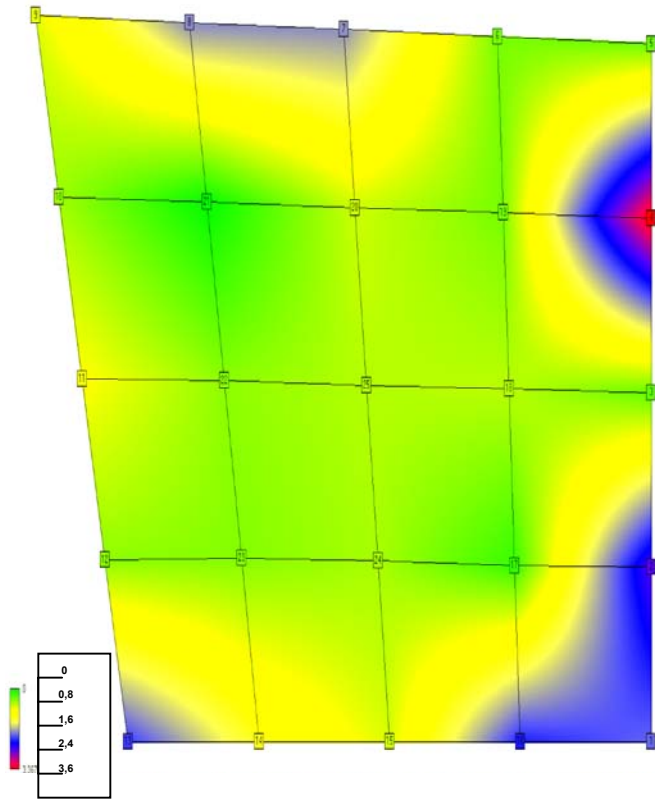


Abb. 39 Zn-gehalte im Boden, eigene Messung, Zn213rd, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg (unterhalb)

Abb. 40 Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, Zn213rd, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg (unterhalb)

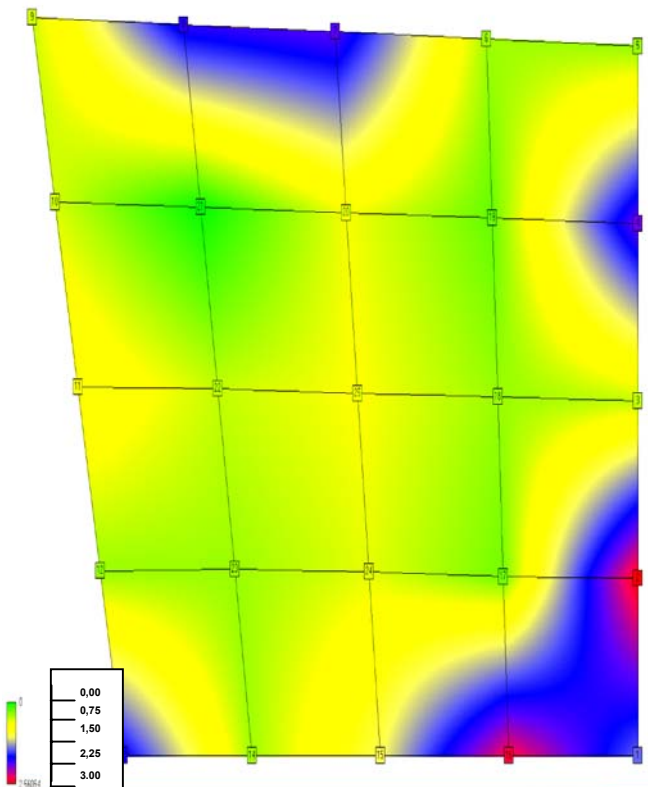
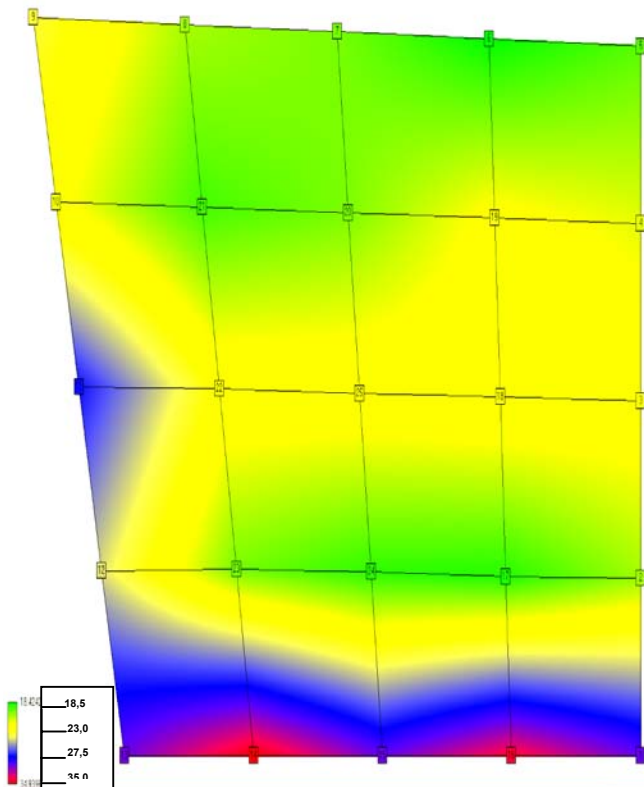


Abb. 41 Pb-gehalte im Boden, HLVA-Messung, Pb220ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg (unterhalb)

Abb.42 Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, HLVA-Messung, Pb220ax, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg (unterhalb)

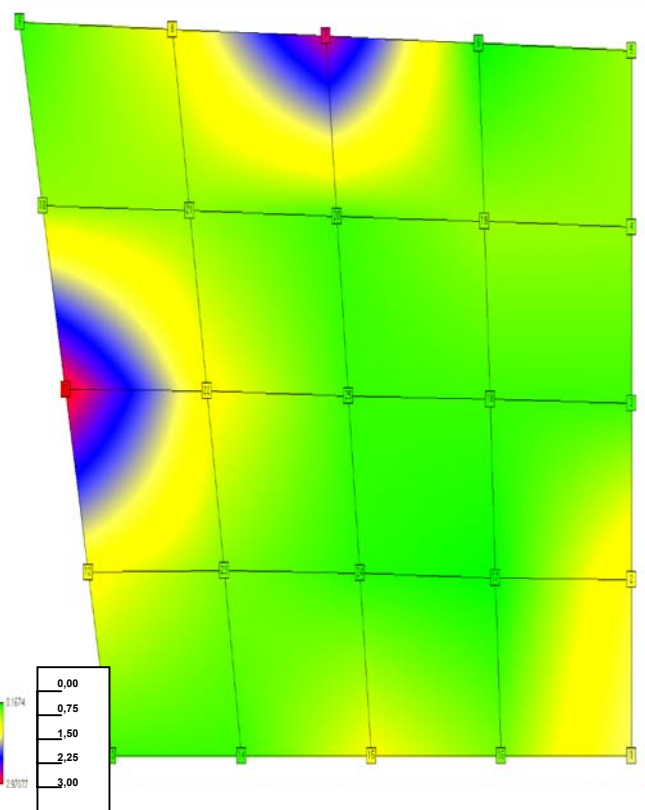
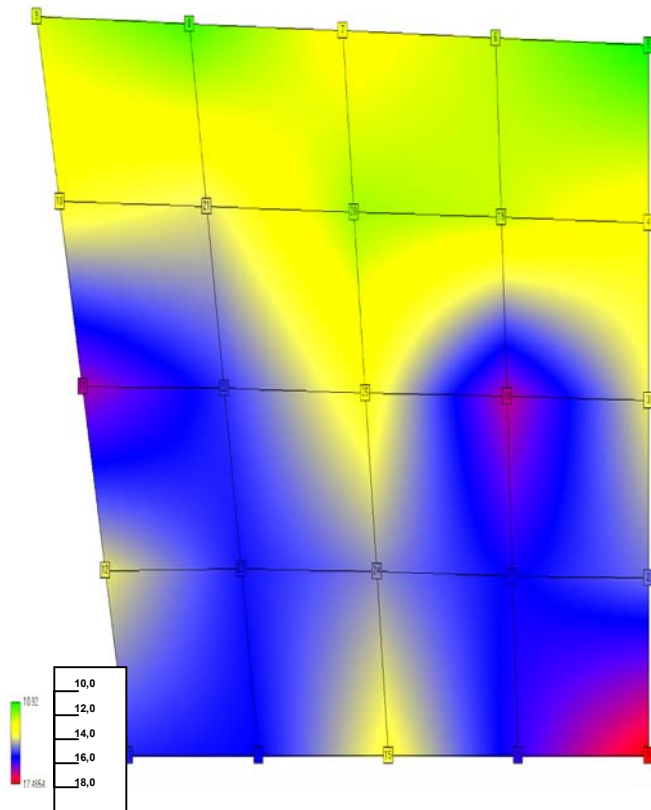


Abb. 43 Pb-gehalte im Boden, eigene Messungen, Pb220ax, korrigiert mit HLVA-Messung in Nr. 6 Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg

Abb.44 Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, eigene Messungen, Pb220ax, korrigiert, Peakhöhe, Skalenangabe in mg/kg

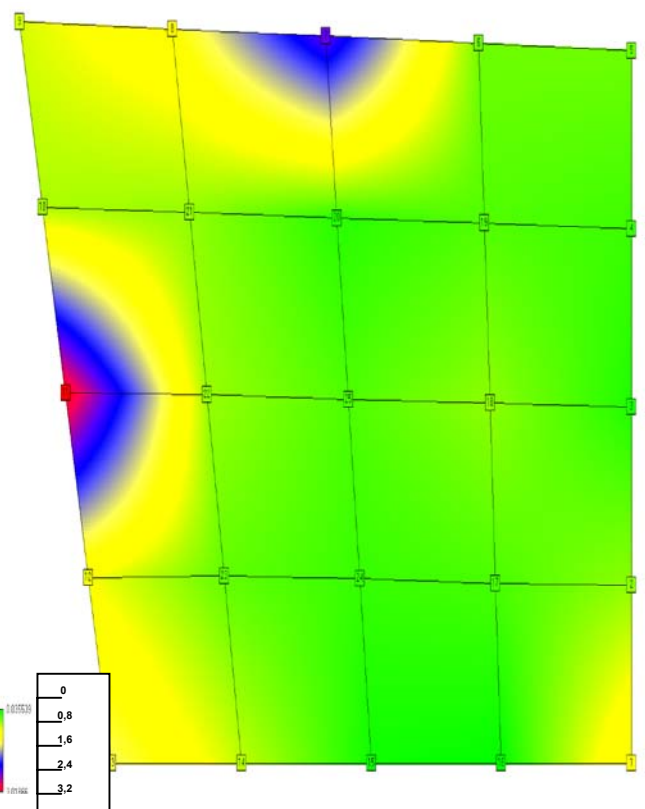
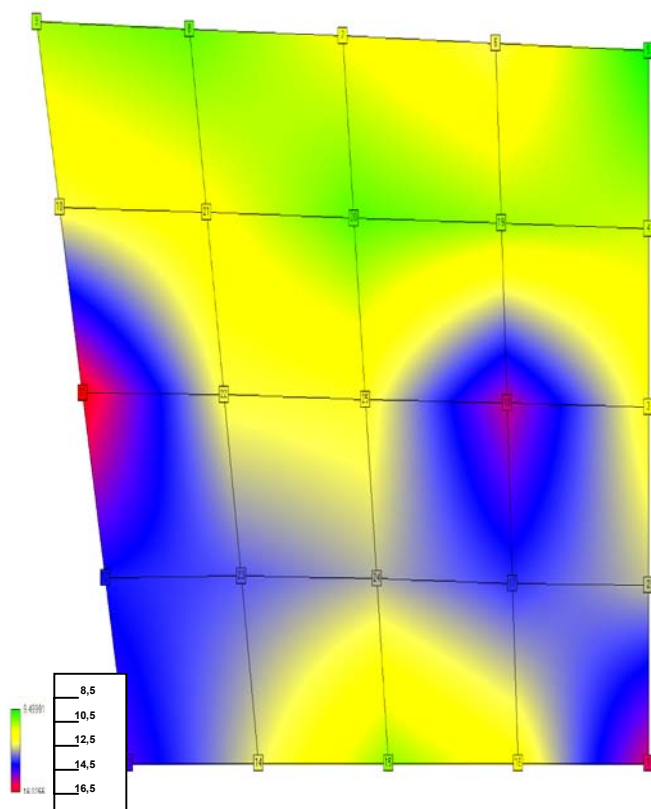


Abb. 45 (unterhalb) Pb-gehalte im Boden, eigene Messungen, Pb220ax, korrigiert mit HLVA-Messung in Nr. 6, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg

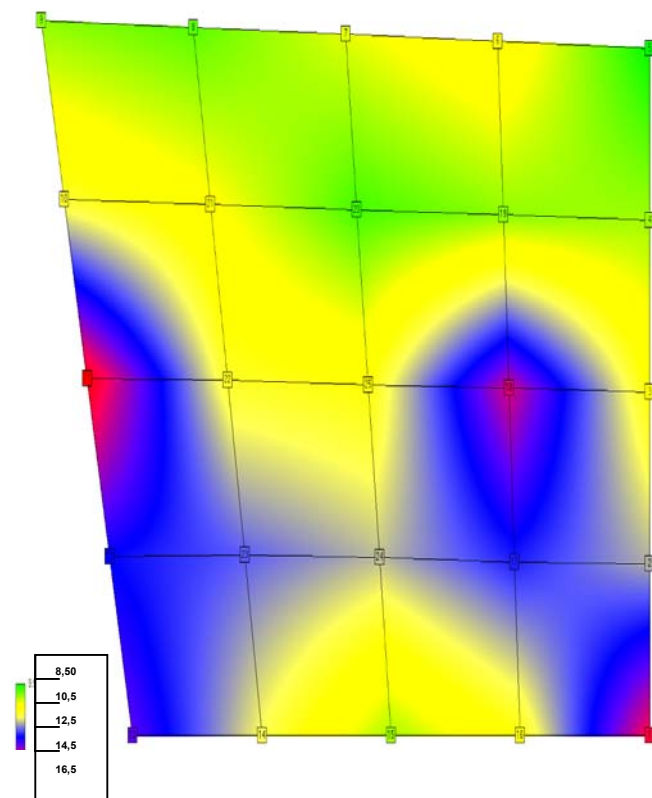


Abb. 46 (unterhalb) Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, eigene Messungen, Pb220ax, korrigiert, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg

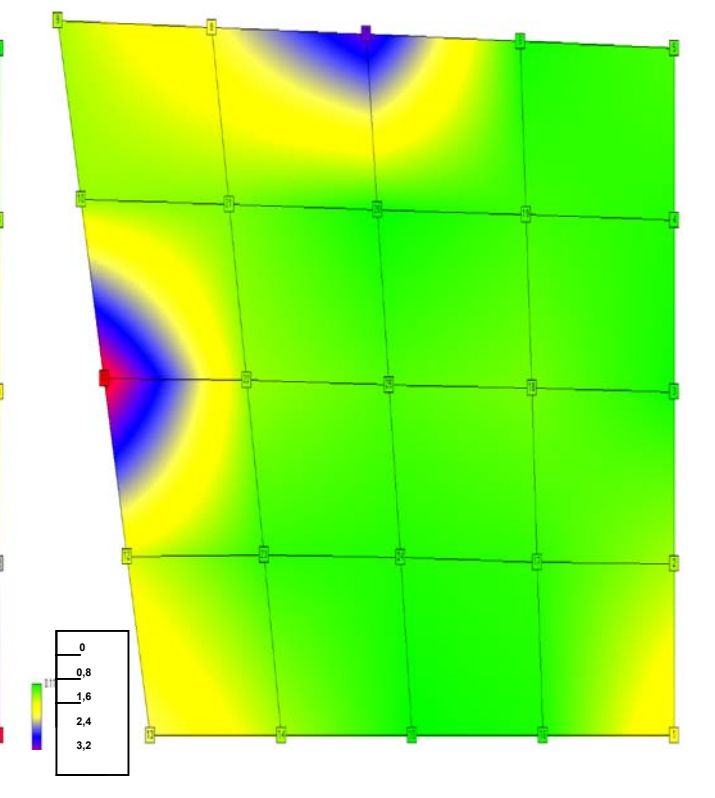


Abb. 47 (unterhalb) Pb-gehalte im Boden, eigene Messungen, Pb220rd, korrigiert mit HLVA-Messung in Nr. 6, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg

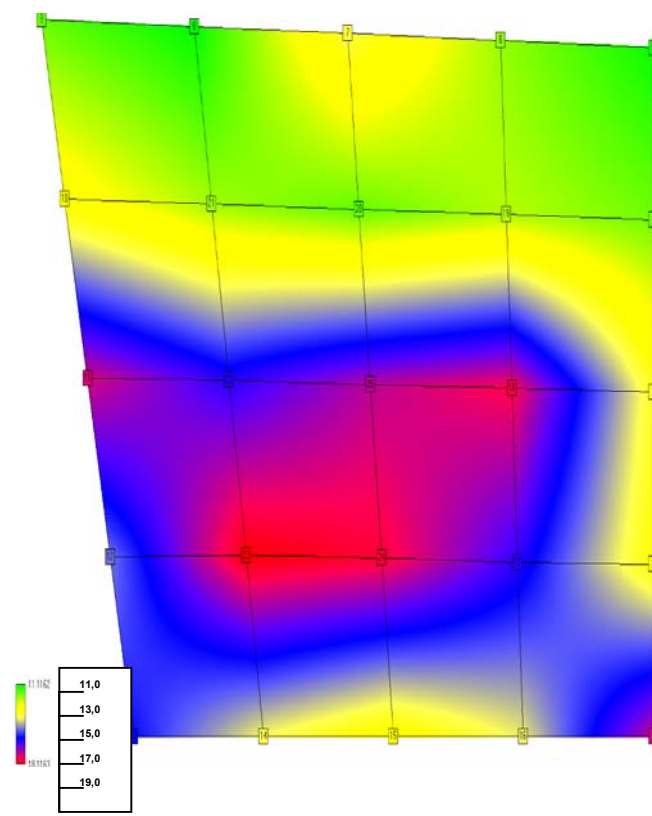
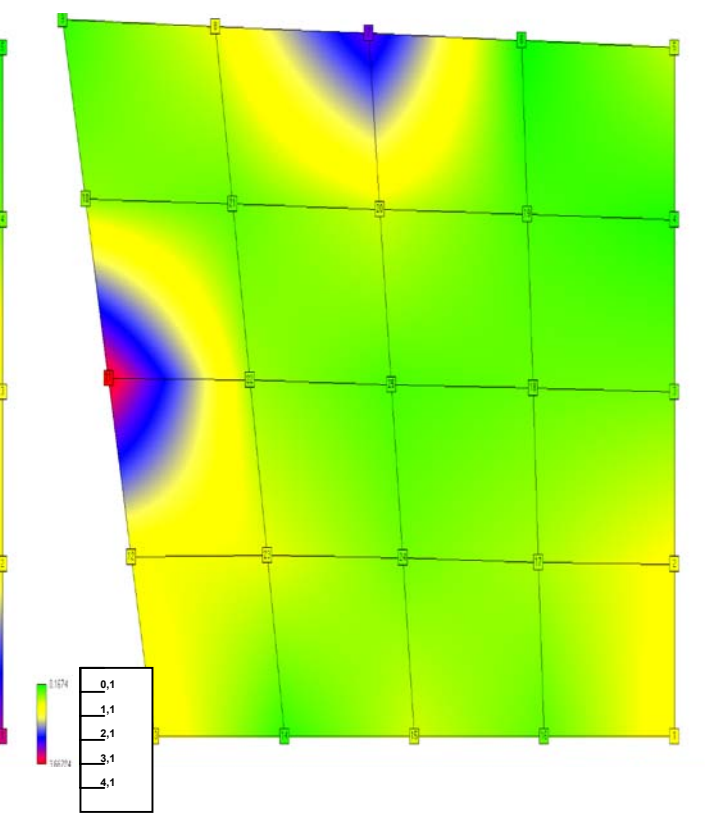


Abb. 48 (unterhalb) Standardunsicherheiten der 4-fach Bestimmung, eigene Messungen, Pb220rd, korrigiert, Peakfläche, Skalenangabe in mg/kg



4.13 Ergebnisse der Unsicherheitsbetrachtung und Berechnung der Gesamtunsicherheit

Die Schätzung und Berechnung der Gesamtunsicherheit und deren Anteile der Probenahmeunsicherheit an der Gesamtunsicherheit erfolgte durch Varianzvergleich gemäß Gl. (2-28).

Tabelle 98: Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Blei

Gehalt	Gesamt- unsicherheit	Erweiterungs- faktor	$\sigma^2 =$	σ_A^2	σ_A^2	σ_P^2	σ_I^2	$\sigma_{Site,Geochem}^2$
in mg/kg	In mg/kg	k		Anteil von Baule und Benedetti- Pichler		Anteil von Baule und Benedetti- Pichler		
Pb	+/- U	k						
12,7159	4,4	1	19,1	12,1550	3,0429	0,0002	0,3999	3,5428
NV		Varianzanteile in %	100,0	63,5031	15,8975	0,0010	2,0894	18,5090
(RV)	8,8	2	19,141	12,1550	3,0429	0,0002	0,3999	3,5428
	13,1	3	19,141	12,1550	3,0429	0,0002	0,3999	3,5428
13,6500	5,5	1	30,5	12,1550	7,9519	0,0002	0,7500	9,6562
EB		Varianzanteile in %	100,0	39,8350	26,0606	0,0006	2,4579	31,6459
(RV)	11,0	2	30,5	12,1550	7,9519	0,0002	0,7500	9,6562
	16,6	3	30,5	12,1550	7,9519	0,0002	0,7500	9,6562
13,9599	4,9	1	23,9	15,8790	4,0314	0,0002	0,3999	3,5428
NV		Varianzanteile in %	100,0	66,5695	16,9009	0,0007	1,6766	14,8523
HLVA	9,8	2	23,853	15,8790	4,0314	0,0002	0,3999	3,5428
	14,7	3	23,853	15,8790	4,0314	0,0002	0,3999	3,5428
15,4477	5,7	1	32,6	15,8790	6,2665	0,0002	0,7500	9,6562
EB		Varianzanteile in %	100,0	48,7806	19,2508	0,0005	2,3040	29,6641
HLVA	11,4	2	32,552	15,8790	6,2665	0,0002	0,7500	9,6562
	17,1	3	32,552	15,8790	6,2665	0,0002	0,7500	9,6562

Tabelle 98: Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Blei (Fortsetzung)

13,0 NV Eigene Daten	7,5	1 Varianzanteile in %	56,1	45,4621	6,1404	0,0001	0,3999	4,0671
			100,0	81,0814	10,9514	0,0003	0,7133	7,2536
	15,0	2	56,070	45,4621	6,1404	0,0001	0,3999	4,0671
	22,5		3	56,070	45,4621	6,1404	0,0001	0,3999
15,2 EB Eigene Daten	8,1	1 Varianzanteile in %	65,4	45,4621	6,3958	0,0001	0,7500	12,7693
			100,0	69,5379	9,7830	0,0002	1,1472	19,5317
	16,2	2	65,377	45,4621	6,3958	0,0001	0,7500	12,7693
	24,3		3	65,377	45,4621	6,3958	0,0001	0,7500
16,2 NV ohne Hot Spot	8,8	1 Varianzanteile in %	76,8	69,6285	5,8186	0,0015	0,3999	0,9628
			100,0	90,6488	7,5752	0,0020	0,5207	1,2534
	17,5	2	76,811	69,6285	5,8186	0,0015	0,3999	0,9628
	26,3		3	76,811	69,6285	5,8186	0,0015	0,3999
16,2 EB ohne Hot Spot	8,8	1 Varianzanteile in %	77,0	69,6285	6,0958	0,0015	0,7500	0,4842
			100,0	90,4736	7,9207	0,0020	0,9745	0,6292
	17,5	2	76,960	69,6285	6,0958	0,0015	0,7500	0,4842
	26,3		3	76,960	69,6285	6,0958	0,0015	0,7500
17,3 NV Hot Spot	6,5	1 Varianzanteile in %	42,7	30,8376	5,9679	0,0016	0,3999	5,4785
			100,0	72,2437	13,9811	0,0037	0,9369	12,8346
	13,1	2	42,685	30,8376	5,9679	0,0016	0,3999	5,4785
	19,6		3	42,685	30,8376	5,9679	0,0016	0,3999
18,6 EB Hot Spot	6,8	1 Varianzanteile in %	45,7	30,8376	9,8561	0,0016	0,7500	4,2445
			100,0	67,4934	21,5718	0,0035	1,6415	9,2899
	13,5	2	45,690	30,8376	9,8561	0,0016	0,7500	4,2445
	20,3		3	45,690	30,8376	9,8561	0,0016	0,7500

Tabelle 99: Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Chrom

Gehalt	Gesamt-unsicherheit	Erweiterungs-faktor	$\sigma^2 =$	σ_A^2	σ_A^2	σ_P^2	σ_I^2	$\sigma_{Site,Geochem}^2$
in mg/kg	In mg/kg			Anteil von Baule und Benedetti-Pichler		Anteil von Baule und Benedetti-Pichler		
Cr	+/- U	K						
14,37 NV (RV)	5,30	1	28,1	7,5622	4,1238	0,0001	0,3070	16,0970
		Varianzanteile in %	100,0	26,9212	14,6805	0,0005	1,0930	57,3049
	10,60	2	28,090	7,5622	4,1238	0,0001	0,3070	16,0970
	15,90	3	28,090	7,5622	4,1238	0,0001	0,3070	16,0970
14,45 EB (RV)	6,70	1	44,9	7,5622	2,2516	0,0001	0,6075	34,4458
		Varianzanteile in %	100,0	16,8546	5,0184	0,0003	1,3540	76,7728
	13,40	2	44,9	7,5622	2,2516	0,0001	0,6075	34,4458
	20,09	3	44,9	7,5622	2,2516	0,0001	0,6075	34,4458
15,65 NV HLVA	8,56	1	73,4	51,7931	5,1581	0,0001	0,3070	16,0970
		Varianzanteile in %	100,0	70,6058	7,0316	0,0002	0,4185	21,9439
	17,13	2	73,355	51,7931	5,1581	0,0001	0,3070	16,0970
	25,69	3	73,355	51,7931	5,1581	0,0001	0,3070	16,0970
21,49 EB HLVA	9,62	1	92,5	51,7931	5,6356	0,0001	0,6075	34,4458
		Varianzanteile in %	100,0	56,0034	6,0937	0,0001	0,6569	37,2459
	19,23	2	92,482	51,7931	5,6356	0,0001	0,6075	34,4458
	28,85	3	92,482	51,7931	5,6356	0,0001	0,6075	34,4458
15,28 NV Eigene Daten	6,34	1	40,2	18,2690	5,0093	0,0001	0,3070	16,5896
		Varianzanteile in %	100,0	45,4734	12,4687	0,0003	0,7642	41,2934
	12,68	2	40,175	18,2690	5,0093	0,0001	0,3070	16,5896
	19,02	3	40,175	18,2690	5,0093	0,0001	0,3070	16,5896

Tabelle 99: Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Chrom (Fortsetzung)

20,3 EB Eigene Daten	7,9	1	62,1	18,2690	5,3468	0,0001	0,6075	37,8802
			100,0	29,4169	8,6095	0,0002	0,9782	60,9952
	15,8	2	62,104	18,2690	5,3468	0,0001	0,6075	37,8802
	23,6		3	62,104	18,2690	5,3468	0,0001	0,6075
13,4 NV ohne Hot Spot	3,5	1	12,2	6,0901	5,2380	0,0008	0,3070	0,5517
			100,0	49,9696	42,9785	0,0065	2,5191	4,5264
	7,0	2	12,188	6,0901	5,2380	0,0008	0,3070	0,5517
	10,5		3	12,188	6,0901	5,2380	0,0008	0,3070
13,5 EB ohne Hot Spot	3,4	1	11,5	6,0901	4,4945	0,0008	0,6075	0,2725
			100,0	53,1171	39,2003	0,0069	5,2986	2,3771
	6,8	2	11,465	6,0901	4,4945	0,0008	0,6075	0,2725
	10,2		3	11,465	6,0901	4,4945	0,0008	0,6075
14,3 NV Hot Spot	5,4	1	28,7	18,6299	5,2380	0,0008	0,3070	4,5143
			100,0	64,9350	18,2573	0,0029	1,0701	15,7347
	10,7	2	28,690	18,6299	5,2380	0,0008	0,3070	4,5143
	16,1		3	28,690	18,6299	5,2380	0,0008	0,3070
15,7 EB Hot Spot	5,1	1	25,6	18,6299	3,2331	0,0008	0,6075	3,1172
			100,0	72,8056	12,6351	0,0033	2,3741	12,1819
	10,1	2	25,589	18,6299	3,2331	0,0008	0,6075	3,1172
	15,2		3	25,589	18,6299	3,2331	0,0008	0,6075

Tabelle 100: Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Zink

Gehalt	Gesamt-unsicherheit	Erweiterungs-faktor	$\sigma^2 =$	σ_A^2	σ_A^2	σ_P^2	σ_I^2	$\sigma_{Site,Geochem}^2$	
in mg/kg	in mg/kg			Anteil von Baule und Benedetti-Pichler		Anteil von Baule und Benedetti-Pichler			
Zn	+/- U	k							
22,4 NV (RV)	6,7	1	45,1	19,7519	3,3908	0,0002	0,6787	21,3208	
		Varianzanteile in %	100,0	43,7548	7,5113	0,0005	1,5034	47,2301	
	13,4		2	45,142	19,7519	3,3908	0,0002	0,6787	21,3208
	20,2		3	45,142	19,7519	3,3908	0,0002	0,6787	21,3208
22,8 EB (RV)	7,7	1	58,7	19,7519	9,9391	0,0002	1,7633	27,2284	
		Varianzanteile in %	100,0	33,6587	16,9370	0,0003	3,0048	46,3992	
	15,3		2	58,7	19,7519	9,9391	0,0002	1,7633	27,2284
	23,0		3	58,7	19,7519	9,9391	0,0002	1,7633	27,2284
25,8 NV HLVA	10,4	1	108,9	83,2644	3,6034	0,0002	0,6787	21,3208	
		Varianzanteile in %	100,0	76,4824	3,3099	0,0002	0,6234	19,5841	
	20,9		2	108,867	83,2644	3,6034	0,0002	0,6787	21,3208
	31,3		3	108,867	83,2644	3,6034	0,0002	0,6787	21,3208
28,5 EB HLVA	10,8	1	115,8	83,2644	3,5876	0,0002	1,7633	27,2284	
		Varianzanteile in %	100,0	71,8764	3,0969	0,0002	1,5222	23,5044	
	21,5		2	115,844	83,2644	3,5876	0,0002	1,7633	27,2284
	32,3		3	115,844	83,2644	3,5876	0,0002	1,7633	27,2284
23,3 NV Eigene Daten	10,1	1	101,3	75,8606	3,4648	0,0002	0,6787	21,3297	
		Varianzanteile in %	100,0	74,8620	3,4192	0,0002	0,6698	21,0489	
	20,1		2	101,334	75,8606	3,4648	0,0002	0,6787	21,3297
	30,2		3	101,334	75,8606	3,4648	0,0002	0,6787	21,3297

Schätzung der Gesamtunsicherheit nach Baule und Benedetti-Pichler für Zink (Fortsetzung)								
25,9 EB Eigene Daten	10,3	1	105,2	75,8606	3,5252	0,0002	1,7633	24,0146
			Varianzanteile in %	100,0	72,1356	3,3521	0,0002	1,6767
	20,5	2	105,164	75,8606	3,5252	0,0002	1,7633	24,0146
	30,8		3	105,164	75,8606	3,5252	0,0002	1,7633
30,9 NV ohne Hot Spot	12,4	1	153,9	99,9535	6,2646	0,0018	0,6787	46,9715
			Varianzanteile in %	100,0	64,9597	4,0714	0,0012	0,4411
	24,8	2	153,870	99,9535	6,2646	0,0018	0,6787	46,9715
	37,2		3	153,870	99,9535	6,2646	0,0018	0,6787
32,1 EB ohne Hot Spot	11,6	1	134,9	99,9535	3,8079	0,0018	1,7633	29,3905
			Varianzanteile in %	100,0	74,0851	2,8224	0,0013	1,3070
	23,2	2	134,917	99,9535	3,8079	0,0018	1,7633	29,3905
	34,8		3	134,917	99,9535	3,8079	0,0018	1,7633
39,2 NV Hot Spot	22,3	1	497,4	135,7209	13,8574	0,0023	0,6787	347,1758
			Varianzanteile in %	100,0	27,2841	2,7858	0,0005	0,1364
	44,6	2	497,435	135,7209	13,8574	0,0023	0,6787	347,1758
	66,9		3	497,435	135,7209	13,8574	0,0023	0,6787
48,5 EB Hot Spot	24,2	1	586,2	135,7209	225,8576	0,0023	1,7633	222,8472
			Varianzanteile in %	100,0	23,1530	38,5297	0,0004	0,3008
	48,4	2	586,191	135,7209	225,8576	0,0023	1,7633	222,8472
	72,6		3	586,191	135,7209	225,8576	0,0023	1,7633

Tabelle 101: Schätzung der Analysenunsicherheit als Teil der Gesamtunsicherheit S. 152-157

Schätzung und Kalkulation der Analysenunsicherheit

$$\sigma_A^2(c_P) = \sigma_P^2(c_P) + \sigma_{Kal}^2(c_P) + \sigma_{AQC}^2(c_P) + \sigma_{CRM}^2(c_P)$$

Standardkalibrierung

Beispiel: Probe 1.1

			$\sigma_A^2(c_P)$	$\sigma_P^2(c_P)$	$\sigma_{Kal}^2(c_P)$	$\sigma_{AQC}^2(c_P)$	$\sigma_{CRM}^2(c_P)$	$u_A(c_P)$	Referenz:	
								'+/-		
Zn213-rd	STD-Lsg	Peakfläche	2,00653732	0,06070094	1,799554572	0,07962842	0,066653397	30,22843	1,42	Zn2121AK-2sort Sheet6b
Zn213-ax	STD-Lsg	Peakfläche	1,55301075	0,06062004	1,350760188	0,07497713	0,066653397	29,18900	1,25	Sheet5c
Zn206-rd	STD-Lsg	Peakfläche	3,13222451	0,00687792	3,038430892	0,02026231	0,066653397	29,41698	1,77	Sheet4a
Zn206-ax	STD-Lsg	Peakfläche	5,4423328	0,02981376	5,277356045	0,06850959	0,066653397	29,04630	2,33	Sheet3
Zn202-rd	STD-Lsg	Peakfläche	3,35784573	0,07850599	3,205194388	0,00749195	0,066653397	29,08139	1,83	Sheet2
Zn202-ax	STD-Lsg	Peakfläche	1,8279996	0,08124322	1,623927346	0,05617564	0,066653397	28,43624	1,35	Sheet1aa
										Zn2121HK-2sort
Zn213-rd	STD-Lsg	Peakhöhe	3,14268177	0,16842414	2,841725090	0,06587914	0,066653397	30,37836	1,77	Sheet6a
Zn213-ax	STD-Lsg	Peakhöhe	1,65467074	0,07884339	1,453468615	0,05570534	0,066653397	30,23324	1,29	Sheet5a
Zn206-rd	STD-Lsg	Peakhöhe	3,38589361	0,00705402	3,299406686	0,01277951	0,066653397	28,45286	1,84	Sheet4a
Zn206-ax	STD-Lsg	Peakhöhe	0,17084658	0,02628276	0,022145965	0,05576446	0,066653397	28,06341	0,41	Sheet3b
Zn202-rd	STD-Lsg	Peakhöhe	4,1367505	0,05227212	4,003474653	0,01435033	0,066653397	28,93328	2,03	Sheet2
Zn202-ax	STD-Lsg	Peakhöhe	6,31377664	0,07458506	6,118926926	0,05361125	0,066653397	28,39163	2,51	Sheet1

Standardkalibrierung

Beispiel: Probe 1.1

			$\sigma_A^2(c_P)$	$\sigma_P^2(c_P)$	$\sigma_{Kal}^2(c_P)$	$\sigma_{AQC}^2(c_P)$	$\sigma_{CRM}^2(c_P)$	$u_A(c_P)$	Referenz:	
								'+/-		
Cr267-rd	STD-Lsg	Peakfläche	1,66379992	0,00633035	1,619435043	0,0157539	0,022280643	19,90777	1,29	Cr2121AK-2sort Sheet6
Cr267-ax	STD-Lsg	Peakfläche	5,37604036	0,02908612	5,266982651	0,0576909	0,022280643	19,65086	2,32	Sheet5
Cr206-rd	STD-Lsg	Peakfläche	1,46890025	0,04061225	1,392488212	0,0135191	0,022280643	19,79393	1,21	Sheet4
Cr206-ax	STD-Lsg	Peakfläche	5,59129848	0,0234615	5,512480622	0,0330757	0,022280643	19,70162	2,36	Sheet3
Cr205-rd	STD-Lsg	Peakfläche	1,27555786	0,06519653	1,147988014	0,0400927	0,022280643	20,05484	1,13	Sheet2
Cr205-ax	STD-Lsg	Peakfläche	7,33695167	0,01268629	7,298106843	0,0038779	0,022280643	19,89239	2,71	Sheet1

Tabelle 101: Schätzung der Analysenunsicherheit als Teil der Gesamtunsicherheit S. 152-157 (Fortsetzung)

Cr267-rd	STD-Lsg	Peakhöhe	4,05620547	0,00507975	4,021377639	0,00746743	0,022280643	19,36165	2,01	Cr2121HK-2sort Sheet6
Cr267-ax	STD-Lsg	Peakhöhe	6,0508386	0,01960507	5,987572756	0,02138014	0,022280643	19,47828	2,46	Sheet5
Cr206-rd	STD-Lsg	Peakhöhe	5,92736974	0,00116875	5,89099919	0,01292116	0,022280643	19,69518	2,43	Sheet4
Cr206-ax	STD-Lsg	Peakhöhe	4,86374957	0,01208133	4,796846769	0,03254083	0,022280643	19,41141	2,21	Sheet3
Cr205-rd	STD-Lsg	Peakhöhe	3,3520581	0,0488447	3,260125143	0,02080762	0,022280643	19,82863	1,83	Sheet2
Cr205-ax	STD-Lsg	Peakhöhe	1,42553046	0,01377887	1,384584251	0,0048867	0,022280643	20,04576	1,19	Sheet1

Standardkalibrierung

$$\sigma_A^2(c_p) = \sigma_P^2(c_p) + \sigma_{Kal}^2(c_p) + \sigma_{AQC}^2(c_p) + \sigma_{CRM}^2(c_p)$$

$$u_A(c_p)$$

Referenz:

Beispiel: Probe 1.1

Pb220-rd	STD-Lsg	Peakfläche	5,30969469	0,54650663	3,497059763	1,20447336	0,061654928	16,99592	2,30	Pb2121AK-2sort Sheet2
Pb220-ax	STD-Lsg	Peakfläche	7,57054501	0,03800668	7,425034408	0,04584899	0,061654928	16,51673	2,75	Sheet1
Pb220-rd	STD-Lsg	Peakhöhe	2,32158629	0,0729834	2,172597629	0,01435033	0,061654928	16,33080	1,52	Pb2121HK-2sort Sheet2
Pb220-ax	STD-Lsg	Peakhöhe	7,24446784	0,0026364	7,166854822	0,01332167	0,061654928	15,77632	2,69	Sheet1

$$\sigma_A^2(c_p) = \sigma_P^2(c_p) + \sigma_{Kal}^2(c_p) + \sigma_{CRM}^2(c_p)$$

$$\sigma_A^2(c_p) = \sigma_P^2(c_p) + \sigma_{Kal}^2(c_p) + \sigma_{CRM}^2(c_p)$$

$$u_A(c_p)$$

Ringversuchskalibrierung

Beispiel: Probe 1.1

Zn213-rd	RV-Lsg.	Peakfläche	0,24502307	0,06070094	0,117668736	0,0666534	30,22843	0,49	Zn2121AK-2sort Sheet6b	
Zn213-ax	RV-Lsg.	Peakfläche	0,44506322	0,06406932	0,314340502	0,0666534	30,00794	0,67	Sheet5c	
Zn206-rd	RV-Lsg.	Peakfläche	0,29094704	0,00687792	0,217415733	0,0666534	29,41698	0,54	Sheet4a	
Zn206-ax	RV-Lsg.	Peakfläche	0,43191526	0,02981376	0,335448102	0,0666534	29,04630	0,66	Sheet3	
Zn202-rd	RV-Lsg.	Peakfläche	0,52202788	0,07850599	0,376868492	0,0666534	29,08139	0,72	Sheet2	
Zn202-ax	RV-Lsg.	Peakfläche	0,66089727	0,08124322	0,513000656	0,0666534	28,43624	0,81	Sheet1aa	
Zn213-rd	RV-Lsg.	Peakhöhe	0,38651387	0,16842414	0,151436335	0,0666534	30,37836	0,62	Zn2121HK-2sort Sheet6a	
Zn213-ax	RV-Lsg.	Peakhöhe	0,36448985	0,07884339	0,218993057	0,0666534	30,23324	0,60	Sheet5a	
Zn206-rd	RV-Lsg.	Peakhöhe	0,16516763	0,00705402	0,091460211	0,0666534	28,45286	0,41	Sheet4a	
Zn206-ax	RV-Lsg.	Peakhöhe	0,52979371	0,02628276	0,436857546	0,0666534	28,06341	0,73	Sheet3b	
Zn202-rd	RV-Lsg.	Peakhöhe	0,36998958	0,05227212	0,251064068	0,0666534	28,93328	0,61	Sheet2	
Zn202-ax	RV-Lsg.	Peakhöhe	0,45146769	0,07458506	0,310229228	0,0666534	28,39163	0,67	Sheet1	

5.0 Schätzung der Probenahmegüte,,kennzahl"

Aufgrund der vorliegenden Daten bietet sich die Erstellung einer Probenahmegütekennzahl an, die anders als bei den üblichen Probenahmekonstanten die analytischen Daten und Maße, auch die Korngröße und den Vergleich der verschiedenen Verteilungsmuster oder -annahmen, berücksichtigt. Insbesondere die Korngröße wird über die Baule und Benedetti-Pichler-Formel neu und besonders gewichtet. Der Vorschlag zur Probenahmegüte soll unabhängig vom Probengut sein. Sie ist lediglich von seinen physikalischen Parametern abhängig und sollte auch in anderen Bereichen anwendbar sein. Besonders der Altlastenbereich könnte davon profitieren, da die Probenahmegüte aufgrund der starken Inhomogenitäten der Proben und der Probenahme stark schwankt. Grundsätzlich gilt die Binominalverteilung. Die Nutzung von „Eckwerten“ (Min-Max-Ergebnisse), vergleichbar einer Rechteckverteilung, bedarf jedoch weiterer Nachforschungen und Auswertungen bisheriger Ergebnisse mittels dieses Ansatzes (EB=Eckwerteberechnung, NV=Normalverteilung).

$$\frac{1}{S_{p(Baule+Be-Pichler)}} * \frac{\bar{c}_{p(NV)}}{S_{p(EB)} * \bar{c}_{p(EB)}} = \frac{1}{f_{PKZ}} \quad (4 - 11)$$

$$S_{p(Baule + Be - Pichler)} * S_{p(EB)} * \frac{\bar{c}_{p(EB)}}{\bar{c}_{p(NV)}} = f_{PKZ} \quad (4 - 12)$$

Je größer der Gütefaktor f ist, umso kleiner ist die Probenahmesicherheit und umso größer die Probenahmeunsicherheit.

Es wird mit diesem Faktor eine „Scheinvarianz“ berechnet, die den unterschiedlichen Verteilungen der Probenahme und Analytik (Binominalverteilung, Rechteckverteilung im Sinne der Eckwerteberechnung und der Normalverteilung der Analysenergebnisse) berücksichtigt.

So kann grob gesagt werden, dass der untersuchte, aber vergleichbare Boden mit Hot-Spot in konzentrationsabhängiger Weise einen 7 bis 10-fach höheren Gütefaktor aufweist wie der ohne Hot-Spot.

Beispieldaten für Blei:

Die Einschätzung der Güte der Probenahme ist bei der Durchschnittsprobe für Blei bei dem erkannten Hot-Spot-Phänomen um den Faktor ca. 9 besser.

Tabelle 102: Schätzung der Probenahmekennzahl für Blei

1	*	17,259	=	11,27860	
0,040		2,06022 * 18,574	f=	0,08866348	Hot-Spot
1	*	16,244	=	37,11787	
0,039		0,69586 * 16,211	f=	0,0269412	ohne Hot-Spot
1	*	13,043	=	101,6374	
0,012		0,69586 * 15,231	f=	0,0098389	Durchschnittsprobe (Hintergrundgehalt)

Beispieldaten für Chrom und Zink: Auch hier ein ähnliches Bild, die Durchschnittsprobe weist für Chrom einen Faktor von ca. 7,6 - bei Zink sogar den um 12,7 besseren PKZ (Gütefaktor) aus. Grundsätzlich gilt, dass bei homogenen Gemischen der Gütefaktor PKZ sehr klein sein muss. Bereits kleinere Streuungen machen sich durch die Eckwerteberechnung sehr deutlich bemerkbar. Damit liegen erste Erfahrungen zur Probenahmegüte vor. Die Metalle liegen in geogenen Materialien in unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen vor. Ihre Verfügbarkeit ist an biologische wie chemisch-physikalische Prozesse gebunden. So werden sich für den Probenahmegütefaktor keine genauen Zahlen festmachen lassen, wohl aber Bereiche, die auch die Erfahrungen des Probennehmers und die Qualität der Probenahme selbst widerspiegeln. Wichtig sind hierbei die Relationen zwischen höheren und Normalkonzentrationen in Böden. Diese sollten in vergleichbaren Größenordnungen liegen. Nimmt man alle Metallbestimmungen zusammen, ergeben sich zur Zeit bei nachgewiesenen Differenzen der Hot-Spot-Proben mit Durchschnittsproben Unterschiede von 7-13. Die kleinen Schätzwerte landwirtschaftlicher Böden werden belegt in Tabelle 105.

Tabelle 103: Schätzung der Probenahmekennzahl für Chrom

1	*	14,336	=	17,84001	
0,029		1,76555 * 15,653	f=	0,056054	Hot-Spot
1	*	13,500	=	68,75471	
0,028		0,52206 * 13,386	f=	0,014545	ohne Hot-Spot
1	*	15,462	=	135,301	
0,010		0,52206 * 20,926	f=	0,007391	Durchschnittsprobe (Hintergrundgehalt)

Tabelle 104: Schätzung der Probenahmekennzahl für Zink

1	*	39,243	=	1,125621	
0,048		14,9281 * 48,549	f=	0,8884	Hot-Spot
1	*	30,892	=	4,164842	
0,043		5,4213 * 32,083	f=	0,240105	ohne Hot-Spot
1	*	23,317	=	14,27951	
0,013		4,90047 * 25,940	f=	0,070030	Durchschnittsprobe (Hintergrundgehalt)

Tabelle 105: Ausgewählte Daten aus den Tabellen 98-100 (näheres zu den Proben siehe dort)

Proben- serie	Gehalt Zink	Gesamt- un- sicher- heit in		davon analy- tische		Gesamt- un- sicher- heit in		Analy- tische		Gesamt- un- sicher- heit in		Analy- tische	
		mg/kg	%	Anteile in %	Gehalt Cr in mg/kg	mg/kg	%	Anteile in %	Gehalt Pb in mg/kg	mg/kg	%	Anteile in %	
HLVA- Messung (NV)	25,8	10,4	40,5	51,3	15,7	8,6	48,7	77,6	14,0	4,9	35,0	83,5	
(EB)	28,5	10,8	37,8	75,0	21,5	9,6	25,0	62,1	15,4	5,7	36,9	68,0	
eigene Messung (NV)	23,3	10,1	43,2	78,3	21,5	9,6	21,7	57,9	13,0	7,5	57,4	92,0	
(EB)	25,9	10,3	39,5	75,5	15,3	6,3	24,5	38,0	15,2	8,1	53,1	79,3	
Hot-Spot- Best. (NV)	39,2	22,3	56,8	30,1	14,3	5,4	69,9	83,2	17,3	6,5	37,9	86,2	
(EB)	48,5	24,2	49,9	61,7	15,7	5,1	38,3	85,4	18,6	6,8	36,4	89,1	

Das Ergebnis der Tabellen belegt, dass die einfache Gesamtunsicherheit zwischen 37 und 70% des gemessenen Elementgehaltes beträgt, davon entfallen auf den analytischen Teil zwischen 30 und 92% der Gesamtunsicherheit. Alle weiteren Phänome sind in der „Site“ und in Homogenitätsunsicherheiten zu suchen, wobei die Homogenitätsuntersuchungen wie die Probenahmeunsicherheit von Baule und Benedetti-Pichler für landwirtschaftliche Böden vernachlässigbar ist. Es bleibt ferner festzustellen, dass bei größeren Site-Effekten der analytisch-behaftete Unsicherheitsanteil erwartungsgemäß relativ zurückgeht. An dieser Stelle soll auch auf neuere Literatur zum Thema Altlastenproblematik von Prof. Terytze in [123, 124] verwiesen werden. Forschungsprojekte mit vergleichbaren Fragestellungen zur Probenahmeunsicherheit und auch zu statistischen Aspekten sind von Uhlig, Kuchler und Bücherl in [125-129] veröffentlicht.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Folgendes Resultat wird für die Probenahme und Bearbeitung der Bodenproben für landwirtschaftliche Nutzflächen empfohlen:

1. Zunächst sollte ein verbindliches Probenahmeprotokoll mit maßstablicher Darstellung des Grundstücks erstellt werden. Hierzu ist es erforderlich, das Grundstück in 5 Segmente gleichmäßig aufzuteilen.
2. Aufgrund der auch in unbelasteten Böden vorliegenden Hot-Spots ist eine zur nachfolgenden Untersuchung unabhängige Voruntersuchung erforderlich. Diese ist bereits im Altlastenbereich üblich [32]. Die Voruntersuchung soll zur Absicherung der Grenzwerte dienen. Wie bereits die Ergebnisse belegen, sind in Grenzwertnähe, z. B. der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) [120] von 1992, auch Überschreitungen lokal zu erwarten.

Folgendes Resultat wird danach für die Bearbeitung der Bodenproben empfohlen:

Für die Beprobung eines Geländes ist es erforderlich, das Grundstück in (diesem Fall 5) Segmente gleichmäßig aufzuteilen (siehe Abbildung). Eine ähnliche Vorgehensweise wird auch in der DIN 10381-1 [115] vorgeschrieben. Es werden dann je Segment 5 einzelne Bodenproben zusammengefasst und von größeren Steinen befreit. Dann kann eine grobe Zerkleinerung erfolgen (z. B. mit Hilfe einer Schlagkreuzmühle), oder die Originalsubstanz, Korngröße < 30 µm herangezogen werden. Es wird dann eine Einfachbestimmung je Segment durchgeführt (siehe auch [121]). Die Probenvorbereitung erfolgt mittels Königswasseraufschluss, die Analytik wird

üblicherweise atomspektrometrisch durchgeführt. Die Ergebnisangabe erfolgt gemäß GUM mit Angabe der Messunsicherheit und zusätzlich mit Angabe der Rechteckverteilung.

Da alle drei Jahre gemäß der Klärschlammverordnung [120] der Boden untersucht werden muss (20-25 Proben je max. 3ha), werden die Segmente einmal in waagrechter Richtung, dann in senkrechter Richtung beprobt. Nach der zweiten Beprobung liegt ein Raster vor, das auch Hot-Spots analog zu Abbildung 15 erkennen und ggf. eingrenzen lässt.

Eine stochastische Probenahme ist nur noch auf den Flächen zu empfehlen, auf denen zuvor kein Hot-Spot nachweisbar war.

	2.Serie	173	139	104	69	35	M
5		5.5 5.5	5.4 4.5	5.3 3.5	5.2 2.5	5.1 1.5	173
4		4.5 5.4	4.4 4.4	4.3 3.4	4.2 2.4	4.1 1.4	139
3		3.5 5.3	3.4 4.3	3.3 3.3	3.2 2.3	3.1 1.3	104
2		2.5 5.2	2.4 4.2	2.3 3.2	2.2 2.2	2.1 1.2	69
1		1.5 5.1	1.4 4.1	1.3 3.1	1.2 2.1	1.1 1.1	35
Probe							1. Serie

Abbildung 49: Probenahmeschema für landwirtschaftlich genutzte Böden zur Erkennung von Hot-Spots für zwei Probenahmezyklen.

- Es werden dann je Segment 5 einzelne Bodenproben zusammengefasst und von größeren Steinen befreit.
- Dann kann eine grobe Zerkleinerung erfolgen (z.B. mit Hilfe einer Schlagkreuzmühle) oder Originalsubstanz, Korngröße < 30 µm. Es wird dann eine Einfachbestimmung je Segment durchgeführt (siehe auch [121]).
- Die Probenvorbereitung und Extraktion erfolgt mittels Königswasseraufschluss gemäß der ISO 11466 oder der zurückgezogenen Norm DIN 38414-S7, die Analytik wird üblicherweise atomspektrometrisch mit verschiedenen Normen, z.B. der ISO 11885, durchgeführt.
- Die Ergebnisangabe erfolgt gemäß GUM mit Angabe der Messunsicherheit und zusätzlich mit Angabe der Rechteckverteilung.
- Die Rechteckverteilung ist als dringende Ergänzung erforderlich, um obere und untere Grenzen einer Messserie besser abschätzen zu können.
- Die Angabe der Probenahmeunsicherheit mittels Baule und Benedetti-Pichler erlaubt in Kombination bzw. mit Vergleich der normalverteilten Ergebnisse die Bewertung der Probenahmegüte als Maßstab für „homogene“ und zunehmend inhomogene Zusammensetzungen der Bodeneinhalte (z.B. Schwermetalle).
- Im Spurenbereich ist bei nahezu unveränderter Bodendichte bezüglich der durchschnittlichen Dichte auch eine vereinfachte Formel möglich (Angaben in mg/kg). Gl. (3-26):

$$s_P^2 = \frac{\rho_1^2 * \rho_2^2}{\bar{\rho}^4} * (P_1 - P_2)^2 * \frac{a^3 * \bar{\rho}}{m_P} * \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1}\right) * \left(1 - \frac{3m_P}{4m_G}\right)^2 \quad (3-26)$$

wird durch Vereinfachungen $\bar{\rho} \cong \rho_2$ und Kürzung die Gleichung (4-13):

$$s_p^2 = \rho_1 * (10^6)^2 * a^3 * \frac{g_1}{m_p} \left(1 - \frac{g_1 * \bar{\rho}}{\rho_1} \right) * \left(1 - \frac{3 m_p}{4 m_G} \right)^2 \quad (4 - 13)$$

Zwischenzeitlich sind die Probleme der repräsentativen Probenahme auch Gegenstand von Gesetzgebung und Normausschüssen. Eine Harmonisierung der Techniken und des Procedere sind hierzu unerlässlich. Besonders im Altlastenbereich empfiehlt sich auch der Hinweis auf die Analyse binominalverteilter und analytischer Komponenten, da die Probenahmekennzahl sehr hohe Werte annehmen wird, zumal die „Korngröße“ oft nur anhand von groben Schätzungen belegt werden kann und der ausreichend zu analysierenden Probe sehr große Bedeutung zukommt. Kleinstmengen, wie sie für die Mikrowellenvorbereitungstechnik genutzt werden, wurden ebenfalls untersucht. Die Daten hierzu wurden jedoch nicht für die Auswertung dieser Arbeit herangezogen, sind hierbei eher nachteilig. Sie sind aber gemäß den nun vorliegenden Daten, trotz ungünstigem Teilungsverhältnis und ungünstiger Repräsentanz, für landwirtschaftlich genutzte Böden und Klärschlämme geeignet. Eine Entscheidungshilfe kann die Bestimmung der Probenahmekennzahl sein.

Ferner muss zukünftig sehr viel mehr auf die Auswahl des Analysenverfahrens Wert gelegt werden, da der Unsicherheitsbeitrag der analytischen Komponenten an der Gesamtunsicherheit für die einfachen landwirtschaftlichen Bodenproben (30 cm Stichtiefe) deutlich höher liegt, selbst wenn Hot-Spots nachgewiesen werden.