

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

<b>EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG</b> .....	<b>i</b>
<b>KURZZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>vii</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>ix</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>FORMELZEICHEN</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2 THEORIE</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit</b> .....	<b>4</b>
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
<b>2.2 Messunsicherheit in der Bodenanalytik</b> .....	<b>14</b>
2.2.1 Unsicherheit der Probennahme .....	16
2.2.2 Analytische Messunsicherheit.....	21
<b>2.3 Messunsicherheit und die Einhaltung von Grenzwerten</b> .....	<b>23</b>
<b>3 MATERIAL UND METHODEN</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1 Probennahme und Charakterisierung der Böden</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2 Chemische Analytik</b> .....	<b>27</b>
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
<b>3.3 Auswertung von Ringversuchsdaten für die Parameter der BBodSchV</b> .....	<b>33</b>
3.3.1 Ringversuchsdaten .....	33
3.3.2 Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten .....	34
<b>3.4 Regressionsfunktionen</b> .....	<b>35</b>
<b>3.5 Messunsicherheit aus der laborinternen Methodvalidierung</b> .....	<b>37</b>
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
<b>3.6 Unsicherheitsbeitrag aus der Inhomogenität von Bodenproben</b> .....	<b>44</b>
<b>3.7 Unsicherheit der Wassergehaltsbestimmung von Bodenproben</b> .....	<b>45</b>

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchen</b> .....	<b>47</b>
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
<b>4.2</b>	<b>Regressionsfunktionen</b> .....	<b>78</b>
4.2.1	Arsen- und Elemente im Königswasserextrakt .....	78
4.2.2	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe .....	84
<b>4.3</b>	<b>Messunsicherheit aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle</b> .....	<b>91</b>
4.3.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe .....	92
4.3.2	Polychlorierte Biphenyle.....	106
<b>4.4</b>	<b>Messunsicherheit aus Wiederfindungsdaten für prioritäre Stoffe</b> .....	<b>114</b>
4.4.1	Pentachlorphenol .....	114
4.4.2	Hexachlorbenzol .....	119
<b>4.5</b>	<b>Inhomogene Schadstoffverteilung in der Bodenprobe</b> .....	<b>122</b>
<b>5</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK</b> .....	<b>127</b>
<b>5.1</b>	<b>Die Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV</b> .....	<b>127</b>
5.1.1	Berücksichtigung der Parameter-Messunsicherheit bei der Bewertung von Messergebnissen .. .....	127
5.1.2	Messunsicherheit und Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte .....	130
<b>5.2</b>	<b>Schätzung der Messunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren der BBodSchV</b> .....	<b>132</b>
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
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>139</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>143</b>
<b>8</b>	<b>GLOSSAR</b> .....	<b>159</b>
	<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>163</b>

## **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 <b>Arsen</b> im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben $< 100$ mg/kg TM .....	48
Abbildung 9: Parameter-Messunsicherheit $MU$ für <b>Chrom</b> im Königswasserextrakt für Gehalte der Ringversuchsbodenproben $< 100$ mg/kg TM.....	49
Abbildung 10: Parameter-Messunsicherheit $MU$ für <b>Kupfer</b> im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben $< 100$ mg/kg TM .....	50
Abbildung 11: Parameter-Messunsicherheit $MU$ für <b>Nickel</b> im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben $< 100$ mg/kg TM .....	51
Abbildung 12: Parameter-Messunsicherheit $MU$ für <b>Blei</b> im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben $< 100$ mg/kg TM .....	52
Abbildung 13: Parameter-Messunsicherheit $MU$ für <b>Zink</b> im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben $< 100$ mg/kg TM .....	53
Abbildung 14: Parameter-Messunsicherheit $MU$ von <b>Cadmium</b> in Königswasser für Gehalte der Ringversuchsbodenproben $< 2$ mg/kg TM.....	57
Abbildung 15: Parameter-Messunsicherheit $MU$ von <b>Quecksilber</b> in Königswasser für Gehalte der Ringversuchsbodenproben $< 2$ mg/kg TM.....	58
Abbildung 16: Parameter-Messunsicherheit $MU$ für die <b>16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>)</b> über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben .....	68
Abbildung 17: Parameter-Messunsicherheit $MU$ für <b>Benzo(a)pyren (BaP)</b> über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben .....	69
Abbildung 18: Vergleichsstandardabweichung $s_R$ aus Ringversuchen über die Bodengehalte $c$ der Ringversuchsbodenproben für <b>Blei</b> ( $s_R, c$ in Massefraktion $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ ) .....	80
Abbildung 19: Vergleichsstandardabweichung $s_R$ aus Ringversuchen über die Bodengehalte $c$ der Ringversuchsbodenproben für <b>Kupfer</b> ( $s_R, c$ in Massefraktion $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ ) .....	81

	Seite
Abbildung 20: Vergleichsstandardabweichung $s_R$ aus Ringversuchen über die Bodengehalte $c$ der Ringversuchsproben für <b>Cadmium</b> ( $s_R, c$ in Massefraktion $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ ) .....	82
Abbildung 21: <b>Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA</b> - 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 <sub>16</sub> ) sowie Funktionen der theoretischen Vergleichsstandardabweichung: PAK <sub>16</sub> -Regressionsfunktion $\sigma_T$ , Horwitzlikefunktion $\sigma_T$ (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995) und die Horwitzfunktion $\sigma_R$ (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 $\sigma_T$ , Horwitzlikefunktion $\sigma_T$ (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995) und die Horwitzfunktion $\sigma_R$ (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

	<b>Seite</b>
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:	<b>Arsen, Chrom und Kupfer im Königswasserextrakt</b> - 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:	<b>Nickel, Blei und Zink im Königswasserextrakt</b> - 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:	<b>Elemente in Königswasser – Cadmium, Quecksilber</b> - 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 Dibenzo-p-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 Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofuranen, Vergleichsstandardabweichung $s_R$ aus dem Ringversuch „Dioxine im Boden“ sowie die Parameter-Messunsicherheit $MU$ ..... 66

	<b>Seite</b>
Tabelle 15: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung $s_R$ sowie die Parameter-Messunsicherheit $MU$ der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK <sub>16</sub> ). ~: 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 $\beta$ -Hexachlorcyclohexan ( $\beta$ -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: <b>Arsen und Elemente</b> - 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: <b>Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt</b> – Vergleichsstandardabweichung und erweiterte Messunsicherheit aus der Regressionsfunktion sowie aus der Horwitzfunktion .....	83
Tabelle 24: <b>Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>)</b> - 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

	<b>Seite</b>
Tabelle 28:	Bodeneigenschaften: Grünlandboden 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 Bodeprobe $u_{Pr}$ 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 $u(Rw)$ , 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 $u(Rw)$ , der systematischen Messabweichung $u(bias)$ , der Bodenproben $u_{Pr}$ bzw. der gepoolten Standardunsicherheit für die vier verschiedenen Bodenmatrices $u_{Mat}$ .... 112
Tabelle 38:	Methodenpräzision $s_{Rw}$ , 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 $s_{Rw}$ , 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

	<b>Seite</b>
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

<b>Abkürzung</b>	<b>Erläuterung</b>
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 <sub>2</sub>	Calciumchlorid
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière
CC <sub>α</sub>	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

<b>Abkürzung</b>	<b>Erläuterung</b>
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 <sub>max</sub>	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
<b>PAK<sub>16</sub></b>	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
<b>PCB<sub>6</sub></b>	<b>Summe der 6 PCB-Kongenere nach Ballschmiter:</b>
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

<b>Abkürzung</b>	<b>Erläuterung</b>
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
$\mu$	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
$\sigma_I$	(%)	theoretische relative Vergleichsstandardabweichung für Ringversuche zur Eignungsprüfung
$\sigma_R$	(%)	theoretische relative Vergleichsstandardabweichung nach Horwitzfunktion
$\sigma_T$	(%)	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 $\delta$ (Messunsicherheit eines Referenzstandards oder Referenzmaterials mit dem zertifizierten Wert $\hat{\mu}$ )

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$u(x_{ref})$	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)



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) legt im Anhang 1 Maßnahmen zur Qualitätssicherung der Probenvorbereitung und der Analytik von Böden fest.

Als Maßnahmen zur Qualitätskontrolle werden die Durchführung von unabhängigen Mehrfachbestimmungen, die Kalibrierung von Mess- und Prüfmitteln sowie der Einsatz zertifizierter und/oder laborinterner Referenzmaterialien gefordert. Die Reproduzierbarkeit (Präzision) und Richtigkeit der Untersuchungsergebnisse sind zu ermitteln und zu dokumentieren.

Zur Überprüfung der Qualitätssicherung werden als Maßnahmen für die Qualitätsfeststellung die erfolgreiche Teilnahme an Vergleichsprüfungen, insbesondere die Teilnahme an Ringversuchen, vorausgesetzt. Eine Kompetenzbestätigung der Laboratorien, eine Akkreditierung gemäß DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 (ersetzt die DIN EN 45001: 1990-05), ist für Untersuchungen nach BBodSchV erforderlich.

Im Anhang 2 der BBodSchV (1999) sind die Prüf- und Maßnahmenwerte für die Wirkungspfade Boden-Mensch, Boden-Pflanze und Boden-Grundwasser sowie die Vorsorgewerte festgelegt. Für die Analysenergebnisse wird im Anhang 1 der BBodSchV (1999) die Angabe der Messunsicherheit nach DIN 1319-3: 1996-05 und DIN 1319-4: 1985-12 gefordert.

Die Messunsicherheit ist ein „dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte“ (VIM, 1994-02). Der Vergleich der Analysenergebnisse mit Maßnahmen-, Prüf- sowie Vorsorgewerten erfordert den Nachweis, dass die Messgröße innerhalb bestimmter Grenzen liegt. In diesem Zusammenhang hat die Messunsicherheit eindeutige Auswirkungen auf die Interpretation von Analysenergebnissen. Die Messunsicherheit des Analysenergebnisses muss bei einem Vergleich mit Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerten berücksichtigt werden oder aber die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte müssen unter besonderer Berücksichtigung der Messunsicherheit gesetzt werden.

Die Zielsetzung der vorliegenden Dissertation ist die Bestimmung der Messunsicherheit für die Verfahren und Methoden zur Analytik von Böden, unter besonderer Berücksichtigung stoffspezifischer und bodenspezifischer Faktoren nach den Eckpunkten der BBodSchV.

Die in Ringversuchen ermittelten Vergleichsstandardabweichungen stellen eine geeignete Basis dar, um die Größenordnung der in Rahmen der BBodSchV zu erwartenden Messunsicherheiten zu ermitteln. Der Aufwand zur Bestimmung der Messunsicherheit muss für den Vollzug der BBodSchV handhabbar und nachvollziehbar sein.

Vor dem Hintergrund einer Berücksichtigung von Messunsicherheiten bei der Bewertung von Messergebnissen im Hinblick auf eine Überschreitung oder Einhaltung von Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerten wurde eine umfangreiche Auswertung von Ringversuchen vorgenommen. Ziel der Auswertung war eine parameterspezifische Ermittlung und Angabe der Messunsicherheit.

Dabei ist zu analysieren, ob die Messunsicherheit eine Funktion der Bodengehalte ist und in welcher Größenordnung die Messunsicherheit für Messergebnisse von anorganischen und organischen Stoffen in Böden im Gehaltsbereich der Prüf-, Maßnahmen- und Vorsorgewerte liegt.

Weil nicht für alle Stoffe und Stoffgruppen des Anhanges 2 der BBodSchV Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen vorliegen, galt es, eine praktikable Vorgehensweise zur Bestimmung der Messunsicherheit für die Analytik von Böden zu erarbeiten bzw. vorhandene Vorgehensweisen auf ihre Anwendbarkeit für die Matrix Boden zu überprüfen und somit die Größe der Messunsicherheit zu berechnen. Diesbezüglich wurde untersucht, ob Qualitätssicherungsdaten der Laboratorien, die nach Anhang 1 der BBodSchV zu erheben sind, eine geeignete Basis zur Berechnung der Messunsicherheit darstellen.



## 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.

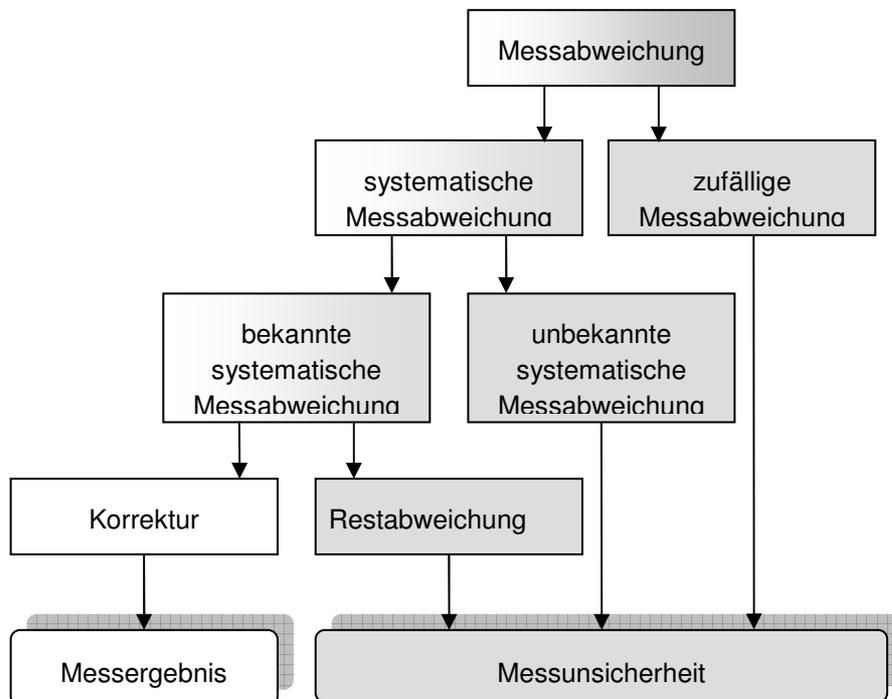


Abbildung 1: Berücksichtigung der Messabweichung bei der Ermittlung des Messergebnisses sowie der Bestimmung der Messunsicherheit (HERNLA, 1996)

## 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.

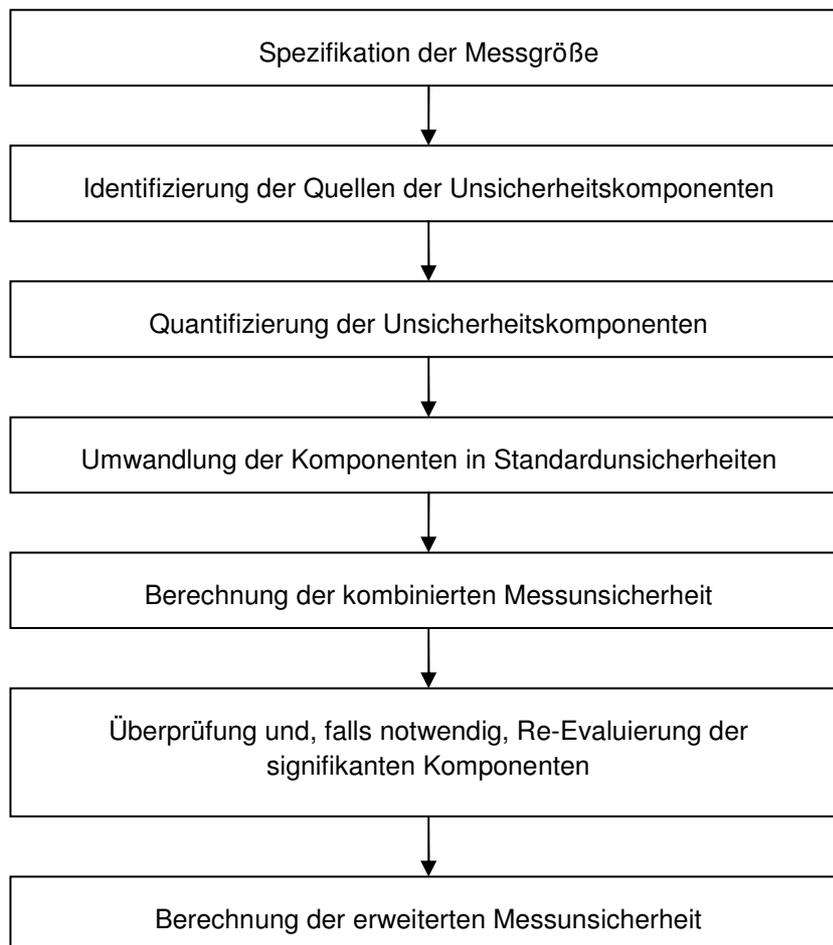


Abbildung 2: Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit (EURACHEM/CITAC, 2004)

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 Nordtest-„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 &amp; 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 Matrizes 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
$\mu$	(unbekannte) Erwartung des idealen Ergebnisses
$\delta$	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  $\sigma_L^2$  und einer Varianz innerhalb der Laboratorien  $\sigma_r^2$  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 $\delta$ (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 Leitfadens 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
<b>DIN EN 45001: 1990-05</b> Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien; identisch mit EN 45001: 1989EN 45000	<b>DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08</b> Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025: 2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025: 2005
<b>DIN 1319:</b> Grundlagen der Messtechnik Teil 3 (Ausgabe 1996-05): Auswertungen von Messungen einer Messgröße, Messunsicherheit	Der FBU empfiehlt weiterhin die Anwendung der <b>DIN 1319-3: 1996-05</b>
<b>DIN 1319:</b> Grundlagen der Messtechnik Teil 4 (Ausgabe 1985-12): Auswertung von Messungen; Meßunsicherheit	<b>DIN 1319-4: 1985-12</b> 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).

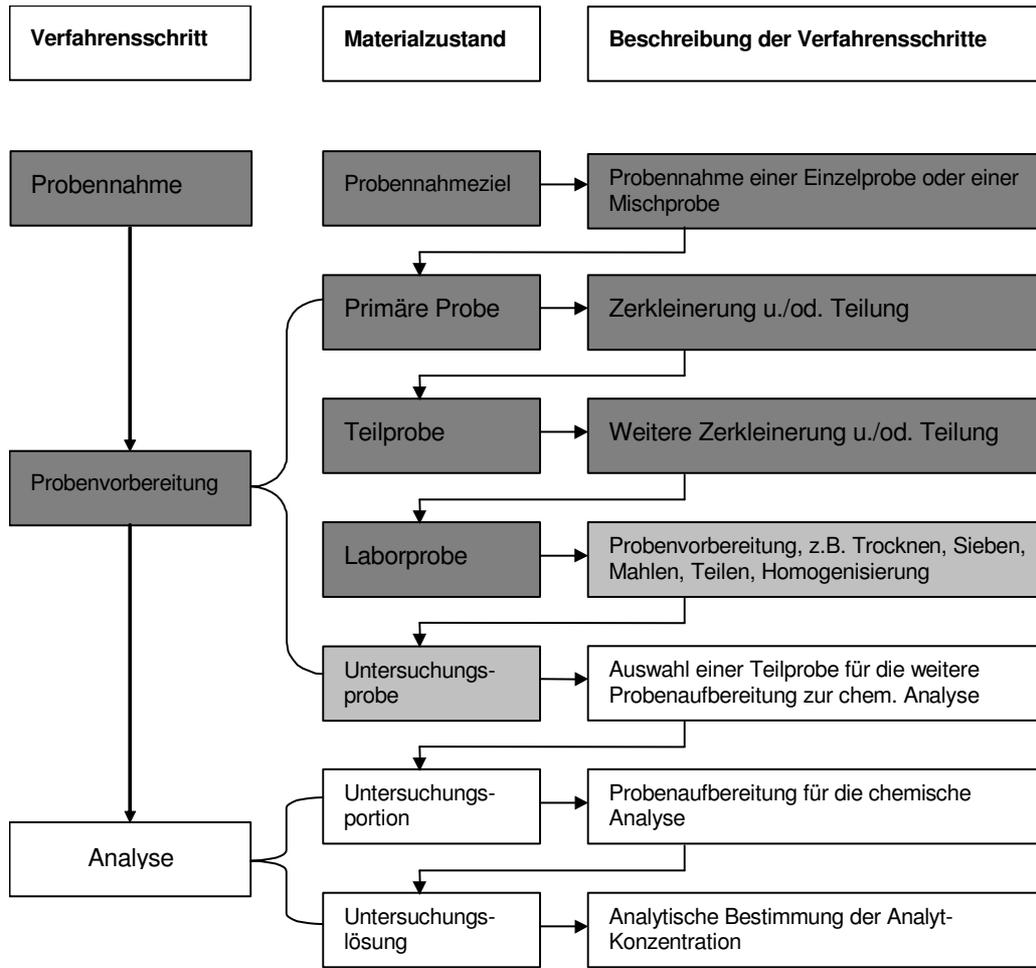


Abbildung 3: Messprozess (RAMSEY & ELLISON, 2007)

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:

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

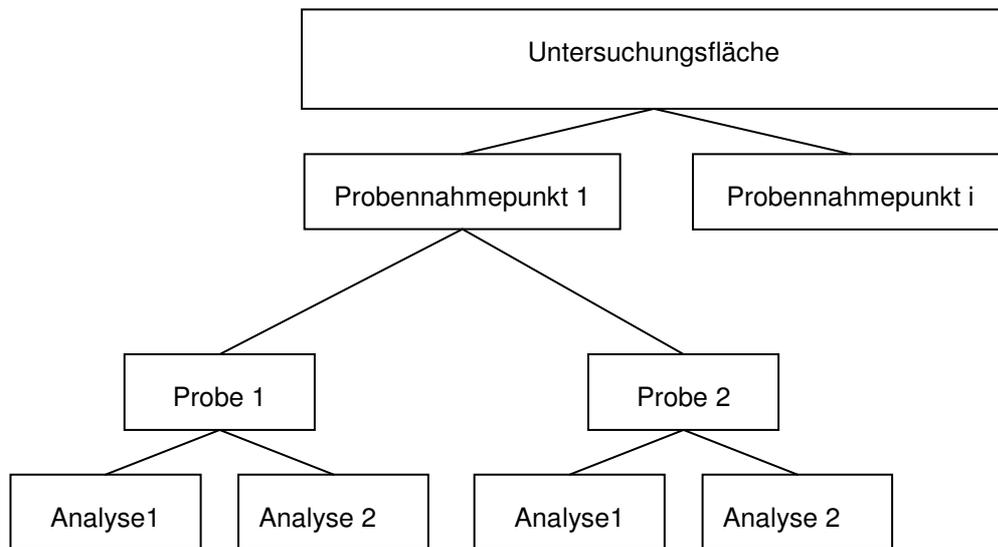


Abbildung 4: Ausgewogenes Probennahmeschema bei einem kleinen Verhältnis von Probennahmepunkten (mindestens 10%) zur Bestimmung der Messunsicherheit (RAMSEY & ARGYRAKI, 1997)

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.

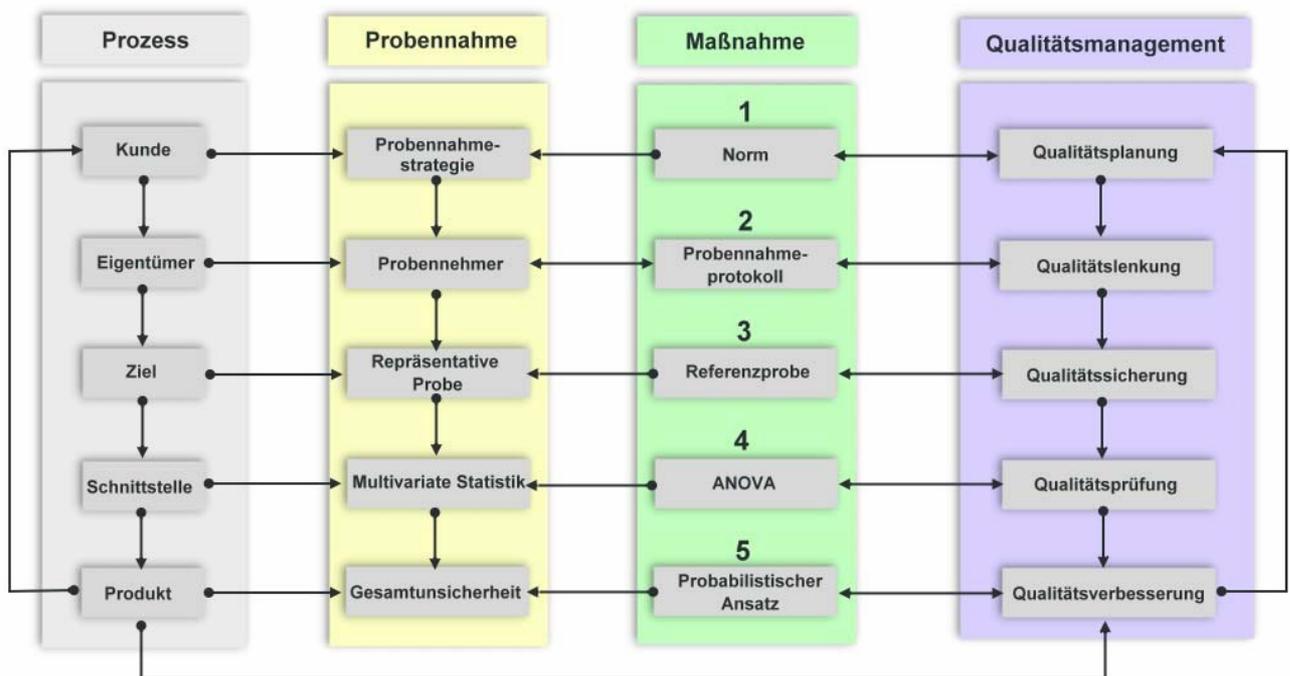


Abbildung 5: Fließschema für die Entwicklung von erweiterten Maßnahmen zur Reduzierung der Unsicherheit bei der Probennahme und deren wechselseitigen Beziehungen zwischen Prozess, Probennahme und Qualitätsmanagement (SPIRGATH, 2007)

### 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  $s_{\text{Analyse}}$ , 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.

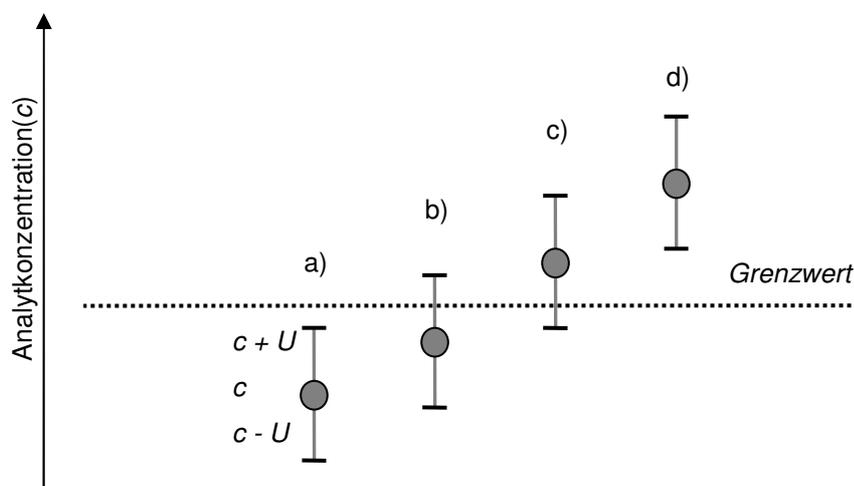


Abbildung 6: Messunsicherheit  $U$  von Analytkonzentration  $c$  und die Einhaltung bzw. Überschreitung von Grenzwerten. Fälle a) und d) eindeutige Unter- bzw. Überschreitung, Fälle b) und c) keine eindeutige Aussage möglich (EURACHEM/CITAC, 2004; 2007)

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 Formel<sup>1</sup> berechnet (ANONYMUS, 2005):

---

<sup>1</sup> 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.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Probennahme und Charakterisierung der Böden

Die Probennahme und Untersuchung der Böden wurde im Rahmen des BMBF-Forschungsverbundes: „Erprobung und Vorbereitung einer praktischen Nutzung ökotoxikologischer Testsysteme (ERNTE)“, Teilvorhaben: „Chemische und pedologische Charakterisierung von Referenzböden und kontaminierter Böden“ durchgeführt (JESSEN-HESSE et al., 2004).

Die Bestimmung des pH-Wertes wurde nach DIN ISO 10390: 1997-05 an lufttrockenen Bodenproben mit 0,01 mol CaCl<sub>2</sub>-Lösung realisiert. Der Gehalt des organischen Kohlenstoffs und des Gesamtkohlenstoffs wurde nach DIN ISO 10694:1996-08 bestimmt. Das Ergebnis wird in Masseprozent der Trockenmasse des Bodens angegeben. Die Korngrößenverteilung der Fraktion < 2 mm wurde nach DIN ISO 11277: 2002-08 vollzogen. Die Ergebnisse werden in Masseprozent der Trockenmasse des Bodens angegeben.

### 3.2 Chemische Analytik

#### 3.2.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde von der SOFIA GmbH, Berlin, durchgeführt. Diese erfolgte in den Bodenproben nach DIN ISO 13877: 2000-01 „Bodenbeschaffenheit; Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen; Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie- (HPLC-) Verfahren.“.

Die Bodenproben wurden mit dem Verfahren A der DIN ISO 13877: 2000-01, welches für nicht oder wenig kontaminierte Böden vorgesehen ist, untersucht. Hierbei wurden je 20 g der Bodenproben mit 200 ml Aceton und im Anschluss mit 100 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen. Der verbleibende Petroletherextrakt wurde auf 1 ml eingeeengt und in einer Säule mit aktiviertem Aluminiumoxid aufgereinigt. Das Petrolether- Eluat der Chromatographiesäule wurde zur Lösungsmittelumkehr in Acetonitril überführt. Die so erhaltene Acetonitril- Lösung wurde zur HPLC-Bestimmung eingesetzt.

#### Geräteparameter

HPLC- Anlage der Firma Waters mit Fluoreszenz- und Diodenarray- Detektor.

Waters 994 Photodiode Array Detector

Waters 470 Fluorescence Detector

Waters 700 Satellite WISP

Waters 600 E System Controller

Die Ergebnisse der vier Bodenproben wurden auf Grund positiver Befunde mittels GC-MS verifiziert.

#### Geräteparameter

Gaschromatograph: Agilent 6890A

Detektor: Agilent 5973 Network MSD

GC- Säule: Kombinierte Säule DB5 und DBXLB

### 3.2.2 Polychlorierte Biphenyle

Die Bestimmung der polychlorierten Biphenyle erfolgte nach DIN ISO 10382: 2003-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382: 2002)“. Diese wurde von der SOFIA GmbH, Berlin, durchgeführt.

Zur Untersuchung wurden 20 g der feldfrischen Bodenprobe zuerst mit Aceton und nachfolgend mit Petrolether extrahiert.

Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen. Der Petrolether-Extrakt wurde eingeeengt und über Aluminiumoxid gereinigt. Das Eluat der Aluminiumoxidsäule wurde erneut aufkonzentriert und zur Gaschromatographie eingesetzt.

#### Geräteparameter

Gaschromatograph: HP 5890 Ser. II

Detektor: ECD

GC-Säule: DB5 30 m, ID 0,25 mm, Film 0,25 µm

#### Geräteparameter

Gaschromatograph: HP 5890 Ser. II

Detektor: FID

GC-Säule: DB5 30 m, ID 0,25 mm, Film 0,25 µm

### 3.2.3 Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol

Die chemische Analytik von Pentachlorphenol (PCP) und Hexachlorbenzol (HCB) wurde vom Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie in der Abteilung Umwelt- und Lebensmittelanalytik durchgeführt.

Die Herstellung der Stammlösung sowie der Zwischenverdünnungen für die Grundkalibrierung sowie für die Herstellung der dotierten Bodenproben ist im Anhang D (Tabellen A 3 bis A 7) beschrieben.

#### Herstellung der dotierten Bodenproben

Je 5,00 g Boden (Soest 02A (TM 79,45%)) wurden in ein 80 ml Zentrifugenglas eingewogen. Anschließend wurden 500 µl 30%ige Salzsäure (HCl) zugegeben. Nachfolgend wurden 100 µl internen Standard (IS)-Lösung (Zwischenverdünnung 2 (200 µg/ml)) zugegeben. Für den Analyten PCP wurde der interne Standard (IS) 2,4,6-Tribromphenol (TBP) und für den Analyten HCB der interne Standard β-Hexachlorcyclohexan (β-HCH) eingesetzt. Nun wurden entsprechende Volumina der Zwischenverdünnung 2 (100 µg/ml) des Analyten pipettiert. Daraufhin wurden 25 ml Aceton/Toluol (80/20; v/v) zugegeben. Anschließend erfolgte eine Homogenisierung für 15 Minuten (min) auf der Schüttelmaschine. Danach wurde 5 min bei 4500 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde in ein 60 ml-Glas abdekantiert. Schließlich wurden 20 ml Toluol zu dem nun trockenen Boden pipettiert. Nach 15 min Ultraschallbehandlung wurde erneut 5 min zentrifugiert. Der Überstand wurde auch in das 60 ml-Glas gegeben. Das 60 ml-Glas wurde gut geschüttelt und 2 ml des Extraktes mit 10 ml Reinstwasser und 100µl 30%iger HCl in ein 15 ml PP-Röhrchen überführt. Das PP-Röhrchen wurde 2 min kräftig geschüttelt und 5 min bei 4500 rpm zentrifugiert. 500 µl der Toluol-Phase wurden mit 50 µl *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (MSTFA) in einem 1,8 ml GC-Vial vereinigt und für 15 min bei 60°C in den Trockenschrank gestellt. Hierbei werden Pentachlorphenol und der zugehörige interne Standard TBP in ihre Trimethylsilylether (TMS) überführt.

### Messung

Die Quantifizierung der Analyten PCP und HCB erfolgte durch gaschromatographische/massenspektrometrische Messung an einem GC-IonTrap-MS System, die Betriebsparameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

### Kalibrierung

Die Herstellung der Bezugslösungen für die Grundkalibrierung ist im Anhang D (Tabelle A 3 bis Tabelle A 5) beschrieben. Es wurden 200 µl Bezugslösung mit 20 µl MSTFA in ein Microvial pipettiert, gut geschüttelt und ca. 15 min bei 60°C im Ofen derivatisiert. Danach am GC-MS gemessen.

Die Bestimmungsgrenze lag für Pentachlorphenol bei den Bodenproben bei 0,4 mg/kg TM. Sie wurde aus dem untersten Kalibrierwert abgeleitet.

### Probenaufarbeitung

Bodenproben (2 bis 5 g) wurden in ein 80 ml Zentrifugenglas mit Schraubkappen eingewogen. Anschließend wurden 25 ml Aceton/ Toluol (80/20; v/v), 500 µl 30%ige HCl und 100 µl interne Standard-Lösung (Zwischenverdünnung 2) zugegeben.

Danach erfolgte ein 15-minütiges Schütteln auf der Schüttelmaschine. Dann wurde 5 min bei 4500 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde in ein 60 ml-Glas abdekantiert. Jetzt wurden 20 ml Toluol zu dem nun trockenen Boden pipettiert. Nach 15 min Ultraschallbehandlung wurde erneut 5 min zentrifugiert. Der Überstand wurde zu dem ersten Extrakt in das 60 ml-Glas gegeben. Das 60 ml-Glas wurde gut geschüttelt und 2 ml des Extraktes mit 10 ml Reinstwasser und 100 µl 30%iger HCl in ein 15 ml PP-Röhrchen überführt. Das PP-Röhrchen wurde 2 min kräftig geschüttelt und 5 min bei 4500 rpm zentrifugiert. 500 µl der Toluol-Phase wurden mit 50 µl MSTFA in einem 1,8 ml GC-Vial vereinigt und für 15 min bei 60°C in den Trockenschrank gestellt. Danach wurde mit den in der Tabelle 3 angegebenen Betriebsparametern die GC-MS/MS-Bestimmung durchgeführt.

Tabelle 3: Betriebsparameter des Finnigan MAT/Varian Saturn 4D GC-MS/MS Systems

<b>Gaschromatograph</b>	<b>VARIAN 3400</b>			
Trennkapillare	SGE HT-8; 25 m L x 0,22 mm ID; 0,25 µm Filmdicke;			
Ofentemperatur	1,0 min 120 °C isotherm; Rate 1: 13 °C/min auf 200 °C; Rate 2: 4 °C/min auf 215 °C; Rate 3: 20 °C/min auf 280 °C; 5,0 min 280 °C isotherm; GC-Laufzeit: 19,15 min.			
<b>Injektor</b>	<b>Gerstel Kaltaufgabesystem (KAS) 3</b>			
Temperatur	0,05 min 70 °C isotherm; Rate 1: 12 °C/sec auf 280 °C; 5,0 min 280 °C isotherm;			
Splitsteuerung	1,0 min splitlos			
Trägergasart	nachgereinigtes Helium			
Trägergasfluss	Resultierend aus 110 kPa Vordruck			
<b>Probengeber</b>	<b>Gerstel MPS2</b>			
Probenaufgabe	1 µl Derivatisierungsgemisch			
Spülmedien	A: Aceton; B: Toluol.			
<b>Massenspektrometer</b>	<b>Finnigan MAT/Varian Saturn 4D</b>			
Ionisierung	Elektronenstoß (EI) bei 70 eV			
MS transfer line temperature	290 °C			
MS manifold temperature	200 °C			
A/M amplitude voltage [V]	4,0			
Multipliiert voltage [V]	1800			
<b>Substanzabhängige Einstellungen</b>				
<b>Substanz</b>	<b>HCB</b>	<b>β-HCH (IS 1)</b>	<b>TBP-TMS (IS 2)</b>	<b>PCP-TMS</b>
MS-Modus	MS/MS	MS/MS	scan	scan
Vorläufer Ion [m/z]	284	181	-	-
Produkt Ion [m/z]	249	145+146	-	-
Excitation amplitude [V]	0,80	0,40	-	-
AGC*) target	10.000	10.000	20.000	20.000
Massenbereich [m/z]	240 - 295	50 - 185	380 - 399	315 - 345
Multipliiert offset [V]	300	300	± 0	± 0
Filament emission current [µA]	50	50	17	17
Background mass [m/z]	239	49	300	300
Scan rate [sec/scan]	0,47	0,56	0,42	0,45
Datenaufnahme [min]	8,50-9,40	9,90-10,50	9,40-9,90	10,50-11,50
Retentionszeit [min]	9,19	10,08	9,52	10,86
Quantifizierungs-Ionen [m/z]	249	145+146	387+389	323+325

\*) AGC = Automatic gain control

### 3.2.4 Elemente

Die Bestimmung der anorganischen Schadstoffe (Schwermetalle) in Bodenproben wurde von der Umwelt- und Agrarlabor GmbH, Fehrbellin, durchgeführt.

#### Aufschlussverfahren

Der Aufschluss der Bodenproben erfolgte nach DIN ISO 11466: 1997-06; Bodenbeschaffenheit; Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente.

Hierzu wurden jeweils 3 g der luftgetrockneten Bodenprobe mit 28 ml Königswasser am Rückfluss mit Absorptionsrohr extrahiert. Zur Anwendung kam eine Aufschlussapparatur der Firma Behr. Die so erhaltene Extraktionslösung wurde auf 100 ml aufgefüllt und nach Filtration direkt zur Messung eingesetzt.

#### Induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

Die Bestimmung der Schwermetalle erfolgte zum überwiegenden Teil mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) in Anlehnung an DIN EN ISO 11885 (E 22): 1998-04; Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie.

Zur Kompensation von Matrixeffekten wurde die Säurekonzentration den Kalibrierlösungen angepasst. Parallel zu den untersuchten Proben wurden zur Qualitätssicherung zertifizierte Referenzmaterialien vermessen.

Für die Messungen wurde ein ICP der Marke „Spectroflame“ der Firma Spectro Analytical Instruments verwendet. Die Wellenlängen, auf denen die Messungen durchgeführt wurden, sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Wellenlängen für die Quantifizierung der einzelnen Elemente mittels ICP-OES

Element	Wellenlänge (nm)
As	188,979
Cd	226,502
Cr	267,716
Cu	324,754
Ni	231,604
Pb	220,353
Zn	213,856

Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Bestimmung des Cadmiums erfolgte mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (G-AAS) gemäß dem Norm-Entwurf DIN ISO 11047: 1995-06; Bodenbeschaffenheit; Bestimmung von Cadmium, Chrom Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink – Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren. Parallel zu den untersuchten Proben wurden zur Qualitätssicherung zertifizierte Referenzmaterialien vermessen.

Zum Einsatz kam ein Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ 3030 der Firma Perkin Elmer mit Zeemann-Untergrundkorrektur. Verwendet wurden Graphitrohre mit L'vov- Plattform. Als Matrixmodifizier diente eine Lösung von 2 µg Palladium in 10 µl. Gemessen wurde auf der Wellenlänge 228,8 nm mit einer Spaltbreite von 0,7 nm. Das verwendete Temperaturprogramm wird in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Temperaturprogramm zur Bestimmung von Cadmium mittels G-AAS

Step	Time (s)	Iso-Time (s)	Temp (°C)
1	5	5	90
2	5	10	120
3	20	5	300
4	5	5	500
5	10	10	900
6	0	5	1600
7	1	5	2650

Hydrid- AAS

Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgte mittels Hydrid-AAS in Anlehnung an DIN EN 1483 (E 12):1997-08.

Parallel zu den untersuchten Proben wurden zur Qualitätssicherung zertifizierte Referenzmaterialien vermessen.

Die Messungen zur Quecksilberbestimmung wurden durchgeführt mit dem „Lab- Analyzer 254“ der Firma Mercury Instruments.

### 3.3 Auswertung von Ringversuchsdaten für die Parameter der BBodSchV

Vor dem Hintergrund einer Berücksichtigung von Messunsicherheiten bei der Bewertung von Messergebnissen im Hinblick auf eine Überschreitung oder Einhaltung von Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerten wird eine umfangreiche Auswertung von Ringversuchen vorgenommen. Ziel der Auswertung ist eine parameterspezifische Angabe der Messunsicherheit. Diese Messunsicherheit ist bei einer Bewertung von Messergebnissen zu berücksichtigen.

Die in Ringversuchen ermittelten Vergleichsstandardabweichungen stellen eine geeignete Grundlage dar, um die Größenordnung von zu erwartenden Messunsicherheiten von Messergebnissen nach BBodSchV zu erfassen. Der Aufwand zur Bestimmung der Messunsicherheit muss für den Vollzug der BBodSchV handhabbar und nachvollziehbar sein.

#### 3.3.1 Ringversuchsdaten

In der Auswertung werden nur Ringversuche berücksichtigt, die Untersuchungsverfahren entsprechend des Anhanges 1 der BBodSchV zugelassen haben und die mit der Matrix Boden durchgeführt wurden. Für Stoffe und Stoffgruppen mit einer schlechten Datenlage werden, um die Anzahl der Datensätze zu vergrößern, zusätzliche Ringversuchsdaten einbezogen, bei denen die Analysenverfahren den Laboratorien freigestellt waren (R-CONCEPT, 2001-2006).

Weiterhin sollten die Ringversuche nach Möglichkeit mit der robusten Statistik ausgewertet worden sein (DIN 38402-45: 2003-09).

Mit zunehmenden Erfahrungen der Laboratorien in der Anwendung der Verfahren sowie mit fortschreitendem Stand der Technik werden bessere Ergebnisse hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Richtigkeit erzielt. Daher wurden möglichst nur Ringversuchsdaten, die ab 1998 veranstaltet wurden, in die Auswertung einbezogen.

Die mit der Matrix Boden durchgeführten Ringversuche zur Analytik von organischen und anorganischen Schadstoffen wurden von den Ringversuchsveranstaltern unter verschiedenen Zielsetzungen ausgerichtet. Bisher werden nur von einigen Bundesländern (z.B. Hamburg) regelmäßig Ringversuche zur Eignungsprüfung der Laboratorien entsprechend der BBodSchV organisiert. Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) veranstaltet regelmäßig Ringversuche zur Bestimmung von organischen und anorganischen Schadstoffen in belasteten Böden im Rahmen der Erkundung kontaminationsverdächtiger und kontaminierter Flächen auf Bundesliegenschaften.

Die im Rahmen der Bodenzustandserhebung Wald (BZE II) durchgeführten Ringversuche dienten folgenden Zielsetzungen (BZE, 2005):

- Überprüfung und Dokumentation der Reproduzierbarkeit der im Rahmen der BZE II eingesetzten Labor-Methoden und Verfahren
- Ermittlung des Bedarfes an Überarbeitung und Fortentwicklung der im Rahmen der BZE II eingesetzten Labormethoden und -verfahren
- Erhebung einer Datengrundlage zur Zulassung und regelmäßigen Überprüfung der Messqualität der an der BZE II beteiligten (Länder-)Labore

Die Gehalte von Schadstoffen in den Bodenproben der BZE-Ringversuche (BZE, 2005) liegen im Gehaltsbereich der Vorsorge- und Hintergrundwerte, während es sich bei den Ringversuchsbodenproben der BAM vorwiegend um belastete Bodenproben handelt.

Im Rahmen der Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV, 1992) werden von den Bundesländern regelmäßig Ringversuche zur Kompetenzbestätigung und Notifizierung der Untersuchungsstellen

durchgeführt. Die Untersuchung von Elementgehalten in Bodenproben im Königswasserextrakt nach DIN ISO 11466: 1997-06 ist ebenfalls Bestandteil dieser Ringversuche. Diese Daten wurden von den Fünf-Länder-Ringversuchen (Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland) sowie von Brandenburg, der Hansestadt Hamburg und Nordrhein-Westfalen zur Verfügung gestellt.

Die einbezogenen Ringversuche des Ringversuchsveranstalters R-CONCEPT werden unter der Zielsetzung der externen Qualitätssicherung für Laboratorien durchgeführt (R-CONCEPT, 2001-2006).

In die Gesamtauswertung wurden die folgenden Ringversuchsdaten einbezogen:

- BAM/OFD-Ringversuche (BAM, 1997; 1998a; b; 2000a; b; 2001; 2003; 2004b; 2005-2007)
- Ringversuche der Hansestadt Hamburg zur Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (HH, 1998b; 2000b; 2002a; 2003b; 2004; 2006)
- BZE-Ringversuch (BZE, 2005)
- Klärschlammringversuche (Matrix Boden) der Fünf-Länder-Ringversuche (Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland (5-LÄNDER, 1999-2004) sowie aus Brandenburg (BB, 2000-2003; 2005), Hansestadt Hamburg (HH, 1998a; 1999; 2000a; 2001; 2002b; 2003a; 2005) und Nordrhein-Westfalen (NRW 1998; 2000-2002; 2005)
- Validierungsringversuche aus Normen (DIN 38414-24: 2000-10; DIN ISO 14154: 2005-12; DIN ISO 18287: 2006-05)
- Ringversuche zur externen Qualitätssicherung für Laboratorien (R-CONCEPT, 2001-2006)

### 3.3.2 Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten

Die Vergleichsstandardabweichungen  $s_R$  aus Ringversuchen werden direkt als kombinierte Messunsicherheit übernommen (Gleichung 13). Die Messunsicherheit, die aus Vergleichsstandardabweichungen entsprechend Gleichung 13 und Gleichung 6 mit einem Erweiterungsfaktor von  $k = 2$  berechnet wird, wird im Folgenden als Parameter-Messunsicherheit ( $MU$ ) bezeichnet (TERYTZE, NESTLER & LÜCK, 2006).

Die Auswertung der Ringversuchsdaten erfolgt über den gesamten Gehaltsbereich der Ringversuchsproben. Für die Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt werden die Gehaltsbereiche der Ringversuchsproben zusätzlich in Abhängigkeit der Größenordnung der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte der BBodSchV gruppiert:

Gruppe I: Gehaltsbereich für die Vorsorgewerte < 2 mg/kg TM für Cadmium und Quecksilber, < 10 mg/kg TM und 10-100 mg/kg TM

Gruppe II: Gehaltsbereich der Prüf- und Maßnahmenwerte 10-100 mg/kg TM, 100-1000 mg/kg TM und > 1000 mg/kg TM

Für die Parameter-Messunsicherheiten werden folgende statistische Kenngrößen, bei ausreichender Datenlage, berechnet: arithmetischer Mittelwert, Median, Minimum, Maximum und der Modalwert für die Messunsicherheit (häufigster Wert der Datengruppe aus gerundeten Werten). Die Spannweite der Bodengehalte wird durch die minimalen und maximalen Bodengehalte dargelegt.

Um die Messunsicherheit im praktischen Vollzug der BBodSchV regeln zu können, wurden auf der Grundlage der ausgewerteten Ringversuche Parameter-Messunsicherheiten basierend auf den gerundeten Mittelwerten sowie Medianen abgeleitet.

### 3.4 Regressionsfunktionen

Unabhängig vom Analyten, von der Matrix, der Probenvorbereitung sowie der Analysetechnik kann die relative Vergleichsstandardabweichung der Analyseergebnisse durch eine einfache Exponentialfunktion, die so genannte Horwitzfunktion, beschrieben werden (HORWITZ et al., 1980):

$$\sigma_R = 2^{[1-0,5\log(c)]} \tag{23}$$

$\sigma_R$       theoretische relative Vergleichsstandardabweichung (%)

$c$           Gehalt als Massefraktion (1 ppm = 1 mg/kg =  $10^{-6}$ )

Es gilt zu überprüfen, ob die Vergleichsstandardabweichungen aus den Ringversuchen eine Gehaltsabhängigkeit entsprechend der Horwitzfunktion zeigen.

Die Gehalte sowie die Vergleichsstandardabweichungen der Ringversuchsproben werden in Massefraktion umgerechnet (1 mg/kg =  $10^{-6}$ ) und logarithmiert:

$$\log_{10} \sigma_I = a \log_{10} c + b \tag{24}$$

Eine lineare Regression wird mit  $c$  als unabhängige oder erklärende Variable und mit  $s_R$  als abhängige oder Antwortvariable durchgeführt. Mit einem t-Test wird überprüft, ob die Koeffizienten (Steigung und Achsenabschnitt) signifikant von Null abweichen.

Die Signifikanz des linearen Regressionsmodells kann mit einem F-Test ermittelt werden. Die durch die Regression erklärbare Varianz wird mit der unerklärten Varianz verglichen. Da in dem statistischen Modell nur eine erklärende Variable enthalten ist, wird die lineare Regression nur in dem Fall als signifikant beurteilt, wenn die Steigung der Regressionsgeraden signifikant ist. Folglich führen die Ergebnisse des t-Test und des F-Test zum gleichen Ergebnis.

Mit dem Statistik-Program R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2006) wird das lineare Regressionsmodell `lm(formula = sR ~ c)` mit der Funktion `summary()` analysiert, so dass folgende Parameter (hier mit Bsp.) für die lineare Regression ausgegeben werden:

```
Call:
lm(formula = sR ~ c)
Residuals:
  Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.18967  -0.06222  -0.01046   0.06783   0.23714

Coefficients:
            Estimate      Std. Error    t value    Pr(>|t|)
(Intercept) -1.11554      0.13507     -8.259    5.23e-10 ***
c            0.91006      0.03059     29.747    < 2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.09753 on 38 degrees of freedom
Multiple R-Squared:  0.9588,    Adjusted R-squared:  0.9577 (Pearsons Korrelationskoeffizient mit n-2)
F-statistic: 884.9 on 1 and 38 DF, p-value: < 2.2e-16
```

Zur Überprüfung der linearen Regressionsfunktion wird ein Korrelationstest (Pearson's product moment correlation) mit der Funktion `cor.test(c, sR)` in R durchgeführt, so dass folgende Ausgabe (hier mit Bsp.) erhalten wird:

```
Pearson's product-moment correlation
data: c and sR
t = 29.7473, df = 38, p-value < 2.2e-16
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 0.9607407 0.9890247
sample estimates:
 cor
0.9791964
```

Anschließend werden aus den Parametern der log-linearen Regressionsfunktionen die Exponentialfunktionen ermittelt:

$$\sigma = b \cdot c^a \quad (25)$$

Zur Berechnung der Vergleichsstandardabweichung in Massefraktionen (1 ppm = 1 mg/kg = 10<sup>-6</sup>) kann die Horwitzfunktion entsprechend der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\sigma_R = 0,02 \cdot c^{0,8495} \quad (26)$$

bzw. in linearisierter Form

$$\log_{10} \sigma_R = 0,8495 \log_{10} c - 1,6990 \quad (27)$$

Eine der Horwitzfunktion ähnliche Funktion, die so genannte Horwitzlikefunktion wurde für die Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung hergeleitet (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995):

$$\sigma_T = 0,023 \cdot c^{0,8255} \quad (28)$$

$$\log_{10} \sigma_T = 0,8255 \log_{10} c - 1,6382 \quad (29)$$

$\sigma_T$  theoretische Vergleichsstandardabweichung für Ringversuche zur Eignungsprüfung als Massefraktion (1 ppm = 1 mg/kg = 10<sup>-6</sup>)

Die theoretische Reproduzierbarkeit einer Methode kann anhand des Horrat-Faktor *HorRat* charakterisiert werden:

$$HorRat = \frac{s_R}{\sigma_R} \quad (30)$$

*HorRat* Horrat-Faktor, wenn  $\leq 2$ , dann hat die Methode eine ausreichende Reproduzierbarkeit

$s_R$  relative Ringversuchsvergleichsstandardabweichung (%)

$\sigma_R$  theoretische relative Vergleichsstandardabweichung nach Horwitzfunktion (%)

### 3.5 Messunsicherheit aus der laborinternen Methodvalidierung

Vorhandene Daten, die im Rahmen der Qualitätskontrolle und Qualitätsfeststellung entsprechend Anhang 1 der BBodSchV ermittelt werden, können zur Bestimmung der Messunsicherheit eingesetzt werden.

Zur Ermittlung der „laborindividuellen Messunsicherheit des Verfahrens“ werden die Unsicherheitskomponenten der Präzision und Richtigkeit miteinander kombiniert. Die Laborvergleichspräzision und/oder die relative Standardabweichung der wiederholten Messung einer Bodenprobe können als Unsicherheitskomponenten der Präzision herangezogen werden. Die Unsicherheitskomponente der Richtigkeit wird als systematische Messabweichung, die durch Messung zertifizierter Referenzmaterialien oder Teilnahme an Ringversuchen quantifiziert wird, ausgedrückt. Die Schätzung der Messunsicherheit erfolgt nach folgenden Schritten (NORDTEST, 2004):

- Schritt 1:** Festlegung der Ergebnisgröße und des Analysenverfahrens
- Schritt 2:** Erfassung der Verfahrensstandardabweichung und Identifikation weiterer Unsicherheitsquellen, z. B. Inhomogenität der Untersuchungsproben sowie Typ B Unsicherheiten
- Schritt 3:** Quantifizierung der systematischen Unsicherheitskomponenten
- Schritt 4:** Umwandlung in Standardunsicherheiten
- Schritt 5:** Berechnung der kombinierten Messunsicherheit
- Schritt 6:** Berechnung der kombinierten Messunsicherheit durch Festlegung von Erweiterungsfaktoren

Es galt zu überprüfen, inwiefern die Vorgehensweise der Schätzung der Messunsicherheit nach dem Nordtest-Report (NORDTEST, 2004) eine praktikable Vorgehensweise entsprechend den Anforderungen der BBodSchV darstellt.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Schätzung der Messunsicherheit beschrieben. Für die Stoffgruppen, für die keine zertifizierten Referenzmaterialien im Rahmen dieser Arbeit vorlagen, wurde die systematische Messabweichung anhand von dotierten Bodenproben ermittelt.

### 3.5.1 Festlegung des Analysenverfahrens

Im ersten Schritt zur Ermittlung der Messunsicherheit werden das anzuwendende Analysenverfahren und die Ergebnisgröße festgelegt. Die angewendeten Analysenverfahren sind im Kapitel 3.2 beschrieben.

### 3.5.2 Kalibrierung

Die Unsicherheit aus der Kalibrierung wird nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet (Beispiel A.5 bzw. Anhang E.3 im EURACHEM/CITAC, 2004):

$$\text{var}(x_{pred}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \quad (31)$$

$$\text{mit } S^2 = \frac{\sum (y_i - y_{fi})^2}{(n - 2)} \quad (32)$$

$x_{pred}$  Massenanteil in der Untersuchungsprobe aus der Kalibrierfunktion

$\text{var}(x_{pred})$  Varianz des Massenanteils in der Untersuchungsprobe

$\bar{x}$  Mittelwert der Kalibrierkonzentration  $x_i$

$x_i$  Kalibrierkonzentration  $i$

$b$  Steigung der Regressionsgeraden

$p$  Anzahl der Messungen für  $x_{pred}$

$n$  Anzahl der Kalibrierpunkte

$y_i$  Mittelwerte der Response signale

$y_{fi}$  Response signal aus der Kalibrierfunktion

$$u(x, pred) = \sqrt{\text{var } x, pred} \quad (33)$$

$u(x, pred)$  Standardunsicherheit der Analytkonzentration aus der Kalibrierung

### 3.5.3 Erfassung der Präzision des Analysenverfahrens

Die Methodenpräzision bezieht sich auf die Änderung der Ergebnisse, wenn bei der Analytik ein oder mehrere Faktoren wie Zeit, Ausrüstung oder Bediener innerhalb eines Laboratoriums verändert werden.

Zur Messunsicherheitsberechnung für die Methodenpräzision können folgende Messdaten herangezogen werden (NORDTEST, 2004):

- Stabile Kontrollproben durchlaufen den gesamten analytischen Prozess. In der Regel für eine Probe mit einer geringen Konzentration und einer hohen Konzentration.
- Kontrollproben durchlaufen nicht den gesamten analytischen Prozess. Die Unsicherheit wird aus den Kontrollproben und aus Doppelbestimmungen von realen Proben mit unterschiedlichen Konzentrationsbereichen ermittelt.
- Instabile Kontrollproben

Zur Ermittlung der laborindividuellen Präzision wird eine reale Bodenprobe als laborinternes Referenzmaterial ausgewählt. Die Messungen erfolgen möglichst unabhängig voneinander, z.B. an verschiedenen Tagen, durch unterschiedliche Mitarbeiter/innen und an unterschiedlichen Geräten. Daraus kann die Standardabweichung  $s$  nach Gleichung 4 berechnet werden.

Die Standardabweichung des laborinternen Referenzmaterials kann direkt als Unsicherheit der Methodenpräzision übernommen werden:

$$u(R_w) = s_{R_w} \quad (34)$$

- $u(R_w)$  Standardunsicherheit der Methodenpräzision
- $R_w$  Reproduzierbarkeit innerhalb des Laboratoriums
- $s_{R_w}$  Methodenpräzision

Da keine Referenzmaterialien oder reale Bodenproben für Mehrfachbestimmungen im Rahmen dieser Arbeit verfügbar waren, wird aus den Standardabweichungen der Messung der dotierten Bodenproben der verschiedenen Gehaltsniveaus eine gepoolte Standardabweichung berechnet. Mit einer Erweiterung um verschiedene Gruppen  $m$  in die Gleichung kann die Anzahl der Freiheitsgrade vergrößert werden. Diese Standardabweichung wird im Englischen als „pooled standard deviation“ bezeichnet (GUM, 1993; DIN ISO 5725-2: 2002-12)

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j - 1) \cdot s_j^2}{(\sum_{j=1}^m n_j) - m}} \quad (35)$$

- $s_j$  Standardabweichung der Werte innerhalb der j-ten Gruppe von Messungen
- $m$  Anzahl der Gruppen verschiedener Messungen
- $n_j$  Anzahl der Messungen in der j-ten Gruppe

Um die Standardunsicherheit der Probe zu erfassen, werden die dotierten Bodenproben in unabhängigen Doppelbestimmungen gemessen. Daraus kann die Standardunsicherheit der Probe ermittelt werden:

$$u_{Pr} = \frac{s_{Pr}}{\sqrt{n}} \quad (36)$$

- $u_{Pr}$  Standardunsicherheit der Probe
- $s_{Pr}$  Standardabweichung aus unabhängigen Mehrfachbestimmungen der Probe
- $n$  Anzahl der Mehrfachbestimmungen

### 3.5.4 Quantifizierung der systematischen Unsicherheitskomponente des Analysenverfahrens

#### Zertifizierte Referenzmaterialien

Zur Kontrolle der Richtigkeit von Analyseergebnissen wird parallel ein zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM) nach genau dem gleichen Verfahren wie die zu untersuchende Probe analysiert. Als Maß für die Richtigkeit des Analyseergebnisses wird die Abweichung des Ergebnisses vom zertifizierten Wert, angesehen. Dazu ist es erforderlich, dass die Zusammensetzung des ZRM der zu untersuchenden Probe so ähnlich ist, dass das Ergebnis der ZRM-Analyse repräsentativ für die zu untersuchende Probe ist (TRAUB et al., 2002).

Der im (NORDTEST, 2004) vorgestellte Ansatz zur Berücksichtigung der Unsicherheit der systematischen Messabweichung ist im Wesentlichen eine Anpassung für die Messung zertifizierter Referenzmaterialien oder dotierter Bodenproben. Neben der systematische Messabweichung als Differenz zum zertifizierten Wert (*bias*) sind die Unsicherheit des nominalen oder zertifizierten Wertes,  $u(x_{ref})$  auch die Messung dieser Differenz, wenn nur eine Messreihe vorliegt, für die Unsicherheit der systematischen Messabweichung zu berücksichtigen:

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u^2(x_{ref})} \quad (37)$$

- $u(bias)$  Unsicherheit der systematischen Messabweichung
- $bias$  systematische Messabweichung ( $bias = x_{Lab} - x_{Ref}$  mit  $x_{Lab}$ : Messwert Labor und  $x_{Ref}$ : (zertifizierter) Referenzwert
- $s$  Standardabweichung aus der Kontrollanalyse
- $u(x_{ref})$  Unsicherheit des zertifizierten Referenzmaterials

Wenn mehrere zertifizierte Referenzmaterialien untersucht wurden, kann die Messunsicherheit der systematischen Messabweichung mit Hilfe des „Root Mean Square“ für die systematischen Messabweichungen (Gleichung 39) und für die Unsicherheit der Referenzmaterialien (Gleichung 40) bestimmt werden:

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + RMS_{u(x_{ref})}^2} \quad (38)$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}} \quad (39)$$

$$RMS_{u_{ref}} = \sqrt{\frac{\sum (u_{ref})^2}{n}} \quad (40)$$

$$|\bar{x} - x_{ref}| < U_{bias} = 2 \cdot \sqrt{u_{mess}^2 + u_{CRM}^2} \quad (41)$$

Wenn die systematische Messabweichung *bias* kleiner ist als die Unsicherheit des Messwertes, dann unterscheidet sich der mittlere Messwert des CRM nicht wesentlich vom zertifizierten Wert.

Nach dem EUROLAB Leitfaden liegt eine systematische Messabweichung vor, wenn die folgende Ungleichung erfüllt ist (EUROLAB, 2006):

$$|\bar{x} - x_{ref}| > 2 \cdot \sqrt{\frac{s^2}{n} + u(x_{ref})^2} \quad (42)$$

### Dotierte Bodenproben

Zur Herstellung der dotierten Bodenproben wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt (siehe auch Berechnungsbeispiel im Anhang E): Herstellung von Stammlösungen, Zwischenverdünnungen sowie die Wägung der Bodenproben. In die Herstellung der dotierten Bodenproben gingen folgende Unsicherheiten ein:

- Reinheit der Substanz (Herstellerangaben als Rechteckverteilung)
- Gewicht der Substanz (Ablesegenauigkeit der Waage)
- Volumen der Messkolben (Herstellerangaben als Dreiecksverteilung)
- Masse des Bodens (Ablesegenauigkeit der Waage)
- Volumen der dosierten Stammlösung bzw. der Verdünnungen (Herstellerangaben als Dreiecksverteilung)

Der Analytgehalt in den Bodenproben wurde wie folgt berechnet:

$$c_{dotiert} = \frac{m_{Stoff} \cdot P_{Stoff}}{V_{MesskolbenI}} \cdot \frac{V_{PipetteI}}{V_{MesskolbenII}} \cdot \frac{V_{Pipette}}{TM} \quad (43)$$

- $m_{Stoff}$  Masse des eingewogenen Stoffes
- $P_{Stoff}$  Reinheit des Analyten laut Herstellerangaben
- $V$  Volumina der verschiedenen Messkolben oder Pipetten
- $TM$  Trockenmasse des Bodens

Die mit den Größen der Gleichung 43 verbundene relative Unsicherheit der einzelnen Komponenten wird mit der Unsicherheit des Analytgehalts kombiniert:

$$u(C_{recovery}) = \sqrt{\left(\frac{u(P_{Stoff})}{P_{Stoff}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{Stoff})}{m_{Stoff}}\right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{u(V_i)}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u(TM)}{TM}\right)^2} \quad (44)$$

- $u(C_{recovery})$  Unsicherheit des Analytgehalts
- $u$  Unsicherheit
- $V_i$  Volumina der verschiedenen Messkolben oder Pipetten

Die dotierten Bodenproben wurden auf Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol untersucht, um die Wiederfindungsraten und die systematischen Messabweichungen zu bestimmen. Die mittlere Wiederfindungsrate ist dabei definiert als:

$$\bar{R} = 100\% \cdot \frac{\bar{x}}{x_{soll}} \quad (45)$$

- $\bar{R}$  mittlere Wiederfindungsrate  
 $\bar{x}$  Mittelwert des Analytgehalts der dotierten Bodenprobe  
 $x_{soll}$  dotierter Analytgehalt in der Bodenprobe

Um zu überprüfen, ob die mittlere Wiederfindung signifikant von 1 abweicht wurde ein t-Test durchgeführt (EURACHEM/CITAC, 2004):

$$t = \frac{1 - \bar{x}}{u(\bar{R})} \quad (46)$$

- $t$  Prüfgröße  
 $\bar{x}$  Mittelwert des Analytgehalts der dotierten Bodenprobe  
 $u(\bar{R})$  Standardunsicherheit der Wiederfindungsrate

Die Standardunsicherheit der mittleren Wiederfindungsrate  $u(\bar{R})$  wird aus der Standardabweichung des Analytgehalts der dotierten Bodenproben berechnet (EURACHEM/CITAC, 2004):

$$u(\bar{R}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (47)$$

- $s$  Standardabweichung des Analytgehalts der dotierten Bodenprobe  
 $n$  Anzahl der Mehrfachbestimmungen

Das Ergebnis wird mit dem zweiseitigen kritischen Wert  $t_{crit}$  mit  $n-1$  Freiheitsgraden bei einem 95%-Vertrauensniveau verglichen (wobei  $n$  die Zahl der Ergebnisse ist, die zur Abschätzung der Wiederfindung verwendet wurden). Wenn  $t$  größer als oder gleich dem zweiseitigen kritischen Wert ist, dann ist die Wiederfindung signifikant von 1 verschieden.

Die systematische Messabweichung sollte idealerweise mit mehreren unterschiedlichen dotierten Bodenproben untersucht werden, so dass der  $RMS$  (Root Mean Square) entsprechend der Gleichung 39 (mit  $\bar{x}$ : Mittelwert des Analytgehalts der dotierten Bodenprobe,  $x_{Ref}$  dotierter Analytgehalt in der Bodenprobe und  $n$ : Anzahl der dotierten Bodenproben) berechnet werden kann.

Die Unsicherheit der systematischen Messabweichung errechnet sich entsprechend Gleichung 37 bzw. nach Gleichung 38 mit den entsprechenden Größen für die dotierten Bodenproben.

### 3.5.5 Umwandlung in Standardunsicherheiten

In der Analytik treten neben der Normalverteilung und der t-Verteilung noch weitere Verteilungen, wie die Rechtecksverteilung und die Dreiecksverteilung, auf. Die Rechtecksverteilung und Dreiecksverteilung werden verwendet, wenn keine experimentellen Daten zur Streuung vorliegen und auf Daten aus Schätzungen, Erfahrungen, Herstellerangaben oder Angaben aus der Literatur zurückgegriffen wird.

#### Normalverteilung

Eine Normalverteilung kann in folgenden Fällen angewendet und entsprechend in Standardunsicherheiten umgewandelt werden:

1. Das Messergebnis wird durch wiederholte Messungen ermittelt. Zu dem Messergebnis kann eine Standardabweichung berechnet werden, die in diesem Fall als Standardunsicherheit übernommen werden kann:

$$u(x) = s \quad (48)$$

2. Die Unsicherheit wird, ohne die Verteilung näher zu spezifizieren, als Standardabweichung, als relative Standardabweichung oder Variationskoeffizient angegeben.
3. Wenn eine Unsicherheit als ein Konfidenzintervall  $\pm a$  bei einem bestimmten Konfidenzniveau  $p\%$  angegeben ist, dann ist der Wert  $a$  durch die entsprechende Prozentzahl der Normalverteilung für dieses Vertrauensniveau zu teilen. Für eine Normalverteilung bei einem Konfidenzniveau von 95% ist folgende Gleichung anzuwenden:

$$u(x) = \frac{a}{1,96} \quad (49)$$

#### Rechtecksverteilung

Die symmetrische Rechtecksverteilung wird verwendet, wenn Grenzen  $\pm a$ , die von einem Zertifikat oder anderen Spezifikationen ohne die Angabe eines Vertrauensniveaus und der Kenntnis der Form der Verteilung angegeben sind. Dann ist es angemessen, von einer Rechtecksverteilung mit einer Standardabweichung von  $a/\sqrt{3}$  auszugehen. Die Umwandlung in eine Standardunsicherheit ist demzufolge:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (50)$$

#### Dreiecksverteilung

Die Dreiecksverteilung wird herangezogen, wenn ein wahrscheinlichster Schätzwert  $x$ , der sich innerhalb eines maximalen Bereiches  $\pm a$  befindet, mit einer symmetrischen Verteilung vorliegt.

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (51)$$

### **3.5.6 Berechnung der kombinierten und erweiterten Messunsicherheit**

Die quantifizierten Unsicherheitskomponenten enthalten eine Zahl quantifizierter Anteile der gesamten Unsicherheit, die mit einzelnen Quellen oder mit dem zusammengefassten Effekt verschiedener Quellen verbunden sind. Diese Anteile können als Standardunsicherheiten ausgedrückt und als kombinierte Unsicherheit angegeben werden (EURACHEM/CITAC, 2004).

Um die kombinierte Messunsicherheit zu erhalten, wird die Quadratwurzel aus der Summe der quadrierten Unsicherheitskomponenten gezogen:

$$u_c = \sqrt{u^2(R_w) + u^2(bias) + u_{pr}^2} \quad (52)$$

$u_c$	kombinierte Messunsicherheit
$u(R_w)$	Standardunsicherheit der Methodenpräzision
$u(bias)$	Standardunsicherheit der systematischen Messabweichung
$u_{pr}$	Standardunsicherheit der Bodenprobe

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). Die kombinierte Messunsicherheit wird nach Gleichung 13 berechnet.

### 3.6 Unsicherheitsbeitrag aus der Inhomogenität von Bodenproben

Der Unsicherheitsbeitrag aus der Inhomogenität der Bodenproben wurde mit den Analyseergebnissen der Versuchsböden des ERNTE-Forschungsvorhabens (JESSEN-HESSE et al., 2004) analysiert.

Zur Quantifizierung der Inhomogenität der Bodenproben wurde ein verschachteltes Versuchsdesign konzipiert (Abbildung 7). Die Varianz der Inhomogenität wird nach folgender Gleichung berechnet (ISO/TC69/SC6/WG7, 2000):

$$s_{inh}^2 = \frac{1}{K-1} \sum_{k=1}^K (\bar{Y}_k - \bar{Y})^2 - \frac{1}{K \cdot J \cdot (J-1)} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J (\bar{Y}_{kj} - \bar{Y}_k)^2 \quad (53)$$

$\bar{Y}_k$  Mittelwert jeder Teilprobe:

$$\bar{Y}_k = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \bar{Y}_{kj} \quad (54)$$

$\bar{Y}$  Gesamtmittelwert:

$$\bar{Y} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \bar{Y}_k \quad (55)$$

$K$  Anzahl der Teilproben

$J$  Anzahl der Messungen pro Teilprobe

Die Gesamtvarianz wird für den Fall, dass die Varianz der Inhomogenität der Proben  $s_{inh}^2$  signifikant  $> 0$  ist, wie folgt berechnet:

$$s_{gesamt}^2 = \sqrt{\frac{K+1}{K} s_{inh}^2 + \frac{KJ+1}{KJ} s_r^2} \quad (56)$$

Wenn  $s_{inh}^2 \leq 0$ , wird die Gesamtvarianz entsprechend folgender Gleichung berechnet:

$$s_{gesamt}^2 = \frac{1}{\sqrt{KJ}} s_r \quad (57)$$

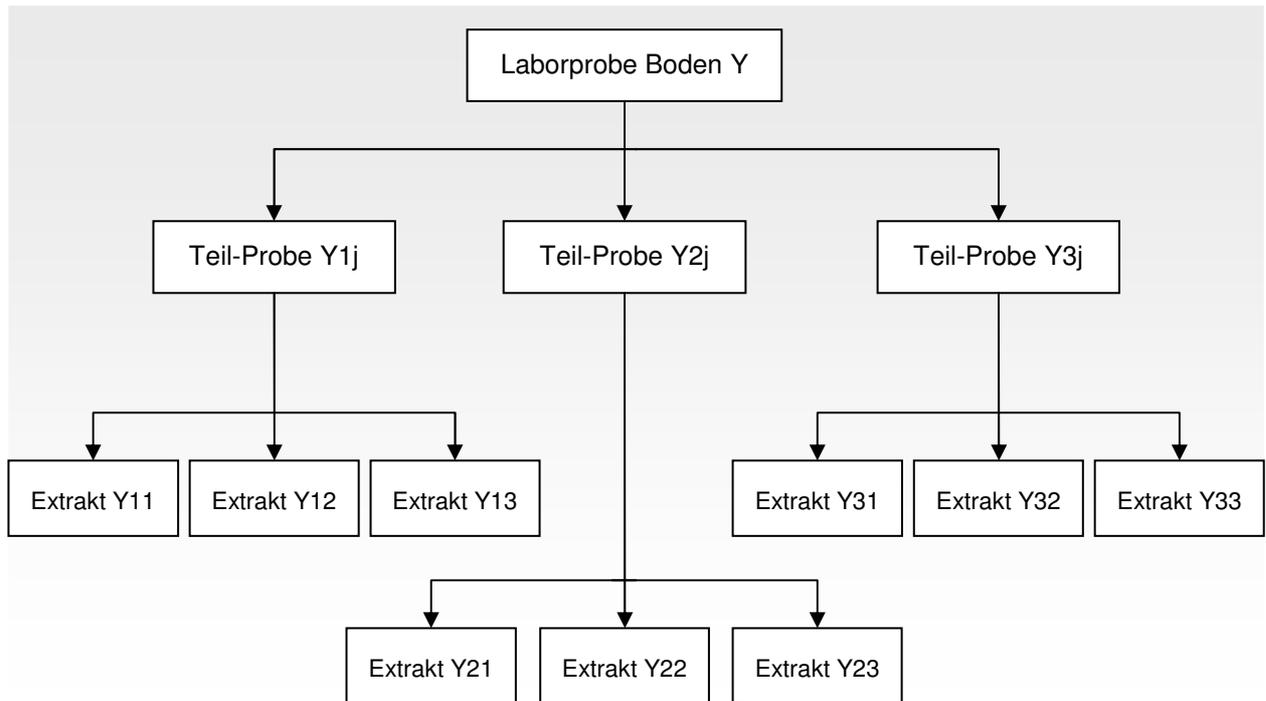


Abbildung 7: Probenschema zur Ermittlung der Inhomogenität der Proben

### 3.7 Unsicherheit der Wassergehaltsbestimmung von Bodenproben

Zur Untersuchung der Unsicherheit der Wassergehaltsbestimmung von Bodenproben wird auf vorhandene Daten unkontaminierter Referenzböden, die zum Teil sehr unterschiedliche Wassergehalte aufweisen und unterschiedliche Bodeneigenschaften, zurückgegriffen (NESTLER, 2005b).

Die Untersuchung des Wassergehalts der Referenzböden erfolgte mit den sechs verschiedenen Böden, die vom Fraunhofer-Institut fuer Molekularbiologie und Angewandte Oekologie ausgewählt wurden. Die Bodenproben wurden luftgetrocknet und < 2 mm gesiebt vom Fraunhofer-Institut geliefert. Die Lagerung der Bodenproben erfolgte in Polyethylen-Flaschen.

Die Trockenmasse und der Wassergehalt der Böden wurden in Dreifachbestimmungen nach DIN ISO 11465: 1996-12 durchgeführt.

Die Standardabweichung aus der Wassergehaltsbestimmung wurde als Standardunsicherheit für die Messunsicherheit der Wassergehaltsbestimmung herangezogen. Die Ergebnisse einschließlich der Bodenarten der Referenzböden finden sich im Anhang B (Tabelle A 1 und Tabelle A 2) aufgeführt.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Schätzung der Messunsicherheit aus Ringversuchen

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden zur Ableitung von Messunsicherheiten für die Parameter des Anhanges 2 der BBodSchV erarbeitet (NESTLER, 2007b). Zur Methodenentwicklung wurden Abstimmungen mit dem Fachbeirat Bodenuntersuchungen, Umweltbundesamt (FBU), und dem Bundesministerium für Umweltschutz, Naturschutz und Reaktorsicherheit vorgenommen (NESTLER 2005a; 2006a), um für den Vollzug der BBodSchV eine praktikable und transparente Vorgehensweise zu entwickeln.

Insgesamt liegen für die organischen Stoffe und Stoffgruppen weitaus weniger Ringversuchsdaten vor als für die anorganischen Stoffe. Die Ergebnisse zur Berechnung der Parameter-Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen zeigen, dass insgesamt für die organischen Stoffe und Stoffgruppen höhere Parameter-Messunsicherheiten als für die anorganischen Stoffe gegeben sind.

Für einige Parameter des Anhanges 2 der BBODSCHV (1999), wie für Aldrin und Hexachlorbenzol, wurden bisher keine oder nur in begrenzten Umfang Ringversuche durchgeführt. Einige Ringversuche wurden zur Validierung der Verfahren absolviert, so dass diese Daten, wie z.B. für die Organochlorpestizide und für die PCB<sub>6</sub>, nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen.

#### 4.1.1 Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt

In der BBodSchV wurden Maßnahmen- und Prüfwerte für Arsen und Schwermetalle, basierend auf der Extraktion in Königswasser nach der DIN ISO 11466: 1997-06, festgelegt. Zur Bestimmung der Schwermetalle werden heutzutage insbesondere die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) sowie die Graphitrohr-, die Flammen-, Hydrid-, Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) sowie die Atomfluoreszenzspektrometrie eingesetzt (BAM, 2007).

Insgesamt bereitet den Laboratorien die Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt keine Probleme. In den Ringversuchen der BAM (2006; 2007) wurden keine signifikanten Abhängigkeiten zwischen den eingesetzten Bestimmungsmethoden und den Analyseergebnissen für jedes der Elemente, auch für die außerhalb der Toleranzgrenzen liegenden Werte, festgestellt.

Eine hohe Reproduzierbarkeit der ICP-MS-Messungen wurde in einem Vergleich zwischen den eingesetzten Bestimmungsmethoden im 2. Ringversuch nach BBodSchV des Instituts für Hygiene und Umwelt (HH, 2006) bestätigt. Minder- und Überbefunde, die teilweise starke Abweichungen zeigten, wurden mit den Bestimmungsmethoden Graphitrohr-AAS und ICP-OES beobachtet.

Die Ergebnisse zur Parameter-Messunsicherheit für Arsen und Schwermetalle im Königswasserextrakt werden zunächst für Arsen, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink dargestellt, da diese in den Ringversuchsproben in einem höheren Gehaltsbereich auftreten, als dies bei Cadmium und Quecksilber der Fall ist.

In Abbildung 8 bis Abbildung 13 sind die Parameter-Messunsicherheiten der Elemente Arsen, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink für den Gehaltsbereich bis 100 mg/kg TM ausgewählt, um die Messunsicherheit in diesem Gehaltsbereich zu veranschaulichen. Da für Bodengehalte > 100 mg/kg TM die Messunsicherheit in einem konstanten Bereich streut, wird dieser Bereich in den grafischen Darstellungen nicht berücksichtigt. In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind die Ergebnisse für Arsen, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink, unterteilt in verschiedene Gehaltsbereiche, dargelegt.

Die in den Ringversuchsbodenproben enthaltenen Gehalte an Cadmium und Quecksilber befinden sich einem niedrigeren Gehaltsbereich. Die Ergebnisse werden für Cadmium und Quecksilber für Bodengehalte < 2 mg/kg in der Abbildung 14 und Abbildung 15 wiedergegeben. In Tabelle 8 werden die Ergebnisse gruppiert nach Gehaltsbereichen vorgestellt.

Arsen

Für Arsen stehen zur Berechnung der Parameter-Messunsicherheit insgesamt 27 Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung zur Verfügung. Der durch die Ringversuche abgedeckte Gehaltsbereich liegt zwischen 2,61 mg/kg TM und 72,91 mg/kg TM, während sich die Prüfwerte und der Maßnahmenwert der BBODSCHV (1999) zwischen 25 mg/kg TM und 200 mg/kg TM befinden.

Abbildung 8 zeigt die Verteilung der Parameter-Messunsicherheit für Arsen über die Gehalte der untersuchten Ringversuchsbodenproben. Die Parameter-Messunsicherheit liegt für Gehalte > 10 mg/kg TM zwischen 15% und 47%. Für die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch wird eine Angabe der **Parameter-Messunsicherheit für Arsen von 25%** (gerundeter Median und Mittelwert über alle Daten) vorgeschlagen.

Im Validierungsringversuch zur horizontalen Normenentwicklung für die Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt in den Matrices Klärschlamm, Kompost und Boden (HORIZONTAL, 2007) wurden bei Arsen-Gehalten von 7,2 mg/kg TM und 20,66 mg/kg TM Vergleichsstandardabweichungen von 13,9% und 8,1% erzielt. Diese Daten würden sich gut in die vorhandenen Daten mit Parameter-Messunsicherheiten von 28% und 16% einreihen.

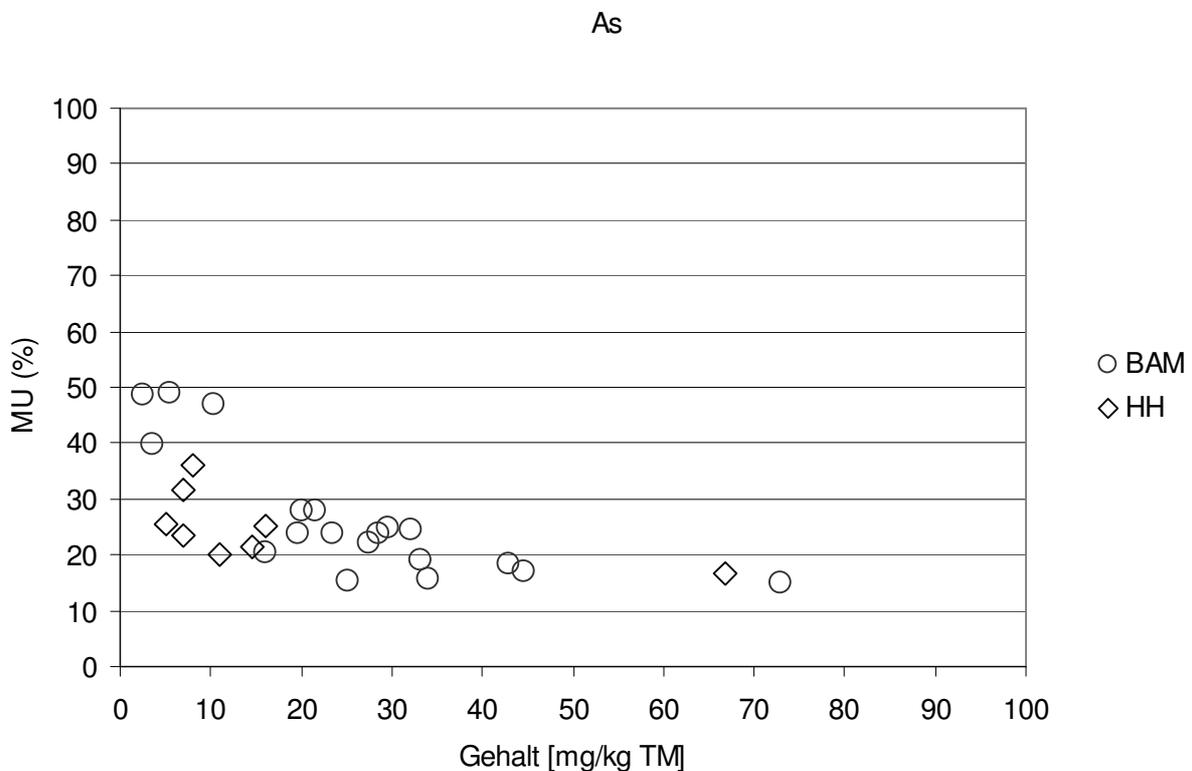


Abbildung 8: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Arsen** im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Chrom

Die Vorsorgewerte betragen für Chrom 30 mg/kg TM, 60 mg/kg TM und 100 mg/kg TM. Im entsprechenden Gehaltsbereich von 10-100 mg/kg TM stehen 59 Datensätze aus Ringversuchen zur Verfügung. Die Parameter-Messunsicherheit liegt zwischen 13% und 38% (Abbildung 9). Über die gesamten Daten wurden für die Parameter-Messunsicherheit ein Median von 20% und ein Mittelwert von 21% ermittelt, so dass für die Angabe der Parameter-Messunsicherheit alle vorhandenen Daten zugrunde gelegt werden können. Für **Chrom** wird eine **Parameter-Messunsicherheit von 20%** vorgeschlagen.

Die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch sind zwischen 200 mg/kg TM und 1000 mg/kg TM verordnet. Im Gehaltsbereich > 100 mg/kg TM wurden insgesamt 15 Bodenproben in Ringversuchen untersucht. Die vorhandenen Parameter-Messunsicherheiten für diesen Gehaltsbereich liegen zwischen 13% und 23%. Infolge der Datenlage für Chrom ist die Festlegung der Parameter-Messunsicherheit für die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch, basierend auf den Parameter-Messunsicherheiten über den gesamten Gehaltsbereich, zu empfehlen.

Die Daten zeigen, dass im Gehaltsbereich < 10 mg/kg TM höhere Parameter-Messunsicherheiten und im Gehaltsbereich > 100 mg/kg TM niedrigere als der Median von 20% bzw. der Mittelwert von 21% über alle Daten zu erwarten sind.

Die Vergleichsstandardabweichungen, die im Validierungsringversuch (HORIZONTAL, 2007) für Bodengehalte von 18,07 mg/kg TM und 51,2 mg/kg TM ermittelt wurden, betragen 7,0% und 8,1%. Diese ergeben Parameter-Messunsicherheiten von 14% und 16%. Die Werte decken sich gut mit den vorliegenden Ergebnissen.

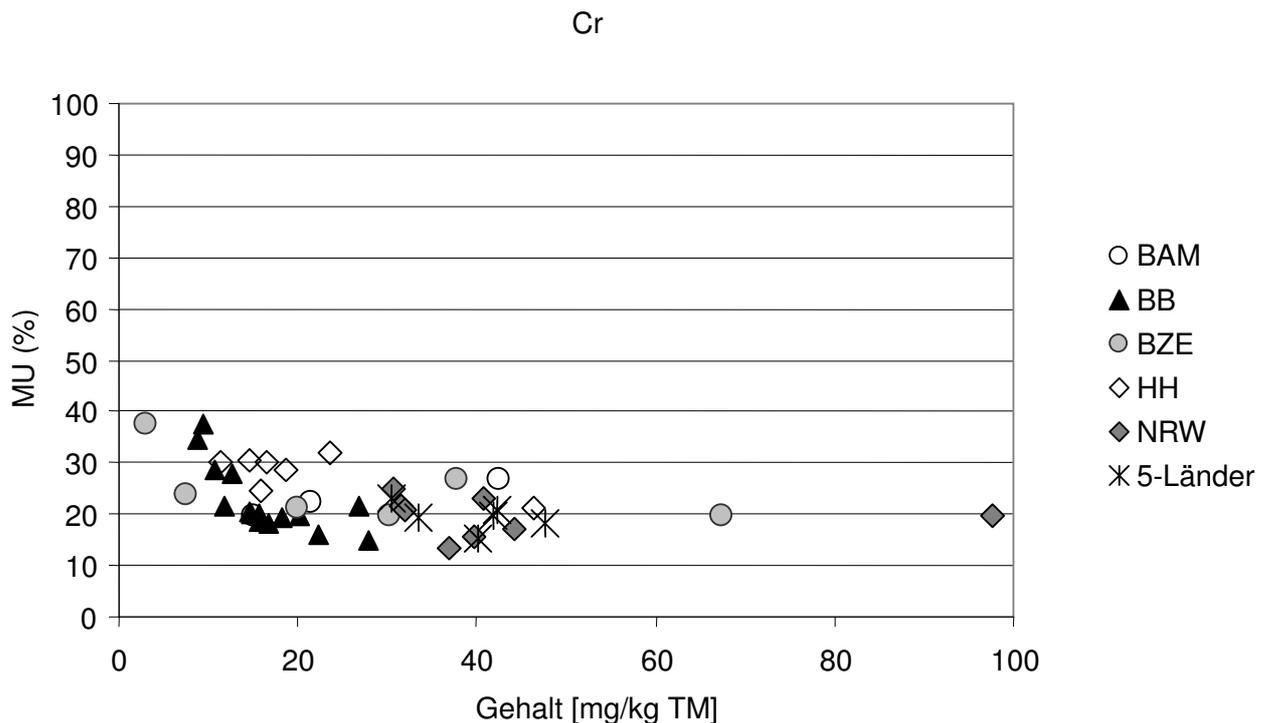


Abbildung 9: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Chrom** im Königswasserextrakt für Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Kupfer

In der BBODSCHV (1999) sind für den Wirkungspfad Boden-Mensch keine Prüfwerte für Kupfer festgelegt. Für den Schadstoffübergang Boden-Nutzpflanze auf Grünlandflächen ist unter Nr. 2.3, Anhang 2 BBODSCHV (1999), ein Maßnahmenwert von 1300 mg/kg TM, bzw. bei Grünlandnutzung durch Schafe ein Wert von 200 mg/kg TM angegeben. Des Weiteren werden für Kupfer Vorsorgewerte für die Bodenart Ton (60 mg/kg TM), die Bodenart Lehm/Schluff (40 mg/kg TM) und für die Bodenart Sand (20 mg/kg TM) geregelt.

Die vorliegenden Ringversuchsdaten decken den Gehaltsbereich von 0,01 mg/kg TM bis 773,1 mg/kg TM ab. Der Mittelwert, Median und der Modalwert der Parameter-Messunsicherheit betragen 17%, 15% und 12% (Abbildung 10).

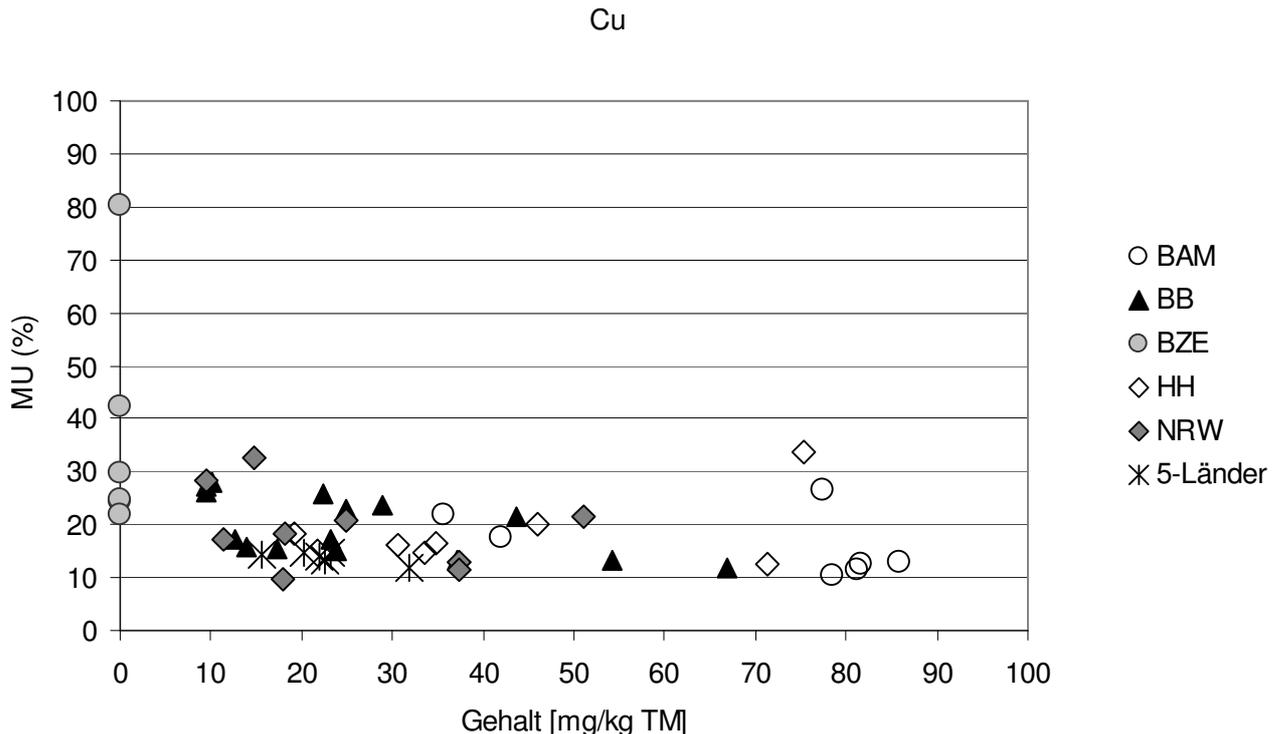


Abbildung 10: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Kupfer** im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Die Parameter-Messunsicherheit liegt für den Gehaltsbereich 10-100 mg/kg TM, innerhalb dessen sich die Vorsorgewerte befinden, im Median bei 16% und im Mittelwert bei 17%.

Für die Maßnahmenwerte für Kupfer des Anhanges 2 BBodSchV, Nr. 2.3 sind sowohl der Gehaltsbereich 100-1000 mg/kg TM als auch der Gehaltsbereich > 1000 mg/kg TM relevant. Es liegen insgesamt nur 13 Daten für den Gehaltsbereich 100-1000 mg/kg TM vor und für den Gehaltsbereich > 1000 mg/kg TM existieren keine Daten.

Eine **Parameter-Messunsicherheit von 20%** kann für die Elementbestimmung von Kupfer im Königswasserextrakt für den gesamten Gehaltsbereich basierend auf dem gerundeten Mittelwert der Parameter-Messunsicherheit angegeben werden.

Parameter-Messunsicherheiten, die aus den Vergleichsstandardabweichungen des HORIZONTAL-Ringversuchs (2007) berechnet werden können, sind in einer vergleichbaren Größenordnung. Diese betragen für einen Bodengehalt von 8,75 mg/kg TM 19% und 16% bei einem Gehalt von 26,41 mg/kg TM.

Nach dem Bottom-up-Ansatz werden in SASTRE et al. (2002) kombinierte Messunsicherheiten für die Elementbestimmung im Königswasserextrakt aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien geschätzt. Die kombinierte Messunsicherheit der Kupfer-Bestimmung im Königswasserextrakt aus Böden wird mit 3,2% ( $125 \pm 4$  mg/kg TM), 6,8% ( $74 \pm 3$  mg/kg TM) und 8,9% ( $45 \pm 4$  mg/kg TM) angegeben (Angaben in Klammern: Messwerte zertifizierter Referenzmaterialien  $\pm$  Standardabweichung). Unter Berücksichtigung eines Erweiterungsfaktors von 2 liegen die Werte in einer vergleichbaren Größenordnung mit den geringsten Parameter-Messunsicherheiten der entsprechenden Gehaltsniveaus.

### Nickel

Die Vorsorgewerte erstrecken sich für Nickel von 15 mg/kg TM bis 70 mg/kg TM. Die Prüfwerte Boden-Mensch umfassen den Bereich von 70 mg/kg TM bis 900 mg/kg TM und der Maßnahmenwert für den Schadstoffübergang Boden-Nutzpflanze auf Grünlandflächen beträgt 1900 mg/kg TM.

Wie der Abbildung 11 zu entnehmen ist, streut die Parameter-Messunsicherheit um 20% für Gehalte  $> 10$  mg/kg TM, so dass für Nickel die gerundeten Werte des Medianes und des Mittelwertes **von 20% als Parameter-Messunsicherheit**, die aus dem gesamten vorliegenden Gehalten berechnet werden, angegeben werden kann.

Vergleichsstandardabweichungen von 20% und 6% wurden für Bodengehalte von 4,12 mg/kg TM und 34,73 mg/kg TM im HORIZONTAL-Ringversuch (2007) bestimmt. Die entsprechenden Parameter-Messunsicherheiten von 40% und 12% gliedern sich gut in die vorliegende Datenbasis ein.

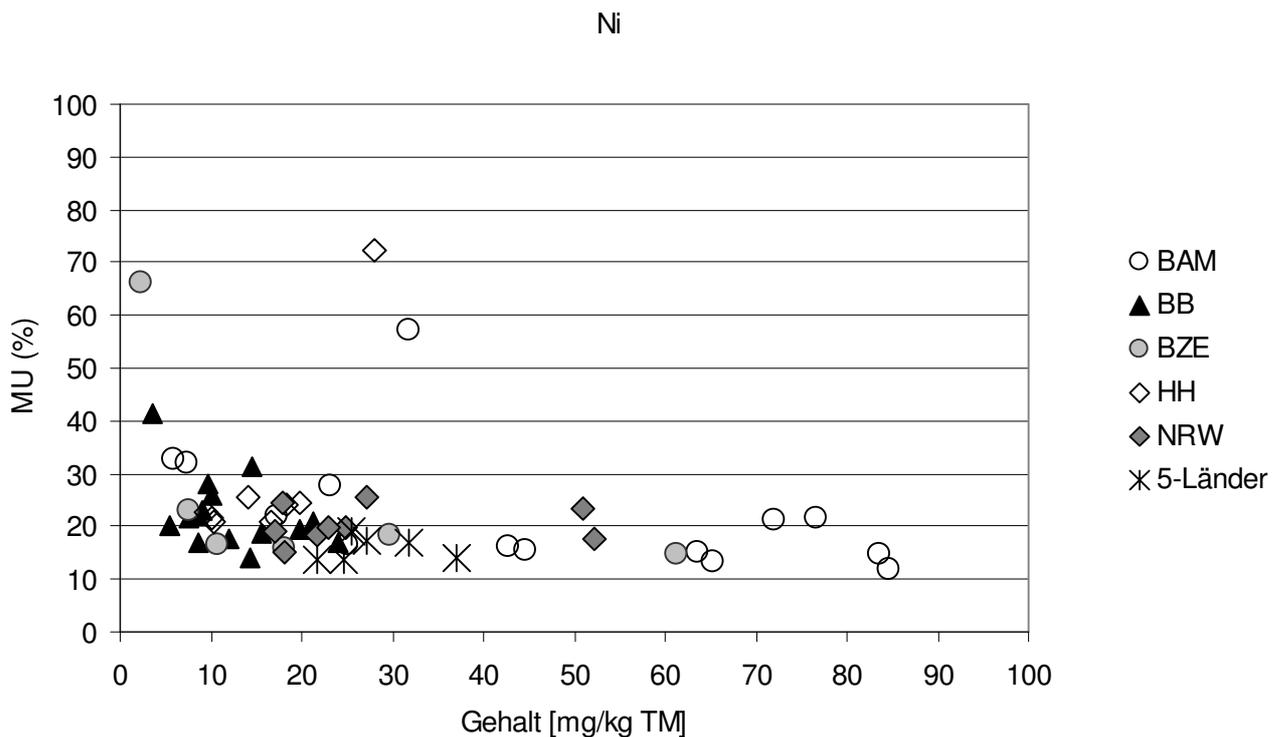


Abbildung 11: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Nickel** im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben  $< 100$  mg/kg TM

Blei

Die Vorsorgewerte befinden sich für Blei zwischen 40 mg/kg TM und 100 mg/kg TM und die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch zwischen 200 mg/kg TM und 2000 mg/kg TM. Für den Schadstoffübergang Boden-Nutzpflanze auf Grünlandflächen wird ein Maßnahmenwert von 1200 mg/kg TM angegeben.

Da ausreichend Daten im Vorsorgewertebereich sowie im Prüf- und Maßnahmenwertebereich zur Verfügung stehen, kann eine **Parameter-Messunsicherheit von 20% für Blei** (gerundeter Mittelwert sowie gerundeter Median über die gesamten Daten, Tabelle 7) zugrunde gelegt werden (Abbildung 12).

Im HORIZONTAL-Ringversuch (2007) werden Vergleichsstandardabweichungen von 13,8% und 7,1% bei Bodengehalten von 25,3 mg/kg TM und 28,48 mg/kg TM erzielt. Daraus können Parameter-Messunsicherheiten von 28% und 14%, die gut den vorliegenden Daten entsprechen, berechnet werden.

Kombinierte Messunsicherheiten wurden für Blei-Gehalte im Königwasserextrakt (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung) von  $26 \pm 3$  mg/kg TM,  $57 \pm 5$  mg/kg TM und  $185 \pm 5$  mg/kg TM mit 7,7%, 7% und 2,7% geschätzt (SASTRE et al., 2002). Die Werte der ersten beiden Gehaltsniveaus stimmen unter Berücksichtigung eines Erweiterungsfaktors von 2 mit den geringsten Parameter-Messunsicherheiten der entsprechenden Gehaltsniveaus überein.

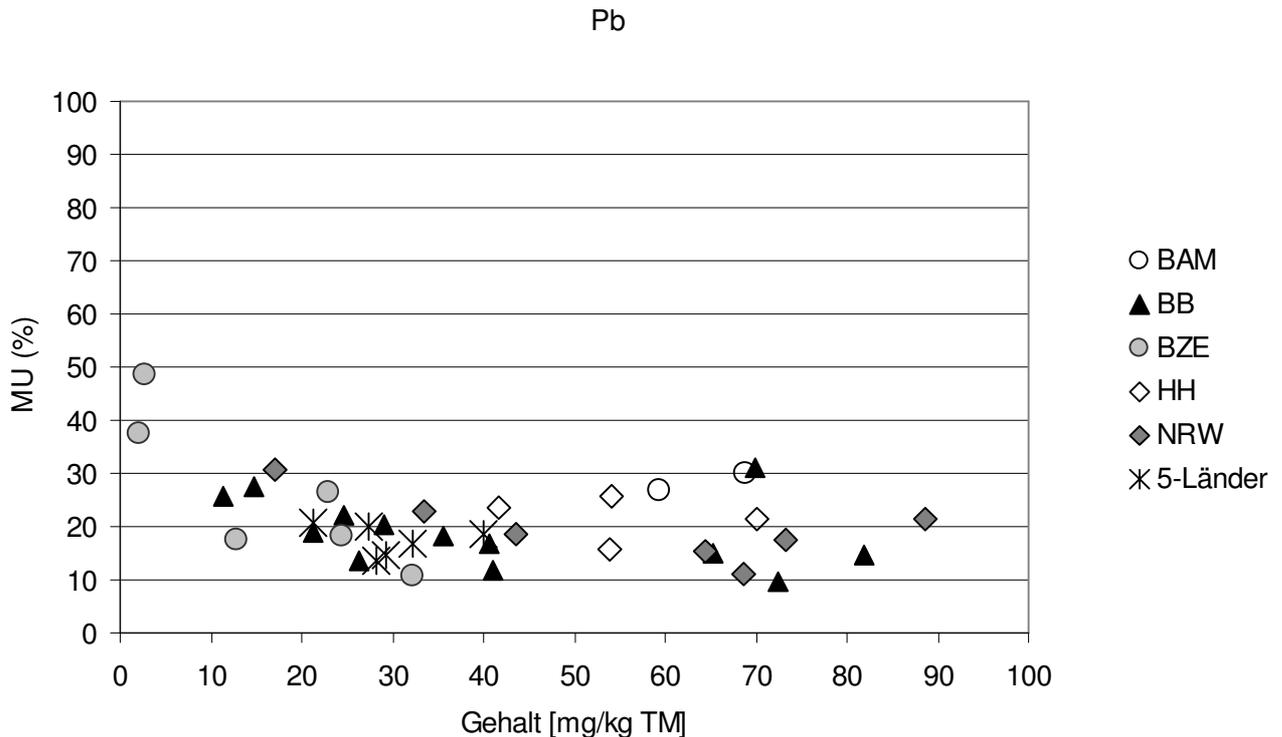


Abbildung 12: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Blei** im Königwasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

Zink

Für Zink liegen in der BBODSCHV (1999) bisher nur Vorsorgewerte von 200 mg/kg TM (Bodenart Ton), 150 mg/kg TM (Bodenart Lehm/Schluff) und 60 mg/kg TM (Bodenart Sand) vor. Im Gehaltsbereich zwischen 10-100 mg/kg TM und 100-1000 mg/kg TM streut die Parameter-Messunsicherheit um 15%. Über den gesamten Gehaltsbereich beträgt der Mittelwert 15%, der Median 14% und der Modalwert 13% (Abbildung 13). Als Parameter-Messunsicherheit wird für Zink eine **Parameter-Messunsicherheit von 15%** vorgeschlagen (Tabelle 7).

Auch für Zink reihen sich die Parameter-Messunsicherheiten von 12% und 11%, die aus den Vergleichsstandardabweichungen des HORIZONTAL-Ringversuchs von 6,1% und 5,5% für Bodengehalte von 58,65 mg/kg TM und 79,99 mg/kg TM berechnet wurden, gut in die vorhandene Datenbasis ein (HORIZONTAL, 2007).

Für die Bestimmung von Zink im Königswasserextrakt wurden in SASTRE et al. (2002) für Gehalte (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung) von  $111 \pm 9$  mg/kg TM,  $284 \pm 16$  mg/kg TM und  $1067 \pm 18$  mg/kg TM kombinierte Messunsicherheiten nach dem Bottom-up-Ansatz von 8,1%, 6,6% und 2,1% ermittelt. Mit einem Erweiterungsfaktor von 2 ergeben sich für die beiden niedrigsten Gehaltsniveaus erweiterte Messunsicherheiten von 16% und 13% gute Übereinstimmungen mit den Parameter-Messunsicherheiten der vorliegenden Daten der entsprechenden Gehaltsbereiche (Tabelle 7).

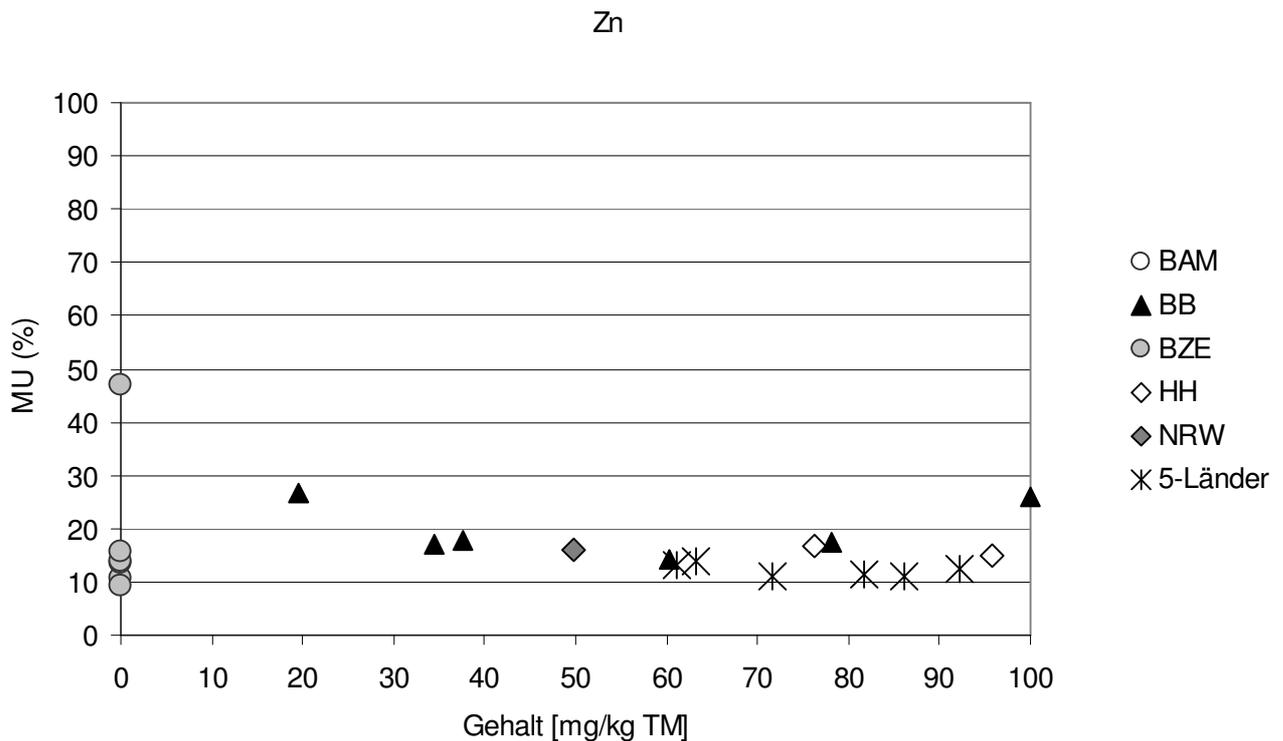


Abbildung 13: Parameter-Messunsicherheit *MU* für **Zink** im Königswasserextrakt über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 100 mg/kg TM

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

	Arsen		Chrom		Kupfer	
	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)
Gehaltsbereich	gesamt		gesamt		gesamt	
Anzahl n	$n = 27$		$n = 59$		$n = 61$	
Median	20,02	24 (~25)	31,46	20 (~20)	34,90	15
Mittelwert	23,31	26 (~25)	100,95	21 (~20)	97,90	17 (~20)
Min	2,61	15	3,06	13	0,01	10
Max	72,91	49	893,77	38	773,10	34
Modalwert		24		20		12
Gehaltsbereich	< 10		< 10		< 10	
Anzahl n	$n = 7$		$n = 4$		$n = 7$	
Median	5,40	36	8,22	36	0,01	26
Mittelwert	5,56	36	7,25	33	4,09	26
Min	2,61	23	3,06	24	0,01	22
Max	8,09	49	9,50	38	9,57	30
Gehaltsbereich	10-100		10-100		10-100	
Anzahl n	$n = 20$		$n = 41$		$n = 41$	
Median	26,39	22	26,80	21	30,90	16
Mittelwert	29,53	22	29,23	22	37,10	17
Min	10,31	15	10,69	13	10,18	10
Max	72,91	47	97,64	32	85,87	34
Gehaltsbereich	100-1000		100-1000		100-1000	
Anzahl n	$n = 0$		$n = 14$		$n = 13$	
Median			288,26	15	268,21	12
Mittelwert			337,74	16	340,19	13
Min			121,80	13	113,20	10
Max			893,77	23	773,10	18

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

	Nickel		Blei		Zink	
	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)
Gehaltsbereich	gesamt		gesamt		gesamt	
Anzahl n	n = 64		n = 64		n = 60	
Median	21,70	19 (~ 20)	69,34	16	152,85	14 (~15)
Mittelwert	37,73	22 (~ 20)	224,63	18 (~ 20)	349,28	15 (~15)
Min	2,23	12	2,13	10	0,01	9
Max	206,20	72	2072,91	49	2792,30	47
Modalwert		17		18		13
Gehaltsbereich	< 10		< 10		< 10	
Anzahl n	n = 12		n = 2		n = 6	
Median	7,57	23	-	-		
Mittelwert	7,10	29	2,42	43	0,05	18
Min	2,23	17	2,13	37	0,01	9
Max	9,60	66	2,71	49	0,10	47
Gehaltsbereich	10-100		10-100		10-100	
Anzahl n	n = 46		n = 36		n = 14	
Median	23,51	24	37,73	18	67,40	14
Mittelwert	30,86	31	42,81	20	64,81	15
Min	10,10	10	11,27	10	19,51	11
Max	84,59	72	88,65	31	95,90	27
Gehaltsbereich	100-1000		100-1000		100-1000	
Anzahl n	n = 6		n = 22		n = 34	
Median	-	-	222,39	14	211,59	14
Mittelwert	151,68	16	272,58	15	278,70	15
Min	102,50	14	103,35	11	100,00	10
Max	206,20	18	984,46	23	840,63	26
Gehaltsbereich	> 1000		> 1000		> 1000	
Anzahl n	n = 0		n = 4		n = 6	
Mittelwert			1708,38	13	1762,19	14
Min			1330,73	11	1066,35	12
Max			2072,91	16	2792,30	16

### Cadmium

Der Gehaltsbereich der Ringversuchsbodenproben von Cadmium befindet sich zwischen 0,01 mg/kg TM und 35,63 mg/kg TM. Durch die vorliegenden Daten wird der Gehaltsbereich der Vorsorgewerte, des Maßnahmenwertes im Schadstoffübergang Boden-Nutzpflanze auf Grünlandflächen sowie der Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch für Kinderspielflächen, Haus- und Nutzgärten sowie Wohngebiete abgedeckt. Für den Wirkungspfad Boden-Mensch existieren für die Gehalte der Prüfwerte für Park- und Freizeitflächen von 50 mg/kg TM und für Industrie-/ Gewerbeflächen von 60 mg/kg TM keine Daten.

Über den gesamten Gehaltsbereich wurde für die Parameter-Messunsicherheit ein Mittelwert von 32% und ein Median von 25% berechnet. Der häufigste ermittelte Wert, der Modalwert, beträgt für die Parameter-Messunsicherheit 25%. Das Minimum liegt bei 12% und das Maximum bei 104% (Tabelle 7).

Eine differenzierte Angabe der Parameter-Messunsicherheit in dem Gehaltsbereich der Vorsorgewerte sowie dem der Prüf- und Maßnahmenwerte wird für Cadmium vorgeschlagen, da sich die Messunsicherheit in den entsprechenden Gehaltsbereichen deutlich unterscheidet.

Der Gehaltsbereich  $> 2$  mg/kg TM wird für den Prüfwerte- und Maßnahmenwertebereich von Cadmium (2 - 60 mg/kg TM) herangezogen. In diesem Gehaltsbereich beträgt die Parameter-Messunsicherheit im Mittelwert 19% und im Median 18%. Eine **Parameter-Messunsicherheit von 20%** wird demzufolge für den **Prüfwert- und Maßnahmenwertebereich** angegeben.

Für den **Vorsorgewertebereich**  $< 2$  mg/kg TM (siehe auch Abbildung 14) wird auf der Grundlage des Mittelwertes von 43% und des Median von 36% eine **Parameter-Messunsicherheit von 40%** vorgeschlagen.

Für einen Bodengehalt von 0,38 mg/kg TM wurde im Ringversuch zur horizontalen Normung eine Vergleichsstandardabweichung von 20,1% ermittelt (HORIZONTAL, 2007). Daraus kann eine Parameter-Messunsicherheit von 40% berechnet werden, die den vorliegenden Daten im Vorsorgewertebereich entspricht.

In SASTRE et al. (2002) wurden Messunsicherheiten nach dem Bottom-up-Ansatz für die Cadmium-Bestimmung im Königswasserextrakt von 2,7% bei einem Gehalt von  $73 \pm 2$  mg/kg TM, 5,2% bei  $13,4 \pm 0,6$  mg/kg TM sowie 33% bei einem Gehalt von  $0,24 \pm 0,02$  mg/kg TM geschätzt.

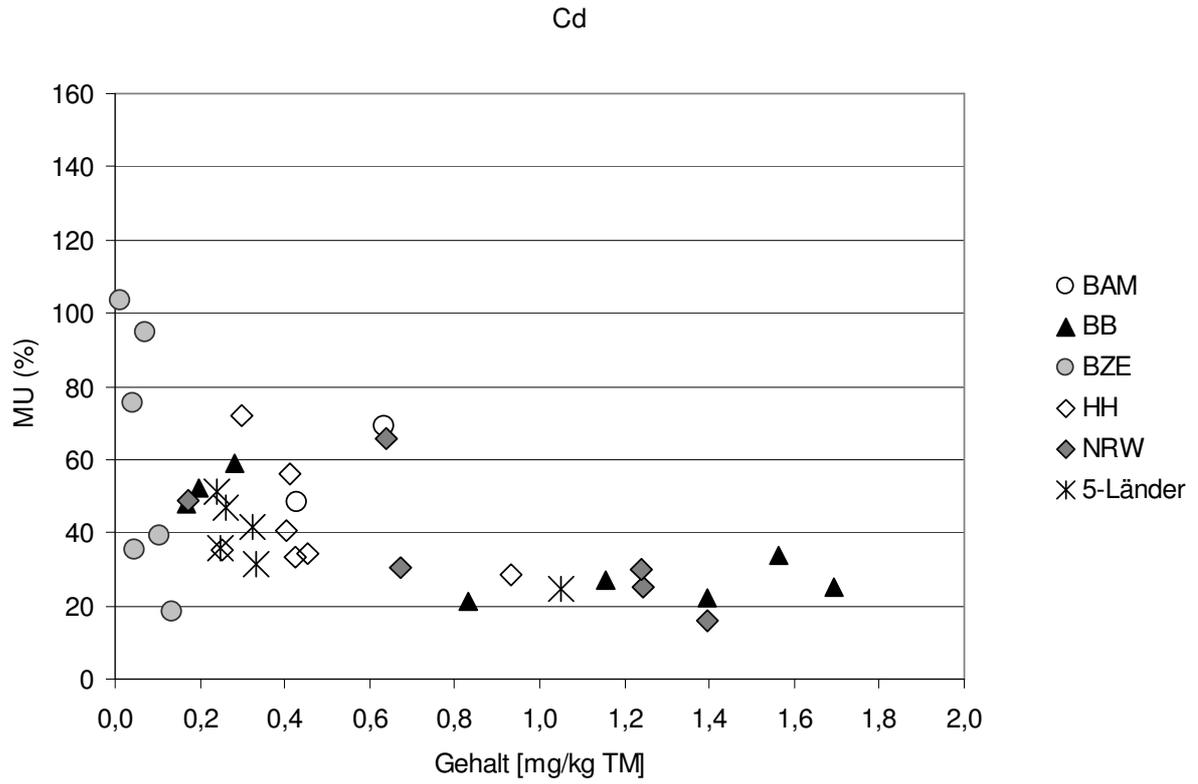


Abbildung 14: Parameter-Messunsicherheit  $MU$  von **Cadmium** in Königswasser für Gehalte der Ringversuchsbodenproben  $< 2 \text{ mg/kg TM}$

Quecksilber

Das Maximum der Quecksilber-Gehalte in den Ringversuchsbodenproben beläuft sich auf 42,2 mg/kg TM. Die vorhandenen Daten wurden für Quecksilber in < 2 mg/kg TM für den Gehaltsbereich der Vorsorgewerte und > 2 mg/kg TM für den Gehaltsbereich der Prüfwerte aufgeteilt.

Im Anhang 2 der BBodSchV sind für Quecksilber ein Maßnahmenwert von 2 mg/kg TM sowie Prüfwerte zwischen 5 mg/kg TM und 80 mg/kg TM festgelegt. Für den **Maßnahmen- und Prüfwertbereich** werden nur die Gehalte > 2 mg/kg TM berücksichtigt. Für diesen Gehaltsbereich wurde ein Median von 24% und ein Mittelwert von 25% geschätzt, so dass die **Parameter-Messunsicherheit mit rund 20%** angegeben werden kann.

Die Vorsorgewerte von Quecksilber sind festgelegt bei 1 mg/kg TM (Bodenart: Ton), 0,5 mg/kg TM (Bodenart: Lehm/Schluff) und bei 0,1 mg/kg TM (Bodenart: Sand). Der Median liegt im Gehaltsbereich < 2 mg/kg TM bei 34% und der entsprechende Mittelwert bei 40% (Abbildung 15). Dies kann zu einer **Parameter-Messunsicherheit von 40% für den Vorsorgewertebereich** zusammengefasst werden.

In GUEVARA-RIBA et al. (2006) wurden für die Quecksilberbestimmung im Königswasserextrakt Messunsicherheiten aus der Messung von zertifizierten Referenzmaterialien (Sediment) bestimmt. Die Messunsicherheit wurde im Wesentlichen nach dem Nordtest-Ansatz aus der Kombination der systematischen Messabweichung sowie der laborinternen Präzision ermittelt. Es wurden kombinierte Messunsicherheiten von 10,03% mit der Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS), 6,65% mit der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS) und 5,2% mit der ICP-MS aus der Messung ermittelt. Dies entspricht erweiterten Messunsicherheiten von etwa 20%, 13% und 10%.

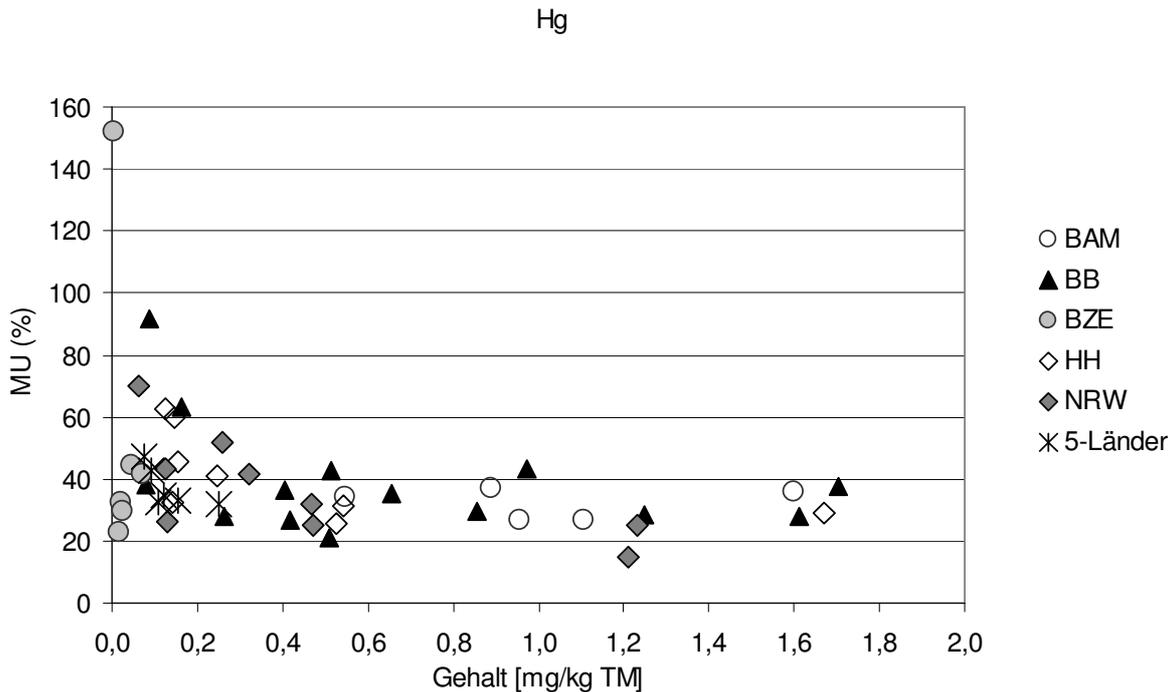


Abbildung 15: Parameter-Messunsicherheit *MU* von **Quecksilber** in Königswasser für Gehalte der Ringversuchsbodenproben < 2 mg/kg TM

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

	Cadmium		Quecksilber	
	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)	$\bar{x}$ [mg/kg TM]	$MU$ (%)
Gehaltsbereich	gesamt		gesamt	
Anzahl n	$n = 65$		$n = 60$	
Median	1,40	25	0,49	32
Mittelwert	5,22	32	2,44	37
Min	0,01	12	0,01	15
Max	35,63	104	42,20	152
Modalwert		25		23
Gehaltsbereich	< 2		< 2	
Anzahl n	$n = 35$		$n = 48$	
Median	0,41	36 (~ 40)	0,26	34
Mittelwert	0,56	43 (~ 40)	0,49	40 (~ 40)
Min	0,01	16	0,01	15
Max	1,69	104	1,71	152
Gehaltsbereich	> 2		> 2	
Anzahl n	$n = 30$		$n = 12$	
Median	6,62	18 (~ 20)	5,79	24 (~ 20)
Mittelwert	10,65	19 (~ 20)	10,25	25
Min	2,15	12	2,04	19
Max	35,63	31	42,20	31

#### 4.1.2 Arsen- und Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt

Basierend auf der Arsen- und Elementbestimmung in 1 molarer Ammoniumnitratlösung nach DIN 19730: 1997-06 wurden in der BBodSchV (1999) Maßnahmen- und Prüfwerte für den Transfer Boden-Pflanze von Schwermetallen und Arsen festgelegt. Bisher wurden zur Arsen- und Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt nach DIN 19730: 1997-06 nur von der BAM und vom Institut für Hygiene und Umwelt in Hamburg Ringversuche veranstaltet.

Für die Arsen- und Elementbestimmung in Ammoniumnitratextrakt sind die Ergebnisse in Tabelle 9 dargelegt. Die Parameter-Messunsicherheit liegt für Cadmium, Kupfer, Nickel, Thallium und Zink in einer vergleichbaren Größenordnung von etwa 40%. Für Arsen und Blei wurden Mittelwerte der Parameter-Messunsicherheiten von 61% und 54% ermittelt.

Im 11. BAM-Altlastenringversuch (BAM, 2006) war im Vergleich zum 6. und 8. BAM-Altlastenringversuch (BAM, 2000; 2003) für jedes der Elemente im Ammoniumnitratextrakt eine Verbesserung der aus den Ringversuchsergebnissen berechneten Vergleichsstandardabweichung zu verzeichnen. Insgesamt zeigt sich aber für die Elemente im Ammoniumnitratextrakt, dass die Ergebnisse entweder ausnahmslos über oder unter den Referenzwerten der Ringversuchsbodenproben lagen. Dies weist auf nicht standardisierte Bedingungen hin, denn bereits geringfügige Unterschiede im pH-Wert können einen erheblichen Einfluss auf die Extraktionseffizienz haben (BAM, 2006).

Im Jahr 2006 durchgeführten Ringversuch des Institutes für Hygiene und Umwelt (HH, 2006) war ebenfalls eine Verbesserung gegenüber dem Ringversuch von 2004 (HH, 2004) zu beobachten. Was hier auf die weitgehend einheitliche Vorgehensweise der Laboratorien, die in den meisten Fällen 20 g der Probe extrahierten und ohne Zentrifugation über 30 mm bis 50 mm große Membranfilter mit 0,45 µm Porengröße filtrierten (HH, 2006), sowie die zunehmende Erfahrung der Laboratorien zurückgeführt werden kann.

Die dennoch im Vergleich zu den Elementen im Königswasserextrakt deutlich höheren Vergleichsstandardabweichungen können eventuell auf den fehlenden Einsatz von zertifiziertem Referenzmaterialien für die Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt zurückgeführt werden. Denn so haben die Laboratorien, die dieses Verfahren anwenden, Probleme, ihre Leistung zu bestimmen (TRAUB & SCHARF, 2001). Das zertifizierte Referenzmaterial BCR® – 483 ist neben der Extraktion in EDTA und Essigsäure (zertifizierte Werte) auch für die Extraktion mit Calciumchlorid-, Natriumnitrat- und Ammoniumnitratlösung (indikative Werte) geeignet (QUEVAUVILLER, 1997; IRMM, 2007). Für die Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt nach DIN 19730: 1997-06 erwies sich das zertifizierte Referenzmaterial BCR® – 483 (IRMM, 2007) in PUEYO et al. (2004) als geeignet.

Um die Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Laboratorien zu berücksichtigen, werden für die Elemente Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink nur die Ringversuche aus dem Jahr 2006 der BAM und des Institutes für Hygiene und Umwelt in Hamburg für einen Vorschlag zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit berücksichtigt. Auf dieser Basis können **Parameter-Messunsicherheiten von 30% für Cadmium, Kupfer, Nickel, und Zink angegeben** werden.

Für **Arsen und Blei** werden die gerundeten Mittelwerte zur Angabe der **Parameter-Messunsicherheit** mit **50%** zugrunde gelegt.

Die schlechte Reproduzierbarkeit für Blei im Ammoniumnitratextrakt wird auch durch die Standardabweichung des indikativen Mittelwertes des Referenzmaterials BCR® – 483 (IRMM, 2007) sowie in Untersuchungen von PUEYO et al. (2004) bestätigt.

Tabelle 9: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Arsen- und Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
As	0,057	35,7	71	BAM, 2003
	0,087	27,6	55	
	0,130	30,2	60	
	0,139	34,8	70	HH, 2004
	0,176	23,2	46	HH, 2006
<b>Mittelwert As</b>			<b>61</b>	
Cd	0,46	19,6	39	BAM, 2000a
	0,448	15,6	31	BAM, 2003
	0,291	16,4	33	
	0,166	18,0	36	
	0,5	11,7	23	BAM, 2006
	0,47	13,6	27	
	0,49	12,0	24	
	0,041	17,1	34	HH, 2002a
	0,020	31,6	63	HH, 2004
	0,020	17,6	35	HH, 2006
<b>Mittelwert Cd</b>			<b>35</b>	
Cu	1,48	15,4	31	BAM, 2000a
	1,606	15,9	32	BAM, 2003
	1,438	18,0	36	
	1,248	17,2	34	
	2,02	16,1	32	BAM, 2006
	1,2	15,9	32	
	0,91	15,9	32	
	0,087	28,2	56	HH, 2002a
	0,387	18,0	36	HH, 2004
	0,743	14,2	28	HH, 2006
<b>Mittelwert Cu</b>			<b>35</b>	

Fortsetzung Tabelle 9

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Ni	3,09	18,4	37	BAM, 2000a
	1,697	16,5	33	BAM, 2003
	1,205	17,7	35	
	0,773	15,6	31	
	0,163	14,8	30	HH, 2002a
	0,033	40,8	82	HH, 2004
	0,441	14,5	29	HH, 2006
<b>Mittelwert Ni</b>			<b>40</b>	
Pb	0,06	63,5	127 <sup>a)</sup>	BAM, 2000a
	0,585	14,9	30	HH, 2002a
	0,071	34,6	69	HH, 2004
	0,065	31,1	62	HH, 2006
<b>Mittelwert Pb</b>			<b>54</b>	
Tl	10,329	23,3	47	HH, 2004
	0,524	14,0	28	HH, 2006
<b>Mittelwert Tl</b>			<b>37</b>	
Zn	41,94	10,2	20	BAM, 2000a
	6,892	28,2	56	BAM, 2003
	3,479	25,3	51	
	1,595	19,4	39	
	37,6	12,2	24	BAM, 2006
	38,1	12,6	25	
	32,1	15,7	33	
	7,466	13,4	27	HH, 2002a
	0,365	31,1	62	HH, 2004
	3,888	13,9	28	HH, 2006
<b>Mittelwert Zn</b>			<b>36</b>	

a) ohne Berücksichtigung

#### 4.1.3 Bodensättigungsextrakt und S4-Eluat

Zur Abschätzung von Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser sind in der BBodSchV (1999) das Bodensättigungsextrakt, das S4-Eluat (DIN 38414-4: 1984-10) für anorganische Stoffe sowie ein Säulentest oder ein Lysimeterversuch für organische Stoffe vorgesehen.

Ringversuche zur Elementbestimmung im Bodensättigungsextrakt und im S4-Eluat wurden vom Institut für Hygiene und Umwelt veranstaltet. Die Konzentrationen, die Vergleichsstandardabweichungen und die Parameter-Messunsicherheit sind für das Bodensättigungsextrakt in Tabelle 10 und für das S4-Eluat in Tabelle 11 dargelegt.

Die Elemente Arsen, Cadmium, Kupfer und Zink im Bodensättigungsextrakt weisen eine vergleichbare Größenordnung der Parameter-Messunsicherheit von rund 60% auf. Parameter-Messunsicherheiten > 100% wurden für Chromat, Quecksilber und Blei bestimmt. Für Chrom wurde ein Mittelwert der Parameter-Messunsicherheit von 80% ermittelt.

Die Parameter-Messunsicherheiten, die für die Elementbestimmung im S4-Eluat berechnet wurden, erstrecken sich von 35% (Arsen) bis etwa 116% (Blei).

Die Ergebnisse der einbezogenen Ringversuche verdeutlichen insbesondere bei einigen Elementen eine schlechte Reproduzierbarkeit der Elementbestimmung im Bodensättigungsextrakt und S4-Eluat, die sich in den hohen Vergleichsstandardabweichungen ausdrückt. Aus diesem Grunde wurde keine verallgemeinernde Parameter-Messunsicherheit abgeleitet.

Batch- und Extraktionsverfahren sind im Grundsatz für die Untersuchung des Auslaugungsverhaltens von anorganischen Stoffen, wenn die Durchführung insbesondere im Hinblick auf die Vorbehandlung des Sickerwassers für die Analyse stringent festgelegt ist, geeignet (KALBE et al., 2007).

Im Zuge der Novellierung der BBodSchV werden das Bodensättigungsextrakt sowie der Säulentest durch normierte Verfahren, die bereits als Normentwürfe vorliegen (Norm-Entwurf DIN 19528: 2007-07; Norm-Entwurf DIN 19529: 2007-07) ersetzt werden. Der Säulentest zeigte im Ringversuch eine gute Reproduzierbarkeit für die anorganischen Stoffe und die PAK, so dass dieser sowohl für die anorganischen als auch für die organischen Stoffe geeignet ist (KALBE et al., 2007).

Tabelle 10: Konzentrationen der Ringversuchsproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  und die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Arsen- und Elementbestimmung im Bodensättigungsextrakt

Parameter	Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
As	11,53	32,4	65	HH, 2002a
	70,8	23,2	46	HH, 2004
	53,44	34,7	69	HH, 2006
<b>Mittelwert As</b>			<b>60</b>	
Cd	7,57	28,4	57	HH, 2002a
	9,27	30	60	HH, 2004
	11,1	29,2	58	HH, 2006
<b>Mittelwert Cd</b>			<b>58</b>	
<b>Chromat</b>	31882	53,8	<b>108</b>	HH, 2006
<b>Cobalt</b>	411,7	22,5	<b>45</b>	HH, 2006
Cr	5,5	38,6	77	HH, 2002a
	12,3	59,3	119	HH, 2004
	174	22,6	45	HH, 2006
<b>Mittelwert Cr</b>			<b>80</b>	
Cu	135,29	33,3	67	HH, 2002a
	253,1	42,6	85	HH, 2004
	314,9	13,5	27	HH, 2006
<b>Mittelwert Cu</b>			<b>60</b>	
Hg	1,11	78,9	158	HH, 2004
	0,34	71	142	HH, 2006
<b>Mittelwert Hg</b>			<b>150</b>	
Pb	8,89	67,4	135	HH, 2002a
	36,8	51,4	103	HH, 2004
	17,56	58,5	117	HH, 2006
<b>Mittelwert Pb</b>			<b>118</b>	
Zn	1498,5	26,5	53	HH, 2002a
	222,9	38,9	78	HH, 2004
	2142	20,8	42	HH, 2006
<b>Mittelwert Zn</b>			<b>57</b>	

Tabelle 11: Konzentrationen der Ringversuchsproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  und die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Arsen- und Elementbestimmung im S4-Eluat

Parameter	Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
As	22,84	17,5	35	HH, 2002a
Cd	0,91	27	54	
Cr	3,81	38,4	77	
Hg	0,13	33,4	67	
Pb	9,22	57,8	116	
Zn	180,05	22,6	45	

#### 4.1.4 Cyanide

In der BBodSchV wird der Norm-Entwurf der DIN ISO 11262: 1994-06 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cyanid (ISO/CD 11262: 1993)“ für die Bestimmung der Cyanide angegeben. Inzwischen liegt auf der ISO-Ebene eine veröffentlichte Norm (ISO 11262: 2003-09) vor, die aber, aufgrund der schlechten Validierungsergebnisse für leichtfreisetzbare Cyanide, nicht als DIN übernommen wurde (NESTLER, 2007a).

Neben dem Norm-Entwurf DIN ISO 11262: 1994-06 steht in der Zwischenzeit auch die DIN ISO 17380: 2006-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Gehalts an gesamtem Cyanid und leicht freisetzbarem Cyanid - Verfahren mit kontinuierlicher Fließanalyse (ISO 17380: 2004)“ zur Verfügung. Für die Gesamtcyanidbestimmung werden mit Bodengehalten von 7,73 mg/kg TM, 31,8 mg/kg TM und 193 mg/kg TM Vergleichsstandardabweichungen von 13,3%, 10,5% und 10,8% erzielt. Die Parameter-Messunsicherheit ergibt entsprechende Werte von 27%, 21% und 22%.

Die Parameter-Messunsicherheiten der Cyanide, die aus den Vergleichsstandardabweichungen des BAM-Ringversuches (BAM, 2001) sowie der Ringversuche des Instituts für Hygiene und Umwelt geschätzt (HH, 2000b<sup>2</sup>; 2004) befinden sich jedoch deutlich über denen der DIN ISO 17380: 2006-05. Die Werte, die der Tabelle 12 zu entnehmen sind, rangieren weitgehend gehaltsunabhängig zwischen 31% und 49%.

Im Anhang 2 der BBodSchV werden für die Gesamtcyanide Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch von 50 mg/kg TM und 100 mg/kg TM angegeben. Die in Ringversuchen untersuchten Gehalte decken diesen Gehaltsbereich ab. Auf der Grundlage der vorhandenen Daten wird der Mittelwert als **Parameter-Messunsicherheit von 40%** vorgeschlagen.

Da den Laboratorien bisher keine zertifizierten Referenzmaterialien für die verfahrensdefinierte Cyanidbestimmung nach dem Norm-Entwurf der DIN ISO 11262: 1994-06 zur Verfügung stehen, können die Laboratorien nicht ihre Leistungsfähigkeit bestimmen. Dies ist sicherlich eine Ursache der hohen Vergleichsstandardabweichungen in den Ringversuchen. Darüber hinaus fehlte bisher eine geeignete Norm, die die Verfahrensschritte detailliert festlegt.

Tabelle 12: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für Cyanide.

~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Cyanide	86,6 <sup>a)</sup>	15,6	31	BAM, 2001
	81,7 <sup>a)</sup>	22,2	44	
	50,9 <sup>a)</sup>	18,3	37	
	48,2 <sup>a)</sup>	25,5	51	
	131,4	15,4	31	HH, 2000b
	4,79	24,3	49	
		2039,5	17,5	35
Mittelwert			40 (~40)	

<sup>a)</sup> Sollwerte

<sup>2</sup> Alternativ konnte die DIN 38405 D13: 1981-02 eingesetzt werden.

#### 4.1.5 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF)

Zur Validierung des Verfahrens der DIN 38414-24: 2000-10 wurde ein Ringversuch mit der Matrix Klärschlamm durchgeführt. In Tabelle 13 sind die internationalen Toxizitätsäquivalente (ITEQ) der Ringversuchsbodenproben, die Vergleichsstandardabweichungen und die daraus geschätzte Parameter-Messunsicherheit dargelegt.

Da in der BBODSCHV (1999) die DIN 38414-24: 2000-10 als Untersuchungsverfahren vorgeschrieben ist, wird für die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane der gerundete Mittelwert als **Parameter-Messunsicherheit von 60%** aus Tabelle 13 herangezogen.

Tabelle 13: Mittelwert der Toxizitätsäquivalente (ITEQ) von polychlorierten Dibenzo-p-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

	ITEQ ng/kg	$s_R$ (%)	$MU$ (%)
Probe 1	29,9	35,5	71
Probe 2	21,5	25,4	51
Mittelwert			61 (~60)

Ein Ringversuch „Dioxine im Boden“ wurde von der Unterarbeitsgruppe „Referenzmeßprogramme“ der Bund/Länder Arbeitsgruppe „Dioxine“ veranstaltet (ROTARD et al., 1999). Als Analysenverfahren wurden die jeweiligen „Hausverfahren“ der Laboratorien, unter der Voraussetzung, dass diese den Vorgaben der (ABFKLÄRV, 1992) Anhang 1<sup>3</sup> entsprechen, eingesetzt. Die Ergebnisse des Ringversuchs, die in Tabelle 14 zusammengefasst sind, weisen darauf hin, dass unter Berücksichtigung der Gehaltsniveaus, durchaus eine bessere Reproduzierbarkeit erzielt werden kann.

Wie die Ergebnisse von STEINKE et al. (2002) zitiert in REINER et al. (2006) zeigen, liegen laborinterne Messunsicherheiten für die Bestimmung von polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane in Böden, die entsprechend dem EURACHEM/CITAC-Leitfaden (2004) ermittelt wurden, zwischen 15% und 20%.

Tabelle 14: Toxizitätsäquivalente (TEQ) von polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofuranen, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus dem Ringversuch „Dioxine im Boden“ sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$

	TEQ ng/kg TM	$s_R$ (%)	$MU$ (%)
Probe 1	2,06	27,7	55
Probe 2	105	11,3	23
Mittelwert			39

<sup>3</sup> Richtlinie E VDI 3499 Blatt 3: 1996-12 sowie insbesondere Richtlinie EN 1948 Teil 2 und 3: 1997

#### 4.1.6 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Im Zuge der Novellierung der BBodSchV sind für die Bestimmung der PAK in Böden die DIN ISO 13877: 2000-01 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren (ISO 13877: 1998)“ sowie die DIN ISO 18287: 2006-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO 18287: 2006)“ vorgesehen.

Der Stand der Technik zur PAK-Routineanalytik in der Bundesrepublik Deutschland lässt sich mit der Verteilung der Extraktions- sowie der Messmethoden im Rahmen des 12. BAM Altlastenringversuches darstellen (BAM, 2007). Die Laboratorien verwendeten zu 35,4% die Extraktion im Ultraschallbad im geschlossenen Gefäß, zu 29,1% die klassische Soxhletextraktion, zu 25,2% verschiedene Schütteltechniken und zu 7,9% die ASE®. Als Messmethoden setzten 56,7% HPLC, 42,5% GC/MS und 0,8% GC/FID ein.

Zur Bestimmung der Parameter-Messunsicherheit für die 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>) wurden Vergleichsstandardabweichungen, die in Ringversuchen der BAM, des Instituts für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, der Hansestadt Hamburg sowie in NRW ermittelt wurden, herangezogen. In der Abbildung 16 und Abbildung 17 sind die Parameter-Messunsicherheiten, die aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung der Ringversuchsergebnisse berechnet wurden, über die Bodengehalte der PAK<sub>16</sub> sowie für Benzo(a)pyren (BaP) abgebildet.

Für die Summe der PAK<sub>16</sub> sind in der BBODSCHV bisher nur Vorsorgewerte (10 mg/kg TM bei einem Humusgehalt > 8% und 3 mg/kg TM bei einem Humusgehalt ≤ 8%) festgelegt. Die Spannweite der Bodengehalte, die durch die vorliegenden Ringversuche abgedeckt wird, liegt für die PAK<sub>16</sub> zwischen 3,61 mg/kg TM und 493,9 mg/kg TM.

Für die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeichnet sich eine Gehaltsabhängigkeit ab, so dass im niedrigeren Gehaltsbereich höhere Parameter-Messunsicherheiten als für den hohen Gehaltsbereich gegeben sind. Im Gehaltsbereich < 50 mg/kg TM streut die Parameter-Messunsicherheit etwa zwischen 30% und 60%, während im Gehaltsbereich > 50 mg/kg TM die Parameter-Messunsicherheit annähernd konstante Werte von etwa 30% einnimmt. Die Parameter-Messunsicherheit liegt über dem gesamten Gehaltsbereich der Ringversuchsbodenproben für die PAK<sub>16</sub> zwischen 27% und 71%. Der Median der Parameter-Messunsicherheit beträgt 36% und der Mittelwert 39%. **Diese auf 40% gerundeten Werte werden als Parameter-Messunsicherheit für die PAK<sub>16</sub> vorgeschlagen.**

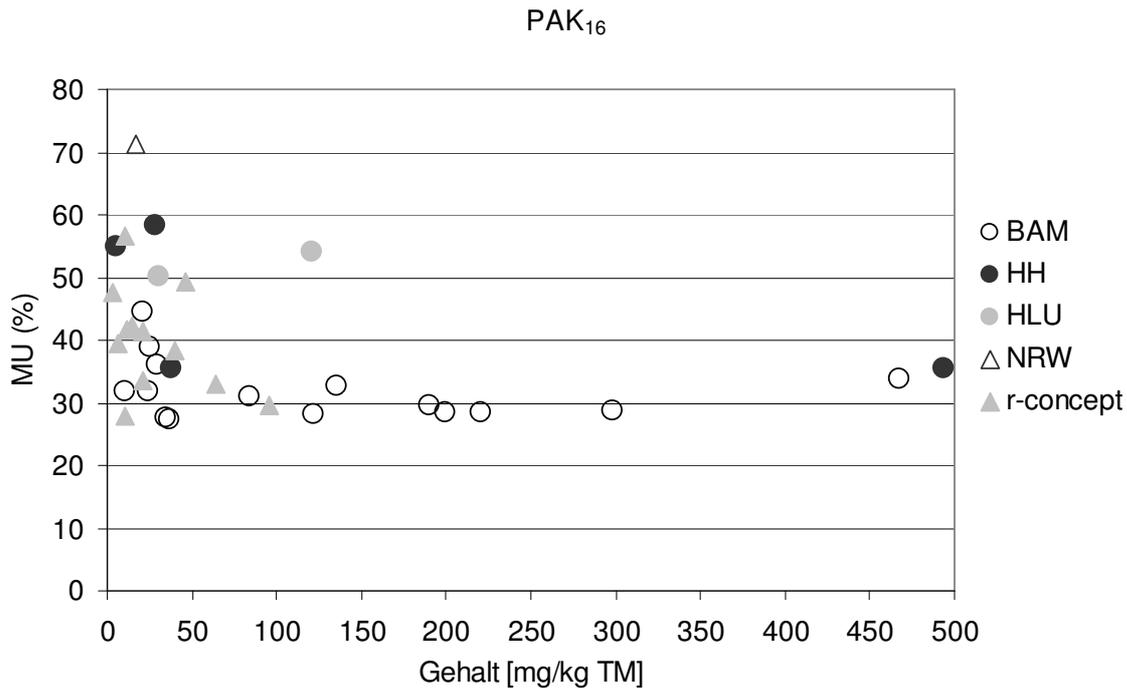


Abbildung 16: Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die **Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>)** über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben

Die Prüfwerte der BBodSchV liegen für Benzo(a)pyren zwischen 1 mg/kg TM und 12 mg/kg TM und die Vorsorgewerte bei 0,3 mg/kg TM und 1 mg/kg TM. Die Ringversuchsdaten decken für Benzo(a)pyren eine Spannweite Bodengehalte zwischen 0,09 mg/kg TM und 15,60 mg/kg TM ab (Tabelle 16), so dass der für die Bodenwerte relevante Gehaltsbereich erfasst wird. Durch die vorliegenden Ringversuchsdaten wird der Gehaltsbereich der Vorsorgewerte und Prüfwerte im Wesentlichen abgedeckt, so dass im Vollzug der BBodSchV eine entsprechende Variabilität der Parameter-Messunsicherheit zu erwarten ist.

Die Parameter-Messunsicherheit liegt in dem Gehaltsbereich der Ringversuchsbodenproben für Benzo(a)pyren zwischen 30% und 77%. Wobei sich eine Gehaltsabhängigkeit der Parameter-Messunsicherheit derart abzeichnet, dass mit abnehmenden Bodengehalten die Parameter-Messunsicherheit tendenziell größer ist (Abbildung 17). Der Median über die gesamten vorliegenden Vergleichsstandardabweichungen befindet sich bei 48% und der Mittelwert bei 51%. **Zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit wird für Benzo(a)pyren der Mittelwert von 50% vorgeschlagen.**

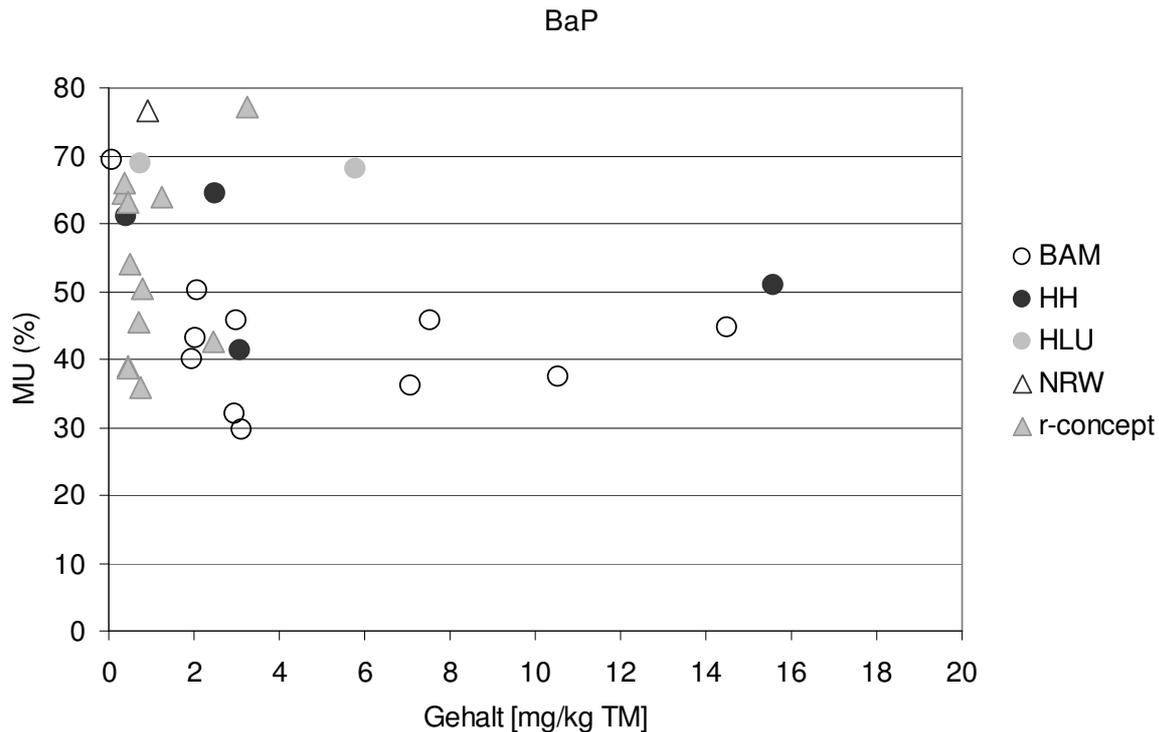


Abbildung 17: Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für **Benzo(a)pyren (BaP)** über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben

Im 9., 10. und 12. BAM Ringversuch ließen sich keine signifikanten Effekte auf die Ringversuchsergebnisse durch die Anwendung unterschiedlicher Bestimmungsverfahren (GC-MS vs. HPLC) und verschiedener Extraktionsverfahren (Heiß- vs. Kaltextraktionsverfahren) feststellen. Insgesamt zeigte sich in diesen BAM-Ringversuchen, dass der Großteil der Laboratorien die PAK-Analytik beherrschten. Dies ist zum einen auf die längere Etablierung dieses Parameters in den Laboratorien und zum anderen auf den Einsatz von zertifizierten Referenzmaterialien zurückzuführen. (BAM 2004b; BAM 2005, BAM 2007)

Bei den in der Analytik der PAK auftretenden Fehlerquellen stehen die laborbedingten Einflüsse, die in den Angaben zu den Messbedingungen nicht spezifiziert werden, im Vordergrund (BAM 2004b; BAM 2005, BAM 2007), so dass diese vermutlich zu hohen Vergleichsstandardabweichungen in Ringversuchen führen können.

Mit der superkritischen Fluid Extraktion wurden etwa vergleichbare Größenordnungen der Vergleichsstandardabweichungen, jedoch für einen deutlich geringeren Gehaltsbereich der Einzelsubstanzen zwischen 0,08 mg/kg TM und 1,68 mg/kg TM im Ringversuch erzielt. Für 11 untersuchte Einzelsubstanzen der PAK wurden Vergleichsstandardabweichungen zwischen 8% (Fluoranthen) und 30% (Dibenzo(a,h)anthracen) bestimmt. Die Vergleichsstandardabweichung von Benzo(a)pyren betrug 22% bei einem Ringversuchsmittelwert von 0,56 mg/kg (HARTONEN et al. 2002).

In Kapitel 4.2.2 wird der Zusammenhang zwischen den Gehalten der Ringversuchsbodenproben und der Vergleichsstandardabweichung beschrieben und im Kapitel 4.3.1 werden laborinterne Messunsicherheiten aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien dargestellt und diskutiert.

Tabelle 15: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>).  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
PAK <sub>16</sub>	220,30 <sup>a)</sup>	14,3	29	BAM, 2001
	199,50 <sup>a)</sup>	14,2	29	
	135,95 <sup>a)</sup>	16,4	33	
	122,22 <sup>a)</sup>	14,0	28	
	84,28	15,5	31	BAM, 2004b
	34,45	13,8	28	
	24,07	16,0	32	
	10,31	15,9	32	
	467,68	16,9	34	BAM, 2005
	298,7	14,4	29	
	190,27	14,8	30	
	29,32	18,0	36	BAM, 2007
	20,67	22,3	45	
	36,43	13,6	27	
	24,72	19,4	39	
	28,04	29,1	58	HH, 2003b
	4,83	27,4	55	
	493,9	17,7	35	HH, 2004
	37,95	17,8	36	HH, 2006
	120,6	27,0	54	DIN ISO 18287: 2006-05
	30,3	25,1	50	NRW, 2005
	16,37	35,7	71	
	46,16	24,6	49	R-CONCEPT, 2001
	3,61	23,8	48	
	20,55	20,7	41	R-CONCEPT, 2002
	6,09	19,7	39	
	10,36	28,3	57	R-CONCEPT, 2003
	11,40	20,9	42	
	63,64	16,5	33	R-CONCEPT, 2004
	15,07	21,1	42	
10,27	13,9	28	R-CONCEPT, 2005	
96,05	14,8	30		
21,26	16,8	34	R-CONCEPT, 2006	
39,42	19,2	38		
Median			36 (~40)	
Mittelwert			39 (~40)	
Min	3,61		27	
Max	493,9		71	

a) Sollwerte aus dem Ringversuch

Tabelle 16: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  von Benzo(a)pyren.  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Benzo(a)pyren	7,53	22,9	46	BAM, 2004b
	2,94	16,0	32	
	1,97	19,9	40	
	0,09	34,6	69	
	14,49	22,4	45	BAM, 2005
	10,53	18,7	37	
	7,08	18	36	
	3,01	22,8	46	BAM, 2007
	2,10	25,1	50	
	3,11	14,8	30	
	2,03	21,5	43	
	2,48	32,2	64	HH, 2003b
	0,43	30,5	61	
	15,6	25,5	51	HH, 2004
	3,08	20,7	41	HH, 2006
	5,78	34,0	68	DIN ISO 18287: 2006-05
	0,75	34,4	69	
	0,92	38,3	77	NRW, 2005
	3,24	38,6	77	R-CONCEPT, 2001
	0,32	32,2	64	
	1,26	31,9	64	R-CONCEPT, 2002
	0,39	32,9	66	
	0,45	19,5	39	R-CONCEPT, 2003
	0,76	17,9	36	
	0,48	31,5	63	R-CONCEPT, 2004
	0,51	27,0	54	
	0,47	19,3	39	R-CONCEPT, 2005
	2,46	21,3	43	
0,7	22,7	45	R-CONCEPT, 2006	
0,77	25,1	50		
Median			48 (~50)	
Mittelwert			51 (~50)	
Min	0,09		30	
Max	15,6		77	

#### 4.1.7 Organochlorpestizide

Die Ringversuche zu DDT (CAS-Nr.: 50-29-3; Synonyme: 4,4'-DDT, Dichlordiphenyltrichlorethan, 1,1'-(2,2,2-Trichlorethyliden)bis (4-chlorbenzol), p,p'-DDT) in Bodenproben lieferten Vergleichsstandardabweichungen zwischen 20% und 47% (Tabelle 17). Die daraus berechneten Parameter-Messunsicherheiten befinden sich entsprechend zwischen 40 und 94%. Der Mittelwert liegt bei **70% für die Parameter-Messunsicherheit** und dieser wird zur Angabe der Messunsicherheit vorgeschlagen.

Tabelle 17: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für DDT.

~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
4,4'-DDT	24,39	37,2	74	HH, 2006
	125	39,8	80	BAM, 1998a
	192,5	42,7	85	BAM, 2001
	75,4	40,8	82	
	59,5	39,8	80	
	1,62	20,2	40	R-CONCEPT, 2004
	1,42	32,0	64	
	16,45	47,2	94	R-CONCEPT, 2005
	2,86	22,8	46	
	8,84	33,0	66	R-CONCEPT, 2006
	1,16	27,6	55	
Mittelwert			<b>70 (~70)</b>	
Min	1,16		40	
Max	16,45		94	

Aus den Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen wurden für Hexachlorbenzol Parameter-Messunsicherheiten zwischen 38% und 70% berechnet (Tabelle 18). Der Mittelwert beträgt 55%, so dass eine auf **60% gerundete Parameter-Messunsicherheit für Hexachlorbenzol** berücksichtigt werden kann. Vergleichbare Größenordnungen der Vergleichsstandardabweichung zwischen 16% und 30% wurden für Chlorbenzene in einer Laborvergleichsuntersuchung zur Optimierung der Leistungsfähigkeit von Laboratorien erzielt (BOLEY et al., 2006).

Tabelle 18: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  von Hexachlorbenzol.  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Hexachlorbenzol	3,23	24,5	49	R-CONCEPT, 2004
	2,07	27,6	55	
	4,59	31,4	63	R-CONCEPT, 2005
	1,59	27,0	54	
	2,36	35,2	70	R-CONCEPT, 2006
	0,53	19,2	38	
Mittelwert			55 (~ 60)	

Für  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan sind die Ergebnisse zur Parameter-Messunsicherheit, denen die Vergleichsstandardabweichungen der BAM-Ringversuche zugrunde liegen, in Tabelle 19 enthalten. Der Mittelwert der Parameter-Messunsicherheit beträgt für  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan 66%, das Minimum liegt bei 61% und das Maximum bei 72%.

Zur Vereinheitlichung der Parameter-Messunsicherheit für die Organochlorpestizide DDT, Aldrin,  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan und Hexachlorbenzol wurde eine Expertenschätzung<sup>4</sup> durchgeführt, so dass eine **Parameter-Messunsicherheit für die Organochlorpestizide von 60%** festgelegt wurde.

Tabelle 19: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan ( $\beta$ -HCH).  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
$\beta$ -HCH	287,2	31,75	64	BAM, 1998a
	109	30,6	61	BAM, 2001
	37,3	36	72	
	24,78	33,6	67	
Mittelwert			66 (~ 70)	
Maximum			72	
Minimum			61	

<sup>4</sup> Expertenschätzung im Rahmen der 14. Sitzung des Fachbeirates für Bodenuntersuchungen, Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN), Berlin 18.10.2006

#### 4.1.8 Polychlorierte Biphenyle

Für die Bestimmung der sechs polychlorierten Biphenyle nach BALLSCHMITTER (PCB<sub>6</sub>) in Böden ist die DIN ISO 10382: 2003-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382: 2002)“ vorgesehen.

Aus den vorhandenen Daten zweier Ringversuchsveranstalter (HH, 2006; R-CONCEPT 2001-2006) wurde für die Summe der sechs polychlorierten Biphenyle ein Mittelwert der Parameter-Messunsicherheit von 50% bestimmt (Tabelle 20). Die Spannweite der Parameter-Messunsicherheit liegt zwischen 24% und 65%. Die Gehalte der PCB<sub>6</sub> in den Ringversuchsbodenproben erstrecken sich von 0,2 mg/kg TM bis 2,3 mg/kg TM.

Eine Gehaltsabhängigkeit ist für die vorhandenen Daten nicht feststellbar, da die Parameter-Messunsicherheiten um 50% streuen.

Diese hohen Werte können auf die unterschiedlichen Extraktionsmittel/-verfahren, das Lösungsmittelverhältnis, die Bestimmung mit GC-MS, GC-ECD sowie auf verschiedene interne Standards zurückgeführt werden.

Theoretisch berechnete Vergleichsstandardabweichungen nach der Horwitzfunktion liegen, bis auf eine Ausnahme, unter den Vergleichsstandardabweichungen der vorliegenden Daten. Der Horrat-Faktor ist, bis auf einen Datensatz, für alle Daten  $\leq 2$ , so dass eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Methoden gegeben ist.

Die PCB<sub>6</sub>-Gehalte der einzelnen Kongenere in den Ringversuchsbodenproben befanden sich zwischen 0,01 mg/kg TM und 0,7 mg/kg TM. Die Mittelwerte für die Parameter-Messunsicherheit lagen für die einzelnen Kongenere etwa zwischen 50-70% [PCB 28 68% (Min 35%; Max 128%), PCB 52 67% (Min 41%; Max 98%), PCB 101 50% (Min 36%; Max 82%), PCB 138 59% (Min 46%, Max 78%), PCB 153 52% (Min 30%, Max 74%) und PCB 180 52% (Min 24%, Max 80%)] (HH, 2006; R-CONCEPT 2001-2006).

Mit Ausnahme des PCB 28 wurden alle PCB in der Bodenprobe zufriedenstellend bestimmt. Aus früheren Ringversuchen ist bekannt, dass bei der Bestimmung dieses trichlorierten Kongener häufig eine Coelution mit dem PCB 31 zu Fehlern führen kann (HH, 2006).

Zur Quantifizierung der PCB mittels GC-ECD nach DIN 38414-20: 1996-02 sind die Verfahrenskenndaten sowohl für die Kalibrierung mit internen als auch mit externen Standard dargelegt. Daraus können mittlere erweiterte Messunsicherheiten bei Kalibrierung mit internem Standard von 46% und mit externem Standard von 53% berechnet werden. Diese Norm ist ebenfalls zur Bestimmung der PCB in der BBodSchV (1999) vorgesehen.

In einem Ringversuch zur Bestimmung von PCB in Böden mit der superkritischen Fluid Extraktion und der Bestimmung mit GC-ECD lagen die Vergleichsstandardabweichungen zwischen 9,1% und 14%, während für PCB 28 Vergleichsstandardabweichungen von 21% und 29% bestimmt wurden (HARTONEN et al., 2002). Dies belegt, dass für die PCB-Analytik in Böden grundsätzlich eine bessere Reproduzierbarkeit erzielt werden kann. Die bessere Reproduzierbarkeit kann durch die eingesetzte Methode, durch die eindeutige Vorgabe der Methodendetails im Ringversuch und/oder durch die Auswahl der Laboratorien beeinflusst worden sein.

Ringversuche mit PCB in Sedimenten im  $\mu\text{g/kg}$ -Bereich ergaben für die PCB<sub>6</sub> relative Vergleichsstandardabweichungen um 50% (CARVALHO et al., 1999; VILLENEUVE et al., 2000; VILLENEUVE et al., 2002).

Im Validierungsringversuch zum Norm-Entwurf CEN/TC BT, TC BT WI CSS99016: Soils, sludges and treated bio-waste — Determination of polychlorinated biphenyls — Method by GC-MS and GC-ECD (CEN, 2007-02) wurde für die Matrix Boden eine Vergleichsstandardabweichung von 43% bei einem Bodengehalt von 1,92 µg/kg für die Summe der PCB ermittelt. Wobei für drei der sieben untersuchten PCB eine zu schlechte Reproduzierbarkeit aufgrund der niedrigen Bodengehalte erzielt wurde, so dass überprüft werden muss, ob die Methode für den Untersuchungszweck geeignet ist.

Tabelle 20: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  für die Summe der polychlorierten Biphenyle.  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
PCB <sub>6</sub>	0,91	28,7	57	HH, 2006
	0,24	30,6	61	R-CONCEPT, 2001
	1,96	29,3	59	
	0,19	28,2	56	R-CONCEPT, 2002
	2,3	24,7	49	
	0,77	11,8	24	R-CONCEPT, 2003
	1,04	17,3	35	
	0,64	32,7	65	R-CONCEPT, 2004
	1,82	19,8	40	
	0,69	19,7	39	R-CONCEPT, 2005
	1,04	23,5	47	
	0,42	28,7	57	R-CONCEPT, 2006
	0,44	31,8	64	
	Mittelwert			50 (~50)
Min	0,19		24	
Max	2,3		65	

#### 4.1.9 Pentachlorphenol

Die Methode nach dem Stand der Bodenanalytik für die Pentachlorphenol-Bestimmung in Böden ist die DIN ISO 14154: 2005-12 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektronen-Einfang-Detektion (ISO 14154: 2005).“ Die DIN ISO 14154: 2005-12 wurde einschließlich der Ergebnisse einer Laboratoriumsvergleichsuntersuchung, die mit 20 teilnehmenden Laboratorien der nordeuropäischen Staaten durchgeführt wurde, veröffentlicht.

Die veröffentlichte Norm weist gegenüber dem Norm-Entwurf DIN ISO 14154: 1998-06, der im Anhang 1 der BBodSchV (1999) zitiert wird, nur geringfügige Änderungen auf.

Die Extraktion Hexan/Aceton, entsprechend DIN ISO 14154: 2005-12, führt zu hohen Vergleichsstandardabweichungen und insgesamt eher zu Minderbefunden durch Analytverluste (BAM, 2000b; TRAUB et al., 2002). Dieses Verfahren wurde im 5. BAM Ringversuch „Altlasten“ von der Mehrzahl der Laboratorien angewendet, so dass der Konsensuswert des Ringversuches maßgeblich dadurch beeinflusst wird. Zertifiziertes Referenzmaterial wurde in diesem Ringversuch von etwa 10% der Laboratorien eingesetzt. Signifikant höhere Bodengehalte im Vergleich zum Konsensuswert der Ringversuche ermittelte die BAM mit drei von vier eingesetzten Verfahren.

Im Ringversuch des Instituts für Hygiene und Umwelt, Hamburg, wurde neben der mit Pentachlorphenol dotierten Ringversuchsbodenprobe auch eine Ringversuchsextraktprobe versendet. Die Vergleichsstandardabweichung der Ringversuchsextraktprobe (29,3%) war nur geringfügig niedriger als die der Ringversuchsbodenprobe (33,9%), so dass die Reproduzierbarkeit unwesentlich durch die Extraktion der Bodenproben erhöht wird.

Die Wiederfindungsrate im Ringversuch war hingegen für die Ringversuchsbodenprobe mit 56% deutlich niedriger als die der Ringversuchsextraktbodenprobe von 96% (HH, 2006). Die mangelnde Wiederfindung, die auf die Vorgehensweise der Methoden zurückzuführen ist, verdeutlicht zum einen, dass ein Konsensuswert aus Ringversuchen keine Aussagen zur Richtigkeit der Messergebnisse liefert und zum anderen dass die Bestimmung eines messtechnisch rückgeführten Referenzwertes in Ringversuchen notwendig ist.

Die **Parameter-Messunsicherheit beträgt für Pentachlorphenol rund 70%** auf der Grundlage des gerundeten Mittelwertes (Tabelle 21). Die untersuchten Ringversuchsbodenproben wiesen überwiegend deutlich geringere Bodengehalte als die der Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch, die sich von 50 mg/kg TM bis 500 mg/kg TM erstrecken, auf. Grundsätzlich sind für den Gehaltsbereich der Prüfwerte etwas niedrigere Messunsicherheiten zu erwarten.

In einem schrittweisen Ansatz in Laborvergleichsuntersuchungen konnte durch die Analyse gereinigter Bodenextrakte, ungereinigter Bodenextrakte sowie des Bodens selbst die Leistungsfähigkeit der Laboratorien gesteigert werden, so dass bei einem Pentachlorphenol-Gehalt von 0,5 mg/kg für die Wiederfindungsrate 90,5% und für die Vergleichsstandardabweichung 12% erzielt werden konnten (DE VOOGT et al., 1998).

Tabelle 21: Gehalte der Ringversuchsbodenproben, Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  sowie die Parameter-Messunsicherheit  $MU$  von Pentachlorphenol (PCP).  
~: Vorschlag zur Angabe der Messunsicherheit

Parameter	Gehalt [mg/kg TM]	$s_R$ (%)	$MU$ (%)	Quelle
Pentachlorphenol	1,81	33,9	68	HH, 2006
	5,85	40	80	DIN ISO 14154: 2005-12
	1,36	32,4	65	
	1418	12,9	26	
	3,63	39,3	79	BAM, 2000b
	2,42	41,4	83	
	1,71	38,6	77	
Mittelwert			68 (~ 70)	

## 4.2 Regressionsfunktionen

Die Abbildungen in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.6 weisen bereits auf eine Abhängigkeit der erweiterten Messunsicherheiten bzw. der Vergleichsstandardabweichungen von den Gehalten der Schadstoffe hin. Daher werden in diesem Kapitel Regressionsfunktionen, die aus Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung berechnet wurden, dargestellt.

Diese Varianzfunktionen können von den Laboratorien **zur Überprüfung der Plausibilität von ermittelten Messunsicherheiten** sowie zur **Einschätzung der Reproduzierbarkeit** genutzt werden, wenngleich zu erwarten ist, dass laborinterne Messunsicherheiten deutlich niedriger sind. Aus Ringversuchen abgeleitete Varianzfunktionen können nur eine Orientierung über die Größenordnung der zu erwartenden Messunsicherheiten liefern (LISCHER, 1997), so dass ggf. in den Messunsicherheitsbudgets unberücksichtigte Quellen der Unsicherheit identifiziert werden können.

Im Nahrungsmittelbereich, auf den die Gültigkeit der Horwitzfunktion weitgehend beschränkt ist, liefert die Horwitzfunktion gute Prognosewerte für den Trend der Vergleichsstandardabweichung in einem Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-1}$  Massenanteilen (10 ppb bis 10%, sog. Horwitzbereich) (THOMPSON, 2007).

Daher definiert die Horwitzfunktion (Gleichung 23) das Leistungskriterium an die Vergleichsstandardabweichung für Analysenverfahren als empfohlene bzw. maximal zulässige Werte (EC, 2002). Neben der Vergleichspräzision werden auch Leistungskriterien für die Wiederholstandardabweichung und die Wiederfindungsrate geregelt (EC, 2002).

Real erhaltene Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen können zwischen dem halben bis zweifachen Wert der theoretischen Horwitzfunktion liegen (THOMPSON & LOWTHIAN, 1997). Die nach der Horwitzfunktion berechneten theoretischen relativen Vergleichsstandardabweichungen können signifikante Abweichungen gegenüber den in der Praxis ermittelten Vergleichsstandardabweichungen aufweisen (HORWITZ & ALBERT, 1996; THOMPSON, 2000; RITTER & MEYER, 2005; LINSINGER & JOSEPHS, 2006).

Eine umfangreiche Auswertung von Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen liegt den kürzlich veröffentlichten Varianzfunktionen für die Trinkwasseranalytik zugrunde (KOCH, 2006). Diese veröffentlichten Daten zur Varianzfunktion sind als Hilfe zur Abschätzung und Plausibilitätsprüfung der Messunsicherheiten im Labor zu nutzen. Die log-lineare folgende Varianzfunktion wurde entsprechend (DIN 38402-45: 2003-09) angepasst:

$$\hat{s}_{R_i} = \exp(\theta_0 + \theta_1 \ln m_i) \quad (58)$$

### 4.2.1 Arsen- und Elemente im Königswasserextrakt

Insgesamt liegen für Elemente im Königswasserextrakt 467 Datenpaare vor. Bei 15 der 467 Datenpaare wurden Horrat-Faktoren (Definition siehe Kapitel 3.4)  $< 0,5$ , insbesondere im Gehaltsbereich  $< 1$  mg/kg, vorgefunden. Diese wurden überwiegend im BZE-Ringversuch (BZE, 2005) ermittelt. Da an die in den BZE-Ringversuchen beteiligten Laboratorien hohe Qualitätsanforderungen gestellt wurden, weisen die Werte auf exzellentes Training und Erfahrung der Laboratorien hin (HORWITZ & ALBERT, 2006). Horrat-Faktoren  $> 2$  wurden in 9 der 467 einbezogenen Datensätze ermittelt, die auf eine Inhomogenität der Untersuchungsproben hindeuten (HORWITZ & ALBERT, 2006).

Durch eine log-lineare Transformation der Daten wurden die Regressionsfunktionen abgeleitet und mittels linearer Regressionsanalyse überprüft. Für alle Einzelelemente sowie für die Elemente wurden log-lineare Regressionsfunktionen bestimmt, die auf ihre Signifikanz mittels eines t-Test und F-Tests überprüft wurden (siehe Anhang A). Die Ergebnisse der t-Tests zeigten, dass die Steigungen sowie die Achsenabschnitte der Regressionsfunktionen für alle der Einzelverbindungen hochsignifikant verschieden von 0 sind (Tabelle 22).

Die Regressionsfunktionen für die Vergleichsstandardabweichung als Funktion der Gehalte der Ringversuchsbodenproben sind für die einzelnen Elemente sowie zusammengefasst für alle Elemente in der Tabelle 22 dargelegt. Insgesamt lassen sich die in Ringversuchen ermittelten Vergleichsstandardabweichungen durch Exponentialfunktionen abbilden. Die Bestimmtheitsmaße der log-linearen Regressionsfunktionen liegen zwischen 0,8618 (Nickel) und 0,9837 (Kupfer).

Für die Elemente Blei (Abbildung 18) und Quecksilber (Anhang A, Abbildung A 7) kann eine sehr gute und für Nickel (Anhang A, Abbildung A 5) eine gute Übereinstimmung mit der Horwitzfunktion festgestellt werden, was sich in den Konstanten der Funktion ausdrückt. Des Weiteren liegen für Blei beide Funktionen aufeinander und für Quecksilber verläuft die Horwitzfunktion innerhalb des Konfidenzbandes der Regressionsfunktion.

Die geringen Vergleichsstandardabweichungen der BZE-Ringversuche beeinflussen den Verlauf der Regressionsfunktionen für die Elemente Kupfer (Abbildung 19), Zink sowie für alle Elemente, so dass die Steigung und der Achsenabschnitt der linearisierten Funktion davon betroffen werden. Insgesamt verlaufen diese Funktionen im Gehaltsbereich < 1 mg/kg TM optimistischer als die Horwitzfunktion. Für Kupfer und Zink liegen insgesamt zu wenig Daten im Gehaltsbereich < 30 mg/kg TM vor.

Die Steigung der linearisierten Regressionsfunktion ist für Cadmium etwas geringer als die der Horwitzfunktion (Abbildung 20). Bei einem Gehalt von etwa 1 mg/kg ( $10^{-6}$ ) schneiden sich die beiden Funktionen, folglich sind die Vergleichsstandardabweichungen in Gehaltsbereich < 1mg/kg geringer als die der Horwitzfunktion.

Die geringste Übereinstimmung beider Funktionen äußert sich bei Arsen (Anhang A, Abbildung A 1), welches sich in einer unterschiedlichen Steigung der linearisierten Funktionen ausdrückt. Die beiden Funktionen schneiden sich etwa bei  $10^{-4}$  Massefraktionen, so dass die Horwitzfunktion für Gehalte < 30 mg/kg TM geringere Vergleichsstandardabweichungen liefert als die Regressionsfunktion.

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

	a	b	R <sup>2</sup>	Min [mg/kg TM]	Max [mg/kg TM]	Funktion $\sigma_I =$
As	0,6907	-2,3833	0,8923	2,61	72,91	$0,0041 \cdot c^{0,6907}$
Cd	0,7594	-2,2681	0,9512	0,01	35,63	$0,0054 \cdot c^{0,7594}$
Cr	0,8673	-1,5697	0,9750	0,01	5961,75	$0,0269 \cdot c^{0,8673}$
Cu	0,9291	-1,4085	0,9837	0,01	773,10	$0,0390 \cdot c^{0,9291}$
Hg	0,8710	-1,5894	0,9756	0,006	42,202	$0,0257 \cdot c^{0,8710}$
Ni	0,8141	-1,8505	0,8618	2,23	206,20	$0,0141 \cdot c^{0,8141}$
Pb	0,8528	-1,6662	0,9565	2,13	2072,91	$0,0216 \cdot c^{0,8528}$
Zn	0,9676	-1,2833	0,9813	0,01	2792,30	$0,0521 \cdot c^{0,9676}$
Elemente	0,8763	-1,5787	0,9773	0,01	5961,75	$0,0264 \cdot c^{0,8763}$

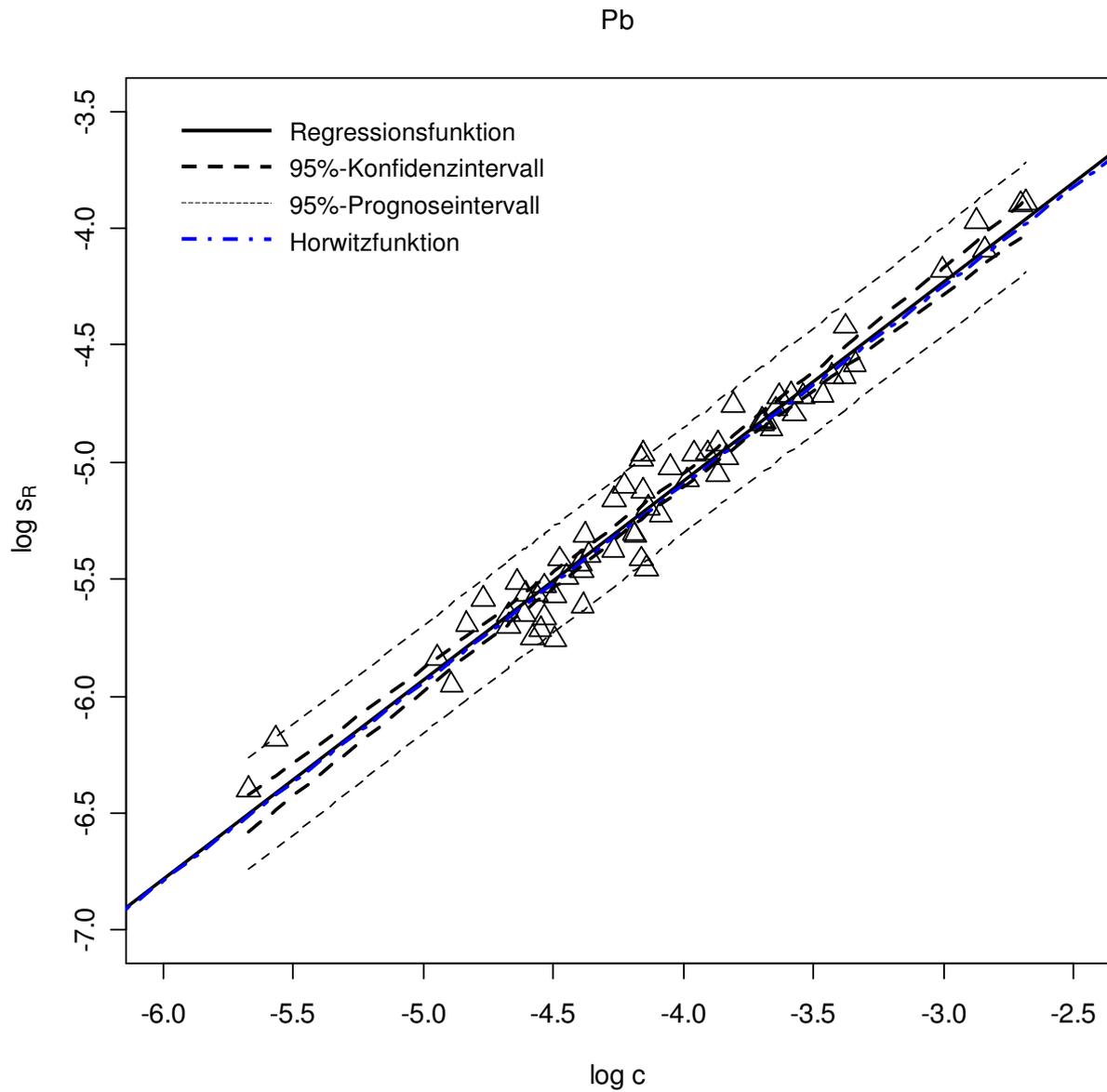


Abbildung 18: Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchspuren für **Blei** ( $s_R$ ,  $c$  in Massefraktion  $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

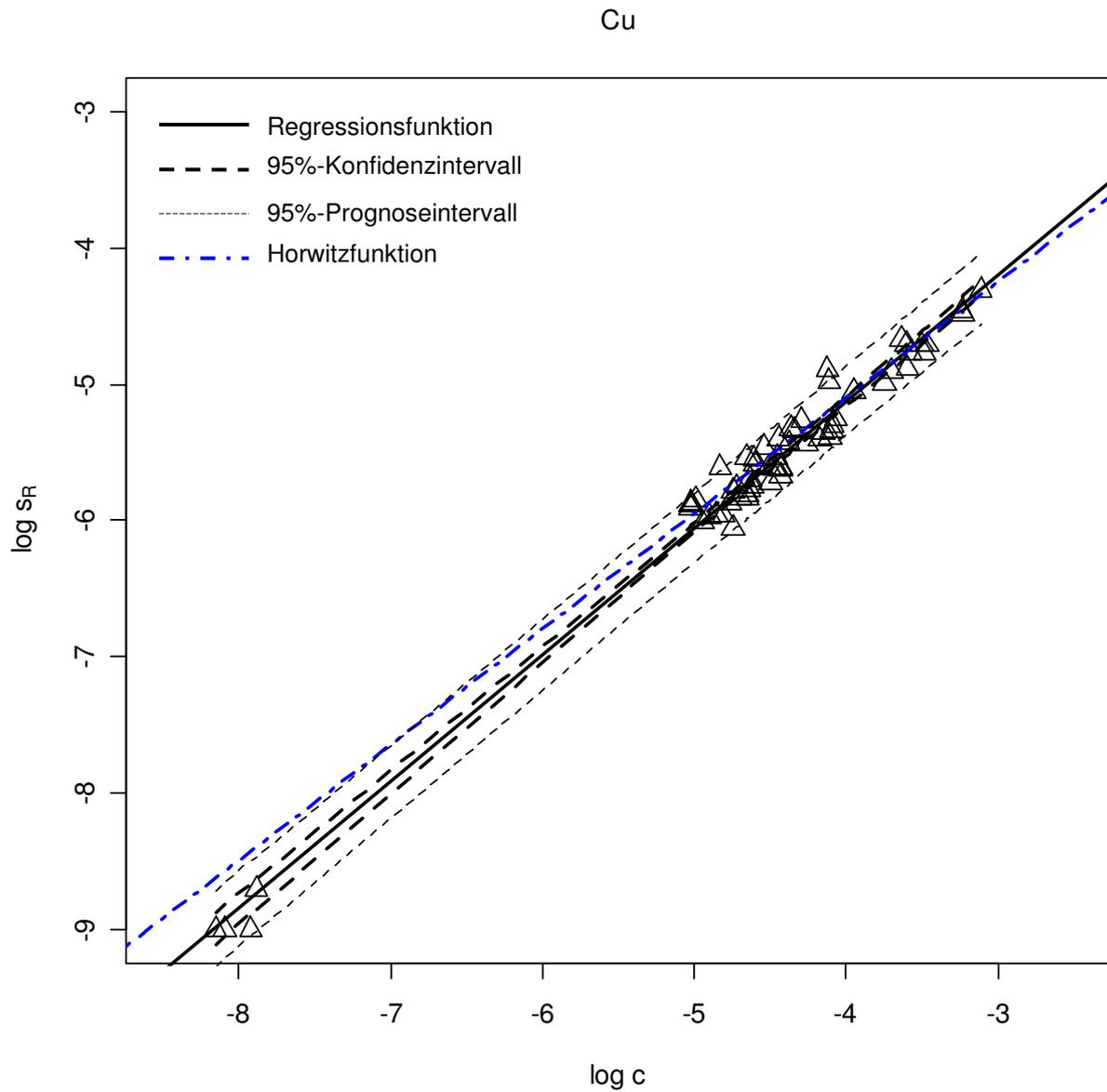


Abbildung 19: Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben für **Kupfer** ( $s_R, c$  in Massefraktion  $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

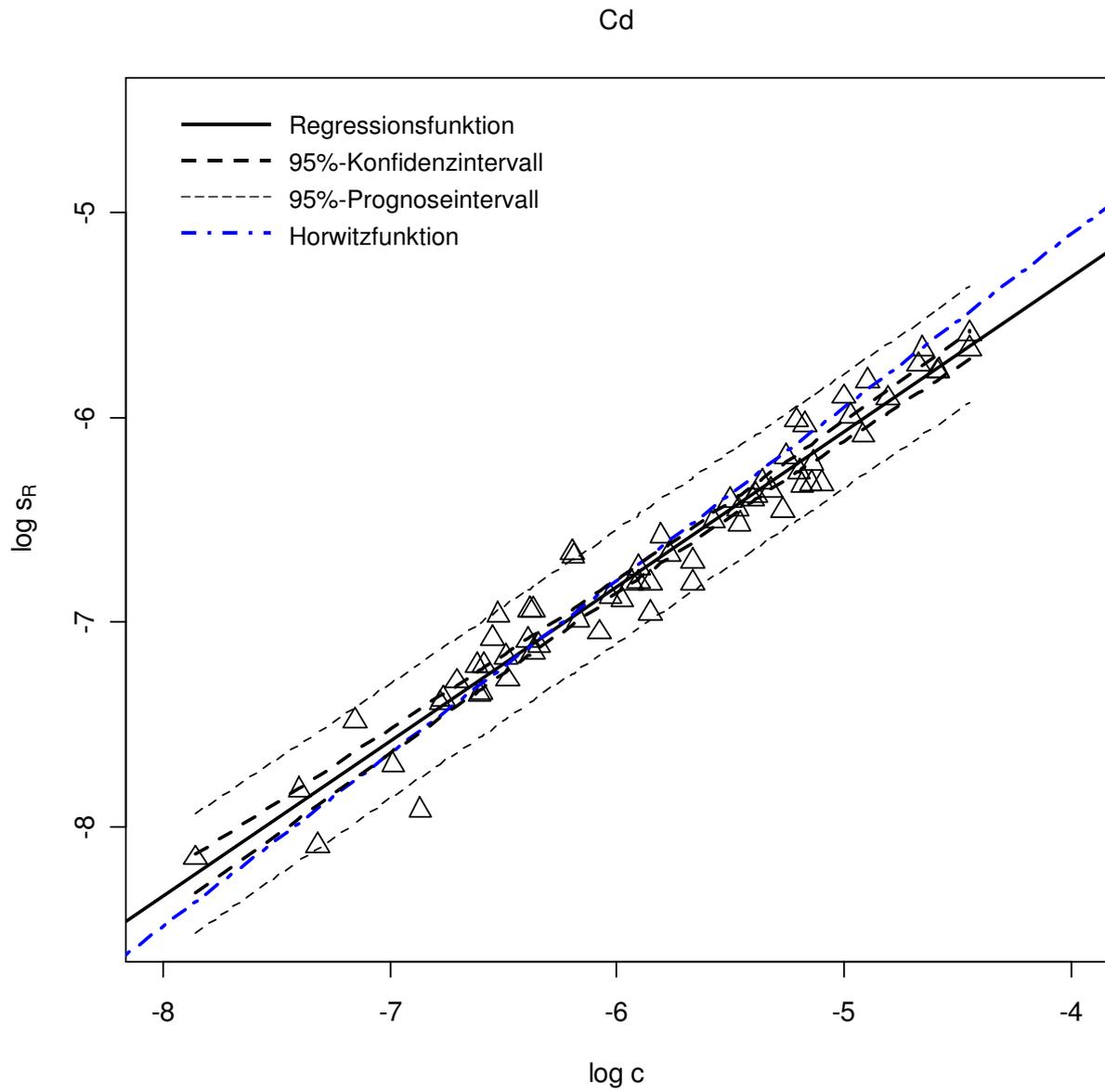


Abbildung 20: Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben für **Cadmium** ( $s_R, c$  in Massefraktion  $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

Die Ergebnisse der Tabelle 23 zeigen, dass die Vergleichsstandardabweichungen, die entsprechend der Regressionsfunktion für die in Königswasser-extrahierbare Elemente berechnet werden, im Gehaltsbereich bis etwa 1 mg/kg TM geringer sind als die nach der Horwitzfunktion. Im Gehaltsbereich zwischen 1 mg/kg TM und 100 mg/kg TM liefern beide Funktionen Vergleichsstandardabweichungen in der gleichen Größenordnung. Dies kann auf die einbezogenen BZE-Ringversuche zurückgeführt werden, die insbesondere im Gehaltsbereich < 1 mg/kg TM geringere Vergleichsstandardabweichungen, als nach der Horwitzfunktion prognostiziert, liefern.

Die in der Tabelle 23 berechneten **theoretischen Messunsicherheiten können nur zur Überprüfung der Plausibilität** von erzielten Messunsicherheiten herangezogen werden.

Tabelle 23: **Arsen- und Elementbestimmung im Königswasserextrakt –**  
Vergleichsstandardabweichung und erweiterte Messunsicherheit aus der Regressionsfunktion sowie aus der Horwitzfunktion

c [mg/kg]	Berechnet aus Regressionsfunktion $\sigma_I = 0,0264 \cdot c^{0,8763}$			Berechnet nach Horwitzfunktion $\sigma_R = 0,02 \cdot c^{0,8495}$		
	$\sigma_I$ [mg/kg TM]	$\sigma_I$ (%)	$U_{Regression}$ (%)	$\sigma_R$ [mg/kg TM]	$\sigma_R$ (%)	$U_{Horwitz}$ (%)
0,10	0,02	19,37	39	0,02	22,62	45
0,5	0,08	15,87	32	0,09	17,76	36
1	0,15	14,57	29	<b>0,16</b>	<b>16,00</b>	<b>32</b>
10	1,10	10,96	22	1,13	11,31	23
15	1,56	10,42	21	1,60	10,64	21
20	2,01	10,06	20	2,04	10,19	20
25	2,45	9,78	20	2,46	9,85	20
50	4,49	8,98	18	4,44	8,88	18
<b>100</b>	8,24	8,24	16	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>16</b>
150	11,76	7,84	16	11,29	7,53	15
200	15,13	7,56	15	14,41	7,21	14
1000	61,99	6,20	12	56,56	5,66	11
2000	113,80	5,69	11	101,92	5,10	10

#### 4.2.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Ringversuchsveranstalter BAM, das Institut für Umwelt und Hygiene (Hamburg) und r-concept beteiligten sich an der Studie "Comparability of the operation and evaluation protocols of European proficiency testing schemes" (VAN DER VEEN et al., 2005). Für die PAK in Böden zeigte sich eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Ringversuchsergebnissen der insgesamt acht beteiligten Ringversuchsveranstalter. Dies zeigt, dass die Datenbasis der vorliegenden Ringversuchsergebnisse für die PAK als vergleichbar angesehen werden kann.

Log-lineare Regressionsfunktionen, mit Bestimmtheitsmaßen zwischen 0,92 und 0,98, konnten für alle Einzelverbindungen der PAK bestimmt werden, die auf ihre Signifikanz mittels eines t-Tests und F-Tests überprüft wurden. Die Ergebnisse der t-Tests zeigten, dass die Steigung der Regressionsfunktionen für alle der Einzelverbindungen hochsignifikant verschieden von 0 ist (siehe Tabelle 24). Der Achsenabschnitt ist bis auf eine Ausnahme für alle Einzelverbindungen der PAK signifikant bzw. überwiegend hochsignifikant verschieden von 0. Die Ausnahme bildet Acenaphthylen; hier ist der Achsenabschnitt nicht signifikant verschieden von 0.

Tabelle 24: **Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe nach EPA (PAK<sub>16</sub>)** -

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

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	Min [mg/kg TM]	Max [mg/kg TM]	Funktion $\sigma_I =$
Naphthalin	0,9426	-0,6424	0,9809	0,06	12,90	$0,2278 \cdot c^{0,9426}$
Acenaphthylen	1,0064	-0,1377	0,9549	0,04	5,80	$0,7283 \cdot c^{1,0064}$
Acenaphthen	0,8874	-1,1086	0,9341	0,04	7,39	$0,0779 \cdot c^{0,8874}$
Fluoren	0,8882	-1,1832	0,9783	0,03	8,59	$0,0656 \cdot c^{0,8882}$
Phenanthren	0,9058	-1,1551	0,9679	0,23	119,70	$0,0700 \cdot c^{0,9058}$
Anthracen	0,9188	-0,9457	0,9578	0,07	16,69	$0,1133 \cdot c^{0,9188}$
Fluoranthren	0,8896	-1,2552	0,9193	0,50	94,50	$0,0556 \cdot c^{0,8896}$
Pyren	0,9039	-1,1636	0,9521	0,43	92,40	$0,0686 \cdot c^{0,9039}$
Benzo(a)anthracen	0,8949	-1,2208	0,9621	0,29	27,10	$0,0601 \cdot c^{0,8949}$
Chrysen	0,9537	-0,8642	0,9654	0,32	32,00	$0,1367 \cdot c^{0,9537}$
Benzo(b)fluoranthren	0,9818	-0,6442	0,9718	0,21	23,90	$0,2269 \cdot c^{0,9818}$
Benzo(k)fluoranthren	0,9995	-0,5376	0,9690	0,09	14,40	$0,2900 \cdot c^{0,9995}$
Benzo(a)pyren	0,9269	-1,0290	0,9563	0,09	15,60	$0,0936 \cdot c^{0,9269}$
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,9339	-0,9214	0,9719	0,06	18,20	$0,1198 \cdot c^{0,9339}$
Dibenz(a,h)anthracen	0,9688	-0,5189	0,9623	0,03	3,51	$0,3028 \cdot c^{0,9688}$
Benzo(g,h,i)perylene	0,9404	-0,8897	0,9697	0,08	18,90	$0,1289 \cdot c^{0,9404}$
<b>PAK<sub>16</sub></b>	0,9101	-1,1155	0,9588	3,61	493,90	$0,0766 \cdot c^{0,9101}$

Die Ergebnisse des F-Tests zur Überprüfung der Signifikanz der Regressionsfunktionen zeigten einen hochsignifikanten Zusammenhang für alle Einzelverbindungen der PAK<sub>16</sub>.

Die Exponentialfunktionen können in der Praxis von den Laboratorien zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Methode herangezogen werden. Die Gültigkeit der Exponentialfunktionen beschränkt sich auf die zur Ableitung herangezogenen Gehaltsbereiche der Ringversuchsbodenproben (Min-Max-Werte der Tabelle 24).

Die Regressionsfunktionen zeigen insgesamt eine bessere Übereinstimmung mit der Horwitzlikefunktion (Gleichung 29). Wie die Abbildung 21 für die Summe der PAK<sub>16</sub> zeigt, verläuft die Horwitzlikefunktion bei den meisten Einzelverbindungen innerhalb des Konfidenzintervalls der log-linearen Regressionsfunktion, insbesondere für den Gehaltsbereich  $< 10^{-6}$  Massefraktionen (Abbildung 21 sowie Anhang A, Abbildung A 9 bis Abbildung A 24). Die Horwitzlikefunktion wurde von THOMPSON & LOWTHIAN (1995) aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung abgeleitet. Bei den hier zusammengefassten Daten handelt es sich hauptsächlich um Ringversuche zur Eignungsprüfung, so dass eine bessere Übereinstimmung mit der Horwitzlikefunktion zu erwarten war.

Abbildung 21 zeigt die log-lineare Regressionsfunktion mit dem 95%-Konfidenz- und Prognoseintervall für die Summe der PAK<sub>16</sub>. Diese Funktion verläuft deutlich oberhalb der Horwitzfunktion, so dass die Horwitzfunktion selbst unterhalb des Prognoseintervalls der Regressionsfunktion verläuft. Die gegenüber der Horwitzfunktion schlechtere Reproduzierbarkeit drückt sich auch in den Horrat-Faktoren aus, die bei fast 50% der Daten  $> 2$  sind.

Die Horwitzlikefunktion verläuft für die Summe der PAK<sub>16</sub> außerhalb des unteren 95%-Konfidenzintervalls und befindet sich noch oberhalb des unteren 95%-Prognoseintervalls bzw. schneidet dieses. Insgesamt sind sowohl die Horwitz- als auch die Horwitzlikefunktion für die Summe der PAK<sub>16</sub> zu optimistisch.

## PAK 16

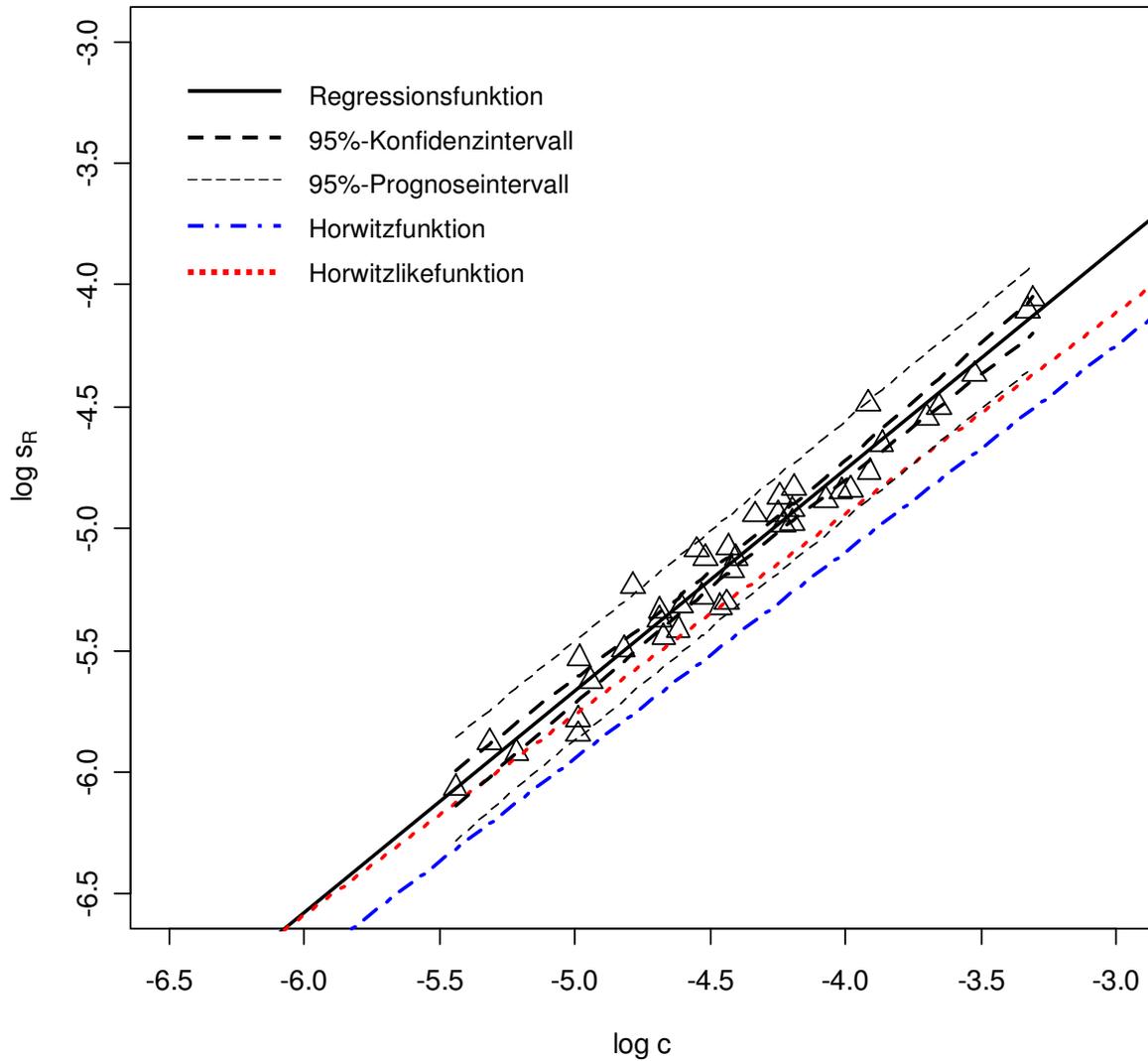


Abbildung 21: **Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA-** Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben mit log-linearer Regressionsfunktion.  
 $s_R$  und  $c$  in Massefraktion ( $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

In Abbildung 22 sind die verschiedenen Funktionen der relativen Vergleichsstandardabweichungen sowie die Vergleichsstandardabweichungen der Ringversuchsdaten gegenübergestellt. Insgesamt verläuft die Exponentialfunktion der PAK<sub>16</sub> in der Differenz etwa um 5% über der Horwitzlikefunktion und etwa 10% oberhalb der Horwitzfunktion.

Insgesamt weisen die Ergebnisse der Kapitel 4.1.5 bis 4.1.9 daraufhin, dass für die organischen Schadstoffe mit etwa doppelt so hohen Vergleichsstandardabweichungen wie für die Schwermetalle im Königswasserextrakt (Kapitel 4.1.1) zu rechnen ist.

Auch für die Analyse von anorganischen und organischen Stoffen in Kunststoffen war die Präzision in Ringversuchen zur Eignungsprüfung geringer als nach der Horwitzfunktion prognostiziert. Hier wurden Vergleichsstandardabweichungen, die um den Faktor 10 größer waren als die nach der Horwitzfunktion theoretisch berechneten Vergleichsstandardabweichungen, vorgefunden. Zwei der möglichen Ursachen sind in der Inhomogenität der Proben sowie in nicht standardisierten Methoden für die Kunststoffanalytik zu sehen (RITTER & MAYER, 2005).

Große Abweichungen von Horwitzfunktion (Horrat-Faktoren > 2) deuten auf systematische Effekte hin, die die Methode nicht unter Kontrolle hat oder aber darauf, dass zu wenig Erfahrung mit den Methoden vorliegt (HORWITZ & ALBERT, 2006). Die Ringversuchsberichte der BAM (BAM, 2005; 2007) bestätigen den Laboratorien Kompetenz und ausreichende Erfahrung mit den Methoden, so dass systematische Effekte zu den Abweichungen von der Horwitzfunktion führen können.

Bisher waren in der BBodSchV (1999) vier verschiedene Analysenverfahren, bei denen weitere Alternativen hinsichtlich der Durchführung zur Auswahl stehen, so dass in der Praxis eine Vielzahl von Variationen der Extraktionsmittel, -methoden, teilweise fakultativer Clean-ups sowie der Bestimmungsmethoden auftreten. Inwiefern die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten in der PAK-Analytik zu den über der Horwitzfunktion liegenden Vergleichsstandardabweichungen beitragen, ist schwierig zu bewerten. Denn es wurden vergleichbare Ergebnisse zwischen den Analysenmethoden mit der einhergehenden Variation in den Extraktions-, clean-up- und Messmethoden erzielt (TRAUB et al., 2002).

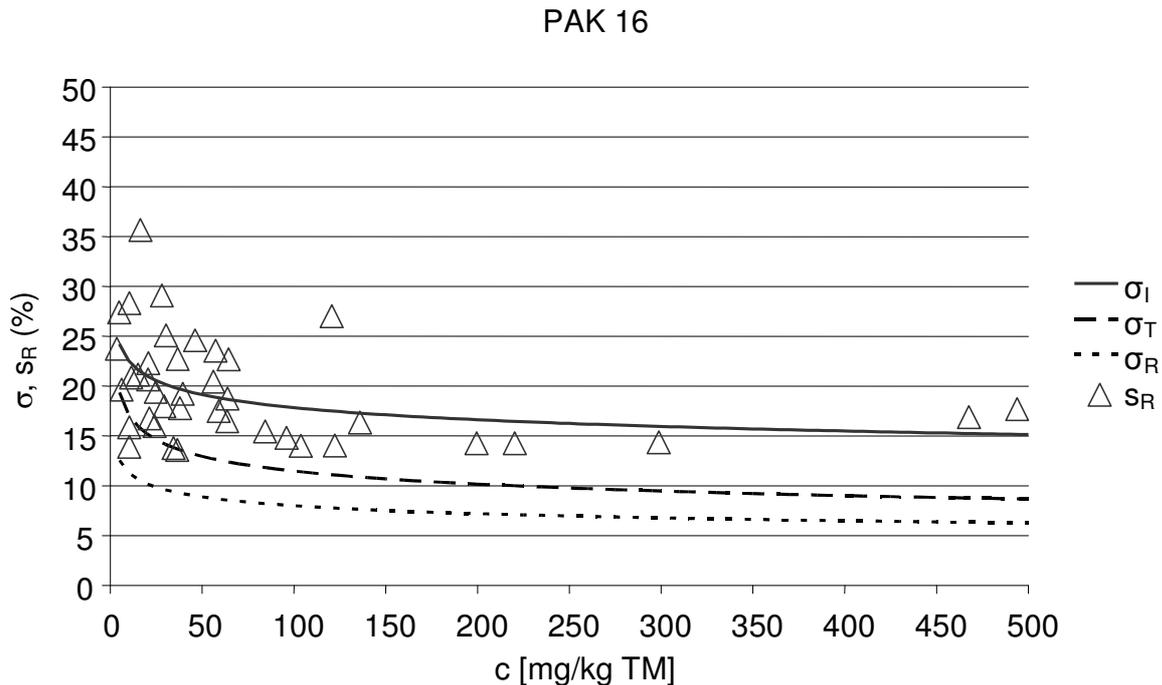


Abbildung 22: Relative Vergleichsstandardabweichung aus  $s_R$  Ringversuchen für **die Summe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK<sub>16</sub>)** sowie Funktionen der theoretischen Vergleichsstandardabweichung: PAK<sub>16</sub>-Regressionsfunktion  $\sigma_I$ , Horwitzlikefunktion  $\sigma_T$  (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995) und die Horwitzfunktion  $\sigma_R$  (HORWITZ et al., 1980)

Der Horrat-Faktor beläuft sich bei bis zu 27% der Daten von Benzo(a)pyren auf oberhalb von 2, so dass vermutlich systematische Effekte der Methode gegeben sind. Für die verbleibenden Daten liegt der Horrat-Faktor zwischen 1 und 2, so dass überwiegend zufällige Effekte auftreten (HORWITZ & ALBERT, 2006).

Abbildung 23 zeigt, dass die Horwitzlikefunktion nahezu innerhalb der Konfidenzintervalle der Benzo(a)pyren Regressionsfunktion liegen. Die Regressions- und die Horwitzlikefunktion haben bei etwa  $10^{-6}$  einen gemeinsamen Schnittpunkt, so dass die Regressionsfunktion für den Gehaltsbereich  $< 10^{-6}$  unterhalb der Horwitzlikefunktion verläuft. Die bessere Reproduzierbarkeit in diesem Gehaltsbereich verdeutlicht auch die Darstellung der Funktionen als relative theoretische Vergleichsstandardabweichungen über die Gehalte in Abbildung 24.

Im Gehaltsbereich von  $> 5$  mg/kg TM liegt nur eine begrenzte Anzahl von Daten vor, so dass die Regressionsfunktion in diesem Bereich nur von wenigen Daten gestützt wird.

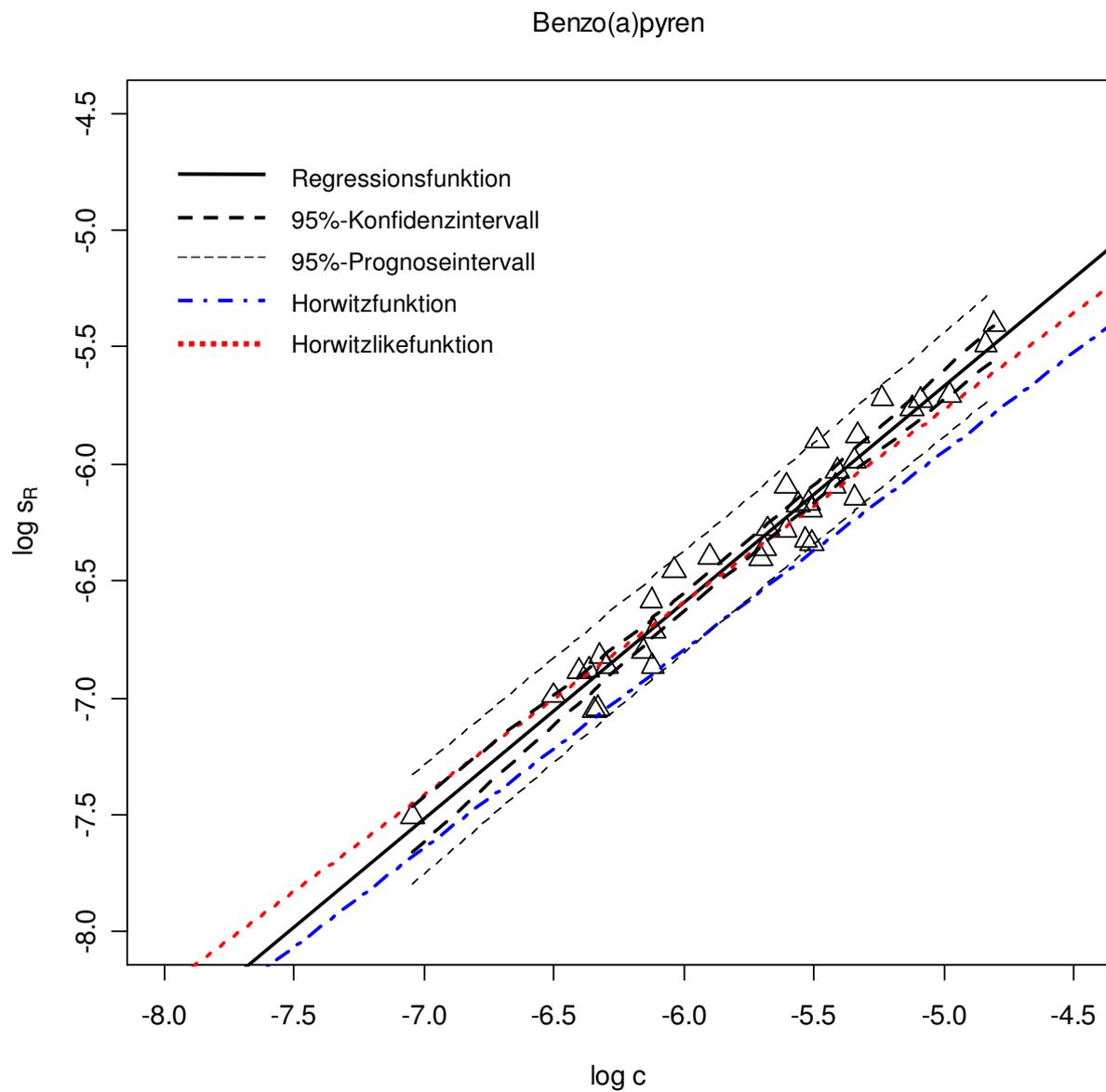


Abbildung 23: **Benzo(a)pyren** - Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen über die Bodengehalte  $c$  der Ringversuchsproben mit log-linearer Regressionsfunktion.  $s_R$  und  $c$  in Massefraktion ( $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$ )

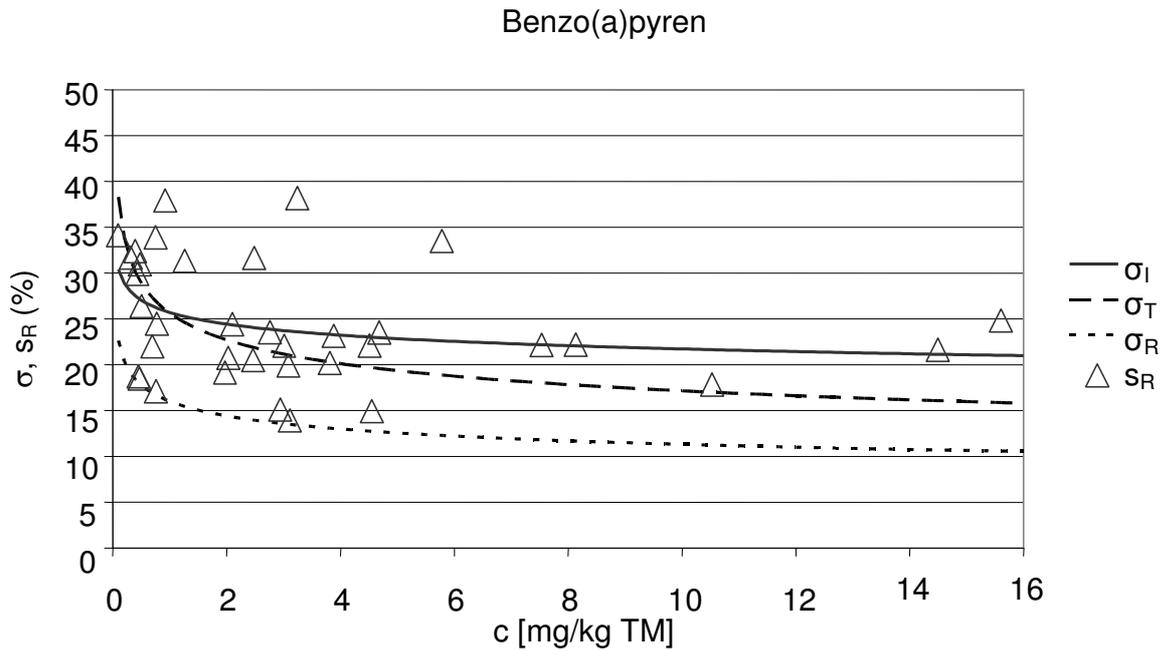


Abbildung 24: Relative Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  aus Ringversuchen für **Benzo(a)pyren** sowie Funktionen der theoretischen Vergleichsstandardabweichung: Benzo(a)pyren- Regressionsfunktion  $\sigma_I$ , Horwitzlikefunktion  $\sigma_T$  (THOMPSON & LOWTHIAN, 1995) und die Horwitzfunktion  $\sigma_R$  (HORWITZ et al., 1980)

Eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit zeigen die niedermolekularen PAK Naphthalin und Acenaphthylen. Die Horrat-Faktoren liegen nur in zwei von 32 (Naphthalin) bzw. 30 (Acenaphthylen) Ringversuchen  $< 2$ . Für Naphthalin liegen die Gehalte der Ringversuchsbodenproben überwiegend  $< 1$  mg/kg TM, so dass die Vergleichsstandardabweichungen aufgrund der geringen Gehalte höher sind.

### 4.3 Messunsicherheit aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle

Die messtechnische Rückführung von Messergebnissen auf festgelegte Referenzen durch eine ungebrochene Kette von Vergleichen, die mit einer Unsicherheit behaftet ist, ist durch die Analytik zertifizierter Referenzmaterialien umzusetzen (ULBERTH, 2006).

Die systematische Messabweichung sollte entweder durch eine Korrektur des Messergebnisses einschließlich der Unsicherheit der Korrektur erfolgen oder aber es sollte, wenn keine Korrektur des Messergebnisses möglich ist, die Unsicherheit entsprechend vergrößert werden, so dass der wahre Wert eingeschlossen wird (O'DONNELL & HIBBERT, 2005).

Zur Berücksichtigung der systematischen Messabweichung stehen im Wesentlichen folgende Ansätze zur Verfügung (PHILLIPS et al., 1997):

$$U = k \cdot \sqrt{\sum u_i^2 + bias^2} \quad (59)$$

$$U = \sqrt{U^2 + bias^2} \quad (60)$$

$$U_+ = U + bias ; U_- = U - bias \quad (61)$$

$$U = U + |bias| \quad (62)$$

Die Addition bzw. Subtraktion der systematischen Messabweichung zur Messunsicherheit entsprechend Gleichung 61 kommt dabei einer Korrektur des Messergebnisses gleich, während in den anderen Ansätzen das Vorzeichen der systematischen Messabweichung nicht berücksichtigt wird.

Zusätzliche Unsicherheitskomponenten, die mit der Wiederfindung verbunden sind, sind mit dem Effekt der Probenmatrix auf die Wiederfindung und mit dem Einfluss des Analytgehalts auf die Wiederfindung verknüpft (BARWICK & ELLISON, 1999). Die Analyse zertifizierter Referenzmaterialien liefert nicht die volle Sicherheit, dass „richtige“ Ergebnisse, wenn eine unbekannte Probe analysiert wird, aufgrund der Unterschiede in der Matrixzusammensetzung, erzielt werden.

Eine Korrektur des Messergebnisses um die systematische Messabweichung ist in der Bodenanalytik nicht möglich, da die Matrices von Boden- und Altlastenproben zum Teil durch extreme Variationsbreiten gekennzeichnet sind, so dass die Wiederfindungsraten nicht auf die Untersuchungsmatrices übertragen werden können. Die begrenzte Übereinstimmung zwischen den Matrices von Referenzmaterialien mit den Matrices der Untersuchungsproben stellt eine Unsicherheitsquelle dar, (ISO/AOAC/IUPAC, 1999; NORDTEST, 2004) die im Messunsicherheitsbudget zu berücksichtigen ist.

Der für die Untersuchungen ausgewählte NORDTEST-Ansatz (2004) sowie die Vorgehensweise von BARWICK & ELLISON (1999; 2007) sind Modifikationen der Gleichung 59. Die im NORDTEST-Ansatz (2004) vorgeschlagene Berücksichtigung der systematischen Messabweichung ist eine insofern sinnvolle Lösung, da die mit der systematischen Messabweichung verbundenen Unsicherheiten adäquat zusammengefasst werden (Gleichung 37 bis Gleichung 40). Denn die Unsicherheit des zertifizierten Referenzwertes respektive der dotierten Bodenproben, die Unsicherheit der Messung der Differenz zwischen dem Mittelwert und dem zertifizierten Wert sowie die systematische Messabweichung selbst gehen in einen gesonderten Term ein und werden zusammengefasst mit den weiteren Unsicherheitsquellen kombiniert.

Die Bestimmung und die Angabe von Wiederfindungsraten mit Referenzmaterialien oder dotierten Bodenproben werden beispielsweise auch für Analysen in Konformität mit der Verordnung der EG Nr. 1881/2006 zur „Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln“ (EG, 2006b) gefordert. Mit dem Messergebnis sind die Bestimmungsmethode und die Wiederfindungsrate anzugeben, sowie eine eventuelle Korrektur des Messergebnisses.

Der Bodenanalytik stehen in begrenztem Umfang zertifizierte Referenzmaterialien, die die Parameter der BBodSchV, die Variabilität der Bodenmatrices sowie die Gehaltsbereiche in der Größenordnung der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte abdecken, zur Verfügung. Zertifizierte Referenzmaterialien, die für anorganische und organische Schadstoffe in Umweltmatrices zur Verfügung stehen, sind in ULBERTH (2006) zusammenfassend dargestellt (siehe auch Kapitel 5.2.1).

Für viele Methoden untergesetzlicher Regelwerke ist es nicht erforderlich, die systematische Messabweichung zu korrigieren, da die Grenzwerte durch die gleiche Methode abgeleitet wurden und die Wiederfindung in den Grenzwerten integriert ist (HORWITZ, 2003).

Im GUM (1993) ist hingegen eine rechnerische Korrektur der Analysenergebnisse um bekannte signifikante Messabweichungen vorgesehen. Geschätzte Korrekturfaktoren haben häufig eine hohe relative Unsicherheit, während die unkorrigierten Ergebnisse gewöhnlich eine kleinere relative Unsicherheit, die mit der volumetrischen und instrumentellen Messung verbunden ist, aufweisen (ISO/AOAC/IUPAC, 1999).

Zur Beurteilung der Ergebnisse wurden die „Leistungskriterien, sonstige Anforderungen und Verfahren für Analysenmethoden“ der Entscheidung der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (EC, 2002), die für den Nahrungsmittelsektor bestimmt sind, herangezogen. Diese Leistungskriterien wurden beispielsweise auch im IMEP-21 Ringversuch „Elemente, PCB und PAK in Klärschlamm“ zur Feststellung der Leistungsfähigkeit der Laboratorien verwendet (AREGBE et al., 2006).

#### 4.3.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Analytik der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde zur Bestimmung der laborindividuellen Messunsicherheit nach dem Verfahren A der DIN ISO 13877: 2000-01 vorgenommen. Der Zusammenhang zwischen der Messgröße und den Eingangsgrößen nach DIN ISO 13877: 2000-01 ist in Gleichung 63 beschrieben.

$$C_i = \frac{A_i - b}{\frac{\partial a}{\partial c}} \cdot \frac{V}{m} \cdot \frac{1}{R} \quad (63)$$

$C_i$	Massenanteil der Substanz $i$ in der Probe [mg/kg TM]
$A_i$	Peakfläche oder Peakhöhe der Substanz $i$ [ $\mu\text{g/ml}$ ]
$b$	Achsenabschnitt der linearen Kalibrierfunktion
$\frac{\partial a}{\partial c}$	Änderung der Peakfläche $\partial a$ als Funktion des Analyten $\partial c$
$V$	Volumen des Extraktes [ml]
$m$	Masse des Bodens [g]
$R$	Wiederfindungsfaktor

Auf der Grundlage der Gleichung 63 steht der Massenanteil der Substanz  $i$  mit der Peakfläche, der Steigung der Kalibrierfunktion, dem Volumen des Extraktes und der Masse des Bodens in Beziehung.

Weitere Abweichungen können durch Inhomogenitäten der Bodenprobe sowie durch die Extraktion der Bodenproben auftreten.

In Tabelle 25 werden die Unsicherheitsquellen, die bei der Bestimmung der PAK in Böden nach DIN ISO 13877: 2000-01 auftreten, zusammengefasst. Die wesentlichen Unsicherheitsquellen sind in der Methodenpräzision, in der systematischen Messabweichung sowie in der Inhomogenität der Bodenproben zu sehen. Daher wurden nur diese Unsicherheitskomponenten im Messunsicherheitsbudget berücksichtigt.

Die Unsicherheit der Kalibrierung wird im Rahmen der Analyse eines ZRM erfasst, so dass diese nicht gesondert bestimmt wird. Durch die Messung des ZRM ist eine messtechnische Rückführung der Messergebnisse gewährleistet.

Die Unsicherheitskomponenten der Wägung der Bodenproben und der Extraktion der Autosampler/Injektion, der Integration der Peaks sowie der chromatographischen Trennung der Peaks werden durch die Methodenpräzision abgedeckt.

Der Beitrag der Unsicherheit aus der Wägung der Bodenproben ist im Allgemeinen nicht signifikant (BARWICK & ELLISON, 1999) bzw. geringfügig (BONOMO et al., 2002), so dass dieser vernachlässigt werden kann. Eine relative Standardunsicherheit von 0,00017 wird für die Wägung von Klärschlammproben in RUTH (2004) berücksichtigt.

Berücksichtigte Unsicherheitsquellen stellen für die GC-MS-Bestimmung von PAK in Bodenproben in BONOMO et al. (2002) die Präzision, die Wiederfindung, die Reinheit des Standards, die Kalibrierung, die Kalibrierung der Waage, die Vials, die Bestimmung des Trockengewichts sowie der Gehalt der PAK im Boden dar.

Die Bestimmung des Wassergehalts der Bodenproben wurde als weitere Unsicherheitsquelle vernachlässigt. Ergebnisse zur Untersuchung der Unsicherheit von Wassergehaltsbestimmungen zeigten, dass die relative Standardunsicherheit zwischen 0,4% und 3,3% (Mittelwert 1,5%) liegt (siehe Anhang B, Tabelle A 1). Bezogen auf die Einwaage des Bodens, kann diese Unsicherheitsquelle bei Wassergehalten zwischen 0,6% und 10,7% unberücksichtigt bleiben. In RUTH (2004) wird für die Unsicherheitsquelle der Korrektur des Trockengewichts eine relative Standardunsicherheit von 0,0007 aus Kontrollkarten veranschlagt.

Tabelle 25: Unsicherheitskomponenten, die bei der Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden mit der HPLC-Methode nach DIN ISO 13877: 2000-01 auftreten

Einzelschritte	Quelle für Unsicherheitsbeiträge
<b>Probeneinwaage:</b> 20g Bodenprobe auf 0,1g genau wägen in Erlenmeyerkolben	Analysenbereich, Massebereich ca. 20g
<b>Bestimmung der Trockenmasse der Bodenprobe</b>	Streuung aus Mehrfachbestimmung
<b>Methodenpräzision</b>	Laborinterne Präzision
<b>Systematische Messabweichung</b>	Messung ZRM, Unsicherheit der ZRM
<b>Extraktion</b> (Aceton) Wiederholbarkeit der Extraktion bei der „ideal“ homogenisierten Probe	Streuung der Extraktionsausbeuten
<b>Kalibrierung</b> Handelsübliche Stammlösung  Reinsubstanzen	Unsicherheit der PAK-Gehalte im Referenzstandard Unsicherheit der Herstellung der Kalibrierlösungen
Entnahme eines 1ml (Fehlergrenze 1%) mit Pipette u. Überführung in 100 ml Messkolben, gravimetrische Kontrolle: 1 x wägen, dann auffüllen mit Acetonitril (Verfahren A) bzw. Toluol (Verfahren B) auf 100 ml, 1 x wägen. Mit Microliterspritze 100 µl – 4ml gravimetrisch kontrolliert entnehmen, 1x wägen (je Kalibrierpunkt)	Toleranz Pipette laut Herstellerangaben  Toleranz Messkolben laut Herstellerangaben.  Toleranz Mikroliterspritze laut Herstellerangaben
<b>Autosampler/Injektion</b> Spritzenaufzug, Schwankung des Injektionsvolumens	Schätzung aus Wiederholbestimmung ohne chromatographische Trennung; Herstellerangaben
<b>Integration</b> der chromatischen Peaks aus einem repräsentativen Bodenextrakt	Wiederholbarkeit der Integration; Schätzung aus Chromatogrammen
<b>Chromatographische Trennung</b> Wiederholbarkeit der Trennung, zu ermitteln durch Wiederholbestimmung an einem Extrakt	Wiederholbarkeit der Integration; Schätzung aus Chromatogrammen
<b>Inhomogenität der Bodenproben</b>	Streuung aus Mehrfachbestimmung

Im Rahmen des CCQM-Ringversuches wurden von den teilnehmenden Laboratorien Messunsicherheitsbudgets für die PAK-Analytik in Böden mittels GC-MS aufgestellt (CCQM, 2006). Die Mehrzahl der Laboratorien berücksichtigte die Unsicherheit der Kalibrierung, die Methodenpräzision und die Wassergehaltbestimmung als Unsicherheitsquellen.

Eine entsprechende Vorgehensweise findet sich auch in der Analytik von PAK in Wasser wieder. Im Messunsicherheitsbudget für PAK in Wasser mit gelösten Huminsäuren wurden die Unsicherheit der Kalibrierstandards, die relative Standardabweichung des Responsefaktors und die relative Standardabweichung der Analytkonzentration einbezogen (BERCARU et al., 2006).

Die Methodenpräzision und Wiederfindungsrate wurden durch eine Dreifachbestimmung eines ZRM der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung BAM-013, welches als ERM®-0013 zertifiziert wurde (BAM/ERM, 2004a), ermittelt. Das eingesetzte ZRM wurde aus dem Boden eines ehemaligen Gaswerkstandortes (Berlin-Brandenburg) der Bodenart „lehmiger Sand“ hergestellt. Die Korngrößenfraktion des ZRM liegt im Bereich von 63-125 µm.

Die Methodenpräzision von Benzo(a)pyren für das Gehaltsniveau des zertifizierten Referenzmaterials von etwa 6 mg/kg TM erreicht 14% (Tabelle 26). Das Leistungskriterium der Europäischen Kommission (EC, 2002) fordert für den 0,5fachen Prüfwert, dass Methodenpräzisionen von 16%, 14%, 13%, und 12% für die entsprechenden Gehaltsniveaus der Prüfwerte von 2 mg/kg TM, 4 mg/kg TM, 10 mg/kg TM und 12 mg/kg TM im Wirkungspfad Boden-Mensch erzielt werden. Dies zeigt, dass die Methodenpräzision des entsprechenden Gehaltsniveaus angemessen ist.

Die Vorsorgewerte für Benzo(a)pyren betragen 0,3 mg/kg TM und 1 mg/kg TM, so dass eine Methodenpräzision von 21% bzw. 18% erzielt werden muss. Ob die Methode eine entsprechende Präzision in diesem Gehaltsbereich erlangen kann, müsste mit entsprechenden ZRM oder realen Bodenproben, die Benzo(a)pyren in diesem Gehaltsbereich enthalten, untersucht werden.

Für die Summe der PAK beträgt die Methodenpräzision für das Gehaltsniveau von etwa 92 mg/kg TM eine Methodenpräzision von 2% (Tabelle 26). Die BBODSCHV (1999) legt Vorsorgewerte für die Summe der PAK von 3 mg/kg TM und 10 mg/kg TM fest, so dass die Methodenpräzision Werte von 15% und 13% erzielen muss. Da das untersuchte Gehaltsniveau nicht repräsentativ für die Gehaltsniveaus der Vorsorgewerte ist, kann keine Aussage zur Methodenpräzision in diesem Gehaltsbereich gemacht werden.

In der Literatur finden sich Angaben zur Reproduzierbarkeit als relative Standardabweichungen für die Analytik der PAK in Böden, die etwa zwischen 10% und 20% liegen (HAWTHORNE et al., 2000; KRAUSS et al., 2005; LOJKOVÁ et al., 2005).

Für die einzelnen PAK liegt die Methodenpräzision zwischen 4% für Indeno(1,2,3-cd)pyren und 26% für Dibenzo(a,h)anthracen (Tabelle 26). Die höchste Methodenpräzision wurde bei Dibenzo(a,h)anthracen beobachtet. Für die Analytik von Dibenzo(a,h)anthracen wurden auch in den Ringversuchen die höchsten Vergleichsstandardabweichungen ermittelt (siehe Kapitel 4.1.6). Dibenzo(a,h)anthracen zählt im Vergleich zu den anderen Einzelsubstanzen der PAK, zu denen, die in geringen Gehalten in den Bodenproben vorkommen, so dass dadurch die höheren Standardabweichungen verursacht werden.

Einen Beitrag zur höheren Methodenpräzision von Chrysen, Benzo(k)fluoranthren und Benzo(a)pyren könnte die leicht inhomogene Schadstoffverteilung im zertifizierten Referenzmaterial liefern (BAM/ERM, 2004a). Während für Phenanthren ebenfalls eine leicht inhomogene Schadstoffverteilung gegeben ist, drückt sich dies nicht in der Methodenpräzision aus.

Für Naphthalin ist die hohe Methodenpräzision auf die Flüchtigkeit, die Substanzverluste während der Probenaufbereitung und des Clean-up verursacht, zurückzuführen.

Tabelle 26: Methodenpräzision  $s_{Rw}$  aus der Dreifachbestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in zertifiziertem Referenzmaterial BAM-U013 (BAM/ERM, 2004a)

Substanz	1. Messung	2. Messung	3. Messung	$\bar{x}$	$s_{Rw}$	
	[mg/kg TM]				(%)	
Naphthalin	1,83	2,25	2,45	2,18	0,32	15
Acenaphthen	1,77	1,63	1,51	1,64	0,13	8
Fluoren	2,55	2,37	2,21	2,38	0,17	7
Phenanthren	12,9	13,55	12,48	12,98	0,54	4
Anthracen	2,98	3,35	3,25	3,19	0,19	6
Fluoranthren	13,65	14,72	14,36	14,24	0,54	4
Pyren	14,78	12,88	12,45	13,37	1,24	9
Benzo(a)anthracen	6,32	8,93	7,12	7,46	1,34	18
Chrysen	6,55	5,23	7,15	6,31	0,98	16
Benzo(b)fluoranthren	7,25	7,05	6,98	7,09	0,14	2
Benzo(k)fluoranthren	3,33	2,98	3,66	3,32	0,34	10
Benzo(a)pyren	5,87	6,91	7,79	6,86	0,96	14
Dibenzo(a,h)anthracen	1,05	1,55	1,78	1,46	0,37	26
Benzo(g,h,i)perylene	4,93	5,87	6,02	5,61	0,59	11
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,98	5,61	5,53	5,71	0,24	4
PAK <sub>16</sub>	91,74	94,88	94,74	93,79	1,77	2

Die Unsicherheiten der systematischen Messabweichung, die nach Gleichung 37 berechnet wurden, sind in Tabelle 27 dargestellt. Diese beträgt für die Summe der PAK 6% und für Benzo(a)pyren 15%. Für alle Einzelverbindungen der PAK liegt die Spannweite der systematischen Messabweichung zwischen 5% (Benzo(b)fluoranthren) und 24% (Naphthalin).

Die mittlere Wiederfindungsrate beträgt für Benzo(a)pyren 87% und für die Summe der 16 PAK 94% (Tabelle 27). Für die Einzelsubstanzen der PAK liegen die Wiederfindungsraten zwischen 78 und 108%.

Die niedrigste Wiederfindungsrate wurde für Naphthalin, aufgrund der Flüchtigkeit während der Extraktion sowie des Clean-up, festgestellt. Geringere Wiederfindungsraten von Naphthalin in dotierten Bodenproben im Vergleich zu denen in realen Bodenproben, wurden in BURFORD et al. (1993) durch eine stärkere Bindung der leichtflüchtigen Verbindungen an die Bodenmatrix erklärt.

Eine signifikante systematische Messabweichung zwischen dem zertifizierten Wert des ZRM und dem Mittelwert der Dreifachbestimmung wurde für die Einzelsubstanzen, bis auf Anthracen, sowie für die Summe der PAK nicht festgestellt.

Grundsätzlich können bei der PAK-Analytik in Abhängigkeit der eingesetzten Extraktionsverfahren, der Extraktionsmittel, der chromatographischen Methoden, der Detektoren sowie der chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften der Einzelsubstanzen der PAK als auch der Bodenmatrices die Wiederfindungsraten erheblich differieren (BURFORD, 1993; HAWTHORNE & MILLER, 1993; HAWTHORNE et al., 2000). Von KRAUSS et al., (2005) werden für die GC-MS Analytik des „CRM 104- PAH contaminated soil“ (Resource Technology Corporation, Laramie, WY, USA) mittlere Wiederfindungsraten von 88% (Bereich 75-108%) der zertifizierten Werte angegeben.

Für die Wiederfindung der PAK in Böden werden in der Literatur Werte von  $\pm 20\%$  angegeben (HAWTHORNE et al., 2000; KRAUSS et al., 2005).

Ein Vergleich zwischen der HPLC/FLD (Extraktion mit Methanol)-Methode mit der GC-MSD (Extraktion mit Toluol)-Methode (Extraktionsmethoden: ASE200 bei 100°C und 140 bar) lieferte bei vier unabhängigen Analysen differierende Mittelwerte. Die Mittelwerte für die HPLC/FLD-Bestimmung lagen für die PAK<sub>16</sub> bei 519,6 mg/kg und für Benzo(a)pyren bei 15,7 mg/kg, während mit der GC/MSD-Bestimmung für die PAK<sub>16</sub> 595,3 mg/kg und für Benzo(a)pyren 19,3 mg/kg bestimmt wurden (CCQM, 2006).

In den Validierungsdaten der DIN ISO 13877: 2000-01 wurde eine deutlich niedrigere Wiederfindungsrate (83%) in einem Gartenboden, aufgrund des Gehalts an organischer Substanz bestimmt, als für unterschiedliche Korngrößenfraktionen der Bodenart Sand, wo Wiederfindungsraten von rund 95% ermittelt wurden.

Tabelle 27: Standardunsicherheit der systematischen Messabweichung aus der Dreifachbestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials BAM 013 (BAM/ERM, 2004a)

Substanz	$x_{soll}$	$u(x_{ref})$	$\bar{x}$	$\bar{R}$	$bias$	$u(bias)$
	mg/kg TM	(%)	mg/kg TM	(%)	(%)	(%)
Naphthalin	2,78	7,19	2,18	78	22	24
Acenaphthen	1,59	5,03	1,64	103	3	7
Fluoren	2,57	5,06	2,38	92	8	10
Phenanthren	13,45	4,16	12,98	96	4	6
Anthracen	3,7	2,70	3,19	86	14	14
Fluoranthren	15,94	2,26	14,24	89	11	11
Pyren	12,76	3,45	13,37	105	5	7
Benzo(a)anthracen	7,25	4,83	7,46	103	3	11
Chrysen	6,76	6,36	6,31	93	7	12
Benzo(b)fluoranthren	7,16	4,75	7,09	99	1	5
Benzo(k)fluoranthren	3,75	4,53	3,32	89	11	13
Benzo(a)pyren	7,89	3,55	6,86	87	13	15
Dibenzo(a,h)anthracen	1,67	9,58	1,46	87	13	20
Benzo(g,h,i)perylene	5,65	5,13	5,61	99	1	7
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,26	6,08	5,71	108	8	11
PAK <sub>16</sub>	99,28	2,35	93,79	94	6	6

In der Praxis wird vielfach bestätigt, dass die inhomogene Schadstoffverteilung in den Bodenproben sowie Matrixeinflüsse den höchsten Beitrag zur Unsicherheit liefern. Daher wurden verschiedene Bodenproben ausgewählt, die PAK-Gehalte im Gehaltsbereich der Vorsorgewerte enthielten, um die Standardunsicherheit der Bodenprobe durch Mehrfachbestimmungen zu quantifizieren. In die Untersuchungen wurde ein Grünlandboden aus Breddewarden (Niedersachsen), ein ehemaliges Rieselfeld in Berlin-Buch, ein Boden aus Vejle (Dänemark) und ein Referenzboden 02-G (KÖRDEL et al., 2003) einbezogen. Die Bodeneigenschaften der untersuchten Böden sind in Tabelle 28 beschrieben.

In der BBodSchV werden die Vorsorgewerte für die PAK differenziert nach dem Humusgehalt der Böden angegeben. Daher wurden die Unsicherheiten der PAK-Gehalte in den Bodenproben und die erweiterte Messunsicherheit der PAK<sub>16</sub> den Humusgehalten der Böden gegenübergestellt. Die ermittelten Messunsicherheiten liegen in den untersuchten Bodenproben, unabhängig vom Humusgehalt, in vergleichbaren Größenordnungen (Tabelle 29).

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)

Parameter	BRG	BUR	Vejle	02-G
pH-Wert	4,90	6,30	6,11	4,8
C <sub>org</sub> (%)	2,34	5,08	2,91	
Sand (%)	13,64	80,81	47,89	19,6
Schluff (%)	56,69	11,64	38,86	56,1
Ton (%)	29,67	7,55	13,25	24,3
Bodenart	Schluffiger Lehm (Lu)	Schwach lehmiger Sand (SI2)	Stark lehmiger Sand (SI4)	

Tabelle 29: Humusgehalte verschiedener Bodenproben und Standardunsicherheit  $u_{Pr}$  der Bodenprobe sowie die erweiterte Messunsicherheit  $U$

Boden	Humusgehalt (%)	$u_{Pr}$ (%)	$U$ (%)	$u_{Pr}$ (%)	$U$ (%)
		PAK <sub>16</sub>		Benzo(a)pyren	
BRG	4,02	8	20	6	43
Vejle	5,01	4	15	3	42
BUR	8,74	8	20	7	44
02-G	11,14	6	18	4	42

Die Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen sowie die Standardunsicherheit der PAK-Gehalte in den Bodenproben  $u_{Pr}$  der vier verschiedenen Böden sind in Tabelle 30 dargelegt. Die Unsicherheit der Bodenproben nach Gleichung 36 liegt für die PAK<sub>16</sub> in den vier verschiedenen Böden zwischen 4% und 8%. Für Benzo(a)pyren befindet sich die relative Unsicherheit zwischen 3% und 7%. Hingegen werden für die anderen Einzelverbindungen der PAK weitaus höhere Unsicherheiten beobachtet, beispielsweise für Naphthalin zwischen 19% und 75% und für Benzo(g,h,i)perylen zwischen 14% und 61%.

Tabelle 30: Standardunsicherheit der Bodenprobe  $u_{Pr}$  für die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden

Boden	BRG				BUR				Vejel				02-G			
	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$
	µg/kg TM		%		µg/kg TM		%		µg/kg TM		%		µg/kg TM		%	
Naphthalin	2,27	0,84	37,2	19	2,65	1,81	68,5	34	1,74	0,89	51	26	2,91	4,34	149	75
Acenaphthen	< 0,001				0,38	0,28	74,3	37	0,11	0,1	87	44	< 0,001			
Fluoren	0,44	0,48	111	55	1,36	1,09	80,1	40	1,66	0,98	59	30	0,12	0,13	116	58
Phenanthren	7,75	3,88	50,1	25	32,7	8,2	25,1	13	34,8	9,94	29	14	3,92	2,07	52,8	26
Anthracen	1,12	0,33	29,9	15	6,33	1,62	25,7	13	7,6	2,1	28	14	0,71	0,36	51,2	26
Fluoranthren	17,9	4,12	23,0	12	79,1	12,3	15,5	8	92,2	13,6	15	7	12,2	2,26	18,6	9
Pyren	9,60	2,01	20,9	10	56,4	11,3	20,0	10	74,6	4,72	6	3	6,59	1,24	18,8	9
Benzo(a)anthracen	6,43	1,17	18,3	9	25	4,73	18,9	9	34,7	3,55	10	5	4,98	0,69	13,9	7
Chrysen	11	1,37	12,5	6	40	7,74	19,3	10	44,9	1,89	4	2	9,18	0,83	9,06	5
Benzo(b)fluoranthren	11,9	0,83	7,02	4	49,5	6,02	12,2	6	41,5	1,39	3	2	11,1	0,81	7,28	4
Benzo(k)fluoranthren	5,36	0,57	10,7	5	28,3	3,93	13,9	7	23,3	0,96	4	2	4,54	0,35	7,67	4
Benzo(a)pyren	10,3	1,28	12,5	6	56,2	7,62	13,6	7	53	2,79	5	3	8,79	0,79	9	4
Dibenzo(a,h)anthracen	0,90	0,18	19,4	10	4,9	0,63	12,8	6	2,02	0,58	29	14	0,55	0,44	79,5	40
Benzo(g,h,i)perylen	0,29	0,22	75,8	38	1,95	1,52	78,1	39	1,68	0,48	29	14	1,76	2,15	122	61
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4,94	0,34	6,86	3	42,2	12,5	29,7	15	29,4	3,05	10	5	7,07	0,56	7,97	4
PAK <sub>16</sub>	90,1	13,8	15,3	8	405	62,2	15,4	8	443	32,2	7	4	72,6	9,18	12,7	6

BRG: Grünlandboden, Niedersachsen, BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch, Vejel: Boden aus Dänemark; 02-G: Referenzboden (KÖRDEL et al., 2003)

Die Ergebnisse der Unsicherheit der Bodenproben, die Methodenpräzision, die Unsicherheit der systematischen Messabweichung sowie die daraus berechnete kombinierte und erweiterte Messunsicherheit für die Analytik der PAK in verschiedenen Bodenproben nach dem Verfahren A der DIN ISO 13877: 2000-01 sind in der Tabelle 31 zusammengefasst.

Die laborinterne erweiterte Messunsicherheit liegt, ohne die Berücksichtigung der Unsicherheit der Bodenprobe, für Benzo(a)pyren bei 41% und für die PAK<sub>16</sub> bei 13%. Die Maxima der erweiterten Messunsicherheit wiesen Naphthalin und Dibenzo(a,h)anthracen mit 56% und 65% auf.

Die im Vergleich zu den anderen Einzelverbindungen der PAK<sub>16</sub> hohen relativen Messunsicherheiten von Naphthalin resultieren aus der Flüchtigkeit, da es während der Probennahme und der Probenaufbereitung zu einem Verlust kommen kann.

Bei der zusätzlichen Berücksichtigung der Unsicherheit der Bodenprobe im Messunsicherheitsbudget werden für Benzo(a)pyren erweiterte Messunsicherheiten zwischen 42% und 44% erzielt. Die erweiterten Messunsicherheiten für die PAK<sub>16</sub> befinden sich zwischen 15% und 20%.

Darüber hinaus wurde eine gepoolte Unsicherheit für die Matrix Boden  $u_{Mat}$  aus den vier untersuchten Bodenproben berechnet, so dass eine für die Matrix „Böden“ zusammengefasste Messunsicherheit für die PAK-Analytik in Böden angegeben werden kann. Die matrixbezogenen Unsicherheiten können grundsätzlich während der Methodvalidierung mit verschiedenen Matrices, die den Anwendungsbereich der Methode abdecken untersucht werden (ISO/AOAC/IUPAC, 1999; STECK, 2006). Diese Ergebnisse sind in Tabelle 31 zu finden. Die Standardunsicherheit für die Matrix Boden beträgt für Benzo(a)pyren 5% und für die Summe der PAK 7%. Insgesamt liegt die Spannweite zwischen 4% (Benzo(b)fluoranthren) und 47% (Fluoren).

Die für Benzo(a)pyren abgeleitete Parameter-Messunsicherheit beträgt 50%, während sich die erweiterten Messunsicherheiten der Tabelle 31 bei etwa 40% befinden.

Die Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen von 40% ist für die PAK<sub>16</sub> deutlich größer als die der laborinternen Messunsicherheiten. Dies kann auf die größere Variabilität der experimentellen Bedingungen (Extraktion, Clean-Up, Kalibrierung, Messgeräte, Personal u. a.) im Ringversuch zurückgeführt werden. Selbst bei Berücksichtigung der Unsicherheit der Probe, der Unsicherheit der systematischen Messabweichung und der Unsicherheit der Methodenpräzision für die Messunsicherheit, liegt immer noch für die erweiterte Messunsicherheit für die PAK<sub>16</sub> in etwa der Faktor 2 zwischen diesen Ansätzen.

In der DIN ISO 13877: 2000-01 wurden die Verfahrenskennwerte für das Verfahren A geprüft. Aus den zweifachen Vergleichsstandardabweichungen können für die PAK<sub>16</sub> Parameter-Messunsicherheiten zwischen 55% und 75% berechnet werden. Die laborinterne Messunsicherheit ist erwartungsgemäß für die PAK<sub>16</sub> niedriger als die Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen, da im Ringversuch eine größere Variabilität der Analysenbedingungen gegeben ist.

Die hier bestimmten Messunsicherheiten stehen mit der Methode des Laboratoriums, einschließlich der Probenaufbereitung und Extraktion in Beziehung.

Ergebnisse und Diskussion

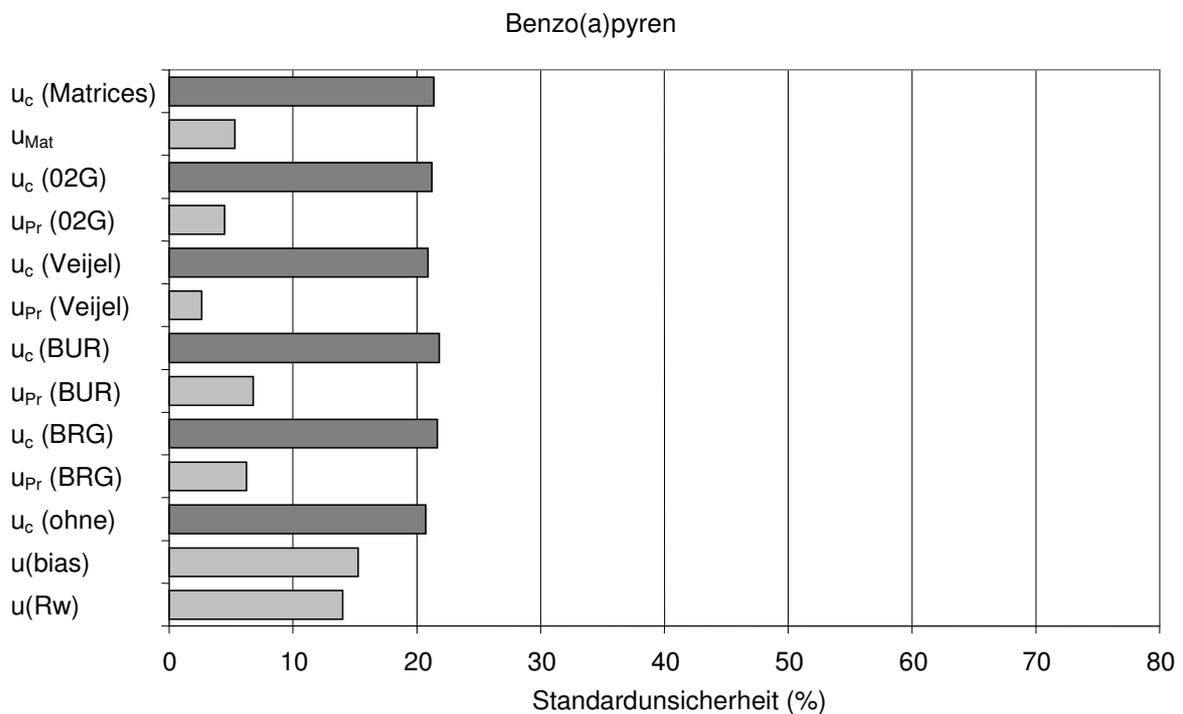
Tabelle 31: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  und erweiterte Messunsicherheit  $U$  für die PAK-Gehalte in verschiedenen Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision  $u(R_w)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$ , der Bodenproben  $u_{Pr}$  bzw. der gepoolten Standardunsicherheit für die vier verschiedenen Bodenmatrices  $u_{Mat}$ .

			ohne	BRG		BUR		Veijel		02G		vers. Matrices	
	$u(R_w)$	$u(bias)$	$u_c/U$	$u_{Pr}$	$u_c/U$	$u_{Pr}$	$u_c/U$	$u_{Pr}$	$u_c/U$	$u_{Pr}$	$u_c/U$	$u_{Mat}$	$u_c/U$
	%												
Naphthalin	15	24	28/ 56	19	34/ 67	34	44/ 89	26	38/ 76	75	80/ 159	44	52/ 104
Acenaphthen	8	7	11/ 21		11/ 21	37	39/ 77	44	45/ 90		11/ 21	29	31/ 61
Fluoren	7	10	12/ 24	55	57/ 113	40	42/ 84	30	32/ 64	58	59/ 119	47	49/ 97
Phenanthren	4	6	7/ 14	25	26/ 52	13	14/ 29	14	16/ 32	26	27/ 55	21	22/ 43
Anthracen	6	14	15/ 31	15	22/ 43	13	20/ 40	14	21/ 42	26	30/ 60	18	23/ 47
Fluoranthren	4	11	12/ 23	12	16/ 33	8	14/ 28	7	14/ 28	9	15/ 30	9	15/ 30
Pyren	9	7	12/ 24	10	16/ 32	10	16/ 31	3	12/ 25	9	15/ 30	9	15/ 30
Benzo(a)anthracen	18	11	21/ 42	9	23/ 45	9	23/ 46	5	21/ 43	7	22/ 44	8	22/ 45
Chrysen	16	12	20/ 39	6	21/ 41	10	22/ 44	2	20/ 40	5	20/ 40	6	21/ 41
Benzo(b)fluoranthren	2	5	5/ 11	4	6/ 13	6	8/ 16	2	6/ 11	4	6/ 13	4	7/ 13
Benzo(k)fluoranthren	10	13	17/ 34	5	18/ 35	7	18/ 36	2	17/ 34	4	17/ 34	5	17/ 35
Benzo(a)pyren	14	15	21/ 41	6	22/ 43	7	22/ 44	3	21/ 42	4	21/ 42	5	21/ 43
Dibenzo(a,h)anthracen	26	20	33/ 65	10	34/ 68	6	33/ 67	14	36/ 71	40	51/ 103	22	39/ 79
Benzo(g,h,i)perylene	11	7	13/ 26	38	40/ 80	39	41/ 82	14	19/ 39	61	62/ 124	41	43/ 87
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4	11	11/ 23	3	12/ 24	15	19/ 37	5	13/ 25	4	12/ 24	8	14/ 28
PAK <sub>16</sub>	2	6	6/ 13	8	10/ 20	8	10/ 20	4	7/ 15	6	9/ 18	7	9/ 18

Ohne:  $u_{Pr}$  nicht berücksichtigt, BRG: Grünlandböden, Niedersachsen, BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch, Veijel: Boden aus Dänemark; 02-G: Referenzboden (KÖRDEL et al., 2003)

In der Abbildung 25 sind für Benzo(a)pyren die einzelnen Unsicherheitskomponenten sowie die daraus berechneten verschiedenen kombinierten Messunsicherheiten dargestellt. Die kombinierte Messunsicherheit von Benzo(a)pyren unterscheidet sich für die einzelnen Bodenproben kaum und liegt zwischen 21% und 22%. Die Unsicherheitskomponenten der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung steuern einen größeren Beitrag zur kombinierten Messunsicherheit bei, da diese Unsicherheitskomponenten bereits 14% und 15% betragen, während die Unsicherheiten der Bodenproben nur Werte zwischen 3% und 7% aufweisen. Für Benzo(a)pyren findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen den laborinternen Messunsicherheiten, die für die verschiedenen Böden berechnet wurden.

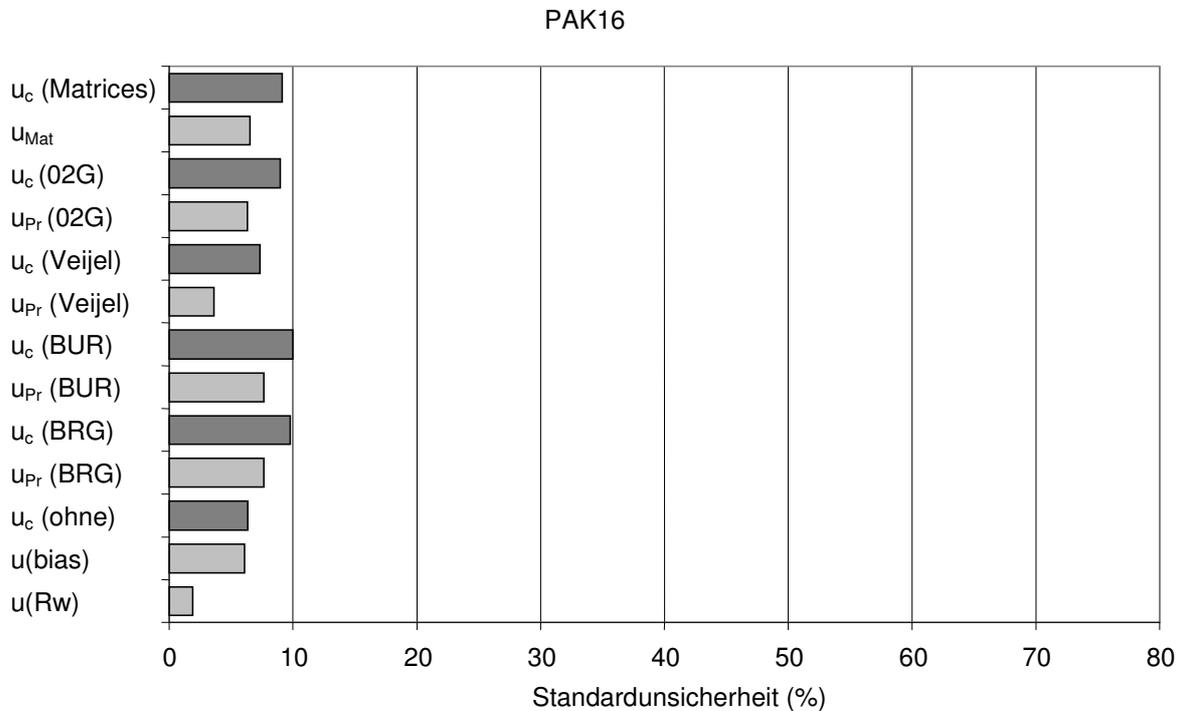
Für die untersuchten Bodenproben zeigte sich für Benzo(a)pyren demzufolge, dass die Unsicherheit der Bodenproben keinen großen Einfluss auf die gesamte erweiterte Messunsicherheit hat.



BRG: Grünland, Breddewarden, Niedersachsen      BUR: Riesefeld, Berlin,  
 Veijel: Boden, Dänemark                              02-G: Referenzboden

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  $u_{Mat}$ .

Für die Summe der PAK<sub>16</sub> wird ein Einfluss der Unsicherheit der Bodenprobe auf die gesamte erweiterte Messunsicherheit deutlich (Abbildung 26). Für die PAK<sub>16</sub> liegt die erweiterte Messunsicherheit zwischen 20% und 28%, wenn die Standardunsicherheit der Bodenproben zusätzlich berücksichtigt wird. Während ohne diese Beiträge die kombinierte Messunsicherheit nur 13% beträgt.



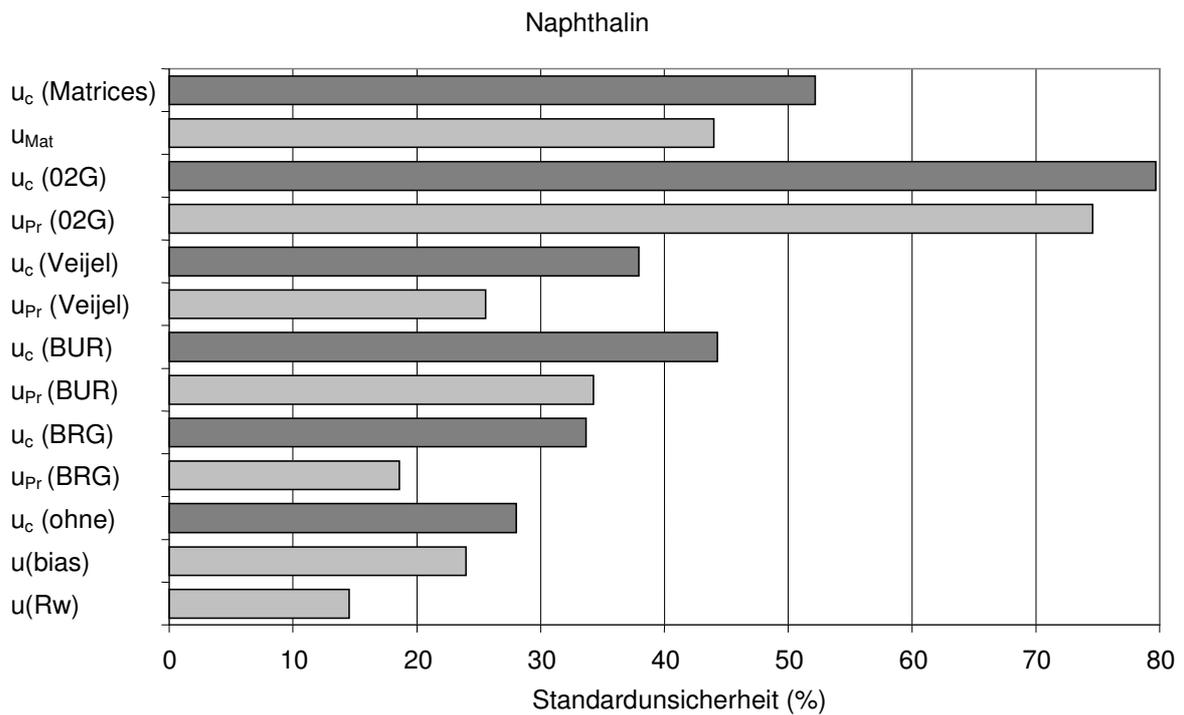
BRG: Grünland, Breddewarden, Niedersachsen      BUR: Rieselfeld, Berlin,  
 Veijel: Boden, Dänemark      02-G: Referenzboden

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  $u_{Mat}$ .

Der Abbildung 27 ist zu entnehmen, dass die Standardunsicherheit der Bodenproben einen wesentlichen Anteil an der gesamten kombinierten Messunsicherheit für Naphthalin beisteuert.

Bei den niedermolekularen PAK liefert in BONOMO et al. (2002) die systematische Messabweichung den größten Beitrag zur gesamten Messunsicherheit, während bei den mittel- bis hochmolekularen PAK der Beitrag der systematischen Messabweichung und der Präzision in der gleichen Größenordnung liegen.

Auch bei anderen Einzelsubstanzen der PAK<sub>16</sub>, wie bspw. bei Phenanthren wirkt sich der Einfluss der Unsicherheit der Bodenprobe deutlicher auf die kombinierte Messunsicherheit aus (siehe auch Anhang C, Abbildung A 26 bis Abbildung A 38).



BRG: Grünland, Breddewarden, Niedersachsen      BUR: Rieselfeld, Berlin,  
 Veijel: Boden, Dänemark                              02-G: Referenzboden

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  $u_{Mat}$ .

#### **4.3.2 Polychlorierte Biphenyle**

Der in der BBodSchV zitierte Norm-Entwurf DIN ISO 10382: 1998-02 wurde mit Anpassungen des Verfahrens an den Stand der Technik als DIN ISO 10382: 2003-05 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382: 2002)“ veröffentlicht.

Die in der Analytik der PCB auftretenden Unsicherheitsquellen sind in Tabelle 32 dargestellt. Als wesentliche Unsicherheitskomponenten wurden für die Bestimmung der polychlorierten Biphenyle die Methodenpräzision, die systematische Messabweichung und die Unsicherheit der Bodenproben berücksichtigt.

Die Unsicherheitsquellen aus der Wägung der Bodenproben, der Bestimmung des Wassergehalts sowie der Kalibrierung blieben aus den in Kapitel 4.3.1 genannten Gründen unberücksichtigt.

Der Vergleich zwischen der Reproduzierbarkeit von Extrakten und Bodenproben im Ringversuch der Ringversuch der Hansestadt Hamburg (HH, 2006) zeigte, dass der Probenvorbereitungsschritt bei der PCB-Bestimmung keinen großen Einfluss auf die Messunsicherheit der Ergebnisse ausübt, da die Vergleichsstandardabweichungen der Extrakte sowie der Bodenproben in den gleichen Größenordnungen lagen.

Die Standardunsicherheit der Methodenpräzision sowie die systematische Messabweichung wurden durch die Analytik des zertifizierten Referenzmaterials CRM 481 (BCR, 1994) bestimmt.

Tabelle 32: Unsicherheitsquellen für die Bestimmung polychlorierter Biphenylen in Böden nach DIN ISO 10382: 2003-05

Einzelschritte	Unsicherheitsquellen
<b>Probeneinwaage:</b> 20g Bodenprobe in Erlenmeyerkolben wägen	Analysebereich, Massebereich ca. 20g
<b>Bestimmung der Trockenmasse der Bodenprobe</b>	Streuung aus Mehrfachbestimmung
<b>Methodenpräzision</b>	Laborinterne Präzision
<b>Systematische Messabweichung</b>	Messung ZRM, Unsicherheit ZRM
<b>Probenaufbereitung</b>	
<b>Extraktion</b> (Aceton, Petrolether) Wiederholbarkeit der Extraktion bei der „ideal“ homogenisierten Probe	Streuung der Extraktionsausbeuten
<b>Clean-up</b>	Streuung
<b>Kalibrierung</b> Handelsübliche Stammlösung  Reinsubstanzen	Unsicherheit der PCB-Gehalte im Referenzstandard-Standard Unsicherheit der Herstellung der Kalibrierlösungen
<b>Autosampler/Injektion</b> Spritzenaufzug, Schwankung des Injektionsvolumens	Schätzung aus Wiederholbestimmung ohne chromatographische Trennung; Herstellerangaben
<b>Verhältnis der Peakflächen Analyt zu internem Standard</b> aus einem repräsentativen Bodenextrakt	Wiederholbarkeit
<b>Chromatographische Trennung</b> Wiederholbarkeit der Trennung, zu ermitteln durch Wiederholbestimmung an einem Extrakt	Wiederholbarkeit der Integration; Schätzung aus Chromatogrammen
<b>Inhomogenität der Bodenproben</b>	Streuung aus Mehrfachbestimmung

Die Methodenpräzision für PCB 101 und PCB 153 ist mit 20% und 26%, im Vergleich zu PCB 180, welches eine Methodenpräzision von 11% aufweist, hoch (Tabelle 33). Hingegen waren in den untersuchten Bodenproben die relativen Standardabweichungen für PCB 101 und PCB 153 bei niedrigeren Gehalten kleiner, so dass eine Gehaltsabhängigkeit und substanzspezifische Effekte ausgeschlossen werden können.

In den Validierungsdaten der (DIN ISO 10382: 2003-05) (GC-ECD) sind relative Standardabweichungen für Bodengehalte im µg/kg-Bereich für die Bodenart Ton / Bodenart Sand angegeben: PCB 28 29% / 89%, für PCB 153 27% / 40% und für PCB 180 20% und 79%. Im µg/kg-Bereich weist die EC-Detektion für die PCB eine geringere Empfindlichkeit als im mg/kg-Bereich auf (HORWITZ & ALBERT, 1996).

Die laborinterne Reproduzierbarkeit der Methode darf nach EC (2002) für Stoffe mit festgelegtem Grenzwert nicht größer als die theoretische Vergleichsstandardabweichung nach der Horwitzfunktion für den 0,5fachen Gehalt des Grenzwertes sein. Für die Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch für die verschiedene Nutzung von 0,4 mg/kg TM, 0,8 mg/kg TM, 2 mg/kg TM und 40 mg/kg TM ergeben sich nach dieser Festsetzung Methodenpräzisionen, die entsprechend 20%, 18%, 16% und 10% nicht übersteigen sollten.

Tabelle 33: Methodenpräzision aus der Dreifachbestimmung von polychlorierten Biphenylen in zertifiziertem Referenzmaterial (CRM 481)

Kongenerere	1.	2.	3.	$\bar{x}$	s	u(Rw)
	Messung					
	[mg/kg TM]					
PCB 101	25	43	35	34	9	26
PCB 153	110	143	165	139	28	20
PCB 180	125	137	155	139	15	11

Zwischen den Mittelwerten der Dreifachbestimmungen und dem zertifizierten Wert der zertifizierten PCB-Kongenerere wurden entsprechend (Gleichung 42) keine signifikanten systematischen Messabweichungen festgestellt.

Wie der Tabelle 34 zu entnehmen ist, beträgt die Wiederfindung der PCB im CRM 481 für PCB 101 93%, für PCB 153 102% und für PCB 180 124%. Die Wiederfindung des PCB 180 überschreitet jedoch die obere Grenze von + 10% der Wiederfindung der Entscheidung der Kommission der europäischen Kommission (EC, 2002). Da die Unsicherheit der systematischen Messabweichung als Unsicherheitskomponente berücksichtigt wird, wurde auf eine Korrektur des Messergebnisses verzichtet.

Tabelle 34: Unsicherheit der systematischen Messabweichung aus der Dreifachbestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM 481, chlorierte Biphenyle in Böden industriellen Ursprungs)

Substanz	$x_{soll}$	$\bar{x}$	$\bar{R}$	$bias$	$u(bias)$
	mg/kg TM		(%)		
PCB 101	37	34,3	93	7	15
PCB 153	137	139,3	102	2	11
PCB 180	124	139,0	112	12	14

In den drei Bodenproben befinden sich die Gehalte der PCB<sub>6</sub> in der Größenordnung der Prüfwerte für Park- u. Freizeitanlagen bzw. für Industrie- und Gewerbegrundstücke. In Tabelle 35 sind die Bodeneigenschaften der untersuchten Böden zusammengefasst.

Die Unsicherheit der Bodenprobe für die drei verschiedenen Bodenproben ist in Tabelle 36 dargestellt. Die Unsicherheit der Bodenprobe liegt für die Summe der 6 PCB-Kongenere nach Ballschmiter (PCB<sub>6</sub>) zwischen 8% und 12%.

In der BBodSchV (1999) werden die Vorsorgewerte differenziert für einen Humusgehalt  $\leq 8\%$  und  $> 8\%$  angegeben, so dass die Unsicherheit der Proben in Tabelle 36 den Humusgehalten gegenübergestellt ist. Ein Zusammenhang zwischen dem Humusgehalt und den Unsicherheiten der Bodenproben ist für die untersuchten Bodenproben nicht festzustellen. Die Unsicherheit der Bodenprobe befindet sich für den Boden BKG mit einem Humusgehalt von 2,46% in einer vergleichbaren Größenordnung wie die des Bodens WTTNT2 mit einem Humusgehalt von 8,55%, während der Boden mit einem ähnlich hohen Humusgehalt von 8,74% die höchste Unsicherheit aufweist.

Tabelle 35: Bodeneigenschaften der untersuchten Böden: Gartenboden (Berlin-Reinickendorf – BKG), ehemaliges Rieselfeld (Berlin-Buch – BUR) und Boden des ehemaligen Werks Tanne (Clausthal-Zellerfeld – WTTNT2)

Parameter	BKG	BUR	WTTNT 2
pH-Wert	7,2	6,30	7,2
organischer Kohlenstoffgehalt (%)	1,43	5,08	4,97
Humusgehalt* (%)	2,46	8,74	8,55
Sand (%)	85,9	80,81	47,3
Schluff (%)	10,5	11,64	38,1
Ton (%)	3,6	7,55	14,6
Bodenart	schwach schluffiger Sand (Su2)	schwach lehmiger Sand (Sl2)	stark lehmiger Sand (Sl4)

\*Der Humusgehalt wurde aus dem organischen Kohlenstoffgehalt, multipliziert mit 1,72, nach (KA 5, 2005) berechnet.

Tabelle 36: Standardunsicherheit  $u_{Pr}$  der PCB-Gehalte in den Bodenproben

Substanz	BKG				BUR				WTTNT2			
	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$	$\bar{x}$	$s$	$s$	$u_{Pr}$
	mg/kg TM		(%)		mg/kg TM		(%)		mg/kg TM		(%)	
PCB 28	3,1	1,2	40	20	1,40	0,29	21		< 0,02			
PCB 52	16,8	3,5	21	10	0,55	0,06	11	5	0,2	0,0	28	14
PCB 101	22,6	5,0	22	11	0,46	0,06	14	7	2,1	0,4	19	9
PCB 153	7,6	2,1	28	14	0,06	0,01	16	8	6,8	1,1	17	8
PCB 138	8,1	2,1	26	13	0,12	0,02	15	8	4,4	0,7	16	8
PCB 180	2,0	0,7	33	17	0,07	0,01	21	10	3,9	0,7	17	9
PCB <sub>6</sub>	60,2	14,3	24	12	2,6	0,44	17	8	17,3	2,9	17	8
Humus- gehalt (%)	2,46				8,74				8,55			

BKG: Gartenboden, Berlin-Reinickendorf; BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch;

WTTNT2: Boden des ehemaligen Werks Tanne, Clausthal-Zellerfeld, Niedersachsen

In Tabelle 37 und Abbildung 28 wird deutlich, dass die Standardunsicherheit der Bodenproben einen geringen Anteil an der gesamten Messunsicherheit hat. **Ohne die Berücksichtigung der Unsicherheit der Probe, beträgt die erweiterte Messunsicherheit für PCB 101: 61%, für PCB 153: 45% und für PCB 180: 35%.**

Die laborindividuelle Messunsicherheit fällt insgesamt aufgrund der hohen relativen Standardabweichung, die bei der Dreifachbestimmung des ZRM auftrat, hoch aus. In der Norm DIN ISO 10382: 2003-05 werden in den Ergebnissen einer internationalen Laboratoriumsvergleichsuntersuchung relative Standardabweichungen für PCB 101 von 52%, für PCB 158 von 142% und für PCB 180 von 93% angegeben. Demnach lagen die relativen Standardabweichungen des Laboratoriums in einer vertretbaren Größenordnung.

Die Unsicherheit der Messung von Dioxinähnlichen PCB in Böden nach dem EURACHEM/CITAC (2004) wurde von STEINKE et al. (2002) zitiert in REINER et al. (2006) bestimmt. Für die meisten Analyten liegt diese zwischen 20% und 25%. Die Extremwerte liegen bei 14% und 32%.

In Abbildung 28 wird deutlich, dass sich die Methodenpräzision für die Messung des PCB 101 als die maßgebliche Unsicherheitsquelle erweist.

Als Ursache für die hohe Wiederfindung des PCB 180 kommt eine Coelution anderer PCB in Frage, die ebenfalls im zertifizierten Referenzmaterial enthalten sind. Obwohl das PCB 180 die höchste systematische Messabweichung verzeichnet, wirkt sich dies im Vergleich zu den anderen beiden PCB, nicht wesentlich auf die kombinierte und erweiterte Messunsicherheit aus. Da die Methodenpräzision hier niedrig ist.

In LEHNIK-HABRINK et al. (2005) wurden ebenfalls verschiedene Methoden zur Quantifizierung der Messunsicherheit für die Analytik von PCB in Shreddermaterial gegenübergestellt. Die Schätzung der Messunsicherheit durch ein Messunsicherheitsbudget im Vergleich zur Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten führte zu deutlich niedrigeren Messunsicherheiten. In Ringversuchen wird eine größere Variabilität der analytischen Bedingungen, wie Bearbeiter, Messgeräte, Säulen, Extraktionsverfahren, clean-up, Kalibrierfunktion usw., als die in laborindividuellen Messunsicherheitsbudgets berücksichtigt.

Die für die PCB<sub>6</sub> abgeleitete Parameter-Messunsicherheit von 50% stimmt mit der erweiterten Messunsicherheit BKG-Probe überein, ansonsten liegen die laborindividuellen Messunsicherheiten um etwa 10% darunter.

Tabelle 37: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  und erweiterte Messunsicherheit  $U$  für PCB-Gehalte in verschiedenen Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision  $u(Rw)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$ , der Bodenproben  $u_{Pr}$  bzw. der gepoolten Standardunsicherheit für die vier verschiedenen Bodenmatrices  $u_{Mat}$ .

	$u(Rw)$	$u(bias)$	ohne	BKG		BUR		WTTNT2		vers. Matrices	
			$u_c / U$	$u_{Pr}$	$u_c / U$	$u_{Pr}$	$u_c / U$	$u_{Pr}$	$u_c / U$	$u_{Mat}$	$u_c / U$
			%								
PCB 101	26	15	30/ 61	11	32/ 64	7	31/ 62	9	32/ 63	9	32/ 63
PCB 153	20	11	23/ 45	14	27/ 53	8	24/ 48	8	24/ 48	10	24/ 48
PCB 180	11	14	17/ 35	17	24/ 48	10	20/ 41	9	19/ 39	12	19/ 39

BKG: Gartenboden, Berlin-Reinickendorf; BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch;  
WTTNT2: Boden des ehemaligen Werks Tanne, Clausthal-Zellerfeld, Niedersachsen

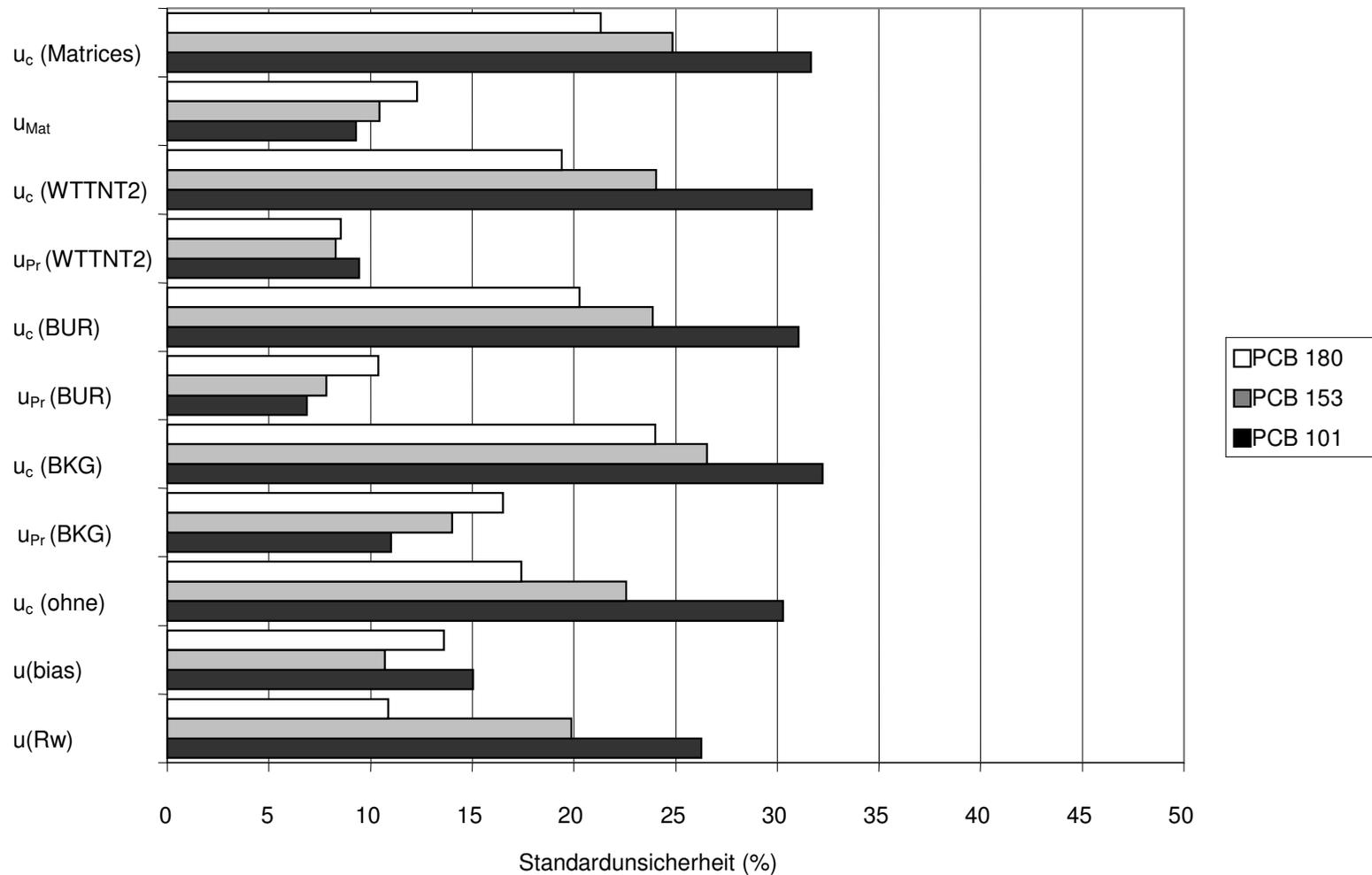


Abbildung 28: Kombinierte Messunsicherheit  $u_c$  des Gehaltes von polychlorierten Biphenylen in Böden aus den Standardunsicherheiten der Methodenpräzision  $u(Rw)$ , der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  ohne sowie mit Standardunsicherheit der Bodenproben  $u_{Pr}$ , als auch als gepoolte Standardunsicherheit der vier Bodenmatrices  $u_{Mat}$ . BKG: Gartenboden, Berlin-Reinickendorf; BUR: Rieselfeld, Berlin-Buch; WTTNT2: Boden des ehemaligen Werks Tanne, Clausthal-Zellerfeld, Niedersachsen

## 4.4 Messunsicherheit aus Wiederfindungsdaten für prioritäre Stoffe

Das Konzept zur Bestimmung der Messunsicherheit aus Qualitätssicherungsdaten nach NORDTEST (2004) wird im Bereich der Umweltanalytik dankbar aufgegriffen, da vorhandene Qualitätssicherungsdaten zur Berechnung der Messunsicherheit herangezogen werden können.

Folglich wird in diesem Kapitel die Bestimmung der Messunsicherheit aus der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung der Bestimmung der Messunsicherheit aus den Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der Kalibrierung gegenübergestellt. Darüber hinaus werden die Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision, der Kalibrierung und der systematischen Messabweichung miteinander kombiniert.

Der dotierte Analytgehalt kann einen Einfluss auf die Wiederfindung haben, so dass es zu einer mangelhaften Übereinstimmung mit den Analytgehalten in den Untersuchungsproben kommen kann (THOMPSON et al., 1999).

Weiterhin können auch die chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften der Substanzen bei der Wiederfindung und Methodenpräzision Effekte hervorrufen. Deshalb wurden die Wiederfindungsversuche für die verschiedenen Stoffe mit dem gleichen Boden durchgeführt, um Effekte, die durch unterschiedliche Bodenmatrices auftreten können, auszuschließen.

Zur Untersuchung der genannten Fragestellungen wurden dotierte Bodenproben über sieben verschiedene Gehaltsniveaus hergestellt. Der Herstellung der dotierten Bodenproben ist gemeinsam mit der chemischen Analytik in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Eine weitere Unsicherheitsquelle, die bei der Bestimmung der Wiederfindung mit dotierten Bodenproben auftritt, ist die geringe Repräsentativität des Analyten in der dotierten Probe zum Analyten in der Untersuchungsprobe (THOMPSON et al., 1999).

Die in diesem Kapitel dargestellte Methode kann von den Laboratorien zur Bestimmung der Messunsicherheit über verschiedene Gehaltsniveaus angewendet werden, so dass das Labor gehaltsrepräsentative Messunsicherheiten mit den Messergebnissen der Untersuchungsproben angeben kann.

Wiederfindungsversuche mit PAK-dotierten Bodenproben zeigten, dass diese nicht valide für die Entwicklung von quantitativen Extraktionsmethoden sind (BURFORD et al., 1993). Die Wiederfindung in den dotierten Bodenproben war bis zu 10-fach höher als in den nativen Bodenproben.

### 4.4.1 Pentachlorphenol

Die Herstellung der dotierten Bodenproben sowie die Bestimmung von Pentachlorphenol in Böden ist in Kapitel 3.2.3 beschrieben. In Kapitel 4.1.9 ist der Stand zur Bodenanalytik nach BBodSchV in Bezug auf die Novellierung für Pentachlorphenol dargestellt. Da die Methode der DIN ISO 14154: 2005-12 zu Minderbefunden neigt (BAM, 2000b; TRAUB et al., 2002; HH, 2006) (siehe auch 4.1.9), wurde für den Wiederfindungsversuch die in Kapitel 3.2.3 dargelegte Methode angewendet.

Als wesentliche Unsicherheitsquellen für die Bestimmung von Pentachlorphenol in Böden wurden die Kalibrierung, die Methodenpräzision und die systematische Messabweichung einbezogen. Die Methodenpräzision und die systematische Messabweichung der Methode wurden für die Pentachlorphenol-Bestimmung im Wiederfindungsversuch über sieben Gehaltsniveaus untersucht.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse zur Methodenpräzision in Tabelle 38 keine eindeutige Gehaltsabhängigkeit, wobei die Methodenpräzision für das niedrigste Gehaltsniveau am höchsten ist. Es ist anzunehmen, dass sich in der Methodenpräzision neben den Gehaltsniveaus weitere zufällige Effekte ausdrücken, so dass keine eindeutige Gehaltsabhängigkeit belegt werden kann.

Das Leistungskriterium zur „Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen“ der Entscheidung der Europäischen Kommission (EC, 2002) für die Methodenpräzision für Stoffe mit festgelegten Grenzwerten, bedeutet für den Gehaltsbereich der Prüfwerte, die für Pentachlorphenol zwischen 50 mg/kg TM und 500 mg/kg TM liegen, dass die Methodenpräzision für die entsprechenden Gehalte Werte zwischen 10% und 7% erzielen muss. Die in Tabelle 38 vorgefundenen Ergebnisse zur Methodenpräzision, die sich zwischen 0,64% und 8,75% befinden, erfüllen diese Anforderung sogar für einen deutlich niedrigeren Gehaltsbereich als den der Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch.

Aus den Ergebnissen der verschiedenen Gehaltsniveaus wurde eine gepoolte Methodenpräzision von 5,86% berechnet. Dieser Wert kann sowohl für den Gehaltsbereich der dotierten Bodenproben als auch für den Prüfwertbereich als repräsentativ betrachtet werden. Da für den Gehaltsbereich der Prüfwerte im Wirkungspfad Boden-Mensch grundsätzlich eine bessere Methodenpräzision zu erzielen ist, wird diese Unsicherheitsquelle durch die gepoolte Methodenpräzision tendenziell überschätzt.

Die Mindestwerte der EC (2002) für die Richtigkeit von quantitativen Methoden liegen für die Wiederfindung zwischen -20% und +10%, so dass dieses Kriterium, mit Ausnahme des niedrigsten Gehaltsniveaus, erfüllt wird.

Der Test auf signifikante systematische Messabweichung nach dem EUROLAB-Leitfaden (Gleichung 42) zeigte, dass für das niedrigste und höchste Gehaltsniveau sowie für das Gehaltsniveau von 1764 µg/kg signifikante systematische Messabweichungen vorlagen. Eine Korrektur der Messergebnisse wurde der zu Beginn des Kapitels 4.3 genannten Begründung nicht vorgenommen.

Die Unsicherheit der systematischen Messabweichung wurde sowohl für jedes Gehaltsniveau als auch gehaltsunabhängig aus dem RMS nach Gleichung 39 über alle Gehaltsniveaus bestimmt. In die Schätzung der Unsicherheit der systematischen Messabweichung ging die Unsicherheit der Pentachlorphenol-Gehalte in den dotierten Bodenproben  $u(C_{recovery})$  mit 1,35% ein (siehe Anhang E, Berechnungsbeispiel sowie Tabelle A 8).

Die Ergebnisse der Tabelle 38 zeigen, dass die systematische Messabweichung für das niedrigste Gehaltsniveau ( $\bar{x} = 376 \mu\text{g/kg TM}$ ) mit 18,8% am höchsten ist. Für die darüber liegenden Gehaltsniveaus zeichnet sich keine Gehaltsabhängigkeit ab. Die Werte befinden sich zwischen 1,7% und 8,5%.

Für die gehaltsunabhängige Unsicherheit der systematischen Messabweichung wurde ein Wert von 8,15% aus dem RMS und der Unsicherheit der Gehalte in den dotierten Bodenproben bestimmt.

Wie für die Methodenpräzision kann auch für die Wiederfindung kein eindeutiger Zusammenhang mit den Gehalten der dotierten Bodenproben festgestellt werden, so dass die gehaltsunabhängige Unsicherheit der systematischen Messabweichung als repräsentativ angenommen werden kann. Insgesamt wird durch diesen Wert die Unsicherheit eher überschätzt.

Tabelle 38: Methodenpräzision  $s_{Rw}$ , Wiederfindungsrate  $\bar{R}$  und systematische Messabweichung  $bias$  sowie die Unsicherheit der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  für Pentachlorphenol in dotierten Bodenproben.

$x_{soll}$	$\bar{x}$	$n$	$s_{Rw}$ (%)		$\bar{R}$ (%)	$bias$ (%)		$u(bias)^a$ (%)
[µg/kg TM]								
317,8	376,1	5	8,75		118	18,3		18,8
794,5	807,2	2	1,44		102	1,6		2,2
1271,2	1319,6	2	5,33		104	3,8		4,7
1747,9	1764,0	2	0,64		101	0,9		1,7
2224,6	2296,6	2	3,21		103	3,2		3,8
2701,3	2825,9	2	4,57		105	4,6		5,2
3178	3438,3	5	4,42		108	8,2		8,5
gehaltsunabhängig		$S_{pooled}$	5,86			RMS	8,04	
						$u(bias)^a$	8,15	

a) mit  $u(C_{recovery}) = 1,35\%$

Die Ergebnisse der kombinierten und erweiterten Messunsicherheit sind in Tabelle 39 für die Pentachlorphenol-Bestimmung unter Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsquellen dargelegt. Eine dem NORDTEST-Report (2004) entsprechende Kombination der Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung wurde den Kombinationen der Methodenpräzision und Kalibrierung sowie der Kombination der Methodenpräzision, der Kalibrierung und der systematischen Messabweichung gegenübergestellt.

Die Kombination der Unsicherheitsquellen Kalibrierung/Methodenpräzision führt zu erweiterten Messunsicherheiten zwischen 5% und 36,4%. Messunsicherheiten zwischen 3,6% und 41,5% werden für die Kombination Methodenpräzision/systematische Messabweichung erzielt. Bei der Bestimmung der Messunsicherheit unter Kombination aller Unsicherheitsquellen treten erweiterte Messunsicherheiten zwischen 6% und 52,3% für die verschiedenen Gehaltsniveaus auf.

Eine Gehaltsabhängigkeit ist für die Unsicherheitsquelle der Kalibrierung eindeutig zu beobachten, während dies für die Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung nicht beobachtet werden kann. Dies zeigt sich auch in den kombinierten und erweiterten Messunsicherheiten, die für das niedrigste Gehaltsniveau am höchsten sind.

Daher ist es durchaus sinnvoll, gehaltsunabhängige Messunsicherheiten als gepoolte Standardunsicherheiten bzw. aus dem RMS zu berechnen. Die gehaltsunabhängige Standardunsicherheit der Kalibrierung beträgt 9,15%, die der Methodenpräzision 5,86% und der systematischen Messabweichung 8,15%. Die erweiterte Messunsicherheit aus diesen Unsicherheitsquellen beläuft sich auf 27%, während die erweiterte Messunsicherheit für die Kombination Kalibrierung/Methodenpräzision 21,7% beträgt. Eine

vergleichbare Größenordnung der erweiterten Messunsicherheit von 20,08% wurde auch für die Kombination Methodenpräzision/systematische Messabweichung vorgefunden.

Im Rahmen eines Zertifizierungsringversuchs der BAM werden in TRAUB et al. (2002) relative Unsicherheiten repräsentativer PCP-Gehaltsbestimmungen an individuellen Messplätzen für verschiedene Bestimmungsmethoden angegeben. Für das ZRM BAM-U008 wurden bei einem Gehalt von 2,05 mg/kg relative Unsicherheiten von 2,8% für GC-MS, von 2,5% für Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (CE/UV) und 3,1% für die HPLC/MS. Die relativen Unsicherheiten für das ZRM BAM-009 lagen bei einem Gehalt von 2,92 mg/kg in gleicher Größenordnung. Diese Werte liegen deutlich unterhalb der Ergebnisse der Tabelle 38.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass die Unsicherheit der Kalibrierung auch einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an der Messunsicherheit hat. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Messunsicherheit entsprechend dem NORDTEST-Report (2004) unterschätzt die Messunsicherheit für die Pentachlorphenol-Bestimmung.

Die für Pentachlorphenol geschätzten laborinternen Messunsicherheiten liegen zwischen 21% und 27%, während die Parameter-Messunsicherheit, die in Kapitel 4.1.9 hergeleitet wurde, 70% beträgt. Diese Unterschiede können durch die unterschiedlichen Methoden erklärt werden und treten vermutlich auf, da die Mehrfachbestimmungen nicht unter unabhängigen Messbedingungen, z. B. verschiedene Kalibrierungen, Messplätze, durchgeführt worden sind. Weitere Ursachen sind im Kapitel 5.2.2 dargelegt.

Tabelle 39: Messunsicherheit für Pentachlorphenol unter Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsquellen

$\bar{x}$	Unsicherheitsquellen						berücksichtigte Unsicherheitsquellen für die Messunsicherheit					
							$u(R_w), u(x_{pred})$		$u(R_w), u(bias)$		$u(R_w), u(bias), u(x_{pred})$	
	$u(x_{pred})$	$u(R_w)$	$u(bias)$	$u_c$	$U$	$u_c$	$U$	$u_c$	$U$			
[ $\mu\text{g/kg TM}$ ]	(%)						(%)					
376	15,93	8,75	18,8	18,2	36,4	20,7	41,5	26,1	52,3			
807	5,84	1,44	2,2	6,0	12,0	2,6	5,2	6,4	12,8			
1320	3,43	5,33	4,7	6,3	12,7	7,1	14,2	7,9	15,8			
1764	2,44	0,64	1,7	2,5	5,0	1,8	3,6	3,0	6,0			
2297	1,96	3,21	3,8	3,8	7,5	5,0	9,9	5,3	10,7			
2826	1,72	4,57	5,2	4,9	9,8	6,9	13,9	7,1	14,3			
3438	1,59	4,42	8,5	4,7	9,4	9,6	19,2	9,7	19,5			
gehalts- unabhängig	a) 9,13	a) 5,86	b) 8,15	10,9	21,7	10,04	20,08	13,6	27,1			

a) gepoolte Standardunsicherheit nach Gleichung 35; b) aus dem RMS und  $u(c_{recovery})$

#### 4.4.2 Hexachlorbenzol

Die Methode zur Bestimmung von Hexachlorbenzol sowie die Herstellung der dotierten Bodenproben ist in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Die Ermittlung der Unsicherheit der Methodenpräzision sowie der Standardunsicherheit der Probe erfolgte entsprechend der Vorgehensweise für Pentachlorphenol.

Für den untersuchten Gehaltsbereich liegt die Methodenpräzision für die Hexachlorbenzol-Bestimmung in Böden, die in Tabelle 40 dargestellt ist, zwischen 0,4% und 4%. Eine Abhängigkeit zwischen den Gehalten an Hexachlorbenzol in den Bodenproben und der Methodenpräzision, kann nicht festgestellt werden. Die gepoolte Methodenpräzision beträgt 1,78%.

Ebenso kann für die Unsicherheit der systematischen Messabweichung, die zwischen 0,4% und 3,9% liegt (Tabelle 40), keine Gehaltsabhängigkeit beobachtet werden. Die eingerechnete Unsicherheit des Gehalts der dotierten Proben  $u(C_{recovery})$  beträgt 0,88% (siehe Anhang E, Tabelle A 9).

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass sowohl die Methodenpräzision als auch die systematische Messabweichung von Hexachlorbenzol geringer sind als für Pentachlorphenol.

Tabelle 40: Methodenpräzision  $s_{Rw}$ , Wiederfindungsrate  $\bar{R}$  und systematische Messabweichung  $bias$  sowie die Unsicherheit der systematischen Messabweichung  $u(bias)$  für Hexachlorbenzol in dotierten Bodenproben

$x_{soll}$	$\bar{x}$	$n$	$s_{Rw}$ (%)		$\bar{R}$ (%)	$bias$ (%)		$u(bias)^a$ (%)
[µg/kg TM]								
317,8	349,2	5	1,17		98	1,7		1,8
794,5	778,4	2	3,99		97	2,7		3,9
1271,2	1277,9	2	1,77		101	1,3		1,8
1747,9	1793,8	2	0,38		100	0,3		0,4
2224,6	2250,5	2	2,23		102	1,6		2,2
2701,3	2800,9	2	1,89		101	1,4		1,9
3178	3377,4	5	1,40		102	1,6		1,7
gehaltsunabhängig			$s_{pooled}$	1,78		$RMS$	1,65	
						$u(bias)^a$	1,87	

<sup>a)</sup> mit  $u(C_{recovery})= 1,35\%$

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Unsicherheitsquellen wurden für Hexachlorbenzol kombinierte und erweiterte Messunsicherheiten, die in Tabelle 41 dargelegt sind, berechnet. Die für den Gehaltsbereich der untersuchten Bodenproben repräsentativen erweiterten Messunsicherheiten betragen für die Kombination aller Unsicherheitsquellen 10,4%. Diese erweiterte Messunsicherheit liegt in der gleichen Größenordnung wie die erweiterte Messunsicherheit von 9,7%, die bei der Einbeziehung der Unsicherheitsquellen der Kalibrierung und der Methodenpräzision bestimmt wurde.

Da die systematischen Messabweichungen für die Hexachlorbenzol-Bestimmung insgesamt gering waren, drückt sich dies auch in der erweiterten Messunsicherheit, wenn nur die Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung berücksichtigt werden, aus. Die erweiterte Messunsicherheit ist in diesem Fall um den Faktor 2 kleiner.

Die Messunsicherheit ist insgesamt für die zwei niedrigsten Gehaltsniveaus höher, während sich die Messunsicherheit für Gehaltsniveaus ab 1278 µg/kg TM eher in einem konstanten Bereich bewegt.

Die Unsicherheit der Kalibrierung nimmt mit zunehmenden Bodengehalten ab, so dass eine Gehaltsabhängigkeit dieser Unsicherheitsquelle auch für Hexachlorbenzol festgestellt werden kann. Eine entsprechende Abhängigkeit wird für die Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision und der systematischen Messabweichung nicht vorgefunden.

Die erweiterte Messunsicherheit liegt für Hexachlorbenzol aufgrund der geringen systematischen Messabweichung und der geringen relativen Standardabweichungen aus der Messung der dotierten Proben in einer kleinen Größenordnung.

Zur Herstellung der dotierten Bodenproben wurde der gleiche Boden, wie zur Herstellung der dotierten Bodenproben von Pentachlorphenol verwendet, so dass die im Vergleich zu Pentachlorphenol unterschiedlichen erweiterten Messunsicherheiten nicht durch bodenspezifische Faktoren erklärt werden können. Die Unterschiede in den erweiterten Messunsicherheiten können hingegen durch die unterschiedlichen Wiederfindungsraten erklärt werden, denn diese haben den größten Anteil an der kombinierten Messunsicherheit.

Die Unsicherheit von 1,35%, die bei der Herstellung dotierter Bodenproben auftritt, ist bei einer Reinheit der Substanz von 99% im Vergleich zu den anderen Unsicherheitskomponenten gering.

Die für Hexachlorbenzol im Kapitel 4.1.7 hergeleitete Parameter-Messunsicherheit liegt mit 60% deutlich über den laborinternen Messunsicherheiten, die zwischen 5% und 10% liegen. Eine Ursache für die große Differenz zwischen der laborinternen Messunsicherheit und der Parameter-Messunsicherheit, ist darin zu sehen, dass die Mehrfachbestimmungen nicht unter unabhängigen Messbedingungen z. B. mit verschiedenen Kalibrierungen durchgeführt wurden. In Kapitel 5.2.2 werden weitere Ursachen diskutiert.

Tabelle 41: Messunsicherheit für Hexachlorbenzol unter Berücksichtigung verschiedener Unsicherheitsquellen

$\bar{x}$	Unsicherheitsquellen						berücksichtigte Unsicherheitsquellen für die Messunsicherheit					
							$u(R_w), u(x_{pred})$		$u(R_w), u(bias)$		$u(R_w), u(bias), u(x_{pred})$	
	$u(x_{pred})$	$u(R_w)$	$u(bias)$	$u_c$	$U$	$u_c$	$U$	$u_c$	$U$			
[µg/kg TM]	(%)						(%)					
349	7,92	1,17	1,8	8,0	16,0	2,1	4,3	8,2	16,4			
778	2,90	3,99	3,9	4,9	9,9	5,6	11,2	6,3	12,6			
1278	1,71	1,77	1,8	2,5	4,9	2,5	5,0	3,0	6,1			
1794	1,21	0,38	0,4	1,3	2,5	0,5	1,1	1,3	2,7			
2251	0,97	2,23	2,2	2,4	4,9	3,2	6,3	3,3	6,6			
2801	0,85	1,89	1,9	2,1	4,2	2,7	5,4	2,8	5,6			
3377	0,79	1,40	1,7	1,6	3,2	2,2	4,4	2,4	4,7			
gehalts- unabhängig	a)	4,54	a)	1,78	b)	1,87	4,9	9,7	2,58	5,16	5,2	10,4

a) gepoolte Standardunsicherheit nach Gleichung 35, b) aus dem RMS und  $u(c_{recovery})$

## 4.5 Inhomogene Schadstoffverteilung in der Bodenprobe

Die Tabelle 42 zeigt die Standardabweichungen, die aus der Inhomogenität der Bodenproben, sowie die Standardabweichungen, die aus der Extraktion/Analytik der Bodenproben resultieren ( $s_r$ ). Zur Gegenüberstellung ist zum einen die Standardabweichung der Bodenprobe mit dem Beitrag aus der Inhomogenität und zum anderen ohne die Berücksichtigung der Inhomogenität gegenübergestellt.

Die Varianzanalysen haben gezeigt, dass bei fast allen Bodenproben die Inhomogenität der Schadstoffverteilung in der Bodenprobe als Unsicherheitsquelle zu berücksichtigen ist. Der Beitrag, der daraus in die Standardunsicherheit der Bodenprobe einfließt, macht in etwa das Zweifache der Standardunsicherheit der Bodenprobe aus.

Ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen den Standardabweichungen und den in JESSEN-HESSE et al. (2004) bestimmten Bodenarten wurde nicht ermittelt.

Es ist zu erwarten, dass die Inhomogenität der Schadstoffverteilung bei organischen Verbindungen größer ist als bei anorganischen Verbindungen und entsprechend ist der Unsicherheitsbeitrag höher.

Die Inhomogenität der Klärschlammproben wird in RUTH (2004) als Messabweichung aus einer Serie von Doppelbestimmungen analysiert und bei der Schätzung der Unsicherheit für die Elementbestimmung (Salpetersäureextrakt, ICP-MS) mit 5% berücksichtigt.

Das hier angewandte Versuchsdesign dient der systematischen Untersuchung mit welchen Unsicherheitsbeiträgen aus der Inhomogenität der Bodenproben zu rechnen ist. Für die Routineanalytik ist zur Bestimmung des Beitrags der Inhomogenität der Bodenproben der im EURACHEM/CITAC (2004) vorgestellte Ansatz geeignet.

Tabelle 42: Standardabweichungen aus der Inhomogenität von Bodenproben

Element	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Boden	01A							
$S_{inh}$ (%)	< 0	1,69	0,28	1,72	1,57	0,16	25,68	1,71
$S_r$ (%)	16,12	3,85	8,57	1,56	5,12	0,96	147,75	2,62
$S_{gesamt m. Inh}$ (%)	-	2,29	3,01	1,95	2,47	1,01	27,88	2,09
$S_{gesamt ohne}$ (%)	2,32	1,13	1,69	0,72	1,31	0,57	7,02	0,93
Boden	SCA							
$S_{inh}$ (%)	1,56	1,74	0,35	0,42	1,10	0,35	0,08	1,71
$S_r$ (%)	10,98	3,24	9,80	0,63	2,00	0,86	3,02	1,91
$S_{gesamt m. Inh}$ (%)	3,45	2,21	3,21	0,83	1,59	0,96	1,78	1,98
$S_{gesamt ohne}$ (%)	1,91	1,04	1,81	0,46	0,82	0,53	1,00	0,80
Boden	SCH							
$S_{inh}$ (%)	< 0	3,91	k. B.	3,21	1,95	1,66	0,11	0,87
$S_r$ (%)	17,30	5,41	11,01	3,23	6,67	6,21	3,86	1,31
$S_{gesamt m. Inh}$ (%)	-	4,31	3,41	3,52	2,88	2,70	2,02	1,28
$S_{gesamt ohne}$ (%)	2,40	1,34	1,92	1,04	1,49	1,44	1,13	0,66
Boden	SOE							
$S_{inh}$ (%)	1,17	0,51	0,68	3,04	2,48	6,51	0,10	0,85
$S_r$ (%)	18,79	2,31	21,24	3,66	7,46	14,75	7,40	1,11
$S_{gesamt m. Inh}$ (%)	4,46	1,57	4,73	3,37	3,26	7,17	2,79	1,20
$S_{gesamt ohne}$ (%)	2,50	0,88	2,66	1,10	1,58	2,22	1,57	0,61

Fortsetzung Tabelle 42

Element	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Boden	DCU 1							
$S_{inh}$ (%)	1,20	0,55	< 0	1,51	0,53	0,24	< 0	1,27
$S_r$ (%)	13,37	2,18	12,9	2,12	0,42	1,19	3,24	1,83
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	3,77	1,53	-	1,86	0,74	1,12	-	1,64
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	2,11	0,85	2,07	0,84	0,38	0,63	1,04	0,78
Boden	DCU 2							
$S_{inh}$ (%)	2,78	0,35	< 0		1,44	0,21	0,12	0,72
$S_r$ (%)	19,48	2,96	5,29		0,64	0,97	4,43	0,98
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	4,73	1,77	-		2,48	1,02	4,67	1,20
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	2,55	0,99	1,33		0,46	0,57	1,22	0,57
Boden	02 G							
$S_{inh}$ (%)	3,04	2,09	0,29	1,58	0,38	0,52	0,06	2,08
$S_r$ (%)	17,98	2,46	10,58	1,63	1,55	0,62	2,45	1,59
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	4,66	2,38	3,34	1,83	1,28	0,86	1,61	2,29
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	2,45	0,90	1,88	0,74	0,72	0,50	0,90	0,73
Boden	BRG							
$S_{inh}$ (%)	< 0	< 0	0,56	7,71	1,75	0,78	< 0	0,77
$S_r$ (%)	12,44	12,93	21,64	33,55	6,00	1,61	3,66	0,93
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	-	-	4,78	8,79	2,69	1,35	-	1,09
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	2,04	2,08	2,69	3,34	1,41	0,73	1,10	0,56

Fortsetzung Tabelle 42

Element	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Boden	BAM							
$S_{inh}$ (%)	1,37	0,88	0,49	4,26	1,65	3,53	7,69	4,36
$S_r$ (%)	2,89	1,64	31,81	0,69	2,67	0,94	6,19	2,26
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	1,93	1,39	5,79	4,58	2,06	3,79	8,28	4,83
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	0,98	0,74	3,26	0,48	0,94	0,56	1,44	0,96
Boden	BUR							
$S_{inh}$ (%)	1,41	2,69	0,66	3,86	1,62	1,46	0,58	5,64
$S_r$ (%)	8,11	1,77	1,31	1,58	1,21	1,71	6,40	1,83
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	2,97	2,93	1,21	4,16	1,81	1,75	2,60	6,06
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	1,64	0,77	0,66	0,72	0,64	0,76	1,46	0,78
Boden	BKJ							
$S_{inh}$ (%)	0,65	4,01	0,18	1,14	0,25	0,53	0,18	0,97
$S_r$ (%)	7,22	3,71	3,86	1,12	0,52	1,35	3,16	0,80
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	2,76	4,36	2,02	1,38	0,75	1,21	1,82	1,20
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	1,55	1,11	1,13	0,61	0,42	0,67	1,03	0,57
Boden	WTTNT2							
$S_{inh}$ (%)	0,49	1,41	1,05	3,79	4,65	2,01	< 0	5,22
$S_r$ (%)	2,29	1,33	1,88	4,72	2,78	3,14	5,57	0,64
$S_{gesamt\ m.\ Inh}$ (%)	1,56	1,64	1,53	4,16	5,02	2,39	-	5,61
$S_{gesamt\ ohne}$ (%)	0,87	0,67	0,79	1,25	0,96	1,02	1,36	0,46



## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

### 5.1 Die Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV

#### 5.1.1 Berücksichtigung der Parameter-Messunsicherheit bei der Bewertung von Messergebnissen

Die im Vollzug zu erwartenden Größenordnungen der Messunsicherheiten können auf der Grundlage der Berechnung der Parameter-Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung von Ringversuchen realitätsnah abgeschätzt werden.

Aus der Sicht des Vollzuges der BBodSchV liefert die Bewertung von Messergebnissen gemeinsam mit der Parameter-Messunsicherheit zuverlässige Intervalle, innerhalb derer sich der Messwert mit einer statistischen Sicherheit befindet. Dies ist allerdings nur dann gewährleistet, wenn das Laboratorium im Rahmen der aktuellen Messung die messtechnische Rückführung auf Referenzwerte durchgeführt hat.

Zur vereinfachten Handhabung der Parameter-Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV wurden Expertenschätzungen der Mitglieder des FBU hinzugezogen, so dass die in Tabelle 43 erarbeiteten Vorschläge zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit auf der Basis der Ergebnisse der Kapitel 4.1.1 bis Kapitel 4.1.9 festgelegt worden sind (NESTLER, 2007b). Diese Parameter-Messunsicherheiten können nach der Auffassung des FBU von den Laboratorien mit dem Messergebnis angegeben werden, so dass künftig im Vollzug der BBodSchV die Messunsicherheit in die Entscheidung, ob eine Überschreitung der Maßnahmen-, Prüf- oder Vorsorgewerte vorliegt, einbezogen werden können.

Der Vergleich zwischen der Größenordnung der laborindividuellen Messunsicherheit (Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4) und der Parameter-Messunsicherheit zeigt, dass die Schätzungen der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten zuverlässige Intervalle liefern, innerhalb der die Messwerte liegen, da sich die Intervalle der laborindividuellen Messunsicherheiten innerhalb dieser Grenzen befinden. Sind die Anforderungen an die Messunsicherheit gering, liefern Messunsicherheiten aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung zuverlässige Schätzwerte für die Messunsicherheit, wenn das Labor die Präzision und die systematische Messabweichung unter Kontrolle hat.

Bei einer Angabe der Parameter-Messunsicherheit für Methoden innerhalb eines definierten Anwendungsbereichs aus der Vergleichsstandardabweichung von Ringversuchen sind die in Kapitel 2.1.3 genannten Voraussetzungen zu berücksichtigen. Realistischere Schätzwerte für die Messunsicherheit liefern Unsicherheiten aus Ringversuchen, wenn Unsicherheiten für das Gesamtverfahren, bei dem die Bedingungen für die Probenvorbereitung und Messung nicht in allen Details vorgeschrieben sind, anzugeben sind (LEHNIK-HABRINK et al., 2005).

Für die meisten Laboratorien liefert die Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung nach der Auffassung des ANALYTICAL METHOD COMMITTEE (2003) eine bessere Schätzung der Messunsicherheit, da auch folgende Unsicherheitsquellen berücksichtigt werden:

- unterschiedliche Interpretation der Methodebeschreibung in verschiedenen Laboratorien
- Messungen unter unabhängigen Bedingungen innerhalb des Laboratoriums (verschiedene Analytisten, unterschiedliche Geräte und neue Kalibrierkurven)
- Viele andere systematische Fehler der individuellen Laboratorien, wie Differenzen in der Kalibrierung über die Zeit, unterschiedliche Referenzen, erlaubte Variation unter Umgebungsbedingungen.

Jedoch steht die Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen nicht mit der Qualität des Messergebnisses des Laboratoriums in einem Zusammenhang. Daher ist es notwendig, die individuelle Messung im Laboratorium mit der Messung geeigneter zertifizierter Referenzmaterialien zu kalibrieren. Nur dann ist gewährleistet, dass Messergebnisse metrologisch abgesichert sind und eine realistische Messunsicherheit, die eine Aussage über die Qualität des Messergebnisses liefert, angegeben werden kann.

Die Vorgehensweise der Schätzung der Messunsicherheit aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung ersetzt nicht die Angabe der Messunsicherheit, wie sie nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 gefordert wird. Die Laboratorien sind nach wie vor angehalten, ein System zur Angabe der Messunsicherheit für die Parameter des Anhanges 2 zu etablieren und anzuwenden. Prinzipiell sind für die laborindividuelle Messunsicherheit geringere Messunsicherheiten zu erwarten, wenn die Präzision und Richtigkeit unter Kontrolle sind (siehe auch Kapitel 2.1.3).

Die Angabe der Messunsicherheit aus Daten zur Reproduzierbarkeit „fremder“ Laboratorien“ erfüllt nicht die Voraussetzung gemäß dem Leitfaden GUM (1993). Denn die Messunsicherheit muss mit der Messung in Laboratorium selbst in Beziehung stehen. Daher ersetzt die pragmatische Vorgehensweise für den Vollzug der BBodSchV nicht die Angabe der Messunsicherheit, wie sie nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 gefordert wird.

Die Vorgehensweise der Angabe einer Messunsicherheit auf der Grundlage der zweifachen Vergleichsstandardabweichung findet sich auch in anderen Bereichen wieder. Gemäß der Richtlinie 2005/6/EG zur Angabe und Auswertung der Analyseergebnisse (EG, 2005) schlägt der VDLUFA ebenfalls eine Angabe der Messunsicherheit als zweifache Vergleichsstandardabweichung vor (VDLUFA, 2006). In der Rückstandsanalytik für organische Stoffe empfiehlt der VDLUFA, sofern keine Daten aus Ringversuchen vorliegen, eine erweiterte Messunsicherheit von  $\pm 60\%$  anzugeben (VDLUFA, 2006).

Die Angabe der Parameter-Messunsicherheit mit den Messergebnissen ist als Übergangslösung zu sehen, um einen Paradigmenwechsel in der Bodenanalytik sowie in der Vollzugs- und gutachterlichen Praxis einzuleiten. Denn bisher wird die Messunsicherheit weder mit dem Messergebnis angegeben noch in die Bewertung von Messergebnissen einbezogen.

Für die Parameter der BBODSCHV (1999), für die keine Ringversuchsdaten zur Verfügung stehen, ist die Festlegung von Leistungskriterien zu empfehlen. Damit ist gewährleistet, dass die Messunsicherheit innerhalb vorgegebener Grenzen liegt.

Mit zunehmender Erfahrung der Laboratorien, der Teilnahme an Ringversuchen zur Eignungsprüfung und der Verfügbarkeit zertifizierter Referenzmaterialien verbessert sich mit der Zeit insgesamt die Reproduzierbarkeit der Methoden.

Die Bestimmung der Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen hat sich im Vergleich zur Schätzung der Messunsicherheit aus laborinternen Validierungsdaten und Qualitätskontrolldaten als geeignet erwiesen. Dabei muss die Validierung der Methoden im Ringversuch mit der laborinternen Validierung vergleichbar sein (POPULAIRE & GIMÉNEZ, 2006).

Die Schätzung der Messunsicherheit aus der Reproduzierbarkeit aus Ringversuchen, sollte nur berücksichtigt werden, wenn eindeutig ist, dass alle Teilnehmer nach derselben analytischen Methode, ohne dass systematische Messabweichungen vorliegen, arbeiten (O'DONNELL & HIBBERT, 2005). Daten aus Ringversuchen zur Eignungsprüfung können eine gute Basis für die Schätzung der Unsicherheit liefern, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden (EUROLAB, 2007):

- Die Ringversuchsbodenproben sollten begründeterweise für die Untersuchungsproben repräsentativ sein.
- Die bestimmten Werte haben eine angemessene Unsicherheit
- Die Anzahl der Ringversuche ist angemessen, um zu einer zuverlässigen Schätzung zu kommen. Es werden als Minimum sechs Teilnahmen über eine entsprechende Zeitperiode empfohlen.
- Wenn Konsensuswerte im Ringversuch genutzt werden, sollte die zuverlässige Charakterisierung des Materials durch eine ausreichende Anzahl an teilnehmenden Laboratorien gewährleistet sein.

Die verfahrensdefinierten Parameter der BBodSchV, wie z.B. die Cyanidbestimmung und das S4-Eluat, kommen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit an ihre Grenzen, da den Laboratorien geeignete Referenzmaterialien zur Überprüfung ihrer Leistungsfähigkeit fehlen. Grundsätzlich sollten für die Stoffe und Stoffgruppen, für die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte geregelt werden, neben den normierten Methoden auch geeignete zertifizierte Referenzmaterialien zur Verfügung stehen.

Tabelle 43: Vorschläge zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit (*MU*) aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen

Parameter des Anhang 2 BBodSchV	<i>MU</i> (%)
Elementbestimmung im Königswasserextrakt	20 40 für Vorsorgewerte von Cd, Hg
Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt	30 50 für As und Pb
Cyanide	40
PAK <sub>16</sub>	40
Benzo(a)pyren	50
Organochlorpestizide (DDT, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol)	60
Pentachlorphenol	70
PCB <sub>6</sub>	50
Dioxine und Furane	60

### 5.1.2 Messunsicherheit und Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte

Der Vergleich der Analysenergebnisse mit Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerten des Anhangs 2 der BBODSCHV (1999) erfordert den Nachweis, dass die Messgröße unterhalb der Werte liegt. Ohne eine quantitative Bestimmung der Messunsicherheit, kann nicht entschieden werden, ob gesetzlich geregelte Werte tatsächlich überschritten werden.

In der BBODSCHV (1999) wurden die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte ohne die Berücksichtigung der Messunsicherheit gesetzt. Folgenden Fälle der Einhaltung der oberen Grenze sind möglich (siehe auch Abbildung 6):

- a) Messergebnis unterschreitet die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte um mehr als die ermittelte Messunsicherheit.
- b) Messergebnis überschreitet die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte um weniger als die ermittelte Messunsicherheit.
- c) Messergebnis unterschreitet die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte um weniger als die ermittelte Messunsicherheit.
- d) Messergebnis überschreitet die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte um mehr als die ermittelte Messunsicherheit.

Die Fälle a) und d) liefern eindeutige Einordnungen in eine Überschreitung bzw. Einhaltung der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte. Für die Fälle b) und c) ist eine eindeutige Aussage zur Überschreitung oder Unterschreitung der Werte nicht möglich, so dass es hier notwendig ist eine eindeutige Rechtslage zu schaffen.

Da die Messunsicherheit bei der Ableitung und Festsetzung der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte nicht berücksichtigt wurde und auch keine Änderung der Werte aufgrund der Messunsicherheit vorgesehen ist, kann die Messunsicherheit nur als positive oder negative Abweichung zum Messergebnis berücksichtigt werden (siehe auch Kapitel 2.3).

Nach der BBODSCHV (1999), § 4 Absatz 2, gilt der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung als ausgeräumt, wenn der Gehalt oder die Konzentration eines Schadstoffes unterhalb des Prüfwertes des Anhangs 2 der BBODSCHV (1999) liegt. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit ist dies eindeutig nachgewiesen, wenn das Messergebnis zuzüglich der Messunsicherheit den Prüfwert nicht überschreitet. Ansonsten kann der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung nicht ausgeräumt werden und es hat eine einzelfallbezogene Prüfung zu erfolgen.

Eine Überschreitung der Prüfwerte oder eine zu erwartende Überschreitung von Prüfwerten auf Grund der Sickerwasserprognose, liefern nach § 3 Absatz 4, BBODSCHV (1999) konkrete Anhaltspunkte, die den hinreichenden Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast begründen (§ 9 Abs. 2 Satz 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes), so dass Detailuntersuchungen durchgeführt werden sollen. Eine Überschreitung der Prüfwerte kann eindeutig belegt werden, wenn sich die Messergebnisse abzüglich der Messunsicherheit oberhalb der Prüfwerte befinden. Der Fall, dass das Messergebnis zuzüglich der Messunsicherheit die Prüfwerte überschreitet, muss in einer einzelfallbezogenen Prüfung bewertet werden. Im Einzelfall können zusätzliche Informationen einbezogen werden oder der Untersuchungsumfang der orientierenden Untersuchung wird durch eine erneute Beprobung erweitert, so dass gegebenenfalls die Anordnung einer Detailuntersuchung hinreichend begründet werden kann.

Zur Beurteilung von Messergebnissen im Rahmen der Detailuntersuchung wird eine Gesamtheit von Analyseergebnissen bewertet. Da die BBODSCHV (1999) bei einer Überschreitung der Prüfwerte im Rahmen der Einzelfallentscheidung den Behörden die Entscheidung für eine Sanierungsanordnung nach § 18 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBODSCHG, 1999) überlässt, kann die Messunsicherheit bei der gutachterlichen Bewertung berücksichtigt werden. Bei einer Einzelfallentscheidung werden Flächen und nicht Einzelproben bewertet, so dass eine Verhältnismäßigkeit der daraus abzuleitenden Maßnahmen gegeben sein muss.

In die Bewertung fließen ebenfalls Standortinformationen, wie die Bodenart, der Grundwasserflurabstand und die Nutzung der Fläche sowie die die Exposition mit dem Bodenmaterial u. a. ein. Daher kann die Bewertung zweier Messwerte bei gleicher Messunsicherheit, die den Prüfwert in das Konfidenzintervall einschließen, bei einer Einbeziehung unterschiedlicher Standortfaktoren, Schadstoffeigenschaften sowie der Gesamtheit der Analyseergebnisse zu einer unterschiedlichen Bewertung führen.

Bei einer Überschreitung der Maßnahmenwerte ist in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung auszugehen, so dass Maßnahmen erforderlich sind (§ 8 Absatz 2, BBODSCHG, 1999). Eine Überschreitung der Maßnahmenwerte ist eindeutig belegt, wenn das Messergebnis abzüglich der Messunsicherheit den Maßnahmenwert überschreitet.

Die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht in der Regel, wenn die Vorsorgewerte unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten überschritten werden. Um das Ziel des vorsorgenden Bodenschutzes ausreichend zu berücksichtigen, sollte für den Bereich der Vorsorgewerte die Messunsicherheit als positive Abweichung des Messergebnisses berücksichtigt werden.

Zum gegenwärtigen Kenntnisstand kann das Risiko für die verschiedenen Schutzgüter durch eine fehlerhafte Bewertung von Messergebnissen nicht abgeschätzt werden, so dass aus Gründen der Sicherheit für die Schutzgüter grundsätzlich die **Vorgehensweise, dass das Messergebnis zuzüglich der Messunsicherheit die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte nicht überschreiten darf**, angewendet werden sollte.

Je nach Vorgehensweise der Berücksichtigung der Messunsicherheit verbleibt eine gewisse Wahrscheinlichkeit der fehlerhaften Bewertung von Messergebnissen. Bei einer Festlegung der Vorgehensweise durch den Gesetzgeber ist die rechtliche Sicherheit gewährleistet. Das Risiko einer fehlerhaften Bewertung bleibt jedoch bestehen.

Neben der Abschätzung des Risikos für die Schutzgüter sind bei einer gesetzlichen Festlegung der Vorgehensweise die folgenden Fragestellungen zu erörtern:

- Wie sind die Risiken bei einer fehlerhaften Bewertung von Messergebnissen zwischen dem Handlungspflichtigen und der Behörde verteilt?
- Welcher Schaden entsteht bei einer fehlerhaften Bewertung von Messergebnissen?
- Welche Kosten entstehen unter Umständen bei einer fehlerhaften Bewertung von Messergebnissen?

## 5.2 Schätzung der Messunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren der BBodSchV

### 5.2.1 Anforderungen an die laborinterne Messunsicherheit

Die grundsätzlichen Anforderungen an die laborinterne Messunsicherheit, entsprechend den Vorgaben des Leitfadens GUM (1993), sollten im Rahmen der Akkreditierung nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 geregelt und überprüft werden.

Für die Analytik im Zusammenhang mit der Wasserrahmenrichtlinie soll die Messunsicherheit bei einer Konzentration von 30% des Grenzwertes (Environmental Quality Standard“ (EQS)) bestimmt werden. Dies berücksichtigt die Tatsache, dass in geringeren Konzentrationsbereichen die Messunsicherheit größer ist. Die Festlegung, dass die Messunsicherheit bei einem Gehalt von 30% der Maßnahmen-, Prüf- oder Vorsorgewerte zu bestimmen ist, stellt auch für die Analyse von Schadstoffe in Böden eine geeignete Vorgehensweise dar, denn die Ergebnisse zeigen, dass mit geringer werdenden Bodengehalten die relative Messunsicherheit größer wird.

Bisher können die in der Bodenanalytik auftretenden Matrixeffekte nicht durch einen funktionellen Zusammenhang beschrieben werden, so dass die Aufstellung eines Messunsicherheitsbudgets, in dem die Ursache-Wirkungsbeziehungen beschrieben werden, nicht umzusetzen ist.

Daher können nach dem Stand der Technik in der Bodenanalytik nur die wesentlichen Unsicherheitsquellen in einem Messunsicherheitsbudget, ohne die Berücksichtigung funktioneller Zusammenhänge mit der Messgröße, quantifiziert werden. In der Tabelle 44 sind die wesentlichen Unsicherheitsquellen, die in der Bodenanalytik auftreten, zusammengefasst. Die größten Beiträge zur Gesamtunsicherheit liefern die Unsicherheitsquellen Methodenpräzision, Kalibrierung sowie die systematische Messunsicherheit. Die bisher allgemein verbreitete Angabe der Messunsicherheit für das Gesamtverfahren aus der Methodenpräzision lässt wesentliche Unsicherheitsquellen unberücksichtigt.

Die Ergebnisse zur Bestimmung der laborinternen Messunsicherheit aus der Messung zertifizierter Referenzmaterialien und dotierter Bodenproben spiegeln deutlich den Einfluss der individuellen Messbedingungen auf die Messunsicherheit wieder, so dass die Messunsicherheit, wie nach dem Leitfaden GUM (1993) gefordert, auch mit der individuellen Messung in Beziehung stehen sollte.

Eine inhomogene Schadstoffverteilung in Bodenproben liefert einen Beitrag zur Messunsicherheit, der für die Schwermetalle etwa um den Faktor 2 größer ist, als die Standardabweichung der Mittelwertverteilung. Da im Rahmen der Untersuchungen nach BBODSCHV Doppelbestimmungen durchzuführen sind, lässt sich die mit der inhomogenen Schadstoffverteilung verbundene Unsicherheit der Bodenproben als Standardabweichung einbeziehen.

Zur Einschätzung von Messergebnissen bzw. deren Qualität ist grundsätzlich eine Offenlegung der Methode zur Schätzung der Messunsicherheit notwendig. Denn auf dieser Grundlage kann eingeschätzt werden, welche Unsicherheitskomponenten erfasst wurden und ob ggf. wesentliche Unsicherheitskomponenten unberücksichtigt blieben.

Die Ergebnisse zeigen, dass die systematische Messabweichung, insbesondere wenn eine Korrektur des Messergebnisses in der Bodenanalytik aufgrund der großen Variabilität der verschiedenen Bodenmatrices nicht möglich ist, bei der Ermittlung der Messunsicherheit nicht vernachlässigt werden darf.

In der Bodenanalytik können bisher die Einflüsse der Matrix auf die Wiederfindung und entsprechend auf die Messunsicherheit nicht adäquat erfasst werden, so dass entsprechende Korrektur-/ Kalibrierfaktoren nicht ermittelt werden können. Zur Lösung dieses Problemfeldes können folgende Ansätze beitragen:

Matrixübergreifend:

- Bestimmung eines matrixübergreifenden Kalibrierfaktors, einschließlich der damit verbundenen Messunsicherheit, der für eine entsprechende Variabilität der Bodeneigenschaften der Untersuchungsproben repräsentativ ist.
- Bestimmung einer matrixübergreifenden Messunsicherheit, die repräsentativ für die Variabilität der Untersuchungsproben ist. Bspw. wie von UHLIG & GOWIK (2006) für die Nahrungsmittelanalytik vorgeschlagen.

Matrixspezifisch:

- Bestimmung matrixspezifischer Kalibrierfaktoren, einschließlich der damit verbundenen Messunsicherheit, die für definierte Bodeneigenschaften repräsentativ sind.
- Bestimmung matrixspezifischer Messunsicherheiten, die für definierte Bodeneigenschaften repräsentativ sind.

Für die genannten Ansätze ist die Messung zertifizierter Referenzmaterialien, die die Variabilität der Bodeneigenschaften der verschiedenen Matrices der Untersuchungsproben der Routineanalytik abdeckt, notwendig.

Wenn keine zertifizierten Referenzmaterialien vorliegen, sind bei der Bestimmung der Messunsicherheit aus Wiederfindungsversuchen neben den Unsicherheitsquellen der Methodenpräzision, der Kalibrierung und der systematischen Messabweichung einschließlich der Unsicherheit des Gehalts der dotierten Bodenproben, gegebenenfalls folgende Unsicherheiten zu berücksichtigen (THOMPSON et al., 1999):

- Wiederholbarkeit von Wiederfindungsversuchen
- Dotierter Stoff ist wenig repräsentativ für den nativen Stoff
- Schwache oder beschränkte Übereinstimmung zwischen der dotierten Matrix und der Spannweite der zu untersuchenden Probenmatrices
- Einfluss des dotierten Analytgehalts auf die Wiederfindung, so dass eine mangelhafte Übereinstimmung zu den Analytgehalten in den Proben gegeben ist.

Bei einer Gehaltsabhängigkeit der Unsicherheit der dotierten Bodenproben sind Wiederfindungsversuche nur dann repräsentativ für die Untersuchungsproben, wenn diese in vergleichbaren Gehaltsbereichen angelegt sind.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Messunsicherheit des Laboratoriums aufgrund der individuellen Messbedingungen sehr variieren kann. Diese Variation kann durch die Vergrößerung der Anzahl der Beobachtungen unter Wiederholbedingungen verkleinert werden.

Grundsätzlich kann die Unsicherheit der Probennahme als Unsicherheitsquelle der Messunsicherheit nicht unberücksichtigt bleiben, da sich die Messgröße auf den Schadstoffgehalt im Boden bezieht. Diese Unsicherheitskomponente liefert einen dominierenden Beitrag zur Messunsicherheit. Das Verhältnis zwischen der Unsicherheit der Probennahme zur analytischen Messunsicherheit liegt zwischen 0,6 und 0,9 (DE ZORZI et al. 2007). Mit dem Variogramm-Ansatz von DE ZORZI et al. (2007) wurden für die Unsicherheit der Probennahme Standardunsicherheiten zwischen 2,6% und 5% bei der Elementbestimmung festgesetzt.

Tabelle 44: Unsicherheitsquellen in der Bodenanalytik

Unsicherheitsquelle	Quantifizierung	Quellen
Probennahmeunsicherheit		
Probennahme	Doppelbeprobungsschema, Variogramm-Anatz, Vergleichsprobennahmen, u. a.	RAMSEY, 1998; DE ZORZI et al., 2007; SPIRGATH, 2007 RAMSEY & ELLISON, 2007
Probentransport- und aufbewahrung	Referenzproben mit bekanntem Analytgehalt	
Analytische Messunsicherheit		
Probenvorbehandlung	Mehrfachbestimmung über die gesamte Methode	siehe Kapitel 3.5.2
Bestimmung des Wassergehalts der Bodenproben	Mehrfachbestimmung	Kapitel 3.7
Wägung der Bodenproben	Messgenauigkeit der Waage	
Extraktion der Bodenproben	Mehrfachbestimmung über die gesamte Methode, Wiederholbarkeit der Extraktion, verschachteltes Versuchsdesign	siehe Kapitel 3.6
Clean-up des Extraktes	Wiederholbarkeit	
Kalibrierung	10-Punkt Kalibrierung	EURACHEM/CITAC (2004); THOMPSON, 2007; siehe Kapitel 3.5.2
Kalibrator	Reinheit der Kalibrierstandards, Herstellung der Bezugslösungen	EURACHEM/CITAC (2004)
Wiederfindung von internen Standards	Wiederholbarkeit	
Methodenpräzision	Mehrfachbestimmungen über die gesamte Methode, Kontrollkarten	siehe Kapitel 3.5.2
Wiederfindung	Systematische Messabweichung mit ZRM <sup>5</sup> , dotierte Bodenproben, Teilnahme an Ringversuchen <sup>6</sup>	NORDTEST (2004); NESTLER (2006b); siehe Kapitel 3.5.4
	Unsicherheit der Referenzproben, Unsicherheit der dotierten Bodenproben	EURACHEM/CITAC (2004); siehe Kapitel 3.5.4 NESTLER (2006b)
	Reproduzierbarkeit der Messung	siehe Kapitel 3.5.4
Inhomogenität der Bodenproben	Verschachteltes Versuchsdesign oder Messabweichung aus Doppelbestimmungen	EURACHEM/CITAC (2004); HLUG (2002); Siehe Kapitel 3.6

<sup>5</sup> Recherche nach zertifizierten Referenzmaterialien: [www.comar.bam.de/](http://www.comar.bam.de/); <http://www.irmm.jrc.be>, <http://www.iaea.org>; <http://ts.nist.gov/>

<sup>6</sup> Recherche nach Ringversuchsveranstaltern in Europa, Amerika und Australien: <http://www.eptis.bam.de/>

### 5.2.2 Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheiten

Der Vergleich zwischen der Messunsicherheit aus einem Messunsicherheitsbudget und der Messunsicherheit aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen liefert Informationen hinsichtlich der Vollständigkeit des Messunsicherheitsbudgets, wobei laborindividuelle Daten nicht direkt mit der Messunsicherheit, die aus Ringversuchsdaten gewonnen wurden, vergleichbar sind. Nichtsdestoweniger benutzt man die Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen allgemein als Indikator, um die Zuverlässigkeit der analytischen Ergebnisse zu überprüfen (BARWICK & ELLISON, 1998). Die Messunsicherheiten können aus einer Vielzahl von Gründen unterschiedlich sein, einschließlich der folgenden Ursachen (ISO/TS 21748: 2004-03):

- a) unvollständiges mathematisches Modell für das Messunsicherheitsbudget (z.B. die Anwesenheit unbekannter Effekte)
- b) unvollständige oder nicht repräsentative Variation aller Einflüsse während der Reproduzierbarkeitsbestimmung im Ringversuch.

Zur Ableitung der Parameter-Messunsicherheit wurden zahlreiche Ringversuche herangezogen, so dass anzuregen ist, im Rahmen der Novellierung der BBodSchV ebenfalls die Anforderungen an Präzision und Richtigkeit festzulegen, so dass die Voraussetzungen (Kapitel 2.1.3) zur Berücksichtigung der Parameter-Messunsicherheit eindeutig geregelt werden.

Insgesamt können Ringversuchsdaten einer gegebenen Methode genutzt werden, um den Stand der Technik der Messunsicherheit für aktuelle Messmethoden zu evaluieren, die Notwendigkeit einer Verbesserung der Methoden zu identifizieren und Richtwerte/Zielwerte für die Messunsicherheit festzulegen (PATRIARCA et al., 2006).

Da die Variabilität der Analysenbedingungen in den Laboratorien kleiner ist als die, die in den Ringversuchen auftreten, wirkt sich dies auf die Größe der Messunsicherheit aus. Erwartungsgemäß wird sich die Messunsicherheit unter Wiederholbedingungen etwa um den Faktor 0,67 entsprechend der Gleichung nach Horwitz (HORWITZ, 1982; BOYER et al., 1985) verringern:

$$s_r = 0,67 \cdot s_R \quad (64)$$

Deshalb wurden aus den Parameter-Messunsicherheiten der Tabelle 43 Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit nach Gleichung 65 berechnet:

$$MU_{\max} = 0,67 \cdot MU \quad (65)$$

$MU_{\max}$  Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit

$MU$  Parameter-Messunsicherheit

In der Tabelle 45 sind Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit dargelegt. Weiterhin können von den Laboratorien die in Kapitel 4.2 hergeleiteten Varianzfunktionen für den Vergleich herangezogen werden, so dass die Gehaltsabhängigkeit entsprechend berücksichtigt wird:

$$MU_{\max} = 0,67 \cdot 2 \cdot \sigma_I \quad (66)$$

Für die anorganischen Stoffe können für den Gehaltsbereich der Prüfwerte Zielwerte für die Messunsicherheit von 15% und für den Gehaltsbereich der Vorsorgewerte von 30% festgelegt werden. Die Zielwerte der Messunsicherheit für die Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt können mit 20% bzw. mit 30% für Arsen und Blei bestimmt werden.

Ein Zielwert für die laborinterne Messunsicherheit von 40% kann einheitlich für die organischen Parameter als Leistungskriterium herangezogen werden, bis auf für die PAK<sub>16</sub> wo der Zielwert 30% beträgt sowie für Pentachlorphenol mit einem Zielwert von 50%.

Tabelle 45: Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit ( $MU_{max} = 0,67 \cdot MU$ ) abgeleitet aus der Parameter-Messunsicherheit. (~ Vorschläge für die Zielwerte)

Parameter des Anhang 2 BBodSchV	$MU_{max}$ (%)
Elementbestimmung im Königswasserextrakt	13 (~ 15) 27 (~30) für Vorsorgewerte von Cd, Hg
Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt	20 33 (~ 30) für As und Pb
Cyanide	27 (~ 30)
PAK <sub>16</sub>	27 (~ 30)
Benzo(a)pyren	34 (~ 40)
Organochlorpestizide (DDT, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol)	40 (~ 40)
Pentachlorphenol	47 (~ 50)
PCB <sub>6</sub>	34 (~ 40)
Dioxine und Furane	40 (~ 40)

Für Methoden zur Analyse von Kontaminanten in Lebensmitteln sind von der Europäischen Kommission obere Grenzen für die Präzision und Richtigkeit festgelegt worden (EC, 2002). Die laborindividuelle Reproduzierbarkeit im Bereich der Grenzwerte darf nicht größer sein als die theoretische Vergleichsstandardabweichung, die nach der Horwitzfunktion für den 0,5fachen Gehalt des Grenzwertes berechnet wurde. An die Richtigkeit wird die Anforderung gestellt, dass für Gehalte  $\geq 10 \mu\text{g/kg}$  die Wiederfindung zwischen - 20% und + 10% des Analyten in einem zertifizierten Referenzmaterial oder in einer dotierte Bodenprobe betragen darf.

Aus diesen Vorgaben wurden exemplarisch maximale Messunsicherheiten zwischen 24 und 64% für einen ausgewählten Gehaltsbereich der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte berechnet, die in Tabelle 46 wiedergegeben sind.

Der Vergleich der Größenordnung der Zielwerte für laborinterne Messunsicherheit, die nach den Kriterien der Europäischen Kommission (EC, 2002) berechnet wurden, mit denen, die aus der Parameter-Messunsicherheit abgeleitet wurden, zeigt, dass die Größenordnung der Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit aus der Parameter-Messunsicherheit in einem realistischen Bereich liegt.

Die Expertengruppe der Europäischen Kommission „Analysis and Monitoring of Priority Substances“ (AMPS) der Wasserrahmenrichtlinie (EC, 2000) hat für die Messunsicherheit auf europäischer Basis Zielwerte vorgeschlagen. Für alle Substanzen, die im Wasser analysiert werden, soll eine Standardunsicherheit von 25% (bzw. 50% für die erweiterte Messunsicherheit mit  $k=2$ ), bezogen auf die einzelne Messung bei einer Konzentration von 30% des Grenzwertes (Environmental Quality Standard“ (EQS)), erzielt werden. Dieser Vorschlag basiert auf aktuellen Unsicherheiten von Laboratorien aus 10 europäischen Ländern (COQUERY et al., 2005).

Die vorgeschlagene Zielwert von 50% für die Analyse von prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie bestätigt zum einen die realistische Größenordnung der Zielwerte für die laborinternen Messunsicherheiten aus der Parameter-Messunsicherheit und zum anderen wird die Notwendigkeit der Festlegung von Zielwerten an Messunsicherheiten bekräftigt.

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)

Gehalt [mg/kg TM]	0,5facher Gehalt [mg/kg TM]	$\sigma_R$ (%)	<i>bias</i> (%)	$u_c$ (%)	<i>U</i> (%)
0,1	0,05	25,11	10	27,0	54
			20	32,1	64
1	0,5	17,76	10	20,4	41
			20	26,7	53
10	5	12,56	10	16,1	32
			20	23,6	47
100	50	8,88	10	13,4	27
			20	21,9	44
1000	500	6,28	10	11,8	24
			20	21,0	42

### 5.2.3 Messtechnische Rückführung der Messergebnisse

Die messtechnische Rückführung von Bodenuntersuchungen kann durch festgelegte Referenzen, Methodologien sowie zertifizierte Referenzmaterialien durch eine ungebrochene Kette von Vergleichen mit den verbundenen Unsicherheiten in den verschiedenen Untersuchungsschritten umgesetzt werden. (THEOCHAROPOULOS et al., 2004)

Seit der Veröffentlichung der BBodSchV (1999) ist die Entwicklung der Verfahren und Methoden zur Untersuchung von Böden fortgeschritten. Bis auf wenige Ausnahmen stehen nun für die Analyse der Schadstoffe in Böden größtenteils sogar international genormte Verfahren zur Verfügung (NESTLER, 2007a), so dass eine messtechnische Rückführung auf die normierten Methoden möglich ist.

Darüber hinaus stehen in der Zwischenzeit zunehmend zertifizierte Referenzmaterialien für die Schadstoffe (ULBERTH, 2006), insbesondere auch für die organischen Schadstoffe (BAM/ERM, 2004a; b; c; d), die in der BBodSchV geregelt werden, zur Verfügung, wenngleich nach wie vor die vorhandenen ZRM nicht die in der Bodenanalytik auftretende Variabilität der Bodenmatrices abdeckt.

Die messtechnische Rückführung kommt aufgrund der großen Variabilität der verschiedenen Bodenmatrices und den damit verbundenen Matrixeffekten in der Bodenanalytik an Grenzen. Daher ist es grundsätzlich notwendig, bei der Herstellung zertifizierter Referenzmaterialien sowie der Ringversuchsbodenproben die Bandbreite der Bodeneigenschaften des deutschen Referenzbodensystems (BUSSIAN et al., 2004) bzw. eines entsprechenden Systems auf europäischer Ebene abzudecken (GAWLIK et al., 2004) und die Einflüsse auf die Kalibrierung und Wiederfindung entsprechend zu berücksichtigen.

Wie die in Kapitel 3.3.1 dargestellte Datenbasis der Ringversuche verdeutlicht, werden für den überwiegenden Anteil der in der BBodSchV geregelten Schadstoffe Ringversuche zur Eignungsprüfung angeboten. Wenn sich der Trend hin zur Bestimmung systematische Messabweichung sowie der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten verstärken sollte, werden die Ringversuche zur Eignungsprüfung zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Um die Ergebnisse aus Ringversuchen metrologisch abzusichern, sollten diese mit zertifizierten Referenzmaterialien, die auf entsprechende Referenzen messtechnisch rückgeführt worden sind, durchgeführt werden.

Denn die Bestimmung der systematischen Messabweichung/Messunsicherheit aus Ringversuchen, die nur einen Konsensuswert angeben, ist abhängig von der Anzahl und Qualität der teilnehmenden Laboratorien (WELL & SCURFIELD, 2004) und kann unter Umständen zu fälschlich messtechnisch rückgeführten Messergebnissen führen. Dies ist möglich, wenn die systematischen Messabweichungen der teilnehmenden Laboratorien nicht normalverteilt sind. Wenn beispielsweise eine von den Laboratorien angewendete Methode, die zu Minderbefunden führt, den Ringversuchsmittelwert maßgeblich beeinflusst, kann dieser Fall eintreten. Zur Einschätzung der Qualität des Konsensuswertes liefern Ringversuchsergebnisse keine brauchbaren Informationen, da keine statistischen Eigenschaften der Laboratorien, bspw. Erwartungstreue, vorliegen. Daher können Konsensuswerte gelegentlich mit Fehlern behaftet sein (EUROLAB, 2007), (siehe auch Kapitel 4.1.9).

## 6 Zusammenfassung

Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) 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 im Anhang 1 der BBodSchV festgelegt. Die Messunsicherheit ist ein „dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte“ (VIM, 1994-02).

Die Umsetzung der Vorgaben zur Messunsicherheit der BBodSchV bereitet in der Praxis erhebliche Probleme, so dass in der Regel Messergebnisse nicht mit der Angabe der Messunsicherheit versehen werden. Mit ein Grund dafür ist, dass die Normen, die in der BBodSchV zur Bestimmung der Messunsicherheit vorgeben werden, nicht zur Bestimmung der Messunsicherheit in der Bodenanalytik geeignet sind.

Die Zielsetzung der Dissertation stand im engen Zusammenhang mit den Fragestellungen und Anforderungen an die Messunsicherheit, die aus der Sicht des Vollzuges der BBodSchV geregelt werden müssen. Daher war es notwendig, eine für den Vollzug der BBodSchV praktikable und nachvollziehbare Vorgehensweise zur Schätzung und Angabe der Messunsicherheit zu erarbeiten.

Die Anwendung vorliegender Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit wurde für die Methoden und Verfahren des Anhangs 1 der BBodSchV evaluiert. Zum einen galt es, die Größenordnung der Messunsicherheiten für die Schadstoffe und Schadstoffgruppen, für die Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte festgelegt worden sind, zu ermitteln. Zum anderen wurde untersucht, ob zwischen der Messunsicherheit und den Schadstoffen/-gruppen, den Gehaltsniveaus oder den Bodenproben Zusammenhänge feststellbar sind.

Die Aufstellung von Messunsicherheitsbudgets entsprechend dem „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“ (GUM, 1993) ist bisher in der Bodenanalytik nicht umzusetzen, da der funktionelle Zusammenhang zwischen dem Schadstoffgehalt im Boden und dem Messergebnis nicht zu beschreiben ist. Dieses Problem ist auch in anderen Bereichen der analytischen Chemie, wie bspw. in der Lebensmittelanalytik, bisher ungelöst. Daher wurden alternative Ansätze zur Schätzung der Messunsicherheit von verschiedenen Institutionen veröffentlicht, die in der Dissertation hinsichtlich der Anwendung in der Bodenanalytik evaluiert werden. Diese Ansätze greifen auf Qualitätssicherungsdaten zurück, die im Zusammenhang mit der Methodvalidierung und der internen und externen Qualitätskontrolle gewonnen werden.

In der BBodSchV werden Maßnahmen zur Qualitätssicherung detailliert aufgeführt und gefordert. Somit liegen den Laboratorien zahlreiche Informationen, aus der Durchführung unabhängiger Mehrfachbestimmungen, der Kalibrierung von Mess- und Prüfmitteln, dem Einsatz zertifizierter und/oder laborinterner Referenzmaterialien und aus der Teilnahme an Ringversuchen vor, die zur Schätzung der Messunsicherheit genutzt werden können.

Um bei einer Bewertung von Messergebnissen die Messunsicherheit einzubeziehen, wurde ein Ansatz unter Berücksichtigung des Standes der Technik und der gesetzlichen Gesichtspunkte entwickelt. Eine umfangreiche Auswertung von Ringversuchen zu Schadstoffen in Böden wurde unter der Zielsetzung durchgeführt, die Größenordnung der zu erwartenden Messunsicherheiten bei Bodenuntersuchungen zu bestimmen.

Die Messunsicherheit wurde entsprechend ISO/TS 21748: 2004-03 aus der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen berechnet. Die Ergebnisse werden als Parameter-Messunsicherheiten definiert. Die Parameter-Messunsicherheit ist bei einer Bewertung von Messergebnissen, die in der Nähe der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte liegen, zu berücksichtigen. Ohne diese Angabe kann ansonsten nicht entschieden werden, ob die gesetzlich geregelten Werte eingehalten oder überschritten werden.

Die ermittelten Parameter-Messunsicherheiten liegen für Arsen und die Elemente bei 20%. Für den Vorsorgewertebereich wird für die Elemente Cadmium und Quecksilber eine Differenzierung vorgenommen, so dass die Parameter-Messunsicherheit 40%, aufgrund der geringen Gehaltsniveaus, beträgt.

Parameter-Messunsicherheiten von 30% können für die Bestimmung von Cadmium, Kupfer, Nickel, Zink und von 50% für Arsen und Blei im Ammoniumnitratextrakt angegeben werden.

Für die organischen Stoffe befinden sich die Parameter-Messunsicherheiten bei 40% für die Summe der 16 PAK, bei 50% für Benzo(a)pyren und die PCB<sub>6</sub>, bei 60% für die Organochlorpestizide sowie für die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane und bei 70% für Pentachlorphenol.

Für die Eluatverfahren (Bodensättigungsextrakt und S4-Eluat) der BBodSchV wurde aufgrund der Größenordnung und der hohen Variabilität der Werte keine Parameter-Messunsicherheit abgeleitet. Die vorgefundenen Parameter-Messunsicherheiten die zwischen 35% und 160% lagen, bestätigen die nicht stringente Festlegung der Durchführung der Verfahren. Daher sind die Validierungsringversuche, die zur Normierung eines Schüttel- und Säulentests durchgeführt werden, abzuwarten.

Die Angabe der Messunsicherheit als zweifache Vergleichsstandardabweichung ist nach ISO/TS 21748: 2004-03 nur für Methoden innerhalb eines definierten Anwendungsbereiches möglich und wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt werden: a) die Teilnahme am Ringversuch erfolgreich war, b) die laborinterne Wiederholstandardabweichung mit der Wiederholstandardabweichung des Ringversuches vergleichbar ist, c) die systematische Messabweichung innerhalb des zulässigen Streubereiches (Unsicherheit) des Ringversuchszielwertes liegt. Weitere Unsicherheitsquellen (z. B. Inhomogenität der Untersuchungsprobe), die nicht durch den Ringversuch erfasst werden, sind ggf. zu quantifizieren. Dies verdeutlicht, dass bei einer Angabe der Parameter-Messunsicherheit sichergestellt sein muss, dass diese Voraussetzungen erfüllt werden.

Die Größenordnungen der Parameter-Messunsicherheiten spiegeln den Stand der Bodenanalytik wider. Insgesamt zeigt sich, dass die Leistungsfähigkeit der Laboratorien mit zunehmender Erfahrung bei der Durchführung der Methoden gesteigert wird. Eine wesentliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Methoden wird durch den Einsatz von zertifizierten Referenzmaterialien erzielt, da die Laboratorien somit in der Lage sind, ihre eigene Leistungsfähigkeit zu überprüfen.

Tendenziell zeigen die Parameter-Messunsicherheiten eine Gehaltsabhängigkeit, so dass mit abnehmenden Bodengehalten die relative Parameter-Messunsicherheit zunimmt. In der Regel streut die Parameter-Messunsicherheit ab einem gewissen Gehaltsniveau um konstante Werte.

Die mittels log-linearer Regressionsanalyse hergeleiteten Varianzfunktionen bestätigen die Gehaltsabhängigkeit mit der Vergleichsstandardabweichung. Diese zeigen für die Arsen- und Elementbestimmung eine gute Übereinstimmung mit der Horwitzfunktion, während sich für die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe keine Übereinstimmung mit der Horwitzfunktion ermitteln lässt. Die Horwitzlikefunktion zeigt hier eine bessere Übereinstimmung als die Horwitzfunktion;

diese verläuft meist innerhalb der Konfidenzintervalle der Varianzfunktionen der Einzelverbindungen der PAK sowie der Summe der 16 PAK.

Die Varianzfunktionen können von Laboratorien zur Plausibilitätsüberprüfung der Leistungsfähigkeit und von Messunsicherheitsbudgets eingesetzt werden, um gegebenenfalls nicht berücksichtigte Messunsicherheitsquellen zu identifizieren. Zur Schätzung der Messunsicherheit selbst sind die Varianzfunktionen hingegen nicht geeignet.

Die Schätzung der Messunsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung ersetzt nicht die Etablierung und Anwendung eines Systems zur Bestimmung der Messunsicherheit, wie es nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 vorgesehen ist. Bisher wird in der Regel die Messunsicherheit über das Gesamtverfahren aus der Methodenpräzision angegeben.

Daher wurden Ansätze zur Schätzung der laborinternen Messunsicherheit ausgewählt, die sich nach dem Stand der Bodenanalytik als geeignet erweisen und die die vorliegenden Qualitätssicherungsdaten der Laboratorien nutzen, um laborindividuelle Messunsicherheiten zu berechnen. Dazu wurde insbesondere der NORDTEST-Ansatz (2004) berücksichtigt, der im Wesentlichen die Unsicherheit der Methodenpräzision und die systematische Messabweichung als Unsicherheitsquellen miteinander kombiniert. Weitere Unsicherheitsquellen, wie die Kalibrierung über verschiedene Gehaltsniveaus und die Unsicherheit der Bodenproben, wurden optional hinzugezogen, um deren Einfluss auf die gesamte Messunsicherheit einzuschätzen.

Die Unsicherheit der systematischen Messabweichung wurde anhand der Messung zertifizierter Referenzmaterialien für die PAK und PCB<sub>16</sub> und mit der Herstellung dotierter Bodenproben für Pentachlorphenol und Hexachlorbenzol ermittelt. Die Unsicherheit der Methodenpräzision wurde durch die Mehrfachbestimmung der zertifizierten Referenzmaterialien oder der dotierten Bodenproben bestimmt. Die Unsicherheit der Bodenproben wurde für die PAK und PCB<sub>6</sub>, durch die Mehrfachbestimmung von vier bzw. drei verschiedenen Bodenproben, die sich in ihren Bodeneigenschaften unterscheiden, untersucht. Die Kalibrierung wurde als weitere Unsicherheitsquelle für die Pentachlorphenol- und Hexachlorbenzol-Bestimmung einbezogen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Unsicherheit der Kalibrierung als auch die Unsicherheit der Bodenproben, neben der Unsicherheit der Methodenpräzision und der Unsicherheit der systematischen Messabweichung, nicht zu vernachlässigende Unsicherheitsquellen darstellen. Eine systematische Untersuchung des Unsicherheitsbeitrages der Inhomogenität der Bodenproben für Arsen und Elemente im Königswasserextrakt zeigte, dass dieser etwa um den Faktor 2 größer ist als die Standardabweichung des Mittelwertes.

Der Vergleich zwischen den Größenordnungen der laborintern ermittelten Messunsicherheiten mit den Parameter-Messunsicherheiten ergibt, bis auf für Benzo(a)pyren, dass die Parameter-Messunsicherheiten deutlich größer sind als die laborindividuell vorgefundenen Messunsicherheiten. Dies kann auf die geringere Variabilität der laborinternen Messbedingungen zurückgeführt werden. Daher wurden aus den Parameter-Messunsicherheiten Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit berechnet, die um den Faktor 0,67 kleiner sind. Dieser Faktor wird häufig herangezogen, um aus der Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen, die Anforderung an die laborinterne Reproduzierbarkeit zu berechnen.

Laborindividuelle Messunsicherheitsbudgets können den Zielwerten für die laborinterne Messunsicherheit gegenübergestellt werden, so dass ggf. in den Messunsicherheitsbudgets unberücksichtigte Quellen der Unsicherheit identifiziert werden können. Die Zielwerte für die laborinterne Messunsicherheit können hier allerdings nur einen Trend liefern.

Die Ergebnisse weisen für die Arsen- und Elementbestimmung auf keinen statistisch signifikanten Zusammenhang zwischen den untersuchten Bodenarten, dem pH-Wert sowie dem Gehalt an organischer Substanz mit der Messunsicherheit hin. Für die PAK<sub>16</sub> und PCB<sub>6</sub> konnte ebenfalls aus den vorliegenden Daten kein Zusammenhang zwischen der Messunsicherheit und dem Humusgehalt hergestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Schätzung der Unsicherheit der systematischen Messabweichung besteht darin, die systematische Messabweichung, bei einer Teilnahme an Ringversuchen, als Abweichung zum Ringversuchsmittelwert sowie aus der Unsicherheit des Ringversuchsmittelwertes zu bestimmen. Dies ist aber nur sinnvoll, wenn der Ringversuchsmittelwert metrologisch rückgeführt wurde. Dies kann durch den Einsatz zertifizierter Referenzmaterialien als Ringversuchsbodenproben erfolgen.

Grundsätzlich kann die Unsicherheit der Probennahme als Unsicherheitsquelle der Messunsicherheit nicht unberücksichtigt bleiben, da sich die Messgröße auf den Schadstoffgehalt im Boden bezieht. Diese Unsicherheitskomponente liefert bei einer inhomogenen Schadstoffverteilung einen dominierenden Beitrag zur Messunsicherheit. Das Verhältnis zwischen der Unsicherheit der Probennahme zur analytischen Messunsicherheit liegt bei einer homogenen Schadstoffverteilung zwischen 0,6 und 0,9 (DE ZORZI et al. 2007).

## 7 Literatur

- 5-LÄNDER (1999): "Ringuntersuchung Boden 1999" ist Teil des Kompetenznachweises nach AbfKlärV für Prüflaboratorien in Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland und Baden-Württemberg. Durchgeführt von der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Augustenberg (Baden-Württemberg).
- 5-LÄNDER (2000): "Ringuntersuchung Boden 2000" ist Teil des Kompetenznachweises nach AbfKlärV für Prüflaboratorien in Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland und Baden-Württemberg. Durchgeführt von der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Augustenberg (Baden-Württemberg).
- 5-LÄNDER (2001): "Ringuntersuchung Boden 2001" ist Teil des Kompetenznachweises nach AbfKlärV für Prüflaboratorien in Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland und Baden-Württemberg. Durchgeführt von der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Augustenberg (Baden-Württemberg).
- 5-LÄNDER (2002): "Ringuntersuchung Boden 2002" ist Teil des Kompetenznachweises nach AbfKlärV für Prüflaboratorien in Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland und Baden-Württemberg. Durchgeführt von der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Augustenberg (Baden-Württemberg).
- 5-LÄNDER (2003): "Ringuntersuchung Boden 2004" ist Teil des Kompetenznachweises nach AbfKlärV für Prüflaboratorien in Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland und Baden-Württemberg. Durchgeführt von der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Augustenberg (Baden-Württemberg).
- 5-LÄNDER (2004): "Ringuntersuchung Boden 2004" ist Teil des Kompetenznachweises nach AbfKlärV für Prüflaboratorien in Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland und Baden-Württemberg. Durchgeführt von der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Augustenberg (Baden-Württemberg) im Mai/Juni 2004.
- ABFKLÄRV (1992): AbfKlärV - Klärschlammverordnung. Vom 15. April 1992 (BGBl. I 1992 S. 912; 1997 S. 446; 25.3.2002 S. 1193; 25.4.2002 S. 1488; 26.11.2003 S. 2373).
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE (1989): Robust statistics—how not to reject outliers. Part 2. Inter-laboratory trials. *Analyst* 114: 1699 - 1702.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE (1995): Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. *Analyst* 120: 2303 - 2308.
- ANONYMUS (2005): 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 Legislation Concerning Contamination in Food (Council Regulation (EEC) No. 315/93 of 8 February 1993 laying down Community Procedures for Contaminants in Food), Undesirable Substances in Feed (Directive 2002/32/EC of the European Parliament and the Council of 7 May 2002 on Undesirable Substances in Animal Feed).
- AQS (1989): AQS - Analytische Qualitätssicherung. Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen. Hrsg. LAWA, E. Schmidt Verlag, Berlin.

- AREGBE, Y.; S. BYNENS; L. VAN NEVEL; I. VERBIST; P. ROBOUCH; J. VAN DE KREEKE & P. D. P. TAYLOR (2006): IMEP-21: Trace Elements, PCBs, PAHs in Sewage Sludge. Report to Participants. European Commission, Directorate-General Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium.
- ARMISHAW, P. (2003): Estimating measurement uncertainty in an afternoon. A case study in the practical application of measurement uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance* 8 (5): 218-224.
- BAM (1997): 2. BAM-Ringversuch "Altlasten". Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Boden, Sediment/Elementverunreinigungen. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- BAM (1998a): 4. BAM-Ringversuch "Altlasten". Mineralölkohlenwasserstoffe im Sediment, Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden, Elementverunreinigungen im Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- BAM (1998b): 3. BAM-Ringversuch "Altlasten". Organochlorpestizide im Boden, Elementverunreinigungen im Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- BAM (2000a): 6. BAM-Ringversuch "Altlasten". Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden. Elementverunreinigungen im Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- BAM (2000b): 5. BAM-Ringversuch "Altlasten". Pentachlorphenol, AOX, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff (PAK) und Cyanide im Boden. Mineralölkohlenwasserstoffe im Baustoff. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- BAM (2001): 7. BAM-Ringversuch "Altlasten". Organochlorpestizide, Polyzyklische Aromaten, Mineralölkohlenwasserstoffe, Schwermetalle und Cyanide in Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.
- BAM (2003): 8. Ringversuch "Altlasten". Extrahierbares organisches Halogen (EOX) in Boden. Mit Königswasser bzw. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung extrahierbare Elemente in Boden. Pentachlorphenol in Holz. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- BAM (2004a): Hässelbarth, W.. BAM-Leitfaden zur Ermittlung und Angabe von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.
- BAM (2004b): 9. BAM-Ringversuch "Altlasten". Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Boden, Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in Boden, Elemente in Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- BAM (2005): 10. BAM-Ringversuch "Altlasten". Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden, Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)w in Boden, Elemente in Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.
- BAM (2006): 11. BAM-Ringversuch "Altlasten". Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in Boden, Adsorbierbares organisch gebundenes Halogen (AOX) in Boden, Elemente in Boden, Pentachlorphenol (PCP) und Elemente in Holz. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin ([www.bam.de](http://www.bam.de)).
- BAM (2007): 12. BAM-Ringversuch "Altlasten". Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden, Mineralölkohlenwasserstoffe in Boden, Elemente in Boden. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin ([www.bam.de](http://www.bam.de)).

- BAM/ERM (2004a): Certificate of analysis European Reference Material ERM®-CC013a: Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (www.bam.de).
- BAM/ERM (2004b): Certificate of analysis European Reference Material ERM®-CC007. Organochlorine pesticides in soil. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Germany.
- BAM/ERM (2004c): Certificate of analysis European Reference Material ERM®-CC008. Pentachlorophenol in soil. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Germany.
- BAM/ERM (2004d): Certificate of analysis European Reference Material ERM®-CC009. Pentachlorophenol in soil. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Germany.
- BARWICK, V. J. & S. L. R. ELLISON (1998): Estimating measurement uncertainty using a cause and effect and reconciliation approach. Part 2. Measurement uncertainty estimates compared with collaborative trial expectation. *Anal. Commun.* 35: 377-383.
- BARWICK, V. J. & S. L. R. ELLISON (1999): Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery. *Analyst* 124 (7): 981-990.
- BARWICK, V. J. & S. L. R. ELLISON (2000): The evaluation of measurement uncertainty from method validation studies. *Accreditation and Quality Assurance* 5 (2): 47-53.
- BARWICK, V. J. & S. L. R. ELLISON (2007): Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery (vol. 124, pg 981, 1999). *Analyst* 132 (10): 1061-1061.
- BARWICK, V. J.; S. L. R. ELLISON; M. J. Q. RAFFERTY & R. S. GILL (2000): The evaluation of measurement uncertainty from method validation studies. *Accreditation and Quality Assurance* 5 (3): 104-113.
- BB (2000): Bericht zum Ringversuch 2000 für den Vollzug der Klärschlamm-, Bioabfall-, und Düngeverordnung. Veranstalter: Landesumwelt Brandenburg und das Landesamt für Ernährung und Landwirtschaft in Zusammenarbeit mit der Landesanstalt für Landwirtschaft Potsdam. Fachbeiträge des Landesumweltamtes, Heft-Nr. 52.
- BB (2001): Bericht zum Ringversuch 2001 für den Vollzug der Klärschlamm-, Bioabfall-, und Düngeverordnung. Veranstalter: Landesumwelt Brandenburg und Landesamt für Landwirtschaft. Fachbeiträge des Landesumweltamtes, Heft-Nr. 62.
- BB (2002): Ringversuch 2002 für den Vollzug der Klärschlamm-, Bioabfall-, und Düngeverordnung. Veranstalter: Landesumwelt Brandenburg, Landesamt Verbraucherschutz und Landwirtschaft. Fachbeiträge des Landesumweltamtes, Heft-Nr. 70.
- BB (2003): Bericht zum jährlichen Ringversuch für den Vollzug der Klärschlamm-, Bioabfall-, und Düngeverordnung. Veranstalter: Landesumwelt Brandenburg, Landesamt Verbraucherschutz und Landwirtschaft. Fachbeiträge des Landesumweltamtes, Heft-Nr. 79.
- BB (2005): Ringversuch 2005 zum Vollzug der Klärschlamm-, Bioabfall- und Düngeverordnung. Schriftenreihe des Landeslabors Brandenburg, Nr. 1. Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg.
- BBodSCHG (1999): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten. BBodSchG - Bundes-Bodenschutzgesetz. Vom 17. März 1998 (BGBl. I 1998 S. 502; 2001 S. 2331; 09.12.2004 S. 321404) Inkrafttreten zum 1. März 1999.
- BBodSCHV (1999): BBodSchV - Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Vom 12. Juli 1999 (BGBl. I 1999 S. 1554).

- BCR (1994): Certificate of analysis CRM 481, Chlorobiphenyls in industrial soil. European Commission, Community Bureau of Reference - BCR, Brussels.
- BECKER, R.; H. SCHARF & P. REICH (2001): BAM-Ringversuche "Altlasten" - eine Bilanz. *altlasten spectrum* 4: 191-197.
- BERCARU, O.; F. ULBERTH; H. EMONS & C. VANDECASTEELE (2006): Accurate quantification of PAHs in water in the presence of dissolved humic acids using isotope dilution mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 384 (5): 1207-1213.
- BIOABFV – Bioabfallverordnung (Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden). Vom 21. September 1998 (BGBl. I S. 2955; 10.12.2001 S. 3379; 25.4.2002 S. 1488; 26.11.2003 S. 2373; 20.10.2006 S. 2298)
- BOLEY, N.; A. M. H. VAN DER VEEN; P. ROBOUCH; M. GOLZE; J. VAN DE KREEKE; U. ÖRNEMARK & B. TYLEE (2006): Comparability of PT schemes - What did we learn from COEPT? *Accreditation and Quality Assurance* 11 (8-9): 391-399.
- BONOMO, L.; P. BUTELLI; L. ROMELE & S. SAPONARO (2002): Uncertainty estimation in a remediation process: A case study. *Soil and Sediment Contamination* 11 (6): 827-839.
- BOYER, K. W.; W. HORWITZ & R. ALBERT (1985): Interlaboratory Variability in Trace Element Analysis. *Anal. Chem.* 57 (2): 454-459.
- BURFORD, M. D.; S. B. HAWTHORNE & D. J. MILLER (1993): Extraction Rates of Spiked Versus Native Pahs from Heterogeneous Environmental-Samples Using Supercritical-Fluid Extraction and Sonication in Methylene-Chloride. *Analytical Chemistry* 65 (11): 1497-1505.
- BUSSIAN, B.; W. KÖRDEL; G. KUHN; S. OHNESORGE & K. WEINFURTER (2005): Grundlagen eines deutschen Referenzbodensystems. *Wasser und Abfall* 7 (11): 43-49.
- BZE (2005): Endbericht zum BZE Ringversuch Mineralboden 2005, Teil 1. Im Auftrage des Gutachterausschusses „Forstliche Analytik“ am Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft durch die Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, Dr. Uwe Blum, Ramona Heinbach, Freising.
- CARVALHO, F. P.; J. P. VILLENEUVE & C. CATTINI (1999): Determination of organochlorine compounds, petroleum hydrocarbons, and sterols in a sediment sample, IAEA-383. Results of an intercomparison exercise. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 75 (4): 315-329.
- CCQM (2006): CCQM-P69 PAHs in soil/sediment. Draft Report, March 2006. Melina Perez, CENAM (México)/ Tin Win, BAM (Germany).
- CEN (2007-02): CEN/TC BT, TC BT WI CSS99016: Soils, sludges and treated bio-waste — Determination of polychlorinated biphenyls — Method by GC-MS and GC-ECD.
- COQUERY, M.; A. MORIN; A. BECUE & B. LEPOT (2005): Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24 (2): 117-127.
- DE VOOGT, P.; E. A. MAIER & A. CHOLLOT (1998): Improvements in the determination of chlorobenzenes and chlorophenols through a stepwise interlaboratory study approach. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 361 (2): 158-163.

- DE ZORZI, P.; S. BARBIZZI; M. BELLI; M. BARBINA; A. FAJGELJ; R. JACIMOVIC; Z. JERAN; S. MENEGON; A. PATI; G. PETRUZZELLI; U. SANSONE, & M. VAN DER PERK (2008): Estimation of uncertainty arising from different soil sampling devices: The use of variogram parameters. *Chemosphere* 70 (5): 745-752.
- DESENFANT, M. & M. PRIEL (2006): Road map for measurement uncertainty evaluation. *Measurement, Advanced Mathematical Tools for Measurement in Metrology and Testing* 39 (9): 841-848.
- DETAILLE, R. & P. MAETZ (2006): Practical uses of proficiency testing as valuable tools for validation and performance assessment in environmental analysis. *Accreditation and Quality Assurance* 11 (8-9): 408-413.
- DEV (2006): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: A0-4 Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten, Wiley-VCH, Beuth-Verlag 2006.
- DIN 1319-1 Norm, 1995-01: Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe.
- DIN 1319-3 Norm, 1996-05: Grundlagen der Meßtechnik - Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße, Meßunsicherheit.
- DIN 1319-4 Norm, 1985-12: Grundbegriffe der Meßtechnik; Behandlung von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen.
- DIN 19528 Norm-Entwurf, 2007-07: Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest.
- DIN 19529 Norm-Entwurf, 2007-07: Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Übereinstimmungsuntersuchung.
- DIN 19730 Norm, 1997-06: Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung.
- DIN 38402-45 Norm, 2003-09: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Allgemeine Angaben (Gruppe A). Teil 45: Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A 45).
- DIN 38405-13 Norm, 1981-02: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Cyaniden (D 13).
- DIN 38414-4 Norm, 1984-10: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4).
- DIN 38414-20 Norm, 1996-01: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (S 20).
- DIN 38414-24 Norm, 2000-10: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 24: Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) (S 24).
- DIN 55350-13 Norm, 1987-07: Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen.

- DIN EN 1483 Norm, 1997-08 Wasseranalytik - Bestimmung von Quecksilber; Deutsche Fassung EN 1483: 1997 (E 12).
- DIN EN 45001, zurückgezogene Norm, 1990-05: Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO/IEC 17025 Norm, 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 ISO 10382 Norm-Entwurf, 1998-02: Bodenbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organopestiziden (OCP) (ISO/ CD 10382: 1995).
- DIN ISO 10382 Norm, 2003-05: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382: 2002).
- DIN ISO 10390 Norm, 1997-05: Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes (ISO 10390: 1994).
- DIN ISO 10694 Norm, 1996-08: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) (ISO 10694: 1995).
- DIN ISO 11466 Norm, 1997-06: Bodenbeschaffenheit - Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente (ISO 11466: 1995).
- DIN ISO 11047 Norm, 2003-05: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink im Königswasserextrakt - Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren (ISO 11047: 1998). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN ISO 11262 Norm-Entwurf, 1994-06: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cyanid (ISO/CD 11262: 1993).
- DIN ISO 11277 Norm, 2002-08: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden - Verfahren mittels Siebung und Sedimentation (ISO 11277: 1998 + ISO 11277: 1998 Corrigendum 1: 2002).
- DIN ISO 11465 Norm, 1996-12: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse - Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465: 1993).
- DIN ISO 13528 Norm-Entwurf, 2007-05: Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche (ISO 13528: 2005).
- DIN ISO 13877 Norm, 2000-01: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren (ISO 13877: 1998).
- DIN ISO 14154 Norm-Entwurf, 1997-10: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen in Böden – Gaschromatographisches Verfahren (ISO/ CD 14154: 1997).
- DIN ISO 14154 Norm, 2005-12: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektronen-Einfang-Detektion (ISO 14154: 2005).
- DIN ISO 17380 Norm, 2006-05: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Gehalts an gesamtem Cyanid und leicht freisetzbarem Cyanid - Verfahren mit kontinuierlicher Fließanalyse (ISO 17380: 2004).

- DIN ISO 18287 Norm, 2006-05: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO 18287: 2006).
- DIN ISO 18287 Norm, 2006-05: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO 18287: 2006).
- DIN ISO 5725-1 Norm, 1997-11: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1: 1994).
- DIN ISO 5725-2 Norm, 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).
- DIN ISO 5725-4 Norm, 2003-01. Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 4: Grundlegende Methoden für die Ermittlung der Richtigkeit eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-4: 1994).
- DIN ISO 5725 (Teile 1- 6): Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen.
- DIN V 55394-1 Vornorm, 2000-09: Eignungsprüfung durch Vergleiche zwischen Laboratorien - Teil 1: Entwicklung und Durchführung von Programmen für die Eignungsprüfung (ISO/IEC Guide 43-1: 1997).
- DIN V EN V 13005 Norm, 1999-06: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen. Deutsche Übersetzung des Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO, 1993. Beuth Verlag, Berlin.
- EA (2003): EA 4/16: EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing, December 2003. European co-operation for Accreditation. ([www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org))
- EA (1999): EA-4-02: Expression of Uncertainty of Measurement in Calibration. European co-operation for Accreditation. ([www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org))
- EC (2000): Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities* L 327/1, 22.12.2000.
- EC (2002): 2002/657/EG Entscheidung der Kommission vom 12. August 2002 zur Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG des Rates betreffend die Durchführung von Analysenmethoden und die Auswertung von Ergebnissen. Bekannt gegeben unter Aktenzeichen K(2002) 3044, 2002/657/EG, *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* L 221/8, 17.08.2002.
- EC (2006): Thematic Strategy for Soil Protection. Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Brussels.
- EG (2005) Richtlinie 2005/6/EG zur Änderung der Richtlinie 71/250/EWG hinsichtlich der gemäß der Richtlinie 2002/32 /EG vorgeschriebenen Angabe und Auswertung der Analyseergebnisse. Vom 26. Januar 2005. *Amtsblatt der Europäischen Union* L 24, 27.1.2005, S. 33.

- EG (2006a): Verordnung (EG) Nr. 1883/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle der Gehalte von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln. *Amtsblatt der Europäischen Union* L 364/32, 20.12.2006.
- EG (2006b): Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. *Amtsblatt der Europäischen Union* L 364, 20.12.2006, S. 5.
- EURACHEM/CITAC (2004): Leitfaden Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, Übersetzung der 2. Auflage des EURACHEM/CITAC-Guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" ([www.eurolab-d.bam.de](http://www.eurolab-d.bam.de)).
- EURACHEM/CITAC (2007): Use of uncertainty information in compliance assessment. EURACHEM/CITAC Guide, First Edition ([www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)).
- EUROLAB (2002): Technical Report 1/2002. Measurement uncertainty in testing. June 2002, EUROLAB Technical Secretariat, Berlin, Germany.
- EUROLAB (2006): Technical Report 1/2006. Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results. August 2006, EUROLAB Technical Secretariat, Paris, France.
- EUROLAB (2007): Technical Report 1/2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB Technical Secretariat, Paris, France.
- FBU (2005): Fachbeirat Bodenuntersuchungen, Vorsitzender: Konstantin Terytze: Vergleichende Bewertung der Verfahren und Methoden des Anhanges 1 der Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) mit aktuellen Fassungen. Dessau, Umweltbundesamt ([www.umweltbundesamt.de/fbu](http://www.umweltbundesamt.de/fbu)).
- FBU (2007): Fachbeirat Bodenuntersuchung, Umweltbundesamt. Entwurf Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen. 16. Januar 2007.
- GAWLIK, B. M.; A. LAMBERTY; J. PAUWELS & H. MUNTAU (2004): Certified reference materials to support a European thematic strategy for soil protection: the EUROSOLS (IRMM-443) experience. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378 (5): 1284-1287.
- GLUSCHKE, M.; P. LEPOM & K. BRAUN (2005): Messunsicherheit und Kontrolle von Grenzwerten. *Nachrichten aus der Chemie* 53: 193-195.
- GUEVARA-RIBA, A.; A. SAHUQUILLO; J. F. LOPEZ-SANCHEZ & R. RUBIO (2006): Comparison of three strategies to evaluate uncertainty from in-house validation data. A case study: mercury determination in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385 (7): 1298-1303.
- GUM (1993): Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), First Edition, 1993, corrected and reprinted 1995, International Organization for Standardization (Genf). Deutsch: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, 1. Auflage 1995, Beuth Verlag, Berlin; entspricht: DIN V ENV 13005: 1999-06.
- HAESSELBARTH, W. (2004): Accounting for bias in measurement uncertainty estimation. *Accreditation and Quality Assurance* 9 (8): 509 - 514.

- HARTONEN, K.; S. BOWADT; H. P. DYBDAHL; K. NYLUND; S. SPORRING; H. LUND & F. ORELD (2002): Nordic laboratory intercomparison of supercritical fluid extraction for the determination of total petroleum hydrocarbon, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Journal of Chromatography A* 958 (1-2): 239-248.
- HAWTHORNE, S. B.; C. B. GRABANSKI; E. MARTIN & D. J. MILLER (2000): Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A* 892 (1-2): 421-433.
- HERNLA, M. (1996). *Qualität und Zuverlässigkeit* 41: 1156.
- HH (1998a): Boden- und Klärschlamm-Ringversuch 4/98. Umweltbehörde Hamburg, Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (1998b): Ringversuch PAK nach EPA 03/98. Amt für Umweltschutz, Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (1999): Boden- und Klärschlamm-Ringversuch 3/99. Amt für Umweltschutz, Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2000a): Boden- und Klärschlamm-Ringversuch 3/2000. Amt für Umweltschutz, Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2000b): Ringversuch Gesamtcyanid und Organische Summenparameter in Böden 10/00. Amt für Umweltschutz, Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2001): Boden-, Kompost- und Klärschlamm-Ringversuch 03/2001. Amt für Umweltschutz, Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2002a): Ringversuch zur Bestimmung von Elementkonzentrationen in wässrigen Eluaten und Extrakten von Bodenproben sowie der ammoniumnitrat-extrahierbaren Gehalte 09/2002. Institut für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2002b): Klärschlamm-Ringversuch 2002. Grundlage für die Benennung geeigneter Messstellen nach Klärschlammverordnung (AbfKlärV) sowie Bioabfallverordnung (BioAbfV). Institut für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2003a): Ringversuch nach Klärschlamm- und Bioabfallverordnung 2003. Institut für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2003b): Ringversuch PAK in Böden 02/2003. Institut für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2004): Ringversuch nach BBodSchV 03/2004. Institut für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2005): Boden-, Klärschlamm- und Kompost-Ringversuch 04/2005. Institut für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HH (2006): 2. Ringversuch nach BBodSchV 03/2006. Institut für Hygiene und Umwelt, Bereich Umweltuntersuchungen, Freie und Hansestadt Hamburg.
- HLUG (2002): Adolph, W., Baumgarten, D., Schmid, T. Analysenverfahren - Fachgremium Altlastenanalytik - Teil 6: Arbeitshilfe - Angabe der Messunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Altlastenbereich. Hessisches Landesumweltamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden.

- HORIZONTAL (2007): Sludge, treated biowaste and soil - Digestion for the extraction of aqua regia soluble fraction of trace elements. TC WI :2007 (E), Date 2007-02.
- HORWITZ, W. & R. ALBERT (1996): Reliability of the Determinations of Polychlorinated Contaminants (Biphenyls, Dioxins, Furans). *Journal of AOAC International* 79 (3): 589-621.
- HORWITZ, W. & R. ALBERT (1997): The concept of uncertainty as applied to chemical measurements. *Analyst* 122: 615-617.
- HORWITZ, W. & R. ALBERT (2006): The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision. *Journal of Aoac International* 89 (4): 1095-1109.
- HORWITZ, W. (1982): Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs. *Anal. Chem.* 54: 67A-76A.
- HORWITZ, W. (2003): The Certainty of Uncertainty. *The Journal of AOAC INTERNATIONAL* 86 (1): 109-111.
- HORWITZ, W.; L. R. LAMPS & K. W. BOYER (1980): The empirical relationship between standard deviation and concentration. *J. Ass. Off. Anal. Chem.* 63: 1344-1347.
- HUND, E.; MASSART, D.L. & SMEYERS-VERBEKE, J. (2001): Operational definitions of uncertainty. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 20: 394-406.
- IRMM (2007): Certified Reference Material BCR® – 483. Certificate of Analysis. BCR (1995): Community Bureau of Reference, the former reference materials programme of the European Commission. The certificate has been revised under the responsibility of IRMM. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium.
- ISO 11262 Norm, 2003-09: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cyanid.
- ISO 3534-1 Norm, 1993. Statistik - Begriffe und Formelzeichen - Teil 1: Wahrscheinlichkeit und allgemeine statistische Begriffe.
- ISO 10576-1 **Norm**, 2003-03: Statistical methods - Guidelines for the evaluation of conformity with specified requirements - Part 1: General principles.
- ISO GUIDE 30 Technische Regel, 1992: Begriffe und Definitionen im Zusammenhang mit Referenzmaterialien.
- ISO/AOAC/IUPAC (1999): Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurement. Eds.: M. Thompson; S. L. R. Ellison; A. Fajgelj; P. Willetts & Roger Wood. *Pure Appl. Chem.* 71: 337-348.
- ISO/TC69/SC6/WG7 (2000): Statistical Methods of Uncertainty Analysis for Metrology and Scientific Laboratories.
- ISO/TS 21748 Vornorm, 2004-03: Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO International Organization for Standardization, Genf. (Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichpräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit).

- JESSEN-HESE, V.; K. TERYTZE & R. WAGNER (2004): Forschungsverbund des BMBF "Erprobung und Vorbereitung der technischen Nutzung ökotoxikologischer Testsysteme (ERNTE)" Teilvorhaben 1: Probennahme und chemisch-pedologischen Charakterisierung der Böden. Abschlußbericht, Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsgruppe Organische Umweltgeochemie, BEO Projektträger Biologie, Energie, Umwelt).
- KA 5 (2005): Bodenkundliche Kartieranleitung. 5. verbesserte und erweiterte Auflage. Herausgegeben von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten der Bundesrepublik Deutschland. Ad-Hoc-Arbeitsgruppe Boden: Eckelmann, Wolf. (Red.) ; Sponagel, H.; Grottenthaler, W.; Hartmann, K.-J. u. a., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart.
- KALBE, U.; W. BERGER; J. ECKARDT & F.-G. SIMON (2007): Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. (doi:10.1016/j.wasman.2007.03.008) *Waste Management* In Press, Corrected Proof.
- KOCH, M. (2006): Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz*.
- KÖRDEL, W.; K. WEINFURTNER; W. BÖHMER; D. HENNECKE; K. HUND-RINKE; W. KÖRDEL; G. KUHN; S. SCHEIDT & M. SIMON (2003): Abschlussbericht: Informationen zur Charakterisierung von Referenzböden - Speziierung und Beschreibung des Verhaltens von Schadstoffen in Referenzböden. Umweltbundesamt FKZ: 200 71 241. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmallenberg.
- KRAUSS, M.; W. WILCKE; C. MARTIUS; A. G. BANDEIRA; M. V. B. GARCIA & W. AMELUNG (2005): Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution* 135 (1): 143-154.
- KROMIDAS, S.; R. KLINKNER & R. MERTENS (1995): Methodvalidierung im analytischen Labor, Nachr. Chem. Tech. Lab. 43: 669 – 676.
- KURFÜRST, U.; A. DESAULES; A. REHNERT & H. MUNTAU (2004): Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use. *Accreditation and Quality Assurance* 9 (1-2): 64-75.
- KURFÜRST, U.; A. KNÖRLE; I. MAUL; K. SCHNEIDER; A. STRIETZEL; A. WETZEL; N. WIESER; A. NIEDLING; J. FLECKENSTEIN; U. FUNDER & J. ROGASIK (2005): Repräsentanz von Probennahmeverfahren auf Ackerflächen (PronAck) - eine Fallstudie für Cadmium und Phosphor zur Ermittlung der Messunsicherheit (Endbericht). Fachhochschule Fulda, Fachbereich Oecotrophologie.
- LEHNIK-HABRINK, P.; S. SCHÜTZ; C. REDLICH; T. WIN; R. PHILIPP & K. KAMINSKI (2005): Erarbeitung und Validierung von Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Terphenylen in organischen Materialien. Förderkennzeichen (UFOPLAN) 201 31 327, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau.
- LINSINGER, T. P. J. & R. D. JOSEPHS (2006): Limitations of the application of the Horwitz equation. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 25 (11): 1125-1130.
- LISCHER, P. (1997): Laborvergleichsuntersuchungen bei Vorhandensein einer Varianzfunktion vom Horwitz-Typ. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 88, 100-113.

- LOJKOVÁ, L.; J. SEDLÁKOVÁ & V. KUBÁN (2005): A two-step supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from roadside soil samples. *Journal of Separation Science* 28 (16): 2067-2075.
- LYN, J. A.; M. H. RAMSEY; R. J. FUSSELL & R. WOOD (2003): Measurement uncertainty from physical sample preparation: estimation including systematic error. *Analyst* 128 (11): 1391-1398.
- MAILÄNDER, R. A. & M. HÄMMANN (2005): HANDBUCH: Gefährdungsabschätzung und Maßnahmen bei schadstoffbelasteten Böden. Gefährdungsabschätzung Boden. Reihe Vollzug Umwelt. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, BUWAL, Bern.
- MAROTO, A.; J. RIU; R. BOQUE & F. X. RIUS (1999): Estimating uncertainties of analytical results using information from the validation process. *Analytica Chimica Acta* 391 (2): 173-185.
- MINKKINEN, P. (2004): Practical applications of sampling theory. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 74, 85-94.
- MUNTAU, H.; A. REHNERT; A. DESAULES; G. WAGNER; S. THEOCHAROPOULOS & P. QUEVAUVILLER (2001): Analytical aspects of the CEEM soil project. *Science of the Total Environment* 264 (1-2): 27-49.
- NESTLER, A. (2005a): Bewertung von Vergleichs- und Ringuntersuchungen zur Ableitung der Messunsicherheit entsprechend Anhang 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Vortrag am 29.11.2005 im Rahmen der 12. Sitzung des Fachbeirates Bodenuntersuchungen, Bundesministerium für Umweltschutz, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn.
- NESTLER, A. (2005b): Untersuchung der Bodeneigenschaften und des Adsorptionsverhaltens der Referenzböden. Abschlussbericht im Auftrag des Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Fh-IME), Schmallenberg.
- NESTLER, A. (2005c) Vergleichende Bewertung der Verfahren und Methoden des Anhangs 1 der Bundes - Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) mit aktuellen Fassungen. Im Auftrag des Fachbeirat Bodenuntersuchungen, Umweltbundesamt, Dessau ([www.umweltbundesamt.de/fbu](http://www.umweltbundesamt.de/fbu)).
- NESTLER, A. (2006a): Auswertung von Ringversuchen im Bereich des Bodenschutzes und die daraus resultierende Messunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren. Vortrag am 18.10.2006 im Rahmen der 14. Sitzung des Fachbeirates für Bodenuntersuchungen, Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- NESTLER, A. (2006b): Leitfaden zur Schätzung der Messunsicherheit bei Bodenuntersuchung für die anorganischen und organischen Schadstoffe des Anhangs 2 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Im Auftrag des Fachbeirat Bodenuntersuchungen, Umweltbundesamt.
- NESTLER, A. (2007a): Fachbeirat Bodenuntersuchungen, Vorsitzender: Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Tertyze. Vergleichende Bewertung der Verfahren und Methoden des Anhangs 1 der Bundes - Bodenschutz- und Altlastenverordnung ( BBodSchV ) mit aktuellen Fassungen. Dessau, 6. April 2007.
- NESTLER, A. (2007b): Bewertung von Vergleichs- und Ringuntersuchungen zur Ableitung der Messunsicherheit entsprechend Anhang 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Im Auftrag des Fachbeirates Bodenuntersuchungen, Umweltbundesamt. (zur Veröffentlichung im Bundesanzeiger)

- NORDTEST (2004): Magnusson, B., Näykki, T., Havard, H., Krysell, M. NORDTEST-Report TR 537: Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. ([www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf](http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf)).
- O'DONNELL, G. E. & D. B. HIBBERT (2005): Treatment of bias in estimating measurement uncertainty. *Analyst* 130 (5): 721-729.
- PATRIARCA, M.; F. CHIODO; M. CASTELLI & A. MENDITTO (2006): Estimates of uncertainty of measurement from proficiency testing data: A case study. *Accreditation and Quality Assurance* 11 (8-9): 474-480.
- PHILLIPS, S. D.; K. R. EBERHARDT & B. PARRY (1997): Guidelines for expressing the uncertainty of measurement results containing uncorrected bias. *J Res Natl Inst Stand Technol* 102: 577-585.
- POPULAIRE, S. & E. GIMÉNEZ (2006): A simplified approach to the estimation of analytical measurement uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance* 10 (9): 485-493.
- PUEYO, M.; J. F. LOPEZ-SANCHEZ & G. RAURET (2004): Assessment of CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta* 504 (2): 217-226.
- QUEVAUVILLER, P.; G. RAURET; A. URE; J. BACON & H. MUNTAU (1997). The certification of the EDTA- and acetic-acid extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sewage sludge amended soils. CRM 483 and 484. Report EUR 17127 EN, European Commission, Brussels, Luxembourg, Belgium.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM (2006). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- RAMSEY, M. H. & A. ARGYRAKI (1997): Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Science of The Total Environment* 198 (3): 243-257.
- RAMSEY, M. H. (1998): Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *J. Anal. At. Spectrom.* 13: 97 - 104.
- RAMSEY, M. H. (2002): Appropriate rather than representative sampling, based on acceptable levels of uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance* V7 (7): 274-280.
- RAMSEY, M. H. (2004): When is sampling part of the measurement process? *Accreditation and Quality Assurance* 9 (11-12): 727-728.
- RAMSEY, M.H. & ELLISON, S.L.R. (2007): Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches Eurachem (2007). ISBN 978 0 948926 26 6, Available from the Eurachem secretariat.
- R-CONCEPT (2001-2006): RUCHTI, B. (2007): persönliche Mitteilung; Kenndaten der Ringversuche aus den Jahren 2001 bis 2006 zur Bestimmung von PAH, PCB, 4,4'-DDT, HCB und EOX in Böden; Informationen über <http://www.r-concept.de>.
- REINER, E. J.; R. E. CLEMENT; A. B. OKEY & C. H. MARVIN (2006): Advances in analytical techniques for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like PCBs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386 (4): 791-806.

- RITTER, A. & V. R. MEYER (2005): The Horwitz curve is too optimistic for analyses in plastics. *Polymer Testing* 24 (8): 988-993.
- ROTARD, W.; J. EULITZ; J. WELLMITZ & P. WOITKE (1999): Ringversuch Dioxine im Boden. Abschlussbericht, Unterarbeitsgruppe "Referenzmeßprogramme" der Bund/Länder Arbeitsgruppe "Dioxine". Umweltbundesamt Fachgebiet II 2.5/ Labor für Wasseranalytik, Berlin.
- RUTH, T. (2004): A model for the evaluation of uncertainty in routine multi-element analysis. *Accreditation and Quality Assurance* 9 (6): 349-354.
- SASTRE, J.; A. SAHUQUILLO; M. VIDAL & G. RAURET (2002): Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: Microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta* 462 (1): 59-72.
- SCHMIDT, A. (2005): Messunsicherheit – Probenunsicherheit? Konzepte zur Unsicherheitsbetrachtung bei der Probenahme. *Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft - Ausgabe 05*: 225-229.
- SPIRGATH, T. (2006): Entwicklung von Kriterien zur Beurteilung der Unsicherheiten bei der Probennahme von Feststoffen. Dissertation am Fachbereich Geowissenschaften, Institut für Geographische Wissenschaften der Freien Universität Berlin.
- STECK, W. (2006): Harmonisierter Leitfaden für die Validierung von Analysemethoden durch Einzellaboratorien. *Angewandte Chemie* 118 (12): 2019-2034.
- STEINKE, G.; R. BRUNATO; J. FRACASSI & K. MACPHERSON (2002): The estimation of uncertainty for Method E3418-UNC-E3418. Ontario Ministry of the Environment, Toronto, ON, Canada.
- TAVERNIERS, I.; M. DE LOOSE & E. VAN BOCKSTAELE (2004): Trends in quality in the analytical laboratory. I. Traceability and measurement uncertainty of analytical results. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 23 (7): 480-490.
- TERYTZE, K., NESTLER, A., LÜCK, D. (2006): Bewertung von Vergleichs- und Ringuntersuchungen zur Ableitung der Messunsicherheit entsprechend Anhang 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. In: VDI/VDE-Gesellschaft für Mess- und Automatisierungstechnik: Messunsicherheit praxisgerecht bestimmen. Grundlagen, Praxisbeispiele. Tagung, Erfurt, 14.-15.11.2006. VDI-Berichte Nr. 1947.
- THEOCHAROPOULOS, S. P.; G. WAGNER; J. SPRENGART; M.-E. MOHR; A. DESAULES; H. MUNTAU; M. CHRISTOU & P. QUEVAUVILLER (2001): European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *The Science of The Total Environment* 264 (1-2): 51-62.
- THEOCHAROPOULOS, S. P.; I. K. MITSIOS & I. ARVANITOYANNIS (2004): Traceability of environmental soil measurements. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 23 (3): 237-251.
- THOMPSON, M. & P. J. LOWTHIAN (1995): A Horwitz-like function describes precision in a proficiency test. *Analyst* 120 (2): 271 - 272.
- THOMPSON, M. & P. J. LOWTHIAN (1997): The Horwitz function revisited. *Journal of Aoac International* 80 (3): 676-679.
- THOMPSON, M. (2000): Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. *Analyst* 125 (3): 385-386.
- THOMPSON, M. (2007): Limitations of the application of the Horwitz Equation: a rebuttal, Trends in Analytical Chemistry (2007).

- THOMPSON, M.; S. L. R. ELLISON; A. FAJGELJ; P. WILLETTS & R. WOOD (1999): Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement (technical report). *Pure and Applied Chemistry* 71 (2): 337-348.
- TRAUB, H. & H. SCHARF (2001):  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extractable trace element contents of soil samples prepared for proficiency testing - a stability study. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 370 (2-3): 270-274.
- TRAUB, H.; M. KOCH; D. LÜCK; T. WIN; P. LEHNIK-HABRINK; K. SCHULTZE; U. SARING & R. PLAGEMANN (2002): Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG). Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsbericht 299 71 224, UBA-FB 000303. *Umweltbundesamt TEXTE* 32/02. Umweltbundesamt, Berlin.
- TRINKWV (2001): Trinkwasserverordnung. Vom 21. Mai 2001 (*BGBI. I* Nr. 24 vom 28.5. 2001 S. 959; 25.11.2003 S. 2304).
- UHLIG, S. & P. GOWIK (2006): Zur Ermittlung der matrixübergreifenden Messunsicherheit in der Nahrungsmittelanalytik. In: VDI/VDE-Gesellschaft für Mess- und Automatisierungstechnik: Messunsicherheit praxisgerecht bestimmen. Grundlagen, Praxisbeispiele. Tagung, Erfurt, 14.-15.11.2006. VDI-Berichte Nr. 1947, ISBN: 3-18-091947-7.
- ULBERTH, F. (2006): Certified reference materials for inorganic and organic contaminants in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386 (4): 1121-1136.
- VALCÁRCEL, M. & A. RIOS (1999): A meteorological hierarchy for analytical chemistry. *Trends in analytical chemistry* 18 (1): 68-75.
- VAN DER VEEN, A. M. H. (2001): Uncertainty evaluation in proficiency testing: state-of-the-art, challenges, and perspectives. *Accreditation and Quality Assurance* 6 (4): 160-163.
- VAN DER VEEN, A. M. H.; SON, M.V.; ROBOUCH, P. & BOLEY, N. (2005): Comparison of results of selected PTs in the soil sector. Evaluation report of the 2nd comparison within. CoEPT, EU contract GTC1-2002-730021. Nederlands Meetinstituut, Department of Chemistry, Delft, the Netherlands; Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium; LGC, Middlesex, United Kingdom; Delft, the Netherlands, 27 July 2005.
- VAN DER VEEN, A.M.H. (2003): Measurement uncertainty and the use of reference materials. *Accreditation and Quality Assurance* 8, 555-558.
- VDLUFA (2006): Position der Fachgruppen VI und VIII des VDLUFA zur Angabe der Messunsicherheit und Wiederfindungsrate gemäß RL 2005/6/EG, 17.01.2006 (<http://www.vdlufa.de/info/pMessunsicherheit.pdf>).
- VELYCHKO, O. & T. GIORDIYENKO (2007): The use of metrological terms and SI units in environmental guides and international standards. *Measurement* 40 (2): 202-212.
- VILLENEUVE, J. P.; S. J. DE MORA; C. CATTINI & F. P. CARVALHO (2000): Determination of organochlorinated compounds and petroleum hydrocarbons in sediment sample IAEA-408. Results from a worldwide intercalibration exercise. *Journal of Environmental Monitoring* 2 (5): 524-528.
- VILLENEUVE, J. P.; S. J. DE MORA & C. CATINI (2002): Global intercomparison for the determination of chlorinated pesticides, PCBs and petroleum hydrocarbons in sediment sample IAEA-417. *Environmental Technology* 23 (11): 1203-1217.

- VIM (1994-02): Internationales Wörterbuch der Metrologie. Deutsche Übersetzung des "International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM), Second Edition. ISO International Organization for Standardization, Genf". Beuth Verlag, Berlin.
- WAGNER, G.; M.-E. MOHR; J. SPRENGART; A. DESAULES; H. MUNTAU; S. THEOCHAROPOULOS & P. QUEVAUVILLER (2001): Objectives, concept and design of the CEEM soil project. *The Science of The Total Environment* 264 (1-2): 3-15.
- WELL, D. E. & J. A. SCURFIELD (2004): Assessment Rules for the evaluation of the QUASIMEME Laboratory Performance Studies Date. 12/02/2004, QUASIMEME, FRS Laboratory, Aberdeen.

## 8 Glossar

Einflussgröße	Größe, die nicht Messgröße ist, jedoch das Messergebnis beeinflusst (VIM, 1994-02).
Ergebnisunsicherheit	Geschätzter Betrag zur Kennzeichnung eines Wertebereichs, innerhalb dessen der Bezugswert liegt, wobei dieser je nach Festlegung oder Vereinbarung der wahre Wert oder der Erwartungswert sein kann (DIN 55350-13: 1987-07).
Erweiterte Messunsicherheit $U$	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).
Erweiterungsfaktor $k$	Ein numerischer Faktor, der als Multiplikator für die kombinierte Standardunsicherheit verwendet wird, um die erweiterte Unsicherheit zu erhalten. Der Erweiterungsfaktor liegt typischerweise im Bereich zwischen 2 und 3 (GUM, 1993).
Kombinierte Messunsicherheit $u_c(y)$	Standardunsicherheit eines Messergebnisses $y$ , wenn das Ergebnis aus den Werten mehrerer anderer Größen, gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe von Termen, erhalten wird. Diese Terme sind die Varianzen oder Kovarianzen dieser anderen Größen, die entsprechend der Abhängigkeit der Messergebnisse von diesen Größen gewichtet werden (GUM, 1993).
Messabweichung	Messergebnis minus einem wahren Wert der Messgröße. Weil ein wahrer Wert nicht festgestellt werden kann, wird in der Praxis ein konventionell richtiger Wert verwendet (VIM, 1994-02). S. a. systematische Messabweichung
Messergebnis	Einer Messgröße zugeordneter, durch Messung gewonnener Wert (VIM, 1994-02):
Messgenauigkeit	Ausmaß der Übereinstimmung zwischen dem Messergebnis und einem wahren Wert der Messgröße (VIM, 1994-02).
Messgröße	Spezielle Größe, die Gegenstand einer Messung ist (VIM, 1994-02).
Messmethode	Allgemeine Beschreibung der logischen Abfolge zur Durchführung von Messungen (VIM, 1994-02).

Messung	Gesamtheit der Tätigkeiten zur Ermittlung eines Größenwertes (VIM, 1994-02).
Messunsicherheit	„Dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können.“ (VIM, 1994-02)  “Kennwert, der aus Messungen gewonnen wird und zusammen mit dem Messergebnis zur Kennzeichnung eines Wertebereiches für den wahren Wert der Messgröße dient.“ (DIN 1319-1: 1995-01)
Messverfahren	Gesamtheit der genau beschriebenen Tätigkeiten, wie sie bei der Ausführung spezieller Messungen entsprechend einer vorgegebenen Messmethode angewendet werden (VIM, 1994-02)
Methodenpräzision $s_{Rw}$	Bezieht sich auf die Änderung der Ergebnisse, wenn ein oder mehrere Faktoren wie Zeit, Ausrüstung oder Bediener innerhalb eines Laboratoriums verändert werden. Diese kann aus der Standardabweichung einer Kontrollprobe, die über eine bestimmte Zeit gemessen wird, ermittelt werden. Syn. laborinterne Präzision, laborindividuelle Präzision, intermediäre Präzision.
Methodenpräzision	Maß für die zufällige Streuung der Analysenergebnisse über die gesamte Methode (Kromidas et al., 1995)
Metrologie	Wissenschaft vom Messen (VIM, 1994-02)
Präzision	Streuung zwischen den Ergebnissen von wiederholten Messungen. Zwei Präzisionsbedingungen werden für zahlreiche praktische Fälle benötigt: Wiederhol- und Vergleichbedingungen, um die Streuung eines Messverfahrens zu beschreiben (DIN ISO 5725-1: 1997-11).
Referenzmaterial	Material oder Substanz von ausreichender Homogenität, von dem bzw. der ein oder mehrere Merkmalswerte so genau festgelegt sind, dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Beurteilung von Messverfahren oder zur Zuweisung von Stoffwerten verwendet werden (ISO Guide 30: 1992).

Relative Standardabweichung Ein Schätzwert für die Standardabweichung einer Gesamtheit aus einer Probe von n Ergebnissen, geteilt durch den Mittelwert. Oft auch als Variationskoeffizient bezeichnet. Häufig auch als Prozentwert angegeben (EURACHEM/CITAC, 2004).

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}}$$

Ringversuch Serie von Messungen für einen oder mehrere Merkmalswerte, die voneinander unabhängig in einer Anzahl von Laboratorien an Proben aus einem bestimmten Material durchgeführt werden. (ISO Guide 30: 1992)

Ringversuch Ein Versuch unter Labors, bei dem die Leistungsfähigkeit jedes Labors bei einem vereinheitlichten Messverfahren am identischen Material untersucht wird (ISO 3534-1: 1993) zitiert in (DIN ISO 5725-1: 1997-11)

Ringversuche zur Eignungsprüfung Leistungstest

RMS (Root Mean Square)

$$\sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}$$

Rückführung Vorgang, Messergebnisse durch eine ununterbrochene Kette von Kalibrierungen auf nationale Normale zu beziehen (ISO Guide 30: 1992)

Rückverfolgbarkeit Eigenschaft eines Messergebnisses oder Merkmalswertes eines Normals, durch die der Wert in einer kontinuierlichen Kette von Vergleichen mit angegebenen Unsicherheiten auf geeignete Bezugswerte – im Allgemeinen internationale oder nationale Normale – bezogen werden kann. (ISO Guide 30: 1992)

Standardabweichung des Mittelwertes Standardabweichung des Mittelwertes  $\bar{x}$  von n Werten, die aus einer Gesamtheit genommen werden (EURACHEM/CITAC, 2004)

$s_{\bar{x}}$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Standardunsicherheit  $u(x_i)$

Messunsicherheit eines Messergebnisses  $x_i$ , ausgedrückt als Standardabweichung. (GUM, 1993)

Systematische Messabweichung	Mittelwert, der sich aus einer unbegrenzten Anzahl von Messungen derselben Messgröße ergeben würde, die unter Wiederholbedingungen ausgeführt wurden, minus dem wahren Wert der Messgröße. (VIM, 1994-02)
Typ A-Ermittlung von Unsicherheit	Methode der Bewertung der Unsicherheit durch die statistische Analyse von Beobachtungsserien (GUM, 1993)
Typ B-Ermittlung von Unsicherheit	Methode der Bewertung der Unsicherheit durch andere als die der statistischen Analyse von Beobachtungsserien (GUM, 1993)
Variationskoeffizient	siehe relative Standardabweichung
Vergleichbedingungen	Bedingungen bei Gewinnung von voneinander unabhängigen Ermittlungsergebnissen, bestehend in der Anwendung desselben Verfahrens an identischen Untersuchungsobjekten in verschiedenen Labors durch verschiedene Bearbeiter mit verschiedenen Geräteausrüstungen (ISO 3534-1: 1993) zitiert in (DIN ISO 5725-1: 1997-11)
Vergleichpräzision	Präzision unter Vergleichsbedingungen (ISO 3534-1: 1993) zitiert in (DIN ISO 5725-1: 1997-11)
Vergleichsstandardabweichung $s_R$	Standardabweichung für die Reproduzierbarkeit zwischen Laboratorien für eine bestimmte Methode (EURACHEM/CITAC, 2004)
Zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM)	Referenzmaterial mit einem Zertifikat, in dem unter Angabe der Unsicherheit und des zugehörigen Vertrauensniveaus ein oder mehrerer Merkmalswerte mit Hilfe eines Ermittlungsverfahrens zertifiziert sind, dass die Rückverfolgbarkeit der Werte auf eine genaue Realisierung der Einheit ermöglicht (ISO Guide 30: 1992)

---

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Terytze danke ich ganz besonders für die interessante Themenstellung, die Betreuung der Promotion sowie für die motivierenden Anregungen, die diese Arbeit möglich machten.

Herrn Dr. Werner Kördel, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, danke ich ebenfalls für die fachliche Begleitung und Unterstützung der Dissertation. Für die Durchführung der chemischen Analytik danke ich seinen Mitarbeitern Herrn Dr. Josef Müller, Herr Böhmer und Herrn Bruckner.

Allen Mitgliedern des Fachbeirates Bodenuntersuchungen, Umweltbundesamt danke ich für den fachlichen Austausch und die anregenden Diskussionen sowie für meine willkommene Mitarbeit in der Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheiten für Bodenuntersuchungsverfahren“.

Meine Danksagung möchte ich auch an die Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, insbesondere an Herrn Dr. Detlef Lück und Herrn Dr. Tin Win, richten, die mich zum einen mit Ringversuchsdaten und Informationen versorgt haben und zum anderen für Diskussionen und Fragen offen waren.

Ich bedanke mich ausdrücklich bei allen weiteren Ringversuchsveranstaltern, insbesondere bei Herrn Dr. Ruchti, r-concept, die mir ihre Daten, Berichte sowie Hintergrundinformationen zur Verfügung gestellt haben.

Herrn Dr. Rüdiger Kessel danke sehr ich für die konstruktiven und anregenden Gespräche sowie für die Forschungslizenz von GUM Workbench 2.3.

Meiner früheren Kollegin Frau Prof. Dr. Heidrun Rosenthal danke ich herzlich für die motivierende Unterstützung sowie für das Redigieren der Dissertation.

Herrn Dr. Thorsten Spirgath und Frau Cand.-Geogr. Eva Eckhardt danke ich für den fachlichen Austausch rund um die Probennahmeunsicherheit.

Meinem Kollegen Dipl.-Geogr. Robert Wagner danke ich für die gute und ausgeglichene Zusammenarbeit im „neuen“ Forschungsvorhaben, die mir den Rücken für die Dissertation freigehalten hat.

Herrn Heiner Wessel danke ich herzlich für die moralische und stilistische Unterstützung.

Meiner Tochter Marlene danke ich sehr herzlich für ihr selbstständiges Wesen, für ihr Engagement in der Schule und Kirche sowie für die ablenkenden Momente, schönen Stunden und erholsamen Urlaube.

Herzlich möchte ich meinen Eltern und meinem Bruder für die Unterstützung meiner Promotion danken.

Allen Freunden, die mich in den letzten Jahren bei der Fertigstellung der Dissertation unterstützt haben, danke ich ganz besonders.