

## 6. Zusammenfassung

Um Kriterien zur Beurteilung der Unsicherheiten bei Feststoffprobennahmen aufzuzeigen, wurde zunächst eine Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Materialien vorgenommen. Anschließend wurde durch die Auswertung vorhandener Daten überprüft, ob sich die festgestellten Unsicherheitsfaktoren in der Praxis ermitteln lassen.

Der grundlegende Unterschied zur Bestimmung der Messunsicherheit im analytischen Bereich liegt darin, dass im analytischen Bereich die Messunsicherheit häufig rechnerisch bestimmt werden kann, indem die Standardunsicherheiten der Einflusskriterien ermittelt werden und daraus die kombinierte Unsicherheit durch Addition der Varianzen der Standardunsicherheiten der einzelnen Kriterien berechnet wird. Nach Ermittlung eines Erweiterungsfaktors wird die erweiterte Unsicherheit berechnet. Dies ist bei der Bestimmung der Unsicherheit der Probennahme von Feststoffen nicht möglich, da für entscheidende Einflussfaktoren keine Standardunsicherheiten rechnerisch ermittelt werden können. Zur Ermittlung rechnerischer Kenndaten können im analytischen Bereich z.B. Referenzmaterialien, Standards oder Kontrollkarten genutzt werden. Die Möglichkeit der Vergleichsuntersuchung steht im analytischen Bereich routinemäßig durch zahlreiche professionelle Ringversuchsanbieter zur Verfügung während für die Probennahme erst vereinzelt Vergleiche mit geringen Teilnehmerzahlen durchgeführt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass bereits alle erforderlichen Einflussfaktoren zur Bestimmung der Unsicherheit bei Feststoffprobennahmen im Wesentlichen bekannt sind, z.B. Festlegung der Zielstellung, korrekter Probennahmeort, Probennahmezeitpunkt, etc. Diese Einflussfaktoren reduzieren sich im Wesentlichen auf die bekannten 10 Kriterien von Gy (1992), vgl. Kap. 2. Ergänzend wird in dieser Arbeit das Qualitätsmanagement aufgeführt, welches ein probates Mittel zur systematischen Bearbeitung von Probennahmen sein kann.

Die notwendigen Kriterien für eine Aussage über die Unsicherheiten von Feststoffprobennahmen werden häufig nicht ausreichend berücksichtigt. Ein großes Problem besteht darin, dass Kriterien, die zur Minimierung des Probennahmefehlers berücksichtigt werden, oft nicht begründet werden. Es ist dann im nach hinein keine konkrete Angabe des Fehlers der Probennahme möglich, bzw. der Fehler muss höher eingeschätzt werden als er tatsächlich ist.

Allerdings nehmen auf die verschiedenen Kriterien, die durch unterschiedliche Teilprozesse definiert sind, verschiedenartige Fehler mit uneinheitlicher Größe und somit wechselnder Auswirkung Einfluss (Abbildung 21). Eine Routineuntersuchung hat z.B. zu berücksichtigen,

dass das Kriterium „*Verteilungsmuster des Analyten*“ durch den Integrationsfehler (IE), dahingegen die „*Festlegung der Zielsetzung*“ sowohl von Integrations- (IE)-, Materialisierungs- und Selektionsfehler (SE) beeinflussbar ist.

Im Detail hat die **Zusammenstellung und Bewertung vorhandener Materialien** gezeigt, dass für die Bestimmung der Unsicherheit von Feststoffprobennahmen die Festlegung der Vorgehensweise entscheidend ist. Die dabei festzulegende Anordnung der Probennahmepunkte ist maßgeblich von der Varianz der zu untersuchenden Schadstoffe abhängig.

Für die Erfassung aller notwendigen Daten und die Festlegung einer angemessenen Vorgehensweise werden in den betrachteten Normen und Regelwerken teilweise umfangreiche Vorgaben gemacht und Hinweise gegeben. Die Vorgehensweise umfasst immer einen Probennahmeplan, welcher die festgelegten Probennahmepunkte enthält.

Generell lassen sich in Übereinstimmung mit Gy (1992) zu den Betrachtungen zur *Gesamtunsicherheit der Probennahme* zwei grundsätzliche Aussagen festhalten: Je größer die Probenmasse, desto kleiner der fundamentale Fehler und je größer die Homogenität, desto kleiner ist der Gruppierungs- und Segregationsfehler.

Bei einer korrekten Ausführung der Probennahme ist der Materialisierungsfehler ME vernachlässigbar klein ist. Der Integrationsfehler IE wird hingegen maßgeblich von der Heterogenität des Materials beeinflusst, welche wiederum als Verteilungs- (GSE) und Zusammensetzungsheterogenität (FE) betrachtet wird.

**Die Auswertung vorhandener Daten** ergibt, dass die Dokumentation von Probennahmen ungeachtet vorgeschriebener Mindestanforderungen für Bundesliegenschaften in der Praxis nicht entsprechend den Vorgaben gehandhabt wird.

Der Großteil der betrachteten Gutachten enthält keine anforderungsgerechte Dokumentation, obwohl auf Bundesliegenschaften nur Unternehmen tätig werden dürfen, die eine Kompetenzbestätigung (Akkreditierung) vorlegen können und somit die Verpflichtung eingegangen sind, auf Bundesliegenschaften nach den entsprechenden Vorgaben zu arbeiten.

Nachträgliche Angaben zur Gesamtunsicherheit der Probennahme sind nicht möglich. Das Datenmaterial gestattet keine Gesamtbetrachtung, da es weitgehend unvollständig oder ungenau ist. Es zeigt sich, dass insbesondere zu wesentlichen Einflussfaktoren, wie z.B. dem Probennehmer oder der Probenmenge, nur in 54 % bzw. 15 % der Gutachten die vorgeschriebenen Angaben dokumentiert wurden. Grundsätzlich wurde festgestellt, dass die Berücksichtigung bzw. Dokumentation der Berücksichtigung der erforderlichen Kriterien nicht immer ausreichend ist und eines exakt zu dokumentierenden Datentransfers bedarf.

Eine weiterführende Differenzierung der Kategorien „organisch“ und „anorganisch“ fehlt. Daher ist eine messbare Erfassung der Probennahmestrategie, welche unbedingt in die Fehlerberechnung einfließen sollte, nicht ohne sehr hohen Aufwand und weitere Informationen möglich.

Viele der betrachteten Gutachten mit Detailuntersuchungen unterscheiden sich im Analyseumfang (Anzahl der untersuchten Parameter) kaum von einer orientierenden Untersuchung. Betrachtungen bezüglich Zerfallsprodukten der Schadstoffe oder den Bindungsformen fehlen dagegen vollständig.

Es sind Indizien vorhanden, dass die Kriterien nicht immer ausreichend berücksichtigt werden. Die Möglichkeiten einer Überprüfung, inwieweit die Kriterien bei einer Probennahme angemessen gewichtet und ausreichend berücksichtigt wurden, sind gering. Eine zu geringe Datengrundlage, meist bedingt durch eine fehlende oder unvollständige Dokumentation der Probennahmestrategie ist dafür verantwortlich.

Eine einfache und effiziente Möglichkeit zur Verringerung der Unsicherheit der Probennahme ist, dass diejenigen Kriterien, die zur Festlegung der Probennahmestrategie verwendet werden, immer dokumentiert werden. Weitere Maßnahmen zur Verringerung der Unsicherheit sind übergeordnete Normen, Probennahmeprotokolle, Referenzproben, ANOVA und der probabilistische Ansatz (vgl. Kapitel 5.7.4). Weiterhin kann der Einsatz von Vergleichsprobennahmen ein Mittel zur Verringerung der Unsicherheit sein.

Die Forderung nach einer umfassenderen Dokumentation der Probennahmestrategie als Minimalkriterium für Routinebeprobungen ergibt sich als praktische Konsequenz aus dieser Arbeit. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass Kriterien wie die vorhandenen Varianzen, einfach beschrieben werden können, sofern sie bekannt sind. Weitere Faktoren, wie beispielsweise die vorliegenden Bindungsformen, werden bisher ebenfalls nicht ausreichend beschrieben. Die Dokumentation der genannten Punkte ist oft mit einem größeren wirtschaftlichen Aufwand verbunden, da ggf. Voruntersuchungen notwendig sind. Insbesondere im Umweltbereich, wo Aufgaben unter einem starken wirtschaftlichen Druck gelöst werden müssen, ist daher oft eine unzureichende Bearbeitung festzustellen. Die Grenzen der Reduzierung des Probennahmefehlers sind erreicht, wenn der Kostenaufwand oder die Probenmenge zu groß werden, d.h. es ist die Unsicherheit der Probe im Verhältnis zum Aufwand bzw. der Aufgabenstellung abzuschätzen. Im Normalfall ist der tolerierbare Fehler ein Kompromiss aus der notwendigen Aussagesicherheit und den wirtschaftlichen Bedingungen (Kosten).

Eine pauschale Aussage, welche Unsicherheit bei einer Probennahme noch akzeptabel ist, kann nicht getroffen werden, da in jedem Fall eine Einzelfallbetrachtung vorgenommen werden muss. Der akzeptable Fehler einer Probennahme ergibt sich aus der Aufgabenstellung.

Das Maß an Unsicherheit, welches bei einer Probennahme von Feststoffen noch vertretbar ist, hängt von der jeweiligen Fragestellung ab und der Sicherheit, mit der die Frage beantwortet werden soll. Die Unsicherheit sollte aus Sicht des Verfassers jedoch grundsätzlich nicht größer als 30 % sein, da das Ergebnis sonst nicht belastbar ist.

Als ein Ergebnis der vorliegenden Arbeit kann postuliert werden, dass sich die vorgestellten Vorgehensweisen auch für Beprobungsstrategien für bergbauliche Zwecke anwenden lassen.