

2 Theorie

Die Messunsicherheit eines Messergebnisses ist erforderlich für die Interpretation des Ergebnisses, da ansonsten ein Risiko einer Über- oder Unterinterpretation von Messergebnissen gegeben ist. Ohne eine quantitative Bestimmung der Messunsicherheit kann nicht entschieden werden, inwieweit die Differenzen zwischen Ergebnissen mehr als die experimentelle Variabilität widerspiegeln, die Testeigenschaften die Arbeitsanweisungen erfüllen oder gesetzlich geregelte Werte überschritten werden (ISO/TS 21748: 2004-03).

Eine Messung ist die „Gesamtheit der Tätigkeiten zur Ermittlung eines Größenwertes“ (VIM, 1994-02). Die Messgröße stellt die „spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist“ dar. Die Messung liefert das Messergebnis, das als „einer Messgröße zugeordneter, durch Messung gewonnener Wert“ verstanden wird. Durch die Angabe der Messunsicherheit werden Messergebnisse, unter der Voraussetzung der messtechnischen Rückführung, untereinander vergleichbar. Ohne die Angabe einer Messunsicherheit mit dem Messergebnis sind Messergebnisse weder untereinander noch mit gesetzlich geregelten Grenzwerten oder Spezifikationen vergleichbar.

Im Zusammenhang mit der Messunsicherheit ist es zweckmäßig, die metrologischen Begriffe sowie SI-Einheiten entsprechend der internationalen Richtlinien einzusetzen (VELYCHKO & GIORDIYENKO, 2007). Daher wurden die in der Dissertation verwendeten Begriffe in einem Glossar in Kapitel 8 zusammengetragen.

Vielfach wird im Zusammenhang mit der Messunsicherheit auch von Fehlern bzw. Messfehlern gesprochen. Jedoch sollten diese durch Maßnahmen zur Qualitätsfeststellung aufgedeckt und beseitigt werden. Die verschiedenen Komponenten, die einen Beitrag zur Messunsicherheit leisten, sind in der Abbildung 1 dargestellt. Bekannte systematische Messabweichungen können identifiziert und entsprechend korrigiert werden, während zufällige Messabweichungen und unbekannte systematische Messabweichungen in die Messunsicherheit einfließen.

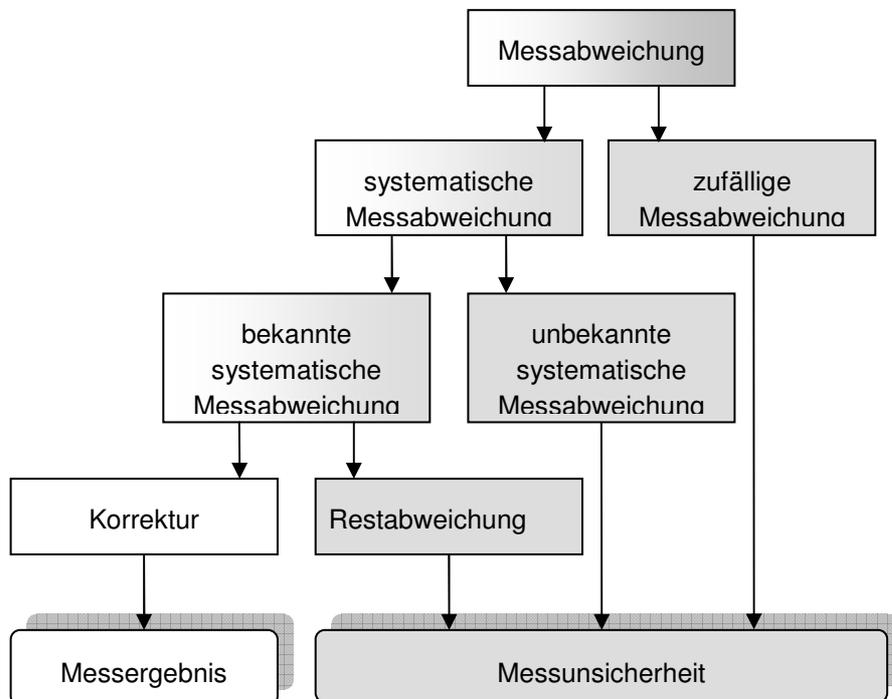


Abbildung 1: Berücksichtigung der Messabweichung bei der Ermittlung des Messergebnisses sowie der Bestimmung der Messunsicherheit (HERNLA, 1996)

2.1 Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit

Die grundlegende Anleitung zur Bestimmung der Messunsicherheit liefert „Der Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit von Messungen“ (GUM, Guide to the expression of uncertainty, 1993). Dieser entstand im Auftrag des Comité International des Poids et Mesures (CIPM) unter Beteiligung der Internationalen Organisation für Normung mit sechs weiteren Organisationen. Nach dem „Guide to the Expression of Uncertainty“ erfolgt die Schätzung aller Unsicherheitskomponenten auf der Grundlage einer Modellfunktion (Unsicherheitsbudget) (GUM, 1993; EURACHEM/CITAC, 2004).

Für die chemische Analytik wurde diese Vorgehensweise in einem EURACHEM-Leitfaden spezifiziert. Der dem EURACHEM-Leitfaden zugrunde liegende Bottom-up-Ansatz wurde von verschiedenen Seiten als zu aufwendig und unsicher kritisiert (HORWITZ & ALBERT, 1997; MAROTO et al., 1999; VALCÁRCEL & RIOS, 1999). In diesem Ansatz werden die zufälligen Messabweichungen jeder Komponente der Methode als Standardabweichung quantifiziert. Die gesamte Unsicherheit wird durch Summation der einzelnen Messabweichungen und ihrer Varianzen geschätzt. In dem Ansatz von EURACHEM/CITAC (2004) sind die in Abbildung 2 dargestellten Schritte zur Ermittlung der Messunsicherheit durchzuführen.

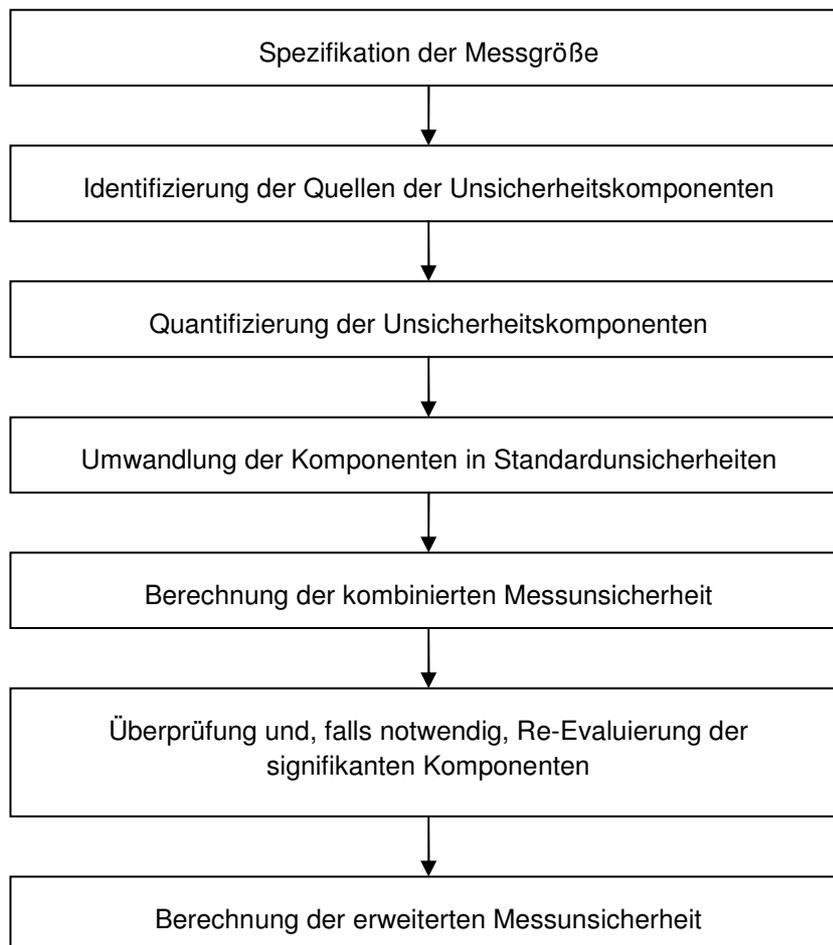


Abbildung 2: Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit (EURACHEM/CITAC, 2004)

Der Bottom-up-Ansatz kommt an seine Grenzen, wenn die Unsicherheitskomponenten nicht vollständig erfasst werden. Daher wird die Aufstellung eines kompletten Unsicherheitsbudgets für chemische Analysen als schwierig bewertet, da bei mehrstufigen Analyseverfahren häufig die funktionalen Zusammenhänge nicht formuliert werden können. Die Unkenntnis systematischer Abweichungen, die mit dem Verfahren nicht ermittelt oder abgeschätzt werden können, stellt ein Hauptproblem dar. Die systematische Messabweichung ist nur mit geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM), aus Ringversuchen oder aus Dotierungsexperimenten messtechnisch zu ermitteln.

Eine alternative Methode stellt der von dem ANALYTICAL METHODS COMMITTEE (1995) und von HORWITZ & ALBERT (1997) eingeführte Top-down-Ansatz dar. Dieser Ansatz ist mit den Grundprinzipien des GUM vereinbar. Die Bewertung eines Mess- oder Analyseverfahrens erfolgt nach diesem Ansatz durch ein bestehendes und etabliertes Messverfahren. Bei diesem Ansatz wird die Unsicherheit durch einen Vergleich mit zertifizierten Referenzmaterialien ermittelt.

Eine weitere Möglichkeit, die Messunsicherheit nach dem Top-down-Ansatz zu schätzen, ist die Nutzung von Ergebnissen aus Ringversuchen zur Methodvalidierung oder zur Eignungsprüfung. Die Streuungen der Messungen, die von den Laboratorien berichtet werden, werden eingesetzt, um die gesamte Unsicherheit zu ermitteln. Inzwischen liegt eine technische Spezifikation, die Vornorm ISO/TS 21748: 2004-03, zur Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchen, die nach der Normenreihe DIN ISO 5725 (Teile 1-6) durchgeführt wurden, vor.

Nach der DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“ sind die akkreditierten Laboratorien gefordert, ein System zur Schätzung der Messunsicherheit zu etablieren und anzuwenden.

Abschnitt 5.4.6 der DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08, der die Messunsicherheit behandelt, bezieht sich sowohl auf den GUM als auch auf die Normenreihe DIN ISO 5725 „Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen“. Daher sollten die Ansätze zur Bestimmung der Messunsicherheit mit dem Leitfaden GUM (1993) vereinbar sein, aber es können auch andere Verfahren als die in Kapitel 8 des GUM (1993) beschriebenen eingesetzt werden.

Die folgenden Anforderungen werden in der DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 an die Bestimmung der Messunsicherheit gestellt:

- Schätzung der Messunsicherheit: Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit müssen in Prüflaboratorien vorhanden sein und angewendet werden.
Alle Unsicherheitskomponenten, die für den betreffenden Fall von Bedeutung sind, müssen bei der Ermittlung der Messunsicherheit berücksichtigt und angemessene Auswertungsverfahren herangezogen werden.
- Messtechnische Rückführung: Für den Fall, dass die Kalibrierung der Analysengeräte einen großen Anteil zur Gesamtunsicherheit beiträgt, muss sichergestellt werden, dass die Analysengeräte die geforderten Messunsicherheiten liefern können.
- Prüfberichte: Ein Prüfbericht muss, wenn es für die Interpretation des Prüfergebnisses erforderlich ist, folgende Angaben enthalten:
falls anwendbar, eine Angabe der geschätzten Messunsicherheit; Angaben zur Unsicherheit sind in Prüfberichten dann erforderlich, wenn sie für die Gültigkeit oder Anwendung der Prüfergebnisse von Bedeutung sind, wenn sie vom Kunden verlangt wurden oder wenn die Unsicherheit die Einhaltung vorgegebener Grenzen in Frage stellt.

2.1.1 Messunsicherheit auf der Grundlage von Modellfunktionen

Das Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit nach dem Leitfaden GUM (1993) basiert auf einem mathematischen Modell, das den Zusammenhang zwischen den Eingangsgrößen X_i und der Messgröße Y , erfasst. Eine Messgröße Y wird in der Regel nicht direkt gemessen, sondern als Funktion f von N Eingangsgrößen X_i (X_1, X_2, \dots, X_N) bestimmt:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1)$$

Der Schätzwert der Messgröße Y wird als Ausgangsschätzwert y , mit den entsprechenden Eingangsschätzwerten bzw. Messwerten x_1, x_2, \dots, x_N für die Größen X_1, X_2, \dots, X_N bezeichnet:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2)$$

Neben der ausführlichen Beschreibung der Methode ist es vor Beginn der Messung notwendig, die funktionalen Zusammenhänge in Form einer Ursache-Wirkungsbeziehung zu formulieren und die damit verbundenen Messunsicherheitskomponenten zu benennen. Anschließend ist festzulegen, wie sich der Messprozess durch eine mathematische Formel ausdrücken lässt, wie die Messunsicherheitskomponenten quantifiziert werden und wie die messtechnische Rückführung vollzogen wird.

Dabei werden in das Modell ebenfalls Korrekturen, die systematische Abweichungen berücksichtigen, eingeschlossen. Diese Korrekturen sind notwendig, um die messtechnische Rückführung auf zertifizierte Referenzmaterialien, Referenzmessverfahren oder SI-Einheiten zu vollziehen.

Den Eingangsschätzwerten x_i werden Standardabweichungen zugeordnet, die als Standardunsicherheiten $u(x_i)$ definiert werden. Dabei wird zwischen zwei Ermittlungsmethoden A und B unterschieden, die im Folgenden beschrieben werden.

Nach der Ermittlungsmethode A der Standardunsicherheit (Standardunsicherheit Typ A) erfolgt eine statistische Analyse von Messreihen. Der arithmetische Mittelwert der Beobachtungen der Messreihe wird nach Gleichung 3 und die empirische Standardabweichung nach Gleichung 4 bestimmt.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3)$$

x	Messwerte
\bar{x}	Mittelwert aus n Messungen
n	Anzahl der Messungen

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

s	empirische Standardabweichung aus n Messungen
-----	---

Zur Bestimmung der Standardunsicherheit nach der Ermittlungsmethode B (Standardunsicherheit Typ B) werden andere Mittel als die statistische Analyse von Messreihen herangezogen. Folgende Informationen können zur Bestimmung der Standardunsicherheit $u(x_i)$ eingesetzt werden (GUM, 1993):

- Daten aus früheren Messungen
- Erfahrungen oder allgemeine Kenntnisse über Verhalten und Eigenschaften der relevanten Materialien und Messgeräte
- Herstellerangaben
- Daten von Kalibrierscheinen und Zertifikaten
- Unsicherheiten, die Referenzdaten aus Handbüchern zugeordnet sind.

Bei der Ermittlung der kombinierten Messunsicherheit wird zwischen unkorrelierten und korrelierten Eingangsgrößen differenziert. Die kombinierte Messunsicherheit $u_c(y)$ entspricht der positiven Quadratwurzel der Varianz, die nach folgender Gleichung, dem Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz, hier für unkorrelierte Eingangsgrößen gewonnen wird:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (5)$$

$u_c(y)$ kombinierte Messunsicherheit

f Funktion nach Gleichung 1

$u(x_i)$ Standardunsicherheit nach Ermittlungsmethode A oder B

Die erweiterte Messunsicherheit ist eine Größe, die ein Intervall um das Messergebnis definiert, von dem erwartet wird, dass es einen großen Anteil der Verteilung der Werte, die berechtigterweise auf die Messgröße zurückzuführen sind, enthält (GUM, 1993). Durch Multiplikation der kombinierten Messunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor k wird das Intervall mit dem entsprechenden Vertrauensbereich festgelegt (z.B. $k = 2$ entspricht einem Vertrauensbereich von 95%):

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (6)$$

U erweiterte Messunsicherheit

k Erweiterungsfaktor

2.1.2 Messunsicherheit aus laborinterner Methodvalidierung und Qualitätskontrolle

In der analytischen Chemie ist die Methodvalidierung ein notwendiger Bestandteil eines Qualitätssicherungssystems. Normierte Methoden gelten grundsätzlich als validiert, so dass das Laboratorium nur laborindividuell nachweisen muss, dass die Leistungsdaten der Methode erfüllt werden.

Durch die Methodvalidierung wird festgestellt und dokumentiert, ob eine Analysenmethode für einen bestimmten Analysezweck geeignet ist. Die Analysenmethoden werden durch analytische Leistungsparameter charakterisiert. Die Leistungsparameter einer Analysenmethode sind Anwendbarkeit, Selektivität, Kalibrierung, Richtigkeit, Präzision, Wiederfindung, Arbeitsbereich, Bestimmungsgrenze, Nachweisgrenze, Empfindlichkeit und Robustheit (STECK, 2006). Die Genauigkeit eines Messergebnisses kann anhand der Leistungsparameter ermittelt werden, so dass diese zur Schätzung der Messunsicherheit herangezogen werden können. Der Einfluss der Leistungsparameter der Methoden auf die Unsicherheit ist der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Methodvalidierung hat folgende Bedeutungen, um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten (TAVERNIERS et al., 2004):

- alle möglichen Effekte oder Einflussfaktoren auf das Endergebnis werden eingeschlossen.
- Ergebnisse werden messtechnisch rückführbar auf festgelegte Referenzen (Referenzmethoden, Referenzmaterialien, SI-Einheiten) gemacht.
- Unsicherheiten, die mit jedem Effekt oder mit den Referenzen verbunden sind, werden bekannt.

Das gesamte analytische System sollte in die Methodvalidierung einbezogen werden. Dies schließt nicht nur die Analysenmethode ein, sondern umfasst eine definierte Methodenbeschreibung, einen definierten Konzentrationsbereich und ein spezifiziertes Probenmaterial (STECK, 2006).

Die interne Qualitätskontrolle gewährleistet, dass die Leistung des analytischen Systems während der Anwendung unverändert bleibt (ISO/AOAC/IUPAC, 1999; EA, 2003).

Vorhandene Daten in Form von Qualitätskontrollkarten sowie aus Ergebnissen der Methodvalidierung können zur Schätzung der Messunsicherheit genutzt werden (EA, 2003). Die Bestimmung der Messunsicherheit aus Daten der Methodvalidierung, wie die Präzision und Wiederfindung, sowie aus routinemäßigen Qualitätskontrolldaten wurde in verschiedenen Arbeiten demonstriert (MAROTO et al., 1999; BARWICK & ELLISON, 2000; BARWICK et al., 2000).

Die beste Möglichkeit den Leistungsparameter Richtigkeit zu bestimmen, ist die Messung zertifizierter Referenzmaterialien. Zur Schätzung der Messunsicherheit können auf diese Weise sowohl die systematische Messabweichung der Methode als auch des Laboratoriums herangezogen werden (HUND et al., 2001; VAN DER VEEN, 2003). Die Rückverfolgbarkeit der Messergebnisse wird durch die Messung zertifizierter Referenzmaterialien ebenfalls realisiert (MAROTO et al., 1999).

Der Ansatz der Bestimmung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten wird in der deutschen Trinkwasseranalytik verfolgt. Dazu wurde ein Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten (DEV, 2006), der hauptsächlich auf dem Nordest-„Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories“ (NORDTEST, 2004) beruht, herausgegeben. Insbesondere werden die Reproduzierbarkeit und die Richtigkeit als Unsicherheitskomponenten berücksichtigt.

Tabelle 1: Leistungsparameter von Methoden zur Überprüfung der Eignung von analytischen Methoden und ihr Einfluss auf die Messunsicherheit (DESENFANT & PRIEL, 2006)

Leistungsparameter	Einfluss auf die Unsicherheit	Bezeichnung
Selektivität, Spezifität	Am häufigsten wird der Effekt der Selektivität/ Spezifität durch die Richtigkeit bestimmt	-
Wiederholbarkeit	Eine der wichtigsten Komponenten, da die Bestimmung ein Minimum der möglichen Streuung ist	s_r^2
Linearität, Sensitivität	Fall 1 : kein Lücke, keine Unsicherheit Fall 2 : Wenn der Test signifikant nicht-linear ist, kann der Arbeitsbereich reduziert werden, ein anderes, komplexeres Modell kann genommen werden, allerdings durch Hinzufügen einer nichtlinearen Komponente	$u^2(C_{Lin})$
Nachweisgrenze	Dieser Parameter ist sehr wichtig, um den Arbeitsbereich zu definieren, wird aber nicht in die Bestimmung der Unsicherheit einbezogen.	-
Rauheit/Robustheit	Die signifikanten Effekte von einigen Testparametern, die durch entsprechendes experimentelles Design bestimmt werden, werden in die Bestimmung der Unsicherheit einbezogen, wenn sie nicht unterdrückt werden können.	$u^2(x_i)$
Richtigkeit	Der Gebrauch von ZRM, Vergleich mit definierten oder Referenzmethoden, kann ein Weg sein, die Richtigkeit der Methode und die damit verbundene Unsicherheit zu bestimmen	$u^2(C_{Jus})$

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse kann direkt aus der Analytik von Kontrollproben, die den gesamten analytischen Prozess durchlaufen und hinsichtlich der Matrices denen der zu untersuchenden Proben entsprechen, ermittelt werden. Diese Ergebnisse werden von akkreditierten Laboratorien in Regelkarten festgehalten, so dass die Reproduzierbarkeit R_w direkt abgeschätzt werden kann.

Die Richtigkeit der Messergebnisse wird als systematische Messabweichung ausgedrückt. Die systematische Messabweichung *bias* wird in der Regel durch Messungen mit entsprechenden Referenzmaterialien, durch die Teilnahme an Ringversuchen oder durch Aufstockungsverfahren bestimmt. Die systematische Messabweichung kann vernachlässigbar sein oder muss korrigiert werden. Die mit der Bestimmung der systematischen Messabweichung verbundene Unsicherheit ist in jedem Fall zu berücksichtigen, da sie ein wesentlicher Bestandteil der gesamten Unsicherheit darstellt.

Das statistische Modell der Messung auf der Grundlage der Methodvalidierung ist nach folgender Gleichung gegeben (DESENFANT & PRIEL, 2006):

$$y = m + C_{Jus} + C_{Lin} + \sum_i c_i x_i + e \quad (7)$$

y	beobachtetes Ergebnis
m	(unbekannter) Erwartungswert eines idealen Ergebnisses
C_{Jus}	Korrektur der Richtigkeit der Methode
C_{Lin}	Korrektur der Nicht-Linearität
$c_i x_i$	Effekte von Einflussfaktoren mit ihrem Sensitivitätskoeffizienten
e	residualer Fehlerterm

Die Schätzung der Unsicherheit aus der Methodvalidierung kann auf der Grundlage der folgenden Gleichung erfolgen, wobei die Eingangsgrößen als unkorreliert angenommen werden (DESENFANT & PRIEL, 2006):

$$u^2(y) = u^2(C_{Jus}) + u^2(C_{Lin}) + \sum_i c_i^2 u^2(x_i) + s_r^2 \quad (8)$$

$u(C_{Jus})$	Unsicherheit der Richtigkeit der Methode
$u(C_{Lin})$	Unsicherheit der Nicht-Linearität
$u(x_i)$	Unsicherheit der Einflussfaktoren
s_r^2	geschätzte Varianz von des residualen Fehlers (Wiederholbarkeit)

Zu dem in Gleichung 8 gegebenen Modell sind insbesondere Unsicherheitskomponenten aus der Probenheterogenität und aus Matrixeffekten zu berücksichtigen (STECK, 2006).

2.1.3 Messunsicherheit aus Ringversuchen zur Methodvalidierung

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der Messunsicherheit einer Methode aus der Reproduzierbarkeit zwischen den Laboratorien (Vergleichsstandardabweichung), aus den Validierungsdaten der Normen oder aus Ringversuchsauswertungen (EUROLAB, 2002; EA, 2003; EURACHEM/CITAC, 2004; Vornorm ISO/TS 21748: 2004-03; NORDTEST, 2004; EUROLAB, 2007).

Die Messunsicherheit ist eine Eigenschaft eines individuellen Messergebnisses. Im Gegensatz dazu stehen die Wiederholpräzision, die Vergleichspräzision und die Messabweichung mit der Leistung einer Messmethode in Beziehung. Für Untersuchungen nach DIN ISO 5725-4: 2003-01 sollte für die Messung eine einzige Messmethode von allen Laboratorien, die an der Studie teilnehmen, angewendet werden. Für die Anwendung der Vornorm ISO/TS 21748: 2004-03 wird vorausgesetzt, dass die Messmethode entsprechend der Definition des „International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology“ (VIM, 1994-02) festgelegt wird.

Nach der Vornorm ISO/TS 21748: 2004-03 stellt die Vergleichsstandardabweichung, die in Ringversuchen ermittelt wurde, eine valide Basis zur Bestimmung der Messunsicherheit dar. Die Effekte, die im Zusammenhang mit den Ringversuchen beobachtet wurden, müssen nachweislich vernachlässigbar sein oder explizit zugelassen werden. Das statistische Modell, auf welchem die Vornorm ISO/TS 21748: 2004-03 basiert, ist:

$$y = \mu + \delta + B + \left(\sum c_i x_i' \right) + e \quad (9)$$

y	beobachtetes Ergebnis, y kann aus $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ berechnet werden
μ	(unbekannte) Erwartung des idealen Ergebnisses
δ	Messabweichung, die mit der Messmethode verbunden ist
B	Komponente der Messabweichung des Labors
x_i'	Abweichung vom Nominalwert x_i
c_i	Sensitivitätskoeffizient $\partial y / \partial x_i$
e	verbleibender Fehlerterm

Die Komponente der Messabweichung des Labors B und der Fehlerterm e werden als normalverteilt, mit einem Erwartungswert von 0 und einer Varianz zwischen den Laboratorien σ_L^2 und einer Varianz innerhalb der Laboratorien σ_r^2 vorausgesetzt. Diese Terme bilden das Modell, das in der DIN ISO 5725-2: 2002-12 für die Auswertung von Ringversuchen zugrunde gelegt wird. Die Messunsicherheit $u(y)$ kann nach dem gegebenen Modell wie folgt bestimmt werden:

$$u^2(y) = u^2(\hat{\delta}) + s_L^2 + \sum c_i^2 u^2(x_i') + s_r^2 \quad (10)$$

$u(y)$	Messunsicherheit
$u(\hat{\delta})$	Unsicherheit von δ (Messunsicherheit eines Referenzstandards oder Referenzmaterials mit dem zertifizierten Wert)
s_L^2	Varianz der Messabweichung des Labors B
$u(x_i')$	Unsicherheit, die mit x_i' verbunden ist.
s_r^2	Varianz des Fehlerterms e

Die Vergleichsstandardabweichung s_R wird nach der DIN ISO 5725-2: 2002-12 wie folgt ermittelt:

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \quad (11)$$

s_R^2	Schätzwert für die Vergleichsvarianz
s_L^2	Schätzwert für die Varianz zwischen den Laboren
s_r^2	arithmetischer Mittelwert von s_w^2 und zugleich Schätzwert für die Wiederholvarianz; dieser arithmetische Mittelwert ist über alle Labore zu erstrecken, die sich am Ringversuch beteiligen und nach dem Ausscheiden von Ausreißern verbleiben.

Ist eine Vergleichsstandardabweichung s_R durch Gleichung 11 gegeben, kann diese in folgende Gleichung umgewandelt werden:

$$u^2(y) = u^2(\hat{\delta}) + s_R^2 + \sum c_i^2 u^2(x_i') \quad (12)$$

Für Methoden innerhalb eines definierten Anwendungsbereiches kann die Vergleichsstandardabweichung s_R , unter den folgenden Voraussetzungen direkt als kombinierte Standardunsicherheit verwendet werden (ISO/TS 21748: 2004-03; HAESSELBARTH, 2004):

- Die interne Wiederholstandardabweichung ist mit der des Ringversuchs vergleichbar.
- Die systematische Messabweichung liegt innerhalb des zulässigen Streubereiches (Unsicherheit) des Ringversuchszielwertes.
- Vergleichbare Zusammensetzung der Analysenproben mit den Ringversuchsproben. Gegebenenfalls sind weitere Unsicherheiten, die durch die Analysenprobe verursacht werden, zu berücksichtigen.
- Das Labor muss am Ringversuch teilgenommen haben.
- Identifizierte Quellen der Messunsicherheit werden durch den Ringversuch erfasst.
- Anteile verbleibender Quellen der Messunsicherheit können vernachlässigt werden.

Unter den genannten Voraussetzungen kann die Vergleichsstandardabweichung direkt als kombinierte Messunsicherheit übernommen werden:

$$u_c = s_R \quad (13)$$

u_c kombinierte Messunsicherheit
 s_R Ringversuchsvergleichsstandardabweichung

In Ringversuchen zur Methodvalidierung (auch Validierungsringversuche) wird die Leistung, z. B. die Richtigkeit und Präzision einer Methode, beurteilt.

Ein Nachteil des Top-down-Ansatzes ist, dass die Ergebnisse von der Auswahl der Laboratorien abhängen. Bei einer Verwendung des gleichen Kalibriermittels in Ringversuchen können alle Laboratorien eine große systematische Messabweichung aufweisen. Die Messunsicherheit kann in diesen Fällen als zu gering bestimmt werden. Zu hohe Messunsicherheiten können im Ringversuch auftreten, wenn grobe Fehler, die untypisch für die Anwendung der Methode sind, auftreten (RAMSEY, 1998).

2.1.4 Messunsicherheit aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung für ein individuelles Labor

Neben der externen Qualitätskontrolle können Ergebnisse oder Proben aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung genutzt werden, um Anforderungen der Qualitätssicherung an die analytische Präzision, an die Unsicherheitsbestimmung sowie an die interne Qualitätskontrolle entsprechend der DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 zu erfüllen (EA, 2003; DETAILLE & MAETZ, 2006). Die Grundlagen für Ringversuche zur Eignungsprüfung beschreibt der ISO/IEC-Leitfaden 43-1 (DIN V 55394-1 Vornorm: 2000-09).

Die Ergebnisse von Laboratorien aus der Teilnahme an Ringversuchen zur Eignungsprüfung liefern Informationen über die Messunsicherheit einer Methode, vorausgesetzt, dass die folgenden Bedingungen erfüllt werden (PATRIARCA et al., 2006):

- Analytischer Bereich der Routineanalytik wird abgedeckt
- Messtechnische Rückführung der Ergebnisse
- Geringe Unsicherheit des Referenzwertes der Ringversuchsprobe
- Berücksichtigung systematischer Abweichungen
- Bestimmung weiterer Quellen der Unsicherheit.

Im Rahmen der Akkreditierung nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 sind die Laboratorien angehalten, regelmäßig an Ringversuchen zur Eignungsprüfung teilzunehmen.

Um die Leistungsfähigkeit der am Ringversuch teilnehmenden Laboratorien festzustellen, ist es notwendig, den Referenzwert des Analyten in der Matrix zu bestimmen. Grundsätzlich existieren zwei Möglichkeiten zur Bestimmung des Referenzwertes:

1. durch vorangegangene Messungen (Referenzwert)
2. aus den Ergebnissen der Teilnehmer (Konsensuswert)

Konsensuswerte sind nicht rückführbar auf SI-Einheiten. In einigen Fällen kann ein nicht realer Konsensus zwischen den Teilnehmern bestimmt werden oder der Konsensus weist eine systematische Messabweichung durch eine allgemein verbreitete falsche Anwendung der Methodologie auf (PATRIARCA et al., 2006) oder wenn eine Analysetechnik dominiert, die mit systematischen Fehlern behaftet ist (DETAILLE & MAETZ, 2006).

Durch die Teilnahme an Ringversuchen zur Leistungsprüfung ist ein Vergleich eines Messergebnisses mit den Messergebnissen anderer Laboratorien möglich. Die Qualitätsfeststellung von Routineanalysen findet unter festgelegten, objektiven und unabhängigen Bedingungen statt. Anhand der Ergebnisse aus der Teilnahme an Ringversuchen zur Eignungsprüfung wird das Laboratorium zum einen über die Leistung der Methode und der Instrumente informiert, so dass eine Verbesserung erfolgen kann, zum anderen können Messprobleme aufgedeckt und behoben werden.

Auch bei der Durchführung und Teilnahme von Ringversuchen zur Eignungsprüfung wird die Bestimmung der Messunsicherheit in Zukunft eine Rolle spielen. Von den Laboratorien wird eine Bestimmung der Messunsicherheit gefordert werden und die Organisatoren von Ringversuchen zur Eignungsprüfung müssen diese bewerten (VAN DER VEEN, 2001).

Darüber hinaus liefern Ringversuche zur Eignungsprüfung Informationen zur Qualität von bestimmten Analysen eines Untersuchungsbereichs, eines Landes oder einer Region.

Idealerweise sollten Ringversuchsproben mit den Proben in der Routineanalytik in der Zusammensetzung der Matrix vergleichbar sein. Jedoch sind Ringversuchsproben in der Regel homogenisiert und stabilisiert, so dass die Bedingungen der Realität nur begrenzt erfasst werden.

Bei einer Teilnahme an mehreren Ringversuchen zur Eignungsprüfung kann bei gegebenen Referenzwerten ein Mittelwert für die systematische Abweichung für den Analyten berechnet werden (DESENFANT & PRIEL, 2006):

$$\bar{E} = \frac{\sum_i (X_{Lab} - X_{Ref})_i}{n} \quad (14)$$

\bar{E}	Mittelwert der systematischen Abweichung über eine Zeitperiode
X_{Lab}	Messergebnis Labor bei Teilnahme am Ringversuch zur Eignungsprüfung
X_{Ref}	Referenzwert des Ringversuchs zur Eignungsprüfung
n	Anzahl der Ringversuche, an denen das Laboratorium teilgenommen hat

Häufig steht aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung nur eine begrenzte Anzahl von Daten zur Verfügung, so dass die ermittelte systematische Messabweichung nicht zuverlässig ist (EUROLAB, 2007).

Wenn der Mittelwert der systematischen Abweichungen signifikant von 0 abweicht, dann kann das Labor eine Korrektur $C = -\bar{E}$ durchführen. Die Unsicherheit der Korrektur kann nach folgender Gleichung geschätzt werden (DESENFANT & PRIEL, 2006):

$$u(C) = \sqrt{\frac{\sum E_i - \bar{E}}{n-1}} \quad (15)$$

$$E_i = (X_{Lab} - X_{Ref})_i$$

Die Unsicherheit des Referenzwertes oder des Konsensuswertes der Ringversuchsproben ist im Messunsicherheitsbudget zu berücksichtigen. Nach der DIN ISO 13528 Norm-Entwurf: 2007-05 kann die Unsicherheit des Konsensuswertes aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$u_x = \frac{1,23 \cdot s^*}{\sqrt{p}} \quad (16)$$

- u_x Unsicherheit des Konsensuswertes aus Ringversuchen
- s^* Standardabweichung des Ringversuchsmittelwertes
- p Anzahl der Einzelwerte

2.2 Messunsicherheit in der Bodenanalytik

Die Entwicklung einer europäischen Bodenschutzstrategie erfolgte im sechsten Umweltaktionsprogramm der Europäischen Union (EC, 2006). Zahlreiche Daten zur Bodenqualität sind auf europäischer Ebene vorhanden. Jedoch ist eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse vielfach nicht möglich, da die Daten mit unterschiedlichen Methoden in verschiedenen Laboratorien und Ländern durchgeführt worden sind (GAWLIK et al., 2004). Eine Vergleichbarkeit der Messergebnissen wäre durch die Angabe der Messunsicherheit, wenn die Ergebnisse messtechnisch auf SI-Einheiten zurückgeführt sind, möglich.

Neben der Vergleichbarkeit von Messergebnissen untereinander, ist die Angabe der Messunsicherheit aufgrund der vorhandenen Diskrepanz zwischen der Leistungsfähigkeit analytischer Verfahren und der Größenordnung der festgelegten Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte der BBodSchV notwendig.

Die Normen, die sich auf die Messunsicherheit in der BBODSCHV (1999) beziehen bzw. für die Novellierung der BBodSchV vorgesehen, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Für das Analysenergebnis ist laut BBODSCHV (1999) eine Messunsicherheit gemäß DIN 1319-3: 1996-05 und/oder DIN 1319-4: 1985-12 anzugeben. Diese Normen sind jedoch zur Bestimmung der Messunsicherheit in der chemischen Analytik nicht geeignet. Die DIN 1319-4: 1985-12 wird im Rahmen der Novellierung der BBodSchV durch einen Leitfaden zur Bestimmung der Messunsicherheit ersetzt werden (FBU, 2005).

Bodenanalysen werden unter den verschiedensten Zielsetzungen durchgeführt. Die Messgröße ist definiert als der Gehalt des Analyten bezogen auf die Masse des Bodens.

Beispielsweise werden anhand der Messergebnisse des Messprozesses (Bodengehalt des Analyten aus der Bodenanalyse) im Rahmen der Altlastenbearbeitung Entscheidungen getroffen. In folgenden

Phasen der Altlastenerkundung werden Messergebnisse von Bodenuntersuchungen bei der Bewertung der Böden herangezogen:

- Orientierende Untersuchung
- Detailuntersuchung
- Sanierungsuntersuchung
- Überprüfung des Sanierungserfolgs

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)

BBodSchV 1999	Empfehlung FBU
DIN EN 45001: 1990-05 Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien; identisch mit EN 45001: 1989EN 45000	DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025: 2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025: 2005
DIN 1319: Grundlagen der Messtechnik Teil 3 (Ausgabe 1996-05): Auswertungen von Messungen einer Messgröße, Messunsicherheit	Der FBU empfiehlt weiterhin die Anwendung der DIN 1319-3: 1996-05
DIN 1319: Grundlagen der Messtechnik Teil 4 (Ausgabe 1985-12): Auswertung von Messungen; Meßunsicherheit	DIN 1319-4: 1985-12 ist bei Fortschreibung der BBodSchV zu ersetzen. Papier zur Einschätzung der Messunsicherheit ist in Bearbeitung (FBU, 2007).

Ein Messverfahren umfasst bei Bodenuntersuchungen in der Regel die folgenden Verfahrensschritte:

- Probennahme
- Probenaufbewahrung
- Probenvorbehandlung
- Extraktion der Proben
- Analyse des Stoffes in der Probe unter Nutzung von chemisch-physikalischen Eigenschaften
- Kalibrierung
- Detektion des Stoffes
- Datenaufnahme

Aufgrund der Heterogenität von Bodenproben, Unterschieden in der Probenvorbehandlung sowie in den analytischen Methoden als auch aufgrund unvermeidbarer zufälliger Fehler weisen Messergebnisse von Bodenanalysen eine hohe Spannweite auf.

In der Praxis wird argumentiert, dass die Bestimmung der Messunsicherheit die Kosten für Bodenanalysen deutlich erhöhen würde. Jedoch sind mit einer fehlenden Angabe der Messunsicherheit auch ökonomische Risiken verbunden. Vorteile einer Angabe der Messunsicherheit sind in den folgenden Punkten zu sehen:

- Einsparpotentiale liegen in der weniger häufigen, aber leistungsfähigeren Messung, die zu einer verbesserten Kontrolle von Schadstoffen in der Umwelt führt, der verbesserten Prozesskontrolle von Sanierungsmaßnahmen und der zuverlässigeren Bewertung natürlicher Rückhalte- und Abbauprozesse.
- Ökonomische Risiken, die durch Fehlentscheidungen verursacht werden, die auf eine falsche Interpretation von Messergebnissen zurückzuführen sind, werden verringert.
- Rechtskräftige Einzelfallentscheidungen werden, basierend auf einer eindeutigen Bewertung der Gefahrenlage, ermöglicht.
- Insgesamt führt die Bestimmung der Messunsicherheit zu einem besseren Verständnis der Analysenmethode, so dass die Kundenzufriedenheit aufgrund von zuverlässigen Analyseergebnissen sichergestellt wird.

2.2.1 Unsicherheit der Probennahme

Zur Vergleichbarkeit von Messergebnissen ist es zum einen wesentlich die Probennahmeverfahren zu harmonisieren und zum anderen ist die Angabe der Unsicherheit der Probennahme erforderlich. Die Messgröße „Analytgehalt im Boden“ ist grundsätzlich unabhängig vom Probennahmeverfahren zu definieren, so dass Messergebnisse untereinander vergleichbar sind. Im Fall der Definition der Messgröße über das Probennahmeverfahren sind die Messergebnisse verschiedener Probennahmeverfahren nicht miteinander vergleichbar.

Zur Bestimmung der Unsicherheit der Probennahme wurden bereits verschiedene empirische Ansätze (RAMSEY, 1998; DE ZORZI, 2007) und mathematische Modelle (KURFURST et al., 2004; MINKKINEN, 2004) entwickelt. Ein Leitfaden zur Unsicherheit der Probennahme wurde von der EURACHEM, CITAC sowie in Zusammenarbeit mit weiteren Institutionen erarbeitet und liegt nun veröffentlicht vor (RAMSEY & ELLISON, 2007).

Prinzipiell setzt sich die Gesamtunsicherheit von Bodenuntersuchungsverfahren aus der analytischen Messunsicherheit und der Probennahmeunsicherheit, einschließlich der Unsicherheit des Probentransportes, der Probenaufbewahrung und der Probenvorbehandlung zusammen (MUNTAU et al., 2001). Der Messprozess, der die Probennahme einschließt, ist Abbildung 3 zu entnehmen. Die Unsicherheit, die mit der Probennahme verbunden ist, wird häufig vernachlässigt, obwohl diese in einigen Fällen den Hauptbeitrag an der kombinierten Messunsicherheit ausmacht (DE ZORZI, et al. 2007).

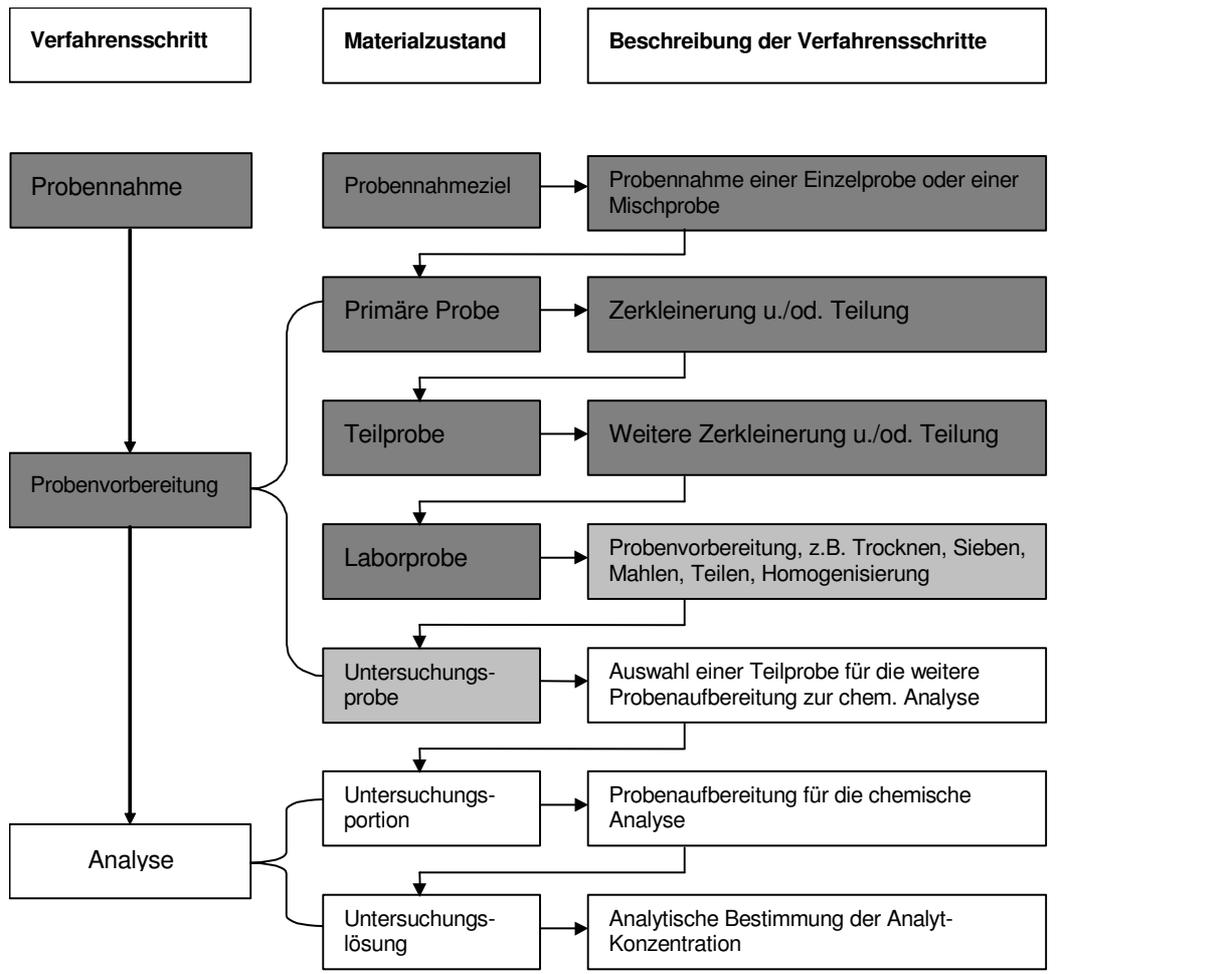


Abbildung 3: Messprozess (RAMSEY & ELLISON, 2007)

Die Unsicherheitsquellen, die im Zusammenhang mit der Probennahme stehen, stellen die schwächsten Glieder in der Kette der Rückverfolgbarkeit dar (MUNTAU et al., 2001; THEOCHAROPOULOS et al., 2001). Die gesamte Messunsicherheit setzt sich für den Bodengehalt, bezogen auf das Probennahmeziel, aus folgenden Unsicherheitskomponenten zusammen (MUNTAU et al., 2001):

$$u_{cGesamt} = \sqrt{u_{Pr\ obennahme}^2 + u_{Pr\ obenbehandlung}^2 + u_{Analytik}^2} \quad (17)$$

$u_{cGesamt}$	Gesamte kombinierte Messunsicherheit
$u_{Probennahme}$	Unsicherheit der Probennahme
$u_{Probenbehandlung}$	Unsicherheit der Probenbehandlung
$u_{Analytik}$	Unsicherheit der Analytik

Die systematische Messabweichung der Probennahme sowie aus der chemischen Analytik sind als Unsicherheitsquellen der Messunsicherheit in Referenzprobennahmen sowie durch die Analytik zertifizierter Referenzmaterialien zu bestimmen (RAMSEY, 2002).

Die Probennahmeunsicherheit kann unter Berücksichtigung der analytischen Messunsicherheit, die in einen Ringversuch zur Analytik erzielt wurde, wie folgt bestimmt werden (SCHMIDT, 2005):

$$u_{Pr\ obennahme} = s_{R\ Gesamt} - s_{R\ Analytik} \quad (18)$$

$u_{Probennahme}$	Probennahmeunsicherheit
$s_{R\ Gesamt}$	Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuch, der die Probennahme einbezieht
$s_{R\ Analytik}$	Vergleichsstandardabweichung aus einem Ringversuch zur Analytik des Analyten.

Eine weitere Möglichkeit ist es, nur die Probennehmer zu variieren und die Analytik in ein und demselben Labor durchzuführen. Bisher liegen jedoch keine sehr aussagekräftigen Untersuchungen vor. Die Wiederholstandardabweichung des Laboratoriums geht in diesem Fall in die Gesamtunsicherheit ein, so dass die Probennahmeunsicherheit wie folgt bestimmt werden kann (SCHMIDT, 2005):

$$u_{Pr\ obennahme} = s_{R\ Gesamt} - s_r\ Analytik \quad (19)$$

$u_{Probennahme}$	Probennahmeunsicherheit
$s_{R\ Gesamt}$	Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuch, der die Probennahme einbezieht
$s_r\ Analytik$	Wiederholstandardabweichung aus einem Ringversuch zur Analytik des Analyten oder aus der internen Qualitätskontrolle, z.B. aus Kontrollkarten.

Im modellbasierten Ansatz werden die individuellen Unsicherheitsquellen quantifiziert und zu einer Gesamtunsicherheit summiert. Die Schätzung der Messunsicherheit erfolgte von KURFURST et. al (2004) nach dem Bottom-up-Ansatz. Die Unsicherheitskomponenten der Probennahme wurden durch eine Referenzprobennahme des Projektes „Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Preparation of Soil“ (CEEM) (WAGNER et al., 2001) bestimmt. Die Größenordnung der Probennahmeunsicherheit war auf der Untersuchungsfläche mit einer sehr homogenen Schadstoffverteilung (atmosphärische Deposition), bei einer Entnahme von mehr als 10 Einzelproben, nicht größer als die der analytischen Messunsicherheit. Die Unsicherheit infolge der Variation der Probennahmetiefe und der Reduktion der Probennahmegröße war unter ungünstigen Bedingungen signifikant.

Die Herangehensweise an Probennahmen beruht grundsätzlich auf der Repräsentativität der Proben für das Probennahmeziel. Jedoch gibt es zahlreiche Beispiele, bei denen die praktische Anwendung von nominell richtigen Probennahmeprotokollen zu nicht repräsentativen Probennahmen geführt hat. Daher scheint es sinnvoll, die Annahme der Repräsentativität aufzugeben und empirisch zu schätzen, wie repräsentativ eine Probe ist (RAMSEY, 2004).

Durch die Entnahme von Duplikatproben und die Zweifachbestimmung von 10% der Proben ($n \geq 8$) einer Probenreihe (siehe Abbildung 4) kann die Varianz für die Probennahme und die Analytik bestimmt werden (RAMSEY & ARGYRAKI, 1997). Die Komponenten der Gesamtvarianz sind die geochemische Varianz ($s_{geochem}^2$), die Varianz der Probennahme ($s_{Pr obennahme}^2$) sowie die analytische Varianz ($s_{Analytik}^2$). Diese Komponenten werden einer robusten Varianzanalyse (robuste ANOVA) unterzogen (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1989), entsprechend folgenden Modell:

$$s_{gesamt}^2 = s_{geochem}^2 + s_{Pr obennahme}^2 + s_{Analytik}^2 \quad (20)$$

Die Varianz der Messung setzt sich aus den Komponenten zusammen:

$$s_{Messung}^2 = s_{Pr obennahme}^2 + s_{Analytik}^2 \quad (21)$$

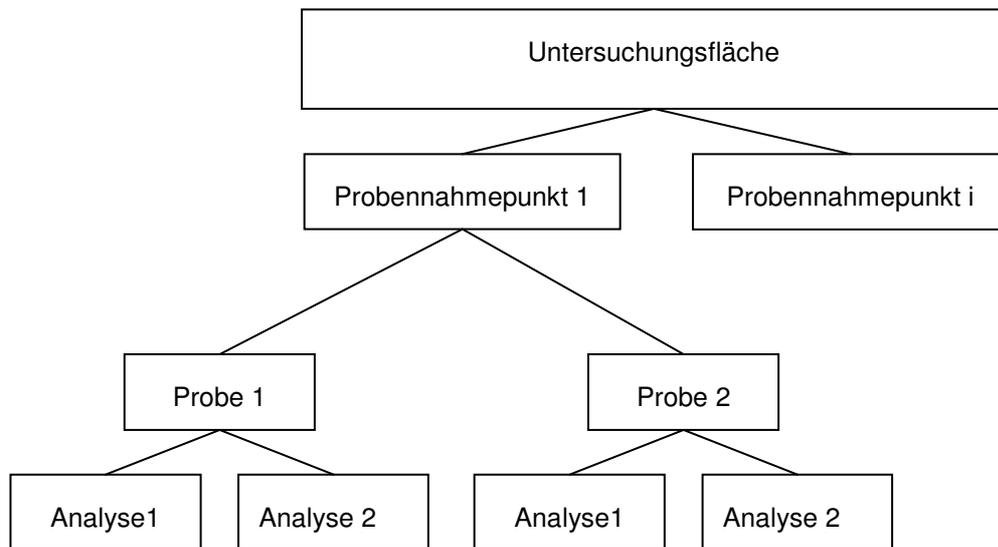


Abbildung 4: Ausgewogenes Probennahmeschema bei einem kleinen Verhältnis von Probennahmepunkten (mindestens 10%) zur Bestimmung der Messunsicherheit (RAMSEY & ARGYRAKI, 1997)

Parallel zur vorliegenden Arbeit wurde am Fachbereich Geowissenschaften eine Dissertation zur Unsicherheit der Probennahme erarbeitet. Als Ergebnis werden Maßnahmen zur Reduzierung der Unsicherheit der Probenahme, die sich in das Qualitätsmanagementsystem, wie es für akkreditierte Probennehmer nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 etabliert ist, eingliedern, formuliert (SPIRGATH, 2007, Abbildung 5):

1. Für Bodenuntersuchungen ist eine sorgfältige Erarbeitung der Probennahmestrategie, um das Probennahmeziel genau zu festzulegen, notwendig.
2. Probennahmen sollten, damit die Messergebnisse untereinander vergleichbar sind, nach international genormten Verfahren durchgeführt werden.
3. Die Probennahme selbst ist in einem standardisierten Probennahmeprotokoll zu dokumentieren, um gegebenenfalls Unsicherheiten zu identifizieren.
4. Eine Referenzprobe wird in einer Kontrolluntersuchung an einem heterogenen Referenzprobennahmeort, der bereits hinreichend untersucht ist, entnommen.
5. Der probabilistische Ansatz hat zum Ziel, die Fehlereinflüsse, wie bspw. den Eintrag fremder Komponenten in das Probenmaterial oder den Verlust an Schadstoffen, während der Probennahme zu reduzieren.

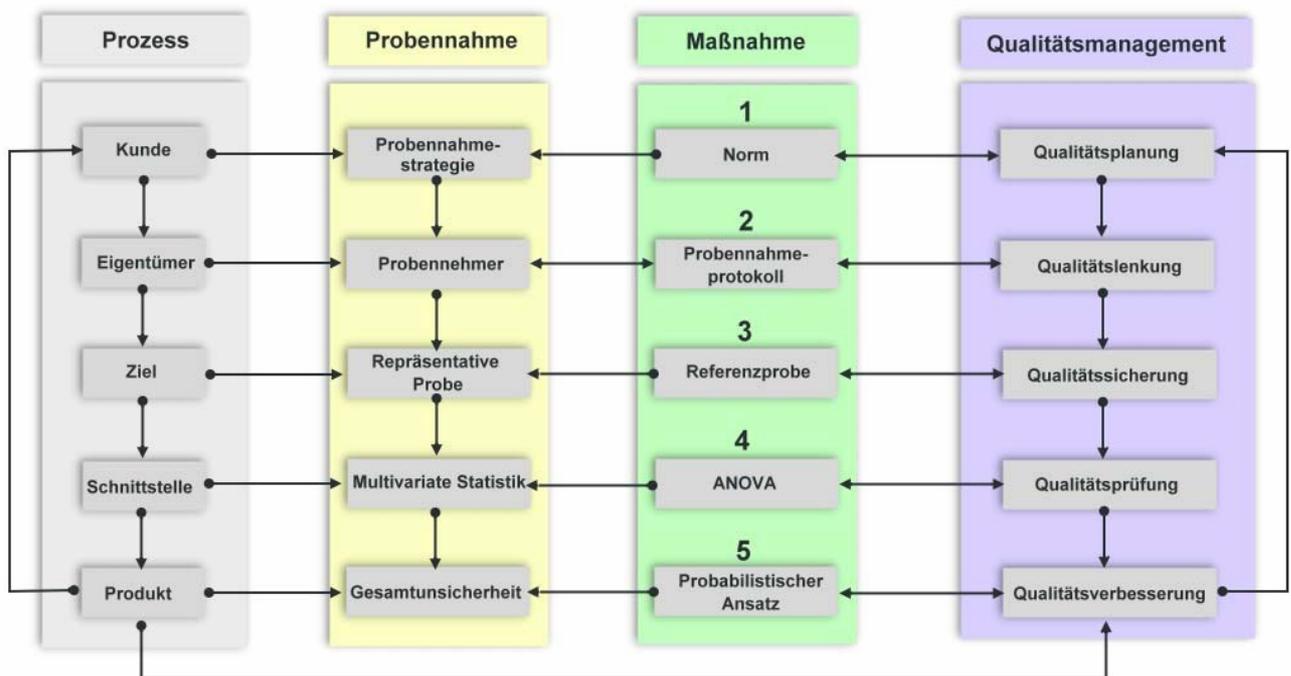


Abbildung 5: Fließschema für die Entwicklung von erweiterten Maßnahmen zur Reduzierung der Unsicherheit bei der Probennahme und deren wechselseitigen Beziehungen zwischen Prozess, Probennahme und Qualitätsmanagement (SPIRGATH, 2007)

2.2.2 Analytische Messunsicherheit

Die Laboratorien die nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 akkreditiert sind, müssen ein System zur Schätzung der Messunsicherheit etabliert haben und anwenden. Als Stand der Technik der Routinelaboratorien wird die Messunsicherheit dabei über das Gesamtverfahren - die Reproduzierbarkeit - angegeben. Diese wird aus der Mehrfachbestimmung von Bodenproben, die das gesamte Verfahren von der Probenvorbehandlung, -aufbereitung und -extraktion bis hin zu den chromatographischen Methoden und der Detektion der Stoffe durchlaufen, gewonnen.

Vereinzelt nutzen die Routinelaboratorien die Messunsicherheit zur Optimierung ihrer Methoden. Verfahrensschritte, die einen Unsicherheitsbeitrag liefern, können identifiziert und variiert werden, so dass die Messunsicherheit verringert wird.

In wissenschaftlichen Artikel werden in der Regel die Reproduzierbarkeit sowie die Wiederfindung der Methoden angegeben. Jedoch werden diese Unsicherheitsquellen meist nicht zu einer kombinierten Messunsicherheit zusammengefasst. Ansätze zur Integration der Messunsicherheit in Forschungsarbeiten sind meist nur in Arbeiten zu finden, die auch die Messunsicherheit thematisieren (z.B. BONOMO et al., 2002; SASTRE et al., 2002; GUEVARA-RIBA et al.; 2006).

Folgende Unsicherheitskomponenten wurden von KURFÜRST et al. (2005) im Messunsicherheitsbudget für die analytische Messunsicherheit berücksichtigt:

- Probenanalysen unter Wiederholbedingungen
- Sicherung der Richtigkeit
- Stabilität der Analysen innerhalb von Messserien (Tag-zu-Tag-Stabilität)

Die Probenteilung des Untersuchungsmaterials erfolgt innerhalb des Laboratoriums und kann leicht als Teil der analytischen Präzision bestimmt werden.

Eine Methode zur Ermittlung der Messunsicherheit der Probenvorbehandlung wird von LYN et al. (2003) vorgeschlagen. Dazu werden aufeinander folgend eine doppelte Probennahme, die doppelte Probenvorbehandlung und eine analytische Doppelbestimmung durchgeführt. Die gewonnenen Daten werden einer robusten Varianzanalyse (ANOVA) unterzogen, um die Unsicherheit, ausgedrückt als Standardunsicherheit u – für die primäre Probennahme $s_{\text{Probennahme}}$, Probenvorbehandlung $s_{\text{Vorbehandlung}}$ und Probenanalyse s_{Analyse} , bestimmen (LYN et al., 2003).

Eine Arbeitshilfe zur Angabe der Messunsicherheit wurde vom Hessischen Landesumweltamt für Umwelt und Geologie herausgegeben (HLUG, 2002). Die vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Unsicherheit aus Doppelbestimmungen, die dem EURACHEM/CITAC (2004) entnommen ist, ist zur Schätzung der Unsicherheitsquelle der Inhomogenität der Bodenproben geeignet.

Als weitere Möglichkeit wird in HLUG (2002) vorgeschlagen, die Unsicherheit aus Wiederholmessungen von Referenzmaterial, um die relative Standardunsicherheit zu ermitteln. Letzteres Verfahren ist zur Schätzung der Methodenpräzision als Unsicherheitsquelle geeignet.

Inhomogenitäten von Proben führen zu zwei weiteren Unsicherheitskomponenten, die ebenfalls laut dem Leitfaden GUM (1993) zu berücksichtigen sind, wenn diese einen Einfluss auf das Messergebnis haben. Zur Bestimmung dieser Komponenten ist festzustellen (GUM, 1993; BECKER et al., 2001):

- in welchem Maße die ausgewählte Probe repräsentativ für das zu analysierende Ausgangsmaterial ist.
- in welchem Maße sekundäre (nicht analysierte) Konstituenten bzw. Matrixeffekte die Messung beeinflussen und wie adäquat diese durch die Messmethode erfasst werden.

Häufig weisen Boden- und Abfallproben starke Inhomogenitäten auf, die durch geeignete Probenbehandlungsmethoden nicht vollständig beseitigt werden können. Die Variabilität, die durch die Inhomogenität der Proben entsteht, kann durch die Differenzen der Messergebnisse aus der Analyse von Duplikatproben erfasst werden. Die Variabilität wird auf den Mittelwert der Duplikate normalisiert (Messergebnis A/ Mittelwert aus Duplikaten) und für eine Probenserie kann eine Standardabweichung berechnet werden (ARMISHAW, 2003).

2.3 Messunsicherheit und die Einhaltung von Grenzwerten

Der Vergleich von Messgrößen mit Grenzwerten erfordert den Nachweis, dass die Messgröße innerhalb bestimmter Grenzen liegt (EURACHEM/CITAC, 2007). In diesem Zusammenhang hat die Messunsicherheit Auswirkungen auf die Interpretation von analytischen Ergebnissen. Beim Umgang mit gesetzlich geregelten Grenzwerten kann entweder die Unsicherheit im analytischen Ergebnis bei der Bewertung des Grenzwertvergleichs berücksichtigt werden oder aber die Grenzwerte können unter Berücksichtigung der Messunsicherheit gesetzt werden (EURACHEM/CITAC, 2004).

Einen einfachen Ansatz, um Messergebnisse mit Grenzwerten zu vergleichen, stellt der in Abbildung 6 gezeigte Ansatz dar (EURACHEM/CITAC, 2004; 2007). Das Konfidenzintervall, innerhalb dessen sich der Messwert befindet, wird den Grenzwerten gegenübergestellt. Jedoch kann keine Entscheidung getroffen werden, wenn das Konfidenzintervall den Grenzwert einschließt. Diesen Bereich kann der Gesetzgeber regeln.

Folgende Vorgehensweisen zur Interpretation von Messergebnissen sind möglich, wenn das Konfidenzintervall des Messergebnisses die Grenzwerte, einschließt:

- Die Konformität ist nur dann gesichert, wenn der Unsicherheitsbereich vollständig innerhalb des Bereichs der zulässigen Werte liegt (ISO 10576-1: 2003-03).
- Das Prinzip der Risikoteilung wird angewendet, so dass die Messunsicherheit nicht berücksichtigt wird.
- Die Messunsicherheit wird den Beweislastpflichten zugute oder zulasten gehalten.

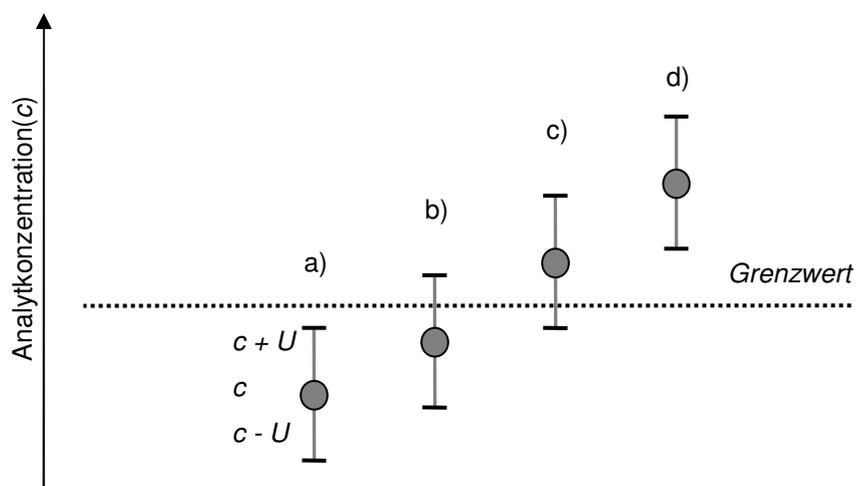


Abbildung 6: Messunsicherheit U von Analytkonzentration c und die Einhaltung bzw. Überschreitung von Grenzwerten. Fälle a) und d) eindeutige Unter- bzw. Überschreitung, Fälle b) und c) keine eindeutige Aussage möglich (EURACHEM/CITAC, 2004; 2007)

Im „Report on the relationship between analytical results, measurement uncertainty, recovery factors and the provisions of EU food and feed legislation, with particular reference to community concerning“ (ANONYMUS, 2005) wird vorgeschlagen, die Messunsicherheit folgendermaßen zu berücksichtigen, um eine harmonisierte Vorgehensweise innerhalb der EU zu erlangen:

- Wenn maximal zulässige Grenzwerte spezifiziert werden, dann wird der maximal zulässige Grenzwert einschließlich der Messunsicherheit als Vollzugsgrenze festgelegt.
- Wenn minimal zulässige Grenzwerte spezifiziert werden, dann wird der minimal zulässige Grenzwert abzüglich der Messunsicherheit als Vollzugsgrenze festgelegt.

Für maximal zulässige Grenzwerte bedeutet dies, dass wenn dieser Wert größer ist als der maximal zulässige Grenzwert, es „außerhalb begründeter Zweifel“ ist, dass die Analytkonzentration in der Probe größer ist als die nach der Gesetzgebung zugelassene. Diese Vorgehensweise wird für Gehalte von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln (EG, 2006a) angewendet. In der Verordnung (EG, 2006a) steht alternativ die Bestimmung der Entscheidungsgrenze ($CC\alpha$) gemäß der Entscheidung der Kommission zur „Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen“ (EC, 2002) zur Auswahl. Lebensmittelproben sind zu beanstanden, wenn der gemessene Wert gleich $CC\alpha$ ist oder diesen Wert übersteigt. Ergänzend ist die Wiederfindungsrate zu ermitteln und mit dem Messergebnis anzugeben.

Die Messunsicherheit kann in mit den Spezifikationen, wie dies in der Nahrungs- und Futtermittelgesetzgebung der Fall ist, festgelegt werden (ANONYMUS, 2005):

- Die Einheiten, in der die Messergebnisse angegeben werden müssen.
- Die Anzahl der signifikanten Stellen, mit dem das Messergebnis angegeben wird.
- Die Interpretation des Messergebnisses in der Relation zum Grenzwert
- Die Präzision der Analysenmethode, die für die Bestimmung genutzt wird.

Die Messunsicherheit wird hier von dem Messergebnis subtrahiert und wenn dieser Wert den Grenzwert überschreitet, dann ist es jenseits begründeter Zweifel, dass die Probenkonzentration des Analyten größer ist als die durch die Gesetzgebung geforderte Konzentration.

Ringversuchsdaten können genutzt werden, um zu überprüfen, ob die Analysenergebnisse einen Grenzwert einhalten. Die Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit der verwendeten Methode, die im Ringversuch bestimmt wurde, wird eingesetzt, um die Messunsicherheit als kritische Differenzen zu bestimmen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die gleichen Gehaltsniveaus wie im Ringversuch eingesetzt werden. Zur Bestimmung der kritischen Differenz wird der arithmetische Mittelwert von zwei Einfachanalysen unter Wiederholbedingungen ermittelt. Der Mittelwert wird mit dem Grenzwert nach der Berechnung der kritischen Differenz gegenübergestellt. Die kritische Differenz für ein Analysenergebnis wird nach der folgenden Formel¹ berechnet (ANONYMUS, 2005):

¹ Entnommen aus DIN ISO 5725-2, Ausgabe 2002-12: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002).

$$CrD_{95}(|\bar{x} - \bar{m}_o|) = \frac{0,84}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \frac{n-1}{n}} \quad (22)$$

CrD_{95}	kritische Differenz bei einer Wahrscheinlichkeit von 95%
\bar{x}	arithmetischer Mittelwert der Analysenergebnisse
m_o	Grenzwert/ Vertragswert
n	Anzahl der Proben
R	Reproduzierbarkeit der Methode bei der relevanten Konzentration
r	Wiederholbarkeit der Methode bei der relevanten Konzentration

Wenn die Differenz zwischen dem arithmetischen Mittelwert des Analysenergebnisses und dem Grenzwert größer als die kritische Differenz ist, dann wird der Grenzwert nicht eingehalten. Im Rahmen der Gefährdungsabschätzung von belasteten Böden in der Schweiz (MAILÄNDER & HÄMMANN, 2005) wird das Konzept der „kritischen Differenzen“ ebenfalls angewendet.

Die Berücksichtigung der Messunsicherheit wird in Rechtsverordnungen aus dem Umweltbereich sehr unterschiedlich gehandhabt. Diese Unterschiede sind aus fachlicher Sicht nicht zu begründen (GLUSCHKE et al., 2005). Im Folgenden wird exemplarisch die Vorgehensweise in drei Verordnungen aus dem Umweltbereich dargestellt.

Trinkwasserverordnung

In der Trinkwasserverordnung (TRINKWV, 2001) werden Verfahrenskennwerte für Analysenverfahren festgelegt, um zu gewährleisten, dass die Analysenverfahren geeignet sind, die Grenzwerte in den entsprechenden Konzentrationen zu messen. Als Verfahrenskennwerte werden die Richtigkeit, die Präzision sowie die Nachweisgrenze festgelegt. Da in die Messunsicherheit die Präzision und Richtigkeit eingehen, definiert dies indirekt eine maximal zulässige Messunsicherheit. Die Bewertung von Messergebnissen in der Größenordnung der Grenzwerte wird nicht vorgegeben.

Klärschlammverordnung

Das Ausbringen von Klärschlamm aus Abwasserbehandlungsanlagen auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden regelt die Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV, 1992).

In der AbfklärV (1992) wird eindeutig festgelegt, wann eine Überschreitung der Grenzwerte gegeben ist. Eine Überschreitung der Grenzwerte ist nachgewiesen, wenn die ermittelten Gehalte (Mittelwerte aus Doppelbestimmungen)

- des jeweiligen Schwermetalls um mehr als 5%
- des jeweiligen PCB-Kongeneren um mehr als 25%
- von halogenorganischen Verbindungen (AOX) um mehr als 10%
- an TCDD-Toxizitätsäquivalenten um mehr als 25%

über den entsprechenden Grenzwerten liegen.

Die ABFKLÄRV (1992) berücksichtigt demnach Messunsicherheiten im Bereich der Grenzwerte in Form von maximal zulässigen Toleranzen. Daneben sind die Untersuchungsstellen verpflichtet, Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle z.B. nach den Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen (AQS, 1989), einschließlich einer erfolgreichen Teilnahme an Ringversuchen, durchzuführen.

Bioabfallverordnung

Gegenstand der Bioabfallverordnung (BioABFV, 1998) ist die Behandlung, Untersuchung und Aufbringung von unbehandelten und behandelten Bioabfällen und Gemischen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Böden. Bei einem Aufbringen wird eine Überschreitung der festgelegten zulässigen Schwermetallgehalte um bis zu 25% toleriert. Doppelbestimmungen sind vorgegeben.

Soweit es bei den einzelnen Untersuchungsparametern nicht anders vorgeschrieben ist, sind die Ergebnisse der jeweiligen zwei parallelen Messungen und ihr arithmetischer Mittelwert anzugeben. Die Mittelwertbildung ist nur zulässig, wenn die Differenz der beiden Einzelwerte die methodenübliche Wiederholbarkeit nicht überschreitet. Im Falle einer derartigen Überschreitung sind eine Überprüfung auf mögliche Ursachen der überhöhten Differenz und eine dritte Messung erforderlich. Sofern die Überprüfung der überhöhten Differenz keine eindeutige Ursache erbracht hat, ist als Endergebnis der mittlere der drei der Größe nach geordneten Einzelwerte (Median) anzugeben.

Die Überschreitung eines der nach § 4 Abs. 3 Bioabfallverordnung zulässigen Schwermetallgehalte ist grundsätzlich nachgewiesen, wenn die ermittelten Gehalte um mehr als 10% über dem Grenzwert liegen.