

Dissertation

BESTIMMUNG DER MESSUNSICHERHEIT FÜR DIE
VERFAHREN UND METHODEN ZUR
BODENANALYTIK DES ANHANGES 1 DER
BUNDES-BODENSCHUTZ- UND
ATLASTERORDNUNG

Zur Erlangung des Dr. rer. nat
Dipl.-Ing. Angelika Nestler

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Ulrich Cubasch

Gutachter: Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Terytze
Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften
Privatdozent Dr. habil. Bernhard Pracejus
Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften

eingereicht: 15. November 2007

Datum der Promotion: 20. Dezember 2007

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig 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 15.11.2007

Angelika Nestler

Kurzzusammenfassung

Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) regelt Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte für Schadstoffe in Böden. Die Anforderungen an die Bodenanalytik und die Qualitätssicherung sind einschließlich der Schätzung der Messunsicherheit sowie der Angabe der Messunsicherheit mit dem Messergebnis festgelegt. Ohne die Information der Messunsicherheit kann eine Entscheidung, ob die Messergebnisse die gesetzlichen Grenzen einhalten, nicht realisiert werden.

Um bei einer Bewertung von Messergebnissen die Messunsicherheit zu beachten, wurde ein Ansatz unter Berücksichtigung des Standes der Technik und gesetzlichen Gesichtspunkten entwickelt. Eine umfangreiche Auswertung von Ringversuchen zu Schadstoffen in Böden wurde unter der Zielsetzung durchgeführt, die Größenordnung der zu erwartenden Messunsicherheiten in der Bodenanalytik zu bestimmen. Die Ergebnisse werden als Parameter-Messunsicherheiten definiert, die in die Bewertung der Einhaltung der gesetzlichen Grenzen, integriert werden müssen.

Dieser Ansatz ersetzt nicht die Schätzung der Messunsicherheit wie sie nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 gefordert wird. Daher wurden zusätzlich exemplarisch Messunsicherheiten unter Berücksichtigung unterschiedlicher Böden und Gehaltsniveaus berechnet. Die wesentlichen Unsicherheitsquellen in der Bodenanalytik sind die Kalibrierung, die Methodenpräzision, die Wiederfindung und die Inhomogenität von Bodenproben. Die Anforderungen an die Schätzung der Messunsicherheit werden unter Beachtung des Standes der Technik formuliert.

Zur Plausibilitätsüberprüfung von ermittelten Messunsicherheiten können Zielwerte für die Messunsicherheit und Varianzfunktionen, die aus Ringversuchsdaten abgeleitet wurden, genutzt werden. Die Zielwerte für die Messunsicherheit spiegeln sowohl die Gehaltsniveaus der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte für Schadstoffe in Böden als auch die verfügbaren Daten wieder. Die Varianzfunktionen, die für die Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt und für die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe berechnet wurden, charakterisieren den Zusammenhang zwischen den Gehalten der Ringversuchsbodenproben und der Vergleichsstandardabweichung.

Schlagwörter:

Messunsicherheit, Bodenanalytik, Grenzwerte, Ringversuche, Qualitätssicherung, Bodenbewertung, anorganische Schadstoffe, organische Schadstoffe

Abstract

The Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV, 1999) regulates action, trigger and precautionary values for contaminants in soils. The requirements in soil analysis and quality assurance are committed including the estimation of measurement uncertainty as well as the indication of measurement uncertainty for the measurement results of the analysis. Without the information of measurement uncertainty decision making with respect to whether measurement results are in compliance with statutory limits could not be realised.

In order to fulfil the assessment of measurement results by taking the measurement uncertainties into account an approach was developed while consideration of the state of the art and legislative aspects. A comprehensive evaluation of collaborative trials on contaminants in soil was conducted to estimate the order of magnitude of the expected measurement uncertainties in soil analysis. The results are parameter-specific uncertainties which have to be integrated in the assessment of compliance with legal limits.

This approach does not replace the estimation of measurement uncertainties as required by DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08. Thus, in addition measurement uncertainties were calculated exemplarily with respect to different soils and concentration levels. The main uncertainty sources in soil analysis are calibration, method precision, recovery and inhomogeneity of soil samples. Requirements in the estimation of measurement uncertainties are formulated for soil analyses which are applicable considering the state of the art.

Target measurement uncertainties and variance functions derived from collaborative trial data can be used as a plausibility check of estimated uncertainties in the laboratory. The target measurement uncertainties reflect concentration levels of the action, trigger and precautionary values for contaminants in soils and available data. Variance functions characterising the dependency of the concentration with reproducibility standard deviation are calculated for elements in aqua regia and for polycyclic aromatic hydrocarbons based on data of collaborative trials.

Keywords:

measurement uncertainty, soil analysis, legal limits, interlaboratory comparisons, quality assurance, soil assessment, inorganic contaminants, organic contaminants

Inhaltsverzeichnis

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	i
KURZZUSAMMENFASSUNG	iii
ABSTRACT	iv
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	vii
TABELLENVERZEICHNIS	ix
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	xiii
FORMELZEICHEN	xvii
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 THEORIE	3
2.1 Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit	4
2.1.1 Messunsicherheit auf der Grundlage von Modellfunktionen.....	6
2.1.2 Messunsicherheit aus laborinterner Methodvalidierung und Qualitätskontrolle	8
2.1.3 Messunsicherheit aus Ringversuchen zur Methodvalidierung.....	10
2.1.4 Messunsicherheit aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung für ein individuelles Labor.....	12
2.2 Messunsicherheit in der Bodenanalytik	14
2.2.1 Unsicherheit der Probennahme	16
2.2.2 Analytische Messunsicherheit.....	21
2.3 Messunsicherheit und die Einhaltung von Grenzwerten	23
3 MATERIAL UND METHODEN	27
3.1 Probennahme und Charakterisierung der Böden	27
3.2 Chemische Analytik	27
3.2.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	27
3.2.2 Polychlorierte Biphenyle.....	28
3.2.3 Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol	28
3.2.4 Elemente	31
3.3 Auswertung von Ringversuchsdaten für die Parameter der BBodSchV	33
3.3.1 Ringversuchsdaten	33
3.3.2 Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten	34
3.4 Regressionsfunktionen	35
3.5 Messunsicherheit aus der laborinternen Methodvalidierung	37
3.5.1 Festlegung des Analysenverfahrens.....	38
3.5.2 Kalibrierung	38
3.5.3 Erfassung der Präzision des Analysenverfahrens	38
3.5.4 Quantifizierung der systematischen Unsicherheitskomponente des Analysenverfahrens ..	40
3.5.5 Umwandlung in Standardunsicherheiten	42
3.5.6 Berechnung der kombinierten und erweiterten Messunsicherheit.....	43
3.6 Unsicherheitsbeitrag aus der Inhomogenität von Bodenproben	44
3.7 Unsicherheit der Wassergehaltsbestimmung von Bodenproben	45

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
4.1	Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchen	47
4.1.1	Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt	47
4.1.2	Arsen- und Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt.....	60
4.1.3	Bodensättigungsextrakt und S4-Eluat.....	63
4.1.4	Cyanide	65
4.1.5	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF)	66
4.1.6	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	67
4.1.7	Organochlorpestizide	72
4.1.8	Polychlorierte Biphenyle.....	74
4.1.9	Pentachlorphenol	76
4.2	Regressionsfunktionen	78
4.2.1	Arsen- und Elemente im Königswasserextrakt	78
4.2.2	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	84
4.3	Messunsicherheit aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle	91
4.3.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	92
4.3.2	Polychlorierte Biphenyle.....	106
4.4	Messunsicherheit aus Wiederfindungsdaten für prioritäre Stoffe	114
4.4.1	Pentachlorphenol	114
4.4.2	Hexachlorbenzol	119
4.5	Inhomogene Schadstoffverteilung in der Bodenprobe	122
5	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	127
5.1	Die Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV	127
5.1.1	Berücksichtigung der Parameter-Messunsicherheit bei der Bewertung von Messergebnissen ..	127
5.1.2	Messunsicherheit und Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte	130
5.2	Schätzung der Messunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren der BBodSchV	132
5.2.1	Anforderungen an die laborinterne Messunsicherheit	132
5.2.2	Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheiten	135
5.2.3	Messtechnische Rückführung der Messergebnisse	138
6	ZUSAMMENFASSUNG	139
7	LITERATUR	143
8	GLOSSAR	159
	DANKSAGUNG	163

ANHANG

ANHANG A: LOG-LINEARE REGRESSIONEN

ANHANG B: UNSICHERHEIT DER WASSERGEHALTSBESTIMMUNG

ANHANG C: ABBILDUNGEN ZUM KAPITEL 4.3

ANHANG D: STAMM- UND BEZUGSLÖSUNGEN, ZWISCHENVERDÜNNUNGEN VON PCP+HCB

ANHANG E: UNSICHERHEIT DES GEHALTS IN DEN DOTIERTEN BODENPROBEN

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abbildung 1: Berücksichtigung der Messabweichung bei der Ermittlung des Messergebnisses sowie der Bestimmung der Messunsicherheit (HERNLA, 1996).....	3
Abbildung 2: Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit (EURACHEM/CITAC, 2004).....	4
Abbildung 3: Messprozess (RAMSEY & ELLISON, 2007).....	17
Abbildung 4: Ausgewogenes Probennahmeschema bei einem kleinen Verhältnis von Probennahmepunkten (mindestens 10%) zur Bestimmung der Messunsicherheit (RAMSEY & ARGYRAKI, 1997)	19
Abbildung 5: Fließschema für die Entwicklung von erweiterten Maßnahmen zur Reduzierung der Unsicherheit bei der Probennahme und deren wechselseitigen Beziehungen zwischen Prozess, Probennahme und Qualitätsmanagement (SPIRGATH, 2007)	20
Abbildung 6: Messunsicherheit U von Analytkonzentration c und die Einhaltung bzw. Überschreitung von Grenzwerten. Fälle a) und d) eindeutige Unter- bzw. Überschreitung, Fälle b) und c) keine eindeutige Aussage möglich	23
Abbildung 7: Probenschema zur Ermittlung der Inhomogenität der Proben	45
Abbildung 8: Parameter-Messunsicherheit MU für Arsen im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM	48
Abbildung 9: Parameter-Messunsicherheit MU für Chrom im Königswasserextrakt für Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM.....	49
Abbildung 10: Parameter-Messunsicherheit MU für Kupfer im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM	50
Abbildung 11: Parameter-Messunsicherheit MU für Nickel im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM	51
Abbildung 12: Parameter-Messunsicherheit MU für Blei im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM	52
Abbildung 13: Parameter-Messunsicherheit MU für Zink im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM	53
Abbildung 14: Parameter-Messunsicherheit MU von Cadmium in Königswasser für Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 2 mg/kg TM.....	57
Abbildung 15: Parameter-Messunsicherheit MU von Quecksilber in Königswasser für Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 2 mg/kg TM.....	58
Abbildung 16: Parameter-Messunsicherheit MU für die 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK₁₆) über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben	68
Abbildung 17: Parameter-Messunsicherheit MU für Benzo(a)pyren (BaP) über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben	69
Abbildung 18: Vergleichsstandardabweichung s_R aus Ringversuchen über die Bodengehalte c der Ringversuchsproben für Blei (s_R, c in Massefraktion $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$)	80
Abbildung 19: Vergleichsstandardabweichung s_R aus Ringversuchen über die Bodengehalte c der Ringversuchsproben für Kupfer (s_R, c in Massefraktion $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$)	81

	Seite
Abbildung 20: Vergleichsstandardabweichung s_R aus Ringversuchen über die Bodengehalte c der Ringversuchsproben für Cadmium (s_R, c in Massefraktion $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$)	82
Abbildung 21: Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA - Vergleichsstandardabweichung s_R aus Ringversuchen über die Bodengehalte c der Ringversuchsproben mit log-linearer Regressionsfunktion. s_R und c in Massefraktion ($1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$).....	86
Abbildung 22: Relative Vergleichsstandardabweichung aus s_R Ringversuchen für die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK ₁₆) sowie Funktionen der theoretischen Vergleichsstandardabweichung: PAK ₁₆ -Regressionsfunktion σ_T , Horwitzlikefunktion σ_T (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995) und die Horwitzfunktion σ_R (HORWITZ et al., 1980)....	88
Abbildung 23: Benzo(a)pyren - Vergleichsstandardabweichung s_R aus Ringversuchen über die Bodengehalte c der Ringversuchsproben mit log-linearer Regressionsfunktion. s_R und c in Massefraktion ($1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$)	89
Abbildung 24: Relative Vergleichsstandardabweichung s_R aus Ringversuchen für Benzo(a)pyren sowie Funktionen der theoretischen Vergleichsstandardabweichung: Benzo(a)pyren- Regressionsfunktion σ_T , Horwitzlikefunktion σ_T (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995) und die Horwitzfunktion σ_R (HORWITZ et al., 1980)	90
Abbildung 25: Kombinierte Messunsicherheit u_c des Gehaltes von Benzo(a)pyren in Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision $u(Rw)$, der systematischen Messabweichung $u(bias)$ ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben u_{Pr} als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices u_{Mat}	103
Abbildung 26: Kombinierte Messunsicherheit u_c des Gehaltes der Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA in Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision $u(Rw)$, der systematischen Messabweichung $u(bias)$ ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben u_{Pr} als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices u_{Mat}	104
Abbildung 27: Kombinierte Messunsicherheit u_c des Gehaltes von Naphthalin in Böden aus den Standardunsicherheiten der laborinternen Präzision $u(Rw)$, der systematischen Messabweichung $u(bias)$ ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben u_{Pr} als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices u_{Mat}	105
Abbildung 28: Kombinierte Messunsicherheit u_c des Gehaltes von polychlorierten Biphenylen in Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision $u(Rw)$, der systematischen Messabweichung $u(bias)$ ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben u_{Pr} als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices u_{Mat} . BKG: Gartenboden, Berlin-Reinickendorf; BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch; WTTNT2: Boden des ehemaligen Werks Tanne, Clausthal-Zellerfeld, Niedersachsen	113

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tabelle 1:	Leistungsparameter von Methoden zur Überprüfung der Eignung von analytischen Methoden und ihr Einfluss auf die Messunsicherheit (DESENFANT & PRIEL, 2006)..... 9
Tabelle 2:	Normative Anforderungen an die Bestimmung der Messunsicherheit nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (1999) und die Empfehlung des Fachbeirates Bodenuntersuchung im Hinblick auf die Novellierung der BBodSchV (FBU, 2005).... 15
Tabelle 3:	Betriebsparameter des Finnigan MAT/Varian Saturn 4D GC-MS/MS Systems..... 30
Tabelle 4:	Wellenlängen für die Quantifizierung der einzelnen Elemente mittels ICP-OES 31
Tabelle 5:	Temperaturprogramm zur Bestimmung von Cadmium mittels G-AAS..... 32
Tabelle 6:	Arsen, Chrom und Kupfer im Königswasserextrakt - Statistische Kennwerte für die Gehalte \bar{x} der Ringversuchsbodenproben sowie für die Parameter-Messunsicherheit MU aus Ringversuchen. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit 54
Tabelle 7:	Nickel, Blei und Zink im Königswasserextrakt - Statistische Kennwerte für die Gehalte \bar{x} der Ringversuchsbodenproben sowie für die Parameter-Messunsicherheit MU aus Ringversuchen. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit 55
Tabelle 8:	Elemente in Königswasser – Cadmium, Quecksilber - Statistische Kennwerte für die Gehalte \bar{x} der Ringversuchsbodenproben sowie für die Parameter-Messunsicherheit MU aus Ringversuchen. ~: Vorschläge zur Angabe der Messunsicherheit 59
Tabelle 9:	Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU für die Arsen- und Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt 61
Tabelle 10:	Konzentrationen der Ringversuchsproben, Vergleichsstandardabweichung s_R und die Parameter-Messunsicherheit MU für die Arsen- und Elementbestimmung im Bodensättigungsextrakt 64
Tabelle 11:	Konzentrationen der Ringversuchsproben, Vergleichsstandardabweichung s_R und die Parameter-Messunsicherheit MU für die Arsen- und Elementbestimmung im S4-Eluat 64
Tabelle 12:	Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU für Cyanide. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit 65
Tabelle 13:	Mittelwert der Toxizitätsäquivalente (ITEQ) von polychlorierten Dibenzop-dioxine/Dibenzofuranen, Vergleichsstandardabweichung s_R aus DIN 38414-24: 2000-10 sowie die Parameter-Messunsicherheit MU für die Matrix Klärschlamm. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit 66
Tabelle 14:	Toxizitätsäquivalente (TEQ) von polychlorierten Dibenzop-dioxine/Dibenzofuranen, Vergleichsstandardabweichung s_R aus dem Ringversuch „Dioxine im Boden“ sowie die Parameter-Messunsicherheit MU 66

	Seite
Tabelle 15: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK ₁₆). ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit	70
Tabelle 16: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU von Benzo(a)pyren. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit	71
Tabelle 17: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU für DDT. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit	72
Tabelle 18: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU von Hexachlorbenzol. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit	73
Tabelle 19: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU für β -Hexachlorcyclohexan (β -HCH). ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit	73
Tabelle 20: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU für die Summe der polychlorierten Biphenyle. ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit	75
Tabelle 21: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung s_R sowie die Parameter-Messunsicherheit MU von Pentachlorphenol (PCP). ~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit	77
Tabelle 22: Arsen und Elemente - Regressionsfunktionen $\log_{10} \sigma_I = a \log_{10} c + b$ für die Gehaltsabhängigkeit der Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen, Gehaltsbereich (Min-Max) sowie die Exponentialfunktionen	79
Tabelle 23: Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt – Vergleichsstandardabweichung und erweiterte Messunsicherheit aus der Regressionsfunktion sowie aus der Horwitzfunktion	83
Tabelle 24: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK₁₆) - Regressionsfunktionen $\log_{10} \sigma_I = a \log_{10} c + b$ für die Gehalte und Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung, Gehaltsbereich (Min-Max) sowie die Exponentialfunktionen	84
Tabelle 25: Unsicherheitskomponenten, die bei der Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden mit der HPLC-Methode nach DIN ISO 13877: 2000-01 auftreten	94
Tabelle 26: Methodenpräzision s_{Rw} aus der Dreifachbestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in zertifiziertem Referenzmaterial BAM-U013 (BAM/ERM, 2004a)	96
Tabelle 27: Standardunsicherheit der systematischen Messabweichung aus der Dreifachbestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials BAM 013 (BAM/ERM, 2004a)	98

	Seite
Tabelle 28:	Bodeneigenschaften: Grünlandböden aus Breddewarden - BRG (Niedersachsen), ein ehemaliges Rieselfeld in Berlin-Buch - BUR, Boden aus Vejle (Dänemark) und ein Referenzboden - 02-G (KÖRDEL et al., 2003)..... 99
Tabelle 29:	Humusgehalte verschiedener Bodenproben und Standardunsicherheit der Bodenprobe u_{Pr} sowie die erweiterte Messunsicherheit U 99
Tabelle 30:	Standardunsicherheit der Bodenprobe u_{Pr} für die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden 100
Tabelle 31:	Kombinierte Messunsicherheit u_c und erweiterte Messunsicherheit U für die PAK-Gehalte in verschiedenen Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision $u(R_w)$, der systematischen Messabweichung $u(bias)$, der Bodenproben u_{Pr} bzw. der gepoolten Standardunsicherheit für die vier verschiedenen Bodenmatrices u_{Mat} 102
Tabelle 32:	Unsicherheitsquellen für die Bestimmung polychlorierter Biphenyle in Böden nach DIN ISO 10382: 2003-05 107
Tabelle 33:	Methodenpräzision aus der Dreifachbestimmung von polychlorierten Biphenylen in zertifiziertem Referenzmaterial (CRM 481) 108
Tabelle 34:	Unsicherheit der systematischen Messabweichung aus der Dreifachbestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM 481, chlorierte Biphenyle in Böden industriellen Ursprungs) 109
Tabelle 35:	Bodeneigenschaften der untersuchten Böden: Gartenboden (Berlin-Reinickendorf – BKG), ehemaliges Rieselfeld (Berlin-Buch – BUR) und Boden des ehemaligen Werks Tanne (Clausthal-Zellerfeld – WTTNT2)..... 109
Tabelle 36:	Standardunsicherheit u_{Pr} der PCB-Gehalte in den Bodenproben 110
Tabelle 37:	Kombinierte Messunsicherheit u_c und erweiterte Messunsicherheit U für PCB-Gehalte in verschiedenen Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision $u(R_w)$, der systematischen Messabweichung $u(bias)$, der Bodenproben u_{Pr} bzw. der gepoolten Standardunsicherheit für die vier verschiedenen Bodenmatrices u_{Mat} 112
Tabelle 38:	Methodenpräzision s_{R_w} , Wiederfindungsrate \bar{R} und systematische Messabweichung $bias$ sowie die Unsicherheit der systematischen Messabweichung $u(bias)$ für Pentachlorphenol in dotierten Bodenproben. 116
Tabelle 39:	Messunsicherheit für Pentachlorphenol unter Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsquellen..... 118
Tabelle 40:	Methodenpräzision s_{R_w} , Wiederfindungsrate \bar{R} und systematische Messabweichung $bias$ sowie die Unsicherheit der systematischen Messabweichung $u(bias)$ für Hexachlorbenzol in dotierten Bodenproben 119
Tabelle 41:	Messunsicherheit für Hexachlorbenzol unter Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsquellen..... 121
Tabelle 42:	Standardabweichungen aus der Inhomogenität von Bodenproben 123
Tabelle 43:	Vorschläge zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit (MU) aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen..... 129
Tabelle 44:	Unsicherheitsquellen in der Bodenanalytik..... 134

	Seite
Tabelle 45: Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit ($MU_{max} = 0,67 \cdot MU$) abgeleitet aus der Parameter-Messunsicherheit. (~ Vorschläge für die Zielwerte)	136
Tabelle 46: Messunsicherheit für Gehalte im Bereich der Vorsorge und Prüfwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, exemplarisch berechnet aus den Vorgaben zur Präzision und Richtigkeit der EC (2002).....	137

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AMPS	Analysis and Monitoring of Priority Substances
ANOVA	analysis of variance
AOAC International	The Scientific Association Dedicated to Analytical Excellence®
ASE®	Patentierte Hochdruckextraktion von Dionex (accelerated solvent extraction)
BaP	Benzo(a)pyren
β-HCH	β-Hexachlorcyclohexan
BCR®	Bureau Communautaire de Référence
BG	Bestimmungsgrenze
CaCl ₂	Calciumchlorid
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière
CC _α	Entscheidungsgrenze
CEEM	Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Preparation of Soil
CE/UV	Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion
CIPM	Comité International des Poids et Mesures
CITAC	Cooperation for International Traceability in Analytical Chemistry
CTS	Collaborative trials
CV-AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
CV-AFS	Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie
DAD	Dioden-Array-Detektor
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EN	Europäische Norm
EPA	Environmental Protection Agency, USA
EQS	Environmental Quality Standard
ET AAS	Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermaler Anregung
EU	European Union
EURACHEM	A focus for Analytical Chemistry in Europe
EUROLAB	European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories
EUROMET	European Collaboration on Measurement Standards
F	Fluoreszenzdetektor

Abkürzung	Erläuterung
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchung, Umweltbundesamt
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FLD	Fluoreszenzdetektor
GC	Gaschromatographie
GUM	Guide to the expression of uncertainty (Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit von Messungen)
HCB	Hexachlorbenzol
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
ICP-OES	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma
IEC	International Electrotechnical Commission
IS	interner Standard
ISO	International Standardization Organization
ITEQ	Internationale Toxizitätsäquivalente
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MS	Massenspektrometrie
MU	Parameter-Messunsicherheit
MU _{max}	Zielwert für die laborinterne Messunsicherheit
MSTFA	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
NaCl	Natriumchlorid
Nordtest	Institution der skandinavischen Länder zur Konformitätsbewertung, Methodenentwicklung und Normierung
OFD	Oberfinanzdirektion Hannover
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAK₁₆	Summe der 16 Einzelverbindung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA: Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Benzo(g,h,i)perylene
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCB₆	Summe der 6 PCB-Kongenere nach Ballschmiter:
PCB 28	2,4,4' Trichlorbiphenyl
PCB 52	2,2',5,5' Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	2,2',4,5,5' Pentachlorbiphenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5' Hexachlorbiphenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5' Hexachlorbiphenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5' Heptachlorbiphenyl

Abkürzung	Erläuterung
PCP	Pentachlorphenol
rpm	Rotationen pro Minute
SI	Einheiten des Internationalen Systems (Système International d'unités)
TBP	2,4,6-Tribromphenol
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
TEQ	Toxizitätsäquivalente
UV	Ultraviolett- Detektor
ZRM	Zertifizierte Referenzmaterialien

Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
B	divers	Komponente der Messabweichung des Labors
$bias$	divers	Messabweichung, die mit der Messmethode verbunden ist
c	divers	Gehalt als Massefraktion
c_i	divers	Sensitivitätskoeffizient $\partial y / \partial x_i$
$c_i x_i$	divers	Effekte von Einflussfaktoren mit ihrem Sensitivitätskoeffizienten
C_{Jus}	divers	Korrektur der Richtigkeit der Methode
C_{Lin}	divers	Korrektur der Nicht-Linearität
df	-	Freiheitsgrad
e	divers	verbleibender (residualer) Fehlerterm
\bar{E}	divers	Mittelwert der systematischen Abweichung über eine Zeitperiode
F	-	Prüfgröße für den F-Test
$F(95\%)$	-	Tabellenwert der F-Verteilung für ein Wahrscheinlichkeitsniveau von 95%
$HorRat$	-	Horrat-Faktor
k	-	Erweiterungsfaktor
m	divers	(unbekannter) Erwartungswert eines idealen Ergebnisses
μ	divers	(unbekannte) Erwartung des idealen Ergebnisses
n	-	Anzahl der Messungen
N	-	Anzahl der Eingangsgrößen
n_j	-	Anzahl der Messungen in der j -ten Gruppe
n_R	-	Anzahl der Ringversuche, an denen das Laboratorium teilgenommen hat
o	-	Anzahl der Gruppen verschiedener Messungen
R	divers	Wiederfindung
\bar{R}	divers	mittlere Wiederfindung

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
R_W	divers	Reproduzierbarkeit innerhalb des Laboratoriums
s	divers	Empirische Standardabweichung
s_j	divers	Standardabweichung der Werte innerhalb der j -ten Gruppe von Messungen
s_L	divers	die Inter-Laborstandardabweichung als Maß für die Varianz zwischen den Labors bei einem Ringversuch
s_L^2	divers	Varianz der Messabweichung B des Labors
s_{pooled}	divers	gepoolte Standardabweichung
s_R	divers	Vergleichsstandardabweichung
s_r	divers	Wiederholstandardabweichung
s_R	(%)	relative Ringversuchsvergleichsstandardabweichung
s_r^2	divers	Varianz des Fehlerterms e
s_{Rw}	divers	Methodenpräzision
σ_I	(%)	theoretische relative Vergleichsstandardabweichung für Ringversuche zur Eignungsprüfung
σ_R	(%)	theoretische relative Vergleichsstandardabweichung nach Horwitzfunktion
σ_T	(%)	theoretische relative Vergleichsstandardabweichung nach Horwitzlikefunktion
TM	kg	Trockenmasse
U	divers	erweiterte Messunsicherheit
u	divers	Standardunsicherheit
$u(bias)$	divers	Standardunsicherheit der systematischen Messabweichung
$u(c_{recovery})$	divers	Unsicherheit des dotierten Gehalts
$u(R_w)$	divers	Standardunsicherheit der Methodenpräzision
$u(x_i)$	divers	Standardunsicherheit
$u(x_i')$	divers	Unsicherheit, die mit x_i' verbunden ist.
$u(\hat{\delta})$	divers	Unsicherheit von δ (Messunsicherheit eines Referenzstandards oder Referenzmaterials mit dem zertifizierten Wert $\hat{\mu}$)

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$u(x_{ref})$	divers	Unsicherheit des Referenzwertes
u_c	divers	kombinierte Messunsicherheit
u_{Pr}	divers	Standardunsicherheit der Bodenprobe
x_i	divers	Messwert
X_i	divers	Eingangsgrößen
x_i'	divers	Abweichung vom Nominalwert x_i
X_{Lab}	divers	Messergebnis Labor bei Teilnahme am Ringversuch zur Eignungsprüfung
x_{Lab}	divers	Messwert des Labors
x_{ref}	divers	(zertifizierter) Referenzwert
X_{ref}	divers	Referenzwert des Ringversuches zur Eignungsprüfung
\bar{x}	divers	arithmetischer Mittelwert aus n Messungen
Y	divers	Messgröße
y	divers	beobachtetes Ergebnis (Ausgangsschätzwert)

