

Freie Universität Berlin

Entwicklung von Kriterien zur Beurteilung der Unsicherheiten bei der Probennahme von Feststoffen

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

vorgelegt von
Dipl.-Geol. Thorsten Spirgath
aus Berlin

2006

1. Gutachter:

Professor Dr. mult. Konstantin **Terytze**
Freie Universität Berlin, FB Geowissenschaften

2. Gutachter

Privatdozent Dr. habil. Bernhard **Pracejus**
Freie Universität Berlin, FB Geowissenschaften

Datum der Disputation: 07. Dez. 2006

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „Entwicklung von Kriterien zur Beurteilung der Unsicherheiten bei der Probennahme von Feststoffen“ 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.

Berlin, den 29.08.2006

Thorsten Spirgath

Inhaltsverzeichnis

	Seite
i. Zusammenfassung.....	1
ii. Abstract.....	2
iii. Abkürzungsverzeichnis.....	3
iv. Abbildungsverzeichnis.....	4
v. Tabellenverzeichnis.....	6
1. Einleitung und Zielstellungen.....	7
1.1 Einleitung.....	7
1.2 Zielstellungen.....	9
2. Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Materialien.....	10
2.1 Grundlagen der Probennahmeunsicherheit.....	10
2.2 Betrachtungen zur Probennahmestrategie.....	12
2.2.1 Statistik.....	19
2.2.2 Wirtschaftlichkeit.....	19
2.3 Betrachtungen zum Probennehmer.....	21
2.4 Betrachtungen zur Probenmenge.....	28
2.4.1 Einzelprobe und Mischprobe.....	31
2.4.2 Korngröße.....	31
2.4.3 Homogenität und Heterogenität.....	33
2.4.4 Geostatistik.....	36
2.4.5 Entnahmegesetz.....	39
2.5 Betrachtungen zur Gesamtunsicherheit der Probennahme.....	40
2.6 Vergleichende Darstellung europäischer Strategien.....	47
2.6.1 EU-Projekt "Comparative Evaluation of European Methods"	47
2.6.2 IUPAC-Projekt "Assessment of uncertainty associated with soil sampling in agricultural, semi-natural, urban and contaminated environments".....	51
2.7 Zusammenfassung.....	52
3. Auswertung vorhandener Daten.....	53
3.1 Auswahl der Daten.....	54
3.2 Vorgehensweise bei der Datenerfassung.....	57
3.3 Statistische Auswertung.....	59
3.4 Zusammenfassung und Empfehlungen.....	65
4. Vorgehensweisen zur Einschätzung der Probennahmeunsicherheit.....	66
4.1 Prozessdefinition.....	67
4.2 Homogene Feststoffe.....	72
4.3 Heterogene Feststoffe.....	74
4.4 Bodenluftprobennahme.....	76
4.4.1 Flüchtige organische Verbindungen.....	82
4.5 Zusammenfassung.....	84
5. Diskussion.....	85
5.1 Probennahmestrategie.....	87
5.1.1 Probennahmeschema.....	87
5.1.2 Probennahme.....	88
5.2 Probennehmer.....	88

	Seite
5.3 Probenmenge.....	91
5.3.1 Homogenität.....	92
5.3.2 Mischproben.....	93
5.4 Gesamtunsicherheit.....	93
5.5 Unterschiedliche internationale Herangehensweisen.....	95
5.6 Geostatistischer Ansatz.....	98
5.7 Maßnahmen zur Reduzierung der Unsicherheit bei der Probennahme.....	99
5.7.1 Qualitätsmanagement.....	99
5.7.2 Präzision und Wiederholbarkeit.....	99
5.7.3 Problematik Reproduzierbarkeit der Probennahmen.....	100
5.7.4 Entwurf von weiterführenden Maßnahmen zur Verringerung der Unsicherheit bei der Probennahme.....	100
5.8 Übertragbarkeit der Kriterien auf Rohstoffgeologie.....	104
5.9 Weiterer Forschungsbedarf.....	106
6. Zusammenfassung.....	107
7. Literaturverzeichnis.....	111

Anhang

A 1 Bodenluft

A 2 Geostatistik

 ANOVA

 Variogramm

 Gruppierungs- und Segregationsfehler GSE

 Heterogenitätskonstante

 Fundamentaler Fehler

 Kontinuitätskomponente

A 3 Probennahmeprotokoll

Danksagung

Zahlreiche 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) für die Betreuung dieser Dissertation, seine fachliche Unterstützung, seine ständige Diskussionsbereitschaft und Motivation bei der Erstellung dieser Arbeit.

Der Oberfinanzdirektion Hannover, Referat LA 21 der Landesbauabteilung, insbesondere Herrn Olaf Zintz, Herrn Klaus Keese und Herrn Dieter Horchler für die Ermöglichung der Aktenrecherche sowie der Fa. Mull & Partner Ingenieurgesellschaft mbH für die freundliche Unterstützung und den guten Kaffee während derselben.

Herrn Dr. Michael Quednau für die konstruktiven und anregenden Gespräche und stetige Diskussionsbereitschaft.

Frau Eva Eckhardt für die engagierte Literaturrecherche und die gute Zuarbeit.

Herrn Dr. Wolfgang Berger (BAM) für die Unterstützung bei der Literaturbeschaffung.

Der B H R Ingenieur GmbH für die geduldige Unterstützung bei dieser Arbeit.

Ein großer Dank gebührt auch meiner Familie, die mich während der Dauer der Erstellung dieser Arbeit geduldig ertragen und stets unterstützt hat.

Widmung

Ich widme diese Arbeit meiner Familie, insbesondere meinen beiden Söhnen Patrick (✚) und Tim-Alexander.

i. Zusammenfassung

Die Unsicherheit der Probennahme ist für eine Vielzahl von erdwissenschaftlichen Untersuchungen ein bedeutender Faktor.

Sie ist fester Bestandteil der Gesamtunsicherheit einer Untersuchung und muss nach geltenden Qualitätsstandards angegeben werden, damit sie bei der Validierung von Untersuchungen berücksichtigt werden kann. Die Probennahmeunsicherheit setzt sich aus zahlreichen einzelnen Einflussfaktoren zusammen, die je nach Aufgabenstellung unterschiedlich zu gewichten sind.

Um die Unsicherheit der Probennahme in der Praxis angeben zu können, ist eine fundierte Datengrundlage notwendig. Diese Arbeit untersucht die Qualität der Umsetzung konkreter Vorgaben zur Probennahme.

Hierzu wurden 100 Gutachten zur Untersuchung von Altlastenverdachtsflächen, in denen die Entnahme von Bodenproben Bestandteil war, eingehend betrachtet und statistisch ausgewertet. Es lässt sich bezüglich der vorliegenden Aufzeichnungen nachweisen, dass die tatsächlich vorhandene Datengrundlage zur Beurteilung der Probennahmeunsicherheit in der Praxis oft nur sehr gering und bedingt belastbar ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt zu diesem Thema eine umfangreiche Zusammenstellung und Sichtung der vorhandenen Literatur. Untergliedert nach bedeutenden Einflussfaktoren, wie Probennahmestrategie, Probennehmer und Probenmenge, werden die wesentlichen Vorgehensweisen aufgezeigt und diskutiert. Es werden die Praktikabilität der vorhandene Ansätze zur Bestimmung Probennahmeunsicherheit dargestellt und bereits durchgeführte Praxisanwendungen zur Bestimmung der Probennahmeunsicherheit gewertet.

Da die vorhandene Literatur sich größtenteils nur mit einzelnen Einflussfaktoren beschäftigt, wurden für eine komplexe Bestimmung der Probennahmeunsicherheit die einzelnen Einflussfaktoren aufgegliedert und gewichtet. Um den Bezug zu internationalen Forderungen herzustellen wurde die Herangehensweise zur Bestimmung der Probennahmeunsicherheit auf europäischer Ebene betrachtet.

Diese Arbeit verdeutlicht die Unsicherheit und die Unterscheidung zwischen der Probennahme bei der Beprobung von homogenen Feststoffen und der Unsicherheit der Probennahme bei der Beprobung von heterogenen Feststoffen. Es werden Unterschiede unter Berücksichtigung des Einflusses von Bodenluft, von organischen und anorganischen Komponenten ausgewiesen und ihre Auswirkung auf den Probennahmefehler beschrieben.

Darüber hinaus stellt die vorliegende Arbeit dar, dass für die Bestimmung der Unsicherheit der Probennahme eine Vergleichsprobennahme ein geeignetes Mittel sein kann.

Die Bestimmung der Unsicherheit der Probennahme über alle Einzelunsicherheiten ist hingegen selten praktikabel, da die vorhandene Datengrundlage nicht ausreichend ist.

ii.

Abstract

The sampling uncertainty is a considerable factor of the majority of geological investigations. It is an integrated part of sample's total uncertainty and the validation of the investigations is just achievable if it is governed by internationally valuable standards. The sampling uncertainty consists of numerous distinct influences which has been estimated according to their specific target.

To estimate the sampling uncertainty, reliable for a practical employment, a profound database is required. This thesis examines for the first time the quality of the correct implementation of instructions for sampling. Thus 100 examples, reporting soil sampling of contaminated land, were evaluated and constrained to a statistical approach. With reference to the available documents it can be stated that the database evaluating the sampling uncertainty was insufficient and from that less robust.

Introduction of a detailed compilation and review of the existing literature was carried out. The most essential measures, subdivided in sampling strategy, sampling person and sampling quantity, were inspected and discussed. Concerning the estimation of sampling uncertainty the practical execution of the presented approaches are outlined and previously implemented applications had been carefully assessed.

As the available literature is predominantly focussed to particular influences and for reasons of an accurate determination of the sampling uncertainty the individual facts of influence were listed and estimated. To relate the measures, estimating the sampling uncertainty, to international demands the approaches practiced in Europe were screened.

This thesis illustrates, that the uncertainty between the sampling procedures consisting of homogenous solid phases differs significantly from the sampling of heterogenous matter. Hence, the differences considering the influencing of bottom air, organic and inorganic compounds are identified and their effects to the sampling error are described.

Beyond it, the thesis demonstrates that comparing sampling can be an adequate measure concerning the determination of sampling uncertainty. The definition of sampling uncertainty comprising all influencing criterions is less practicable since the commonly available data base is insufficient.

iii.

Abkürzungsverzeichnis

Ah-Horizont	Oberbodenhorizont mit gut zersetzter organischer Substanz
Ap-Horizont	Oberbodenhorizont gepflügt
APAT	The Agency for Environmental Protection and Technical Services of Italy (L'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
CEEM	Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Preparation of Soils
Cd	Cadmium
Citac	Co-operation on International Traceability in Analytical Chemistry
CONSOIL	Conference on Soil-Water Systems
Cu	Kupfer
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDV	Elektronische Datenverarbeitung
EN	Europäische Norm
Eurachem	Eurachem ist ein Netzwerk von Unternehmen in Europa, welches sich zur Aufgabe gemacht hat, ein System für internationale Vergleichbarkeit (traceability) von chemischen Untersuchungen einzuführen und die gute fachliche Praxis zu fördern.
GUM	Guide to the expression of Uncertainty in Measurement
GSLIB	Geostatistical software Library and User's Guide
ha	Hektar
ISO	International Standardisation Organisation
IEC	International Electrotechnical Commission
ITVA	Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V.
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NH ₄ ⁺	Ammonium
OFD-H	Oberfinanzdirektion Hannover
P	Phosphat
PARETO	Vilfredo Pareto lebte im 19. Jahrhundert und war Professor für politische Ökonomie an der Universität von Lausanne. Er erkannte, dass in vielen Märkten überall auf der Welt ein Großteil der Aktivitäten auf einen Bruchteil der Akteure entfällt. Dies wurde als das 80/20-Pareto-Prinzip bekannt: 80 Prozent des Geschehens entfallen auf 20 Prozent der Beteiligten.
RDB	Referenzdatenbank
TC	Technical Committee
SGSIM	Sequential Gaussian Simulation
SI	Système International d'unités
SOILSAMP	IUPAC-Projekt "Assessment of uncertainty associated with soil sampling in agricultural, semi-natural, urban and contaminated environments"
SOP	Standard Operating Procedure
UVP	Umweltverträglichkeitsprüfung
UFOPLAN	Umweltforschungsplan
UBA	Umweltbundesamt
VdLUFA	Verband deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
VOC	Volatile Organic Carbons (leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe)
WG	Working group

iv.	Abbildungsverzeichnis	Seite
<i>Abbildung 1:</i>	<i>Einsatzgebiete von Probennahmen und Zielsetzung innerhalb der Geowissenschaften</i>	8
<i>Abbildung 2:</i>	<i>Einflussfaktoren auf die Gesamtunsicherheit der Probennahme</i>	12
<i>Abbildung 3:</i>	<i>Gestaffelte Vorgehensweise bei einer klassischen Altlastenuntersuchung</i>	14
<i>Abbildung 4:</i>	<i>Probennahme im Fischgrätraster nach Ferguson (1993)</i>	17
<i>Abbildung 5:</i>	<i>Gegenüberstellung von regulärem Gitter, stratifiziertem Zufallsgitter und einfachem Zufallsgitter</i>	18
<i>Abbildung 6:</i>	<i>Präzision und Richtigkeit</i>	21
<i>Abbildung 7:</i>	<i>Kunststoffrohre mit eingebautem Bodenprofil</i>	24
<i>Abbildung 8:</i>	<i>Grafische Darstellung der aufgenommenen Bodenprofile der Teilnehmer</i>	26
<i>Abbildung 9:</i>	<i>Typische Probenmassen für die 3 Typen der Schadstoffverteilung</i>	32
<i>Abbildung 10:</i>	<i>Der Heterogenitätsfaktor für 3 typische Schadstoffverteilungen nach Neeße (1997)</i>	33
<i>Abbildung 11:</i>	<i>Übertragung des Probennahmemodells auf reale polydisperse Schüttgüter nach Neeße (1997)</i>	33
<i>Abbildung 12:</i>	<i>Darstellung von oberflächenproportionaler Kontamination und volumenproportionaler Kontamination</i>	36
<i>Abbildung 13:</i>	<i>Beziehung zwischen der relativen Probenmenge (P/T_x) und der relativen Probengröße (F) bei unterschiedlichen Probenzahlen</i>	38
<i>Abbildung 14:</i>	<i>Abhängigkeit von Probenentnahmegesetz und Ergebnis der chemischen Analytik (de Zorzi & Barbizzi 2004)</i>	40
<i>Abbildung 15:</i>	<i>Aufschlüsselung des gesamten Probennahmefehlers (verändert nach Gy (1992))</i>	41
<i>Abbildung 16:</i>	<i>Die Grenzen der Probe (Gy 1992)</i>	45
<i>Abbildung 17:</i>	<i>Ursache-Wirkungs-Diagramm für die Probennahme nach de Zorzi et. al. (2002)</i>	51
<i>Abbildung 18:</i>	<i>Betrachtete Fakten, d.h. Nachvollziehbarkeit der Probennahmestrategie auf ihre Dokumentation und der prozentuale Anteil der Erfassung</i>	63
<i>Abbildung 19:</i>	<i>Die Vollständigkeit der Gutachten im Hinblick auf die Dokumentation der betrachteten Punkte zur Probennahmestrategie</i>	65

	<i>Seite</i>
<i>Abbildung 20: Die Vollständigkeit der Gutachten im Hinblick auf die Nachvollziehbarkeit der ausreichenden Probenmenge</i>	66
<i>Abbildung 21: Wesentliche Einflussfaktoren bei der Probennahme von Feststoffen</i>	69
<i>Abbildung 22 Schema der in der E DIN ISO 10381, Teil 7 (2004) beschriebenen Bodenluftprobennahmeverfahren.</i>	80
<i>Abbildung 23 Abhängigkeit von analytischem Fehler und Kostenfaktor (Ramsey 2005)</i>	88
<i>Abbildung 24: Fließschema für die Entwicklung von erweiterten Maßnahmen zur Reduzierung der Unsicherheit bei der Probennahme und deren wechselseitigen Beziehungen zwischen Prozess, Probennahme und Qualitätsmanagement.</i>	103
<i>Abbildung 25: Anforderungen seitens der vorgestellten Kriterien für den Bereich. (a) Entwurf eines CAD-gestützten Probennahmeplans eines Untertage-Bergbaus, (b) vollautomatische Bohrkernbeprobung im Bohrschacht und (c) automatisierte Probennahme via Remote-Access auf dem Mars (Quellen: Infomine (a), www.golder.com (b), NASA (c)).</i>	108
<i>Abbildung 26: Mindestprobenmasse für die Beurteilung des Grobanteils in der Wälzschlacke der Hütte Freiberg in Abhängigkeit von der zulässigen Abweichung des Probenwertes vom wahren Wert bei verschiedenen Vertrauenswahrscheinlichkeiten nach Rasemann (2000)</i>	A 2
<i>Abbildung 27: Regressionsanalyse als Mittel zur Abschätzung der Beziehung verschiedener abhängiger Variablen (nach Müskens und Kateman 1978)</i>	A 2
<i>Abbildung 28: Abhängigkeit von Probenmasse und akzeptiertem Fehler (Bunge & Bunge 1999)</i>	A 2

v. **Tabellenverzeichnis:**

	<i>Seite</i>
<i>Tabelle 1: Begriffsdefinitionen</i>	11
<i>Tabelle 2: Vor- und Nachteile der „Top down“-Methode</i>	23
<i>Tabelle 3: Vor- und Nachteile der „Bottom up“-Methode</i>	24
<i>Tabelle 4: Säulenaufbau bei der ITVA-Vergleichsuntersuchung</i>	25
<i>Tabelle 5: Auswertung der Profilsprache bei der ITVA-Vergleichsprobennahme</i>	26
<i>Tabelle 6: Umfang der Dokumentation der ITVA-Versuchsteilnehmer</i>	27
<i>Tabelle 7: Ermittelte MKW-Gehalte der Vergleichsprobennahme</i>	28
<i>Tabelle 8: Mindestprobenvolumen nach LAGA PN 98 (2001) und DIN 18123 (1996)</i>	29
<i>Tabelle 9: Anforderungen an Mindestprobenmenge nach DIN 51701, Teil 2</i>	30
<i>Tabelle 10: Zusammenhang zwischen Durchmesser des Größtkorns einer Probe und der erforderlichen Mindestprobenmenge für die Bestimmung der Korngrößenverteilung nach DIN 18123</i>	30
<i>Tabelle 11: Mindestgewicht der Einzelproben als eine Funktion der maximalen Größe der Einzelkörner in der Probenmenge</i>	32
<i>Tabelle 12: Prozentsatz der Bodenhauferwerke mit geringerer Heterogenität als 200 % bei verschiedenen Anteilen des Probennahmefehlers</i>	35
<i>Tabelle 13: Anzahl der Proben n die benötigt werden, um mit einer bestimmten Sicherheit Δ_{est}/\bar{x} die jährlichen Durchschnittswerte des Rhein zu bestimmen (nach Kateman 1977)</i>	37
<i>Tabelle 14: Entnommene Probentypen beim CEEM-Ringversuch</i>	47
<i>Tabelle 15: Teilnehmer am Probennahme-Ringversuch und relative Beprobungsdichte nach Wagner et. al. (2001)</i>	50
<i>Tabelle 16: Ergebnisse des erfassten Anteils der betrachteten Punkte zur Probennahmestrategie</i>	60
<i>Tabelle 17: Ergebnisse des erfassten Anteils der betrachteten Punkte zum Probennehmer</i>	62
<i>Tabelle 18: Ergebnisse des erfassten Anteils der betrachteten Punkte zur Probenmenge</i>	64
<i>Tabelle 19: Prozessdefinition einer Probennahme</i>	68
<i>Tabelle 20: Gegenüberstellung der Direkt- und Anreicherungsverfahren nach LABO</i>	81
<i>Tabelle 21: Allgemeine Charakterisierung der Bodenluftprobennahmeverfahren nach VDI 3856, Teil 2 (1998)</i>	82
<i>Tabelle 22: Zusammenfassende Darstellung der Unsicherheiten.</i>	93
<i>Tabelle 23: Kriterien, Teilprozesse und Einfluss auf die Größe des Fehlers innerhalb der Gesamtunsicherheit nach Gy</i>	107
<i>Tabelle 24: Standardausrüstung für die Entnahme von Bodenluftproben zur Bestimmung von VOCs nach E DIN ISO 10381-7 (2004).</i>	A 1
<i>Tabelle 25: Zusammenstellung der Werte für σ_{est} nach Müskens & Kateman (1978)</i>	A 2