

---

**Fachbeirat UBA/BMU**

**FBU**

**Verfahren und Methoden für Bodenuntersuchungen**

**Angabe der Messunsicherheit  
bei chemischen Bodenuntersuchungen  
für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und  
Altlastenverordnung**

FBU Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für  
Bodenuntersuchungsverfahren“

Umweltbundesamt Dessau-Roßlau, März 2008

---

## **Gliederung**

|   |   |
|---|---|
| 1. Einführung .....   | 3 |
| 2. Allgemeine Messunsicherheit des Verfahrens .....   | 4 |
| 3. Abschätzung der Parameter-Messunsicherheit von Bodenuntersuchungsverfahren<br>aus vorliegenden Ringversuchen ..... | 6 |
| 4. Empfehlung de FBU zur Angabe der Messunsicherheit bei<br>Bodenuntersuchungsverfahren .....                         | 7 |
| 5. Literatur .....  | 9 |

## Anhang

|  |    |
|--|----|
| A1 Begriffe und Definitionen .....     | 11 |
| A2 Bedeutung der Messunsicherheit..... | 12 |

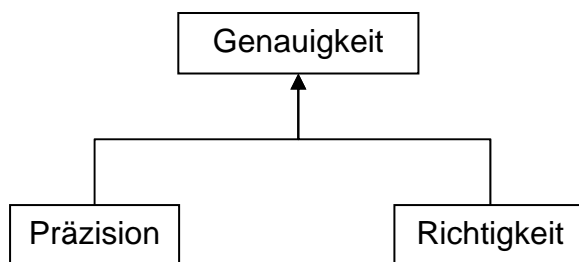
---

## 1. Einführung

Im Anhang 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [1] wird die Angabe der Messunsicherheit für Prüfergebnisse nach DIN 1319-3: 1996-06 [2] und DIN 1319-4: 1985-12 [3] gefordert. Der Vergleich der Analysenergebnisse mit Prüf- und Maßnahmenwerten sowie Vorsorgewerten des Anhangs 2 der BBodSchV erfordert den Nachweis, dass die Messgröße innerhalb bestimmter Grenzen liegt. Ohne die Angabe einer Messunsicherheit kann nicht entschieden werden, ob die Differenzen zwischen Ergebnissen mehr als die experimentelle Variabilität widerspiegeln, oder wie die Ergebnisse im Hinblick auf gesetzlich geregelte Werte zu bewerten sind.

Die Messunsicherheit ist ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können [4]. Die Messunsicherheit wird aus der Quadratwurzel von Varianzen berechnet und ist daher eine Standardabweichung; d.h. sie hat den Charakter einer Streuung.

Die Kombination von Präzision und Richtigkeit wird als Genauigkeit [5] bezeichnet und stellt das Ausmaß der Übereinstimmung eines Messergebnisses mit dem wahren Wert der Messgröße dar.



Die Präzision ist durch zufällige Abweichungen einer zu messenden Größe gekennzeichnet, die das Ausmaß der Übereinstimmung unabhängiger Messungen unter Wiederholbedingungen charakterisiert.

Die Richtigkeit oder die systematische Abweichung (bias) charakterisiert das Ausmaß der Übereinstimmung eines Mittelwertes einer großen Anzahl unabhängiger Messungen mit dem wahren Wert der Messgröße. Sie stellt keine Streuung dar, sondern ist entweder ein positiver oder ein negativer Wert.

Die Forderung zur Angabe einer Messunsicherheit hat allerdings in der Praxis bislang wenig Beachtung gefunden. Dies mag zum einen auf mangelndem Problembewusstsein auf Seiten der Auftraggeber und fehlender Akzeptanz in den Laboratorien beruhen, zum anderen jedoch auch an der Komplexität der Thematik liegen. Denn es ist zu bedenken, dass auch die räumliche Variabilität von Bodenmerkmalen (Heterogenität des Bodenkörpers, Inhomogenitäten von Bodenproben) und damit die Probennahmestrategie, die Probenentnahme sowie die Probenvorbereitung einen erheblichen Beitrag zur gesamten Unsicherheit von Untersuchungsergebnissen liefern können. 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 einigen Regelwerken, wie z.B. der Trinkwasser- oder der Klärschlammverordnung wurde im Zuge der Festlegung der Grenzwerte eine Art „pauschale Messunsicherheit“ für Parameter definiert, die eingesetzte Messverfahren einhalten müssen oder indem bei einer prozentualen Überschreitung die Grenzwerte als noch eingehalten gelten. Dies ist auch für die BBodSchV ein gangbarer Weg, da der Aufwand zur Bestimmung der Messunsicherheit für den Vollzug der BBodSchV handhabbar und nachvollziehbar sein muss.

Um in dieser Situation zu einer substantziellen Verbesserung zu kommen, hat der Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU) verschiedene Ansätze zur Abschätzung der Messunsicherheit geprüft, die einerseits den Ansätzen gemäß "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" GUM [6] entsprechen und andererseits auch im Einklang mit den Vorschlägen des NORDTEST-Report [7] stehen.

Das Kapitel 2 beschreibt das vom FBU empfohlene Verfahren zur Ermittlung der *Allgemeinen Messunsicherheit des Verfahrens* aus verfügbaren Ringversuchs- und Validierungsdaten.

In Kapitel 3 wird die Abschätzung der Parameter-Messunsicherheiten für Bodenuntersuchungen beschrieben.

Im Kapitel 4 sind Empfehlungen zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit für den Vollzug für wichtige Analyten oder Analytengruppen in Form einer Tabelle zusammengestellt, siehe Tabelle 1

Im Anhang sind ergänzende Informationen zu Begriffen, Definitionen und Bedeutung der Messunsicherheit aufgeführt.

Darüber hinaus erfolgt in einem gesonderten Papier die Darstellung von „Beispielen zur Berechnung von laborindividuellen Messunsicherheiten bei chemischen Bodenuntersuchungen“. Dieses Papier wurde ebenfalls von der FBU-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“ unter Leitung von Herrn Dr. Detlef Lück, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, erarbeitet.

## **2 Allgemeine Messunsicherheit des Verfahrens**

Die Vergleichsstandardabweichung von Ringversuchen stellt eine gute Basis zur Ermittlung der Messunsicherheit von Analysenverfahren dar. Für Methoden innerhalb eines definierten Anwendungsbereiches kann die Vergleichsstandardabweichung  $s_R$ , unter den folgenden Voraussetzungen direkt als kombinierte Standardunsicherheit verwendet werden [8,9].

- Die laborinterne Wiederholstandardabweichung ist mit der des Ringversuchs vergleichbar.
- Die systematische Messabweichung liegt innerhalb des zulässigen Streubereiches (Unsicherheit) des Ringversuchzielwertes.
- 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:

$$u_c = s_R \quad (1)$$

$u_c$  kombinierte Messunsicherheit

$s_R$  Ringversuchsvergleichsstandardabweichung

Die erweiterte Messunsicherheit  $U = k \cdot s_R$  wird dann zu

$$U = 2 s_R \quad (2)$$

wenn für den Erweiterungsfaktor  $k$  der Wert 2 gewählt wird, um der statistischen Sicherheit von etwa 95 % der betrachteten Fälle zu entsprechen.

Werden in Ringversuchen genormte Verfahren validiert, so können die jeweiligen Vergleichsstandardabweichungen als Grundlage der Messunsicherheitsberechnung dienen. Diese Unsicherheiten sind größer als die Messunsicherheit des Messverfahrens eines Labors, denn die Verwendung von Ringversuchsdaten schließen bereits instrumentelle, personelle und vorhandene Varianten von Normverfahren mit ein. Die derartig ermittelte Messunsicherheit für eine messtechnische Größe (Parameter) wird hier als „Allgemeine Messunsicherheit der Analysenverfahrens (MU)“ bezeichnet.

Werden Ringversuche ausgewertet, die im Rahmen von Eignungsprüfungen ausgeführt wurden, ist die Vergleichsstandardabweichung des Ringversuches in der Regel größer, da auch alternative Analysenverfahren eingesetzt werden können, die häufig unterschiedliche Streuungsmaße aufweisen. Einen weiteren Beitrag zur Streuung liefert der Proben-Gehaltsbereich. Niedrigere Gehalte weisen bei Untersuchungen von Bodenproben höhere Streuungen auf, als bei hohen Gehalten. Diese Streuungen – berechnet aus zahlreichen Ringversuchen - werden bei der Ermittlung einer Parameter-Messunsicherheit (PU) zusätzlich berücksichtigt [10]. Dabei handelt es sich um eine mittlere Streuung von ausgewerteten Bodenringversuchen auf der Grundlage der Vergleichsstandardabweichungen, siehe Kap. 3.

Nach Auffassung des FBU entspricht die Angabe der Parameter-Messunsicherheit am ehesten den Ansprüchen des Vollzuges der BBodSchV. Sie mag zwar im Einzelfall bezüglich der Qualität eines Labors eine Überschätzung der individuellen Messunsicherheit sein, andererseits ist aber auch sichergestellt, dass in der Parameter-Messunsicherheit alle relevanten Unsicherheitskomponenten und -schritte berücksichtigt sind. Darüber hinaus ist dieser Ansatz praktikabel und für die Untersuchungsstellen mit vertretbarem Aufwand umsetzbar. Die Anwendung der Allgemeinen Messunsicherheit auf der Basis einer Vergleichsstandardabweichung wird auch vom VDLUFA empfohlen [11].

Untersuchungslaboratorien sind nach entsprechender Forderung der BBodSchV akkreditiert

---

oder notifiziert, d.h. sie arbeiten nach einem Qualitätsmanagementsystem, das Forderungen der DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 [12] erfüllt: die Funktionen der eingesetzten Messgeräte sind messtechnisch auf das SI-System rückgeführt. Die Kalibrierstandards sind ebenfalls rückgeführt und es werden regelmäßig Qualitätskontrollproben, Qualitätskontrollkarten geführt und zertifizierte Referenzmaterialien eingesetzt. Die erfolgreiche Teilnahme an Ringversuchen in regelmäßigen Intervallen für die verschiedenen Prüfbereiche ist sichergestellt.

Unter diesen Voraussetzungen ist die Angabe der Parameter-Messunsicherheit für Bodenuntersuchungen möglich.

Allerdings muss ein akkreditiertes/notifiziertes Labor auf Anfrage - nach Forderung der DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 [12] - aber auch in Lage sein, seine tatsächliche Messunsicherheit bei der jeweiligen Probenmessung angeben zu können. Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit im Labor sind beschrieben in:

- EURACHEM/CITAC (2004): Leitfaden "Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen" (2. Auflage). [13]
- EUROLAB Technical Report 1/2002 - Measurement Uncertainty in Testing. European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories [14]
- NORDTEST Report TR 537 (2003): Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories [5]
- Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung, DEV A0-4, 2006 [15]
- BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen, BAM Forschungsbericht, 2004 [9]
- Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (2002): Handbuch Altlasten, Bd. 7, Teil 6 „Angaben der Messunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Atlasbereich“ [16]

### **3 Abschätzung der Parameter-Messunsicherheit von Bodenuntersuchungsverfahren aus vorliegenden Ringversuchsdaten**

Die Parameter-Messunsicherheit (PU) wird aus verfügbaren Ringversuchen ermittelt, die weite Konzentrationsbereiche abdecken und bei denen verschiedene, genormte Messverfahren eingesetzt wurden. Sie ist eine übergeordnete Größe, die für homogene Proben mit etwa 95%iger Sicherheit die zu erwartende Messunsicherheit bei der Bestimmung eines Parameters unter Vergleichsbedingungen widerspiegelt. Bei der Beurteilung von Messergebnissen - insbesondere im Vollzug - ist zu erwarten, dass der wahre Wert innerhalb dieses Konfidenzintervall liegt. Zur Abschätzung von Parameter-Messunsicherheiten anhand von

---

Ringversuchsergebnissen, wurden Boden-Ringversuchsergebnisse entsprechend ausgewertet [10].

Der FBU schlägt die Angabe einer Parameter-Messunsicherheit ( $PU = 2 \cdot s_{R,mean}$ ) vor, die aus Vergleichsstandardabweichungen ( $s_R$ ) mehrerer Boden-Ringversuche bestimmt wurde und die Konzentrationsabhängigkeit der Streuungen bereits berücksichtigt.

In der Auswertung wurden nur Ringversuche berücksichtigt, die mit Untersuchungsverfahren entsprechend des Anhangs 1 der BBodSchV und mit der Matrix Boden (mit Ausnahme für Dioxine/Furane, Matrix Klärschlamm) 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. Weiterhin sollten die Ringversuche nach Möglichkeit mit der robusten Statistik ausgewertet worden sein [17]. 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 hauptsächlich Ringversuchsdaten in die Auswertung einbezogen, die ab 1998 gewonnen wurden.

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 (Proficiency Testing) 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/kontaminierter Flächen auf Bundesliegenschaften. Die Gehalte der Ringversuchsbodenproben decken entsprechend der Zielsetzungen unterschiedliche Gehaltsbereiche ab. Die Gehalte der Bodenproben der Boden-Zustand-Erhebung Wald (BZE)-Ringversuche [18] liegen im Gehaltsbereich der Vorsorge- und Hintergrundwerte, während es sich bei den Ringversuchsbodenproben der BAM um belastete Bodenproben handelt.

Im Rahmen der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) [19] werden von den Bundesländern regelmäßig Ringversuche zur Kompetenzbestätigung und Notifizierung der Untersuchungsstellen durchgeführt. Die Untersuchungen von Elementgehalten in Bodenproben im Königswasserextrakt sind ebenfalls Bestandteil der Ringversuche. Diese Daten wurden von den Fünf-Länder-Ringversuchen (Baden-Württemberg, Bayerns, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland) sowie aus Brandenburg, der Hansestadt Hamburg und Nordrhein-Westfalen für die Auswertung zur Verfügung gestellt.

In die Gesamtauswertung wurden die folgenden Ringversuchsdaten ab 1998 einbezogen:

- BAM/OFD-Ringversuche
- Ringversuche der Hansestadt Hamburg zur Bundes-Bodenschutz und Altlastenverordnung
- BZE-Ringversuch

- 
- Klärschlammringversuche (Matrix Boden) der Fünf-Länder-Ringversuche (Baden-Württemberg, Bayerns, Hessen, Rheinland-Pfalz, Saarland) sowie aus Brandenburg, der Hansestadt Hamburg und Nordrhein-Westfalen
  - Validierungsringversuche aus Normen
  - Ringversuche zur externen Qualitätssicherung für Laboratorien

Die Ergebnisse der Ringversuchsauswertungen (Mittelwerte, Mediane der Vergleichsstandardabweichung  $s_R$ ) bilden die Grundlage für die Vorschläge zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit in Kap. 4 [10].

#### **4 Empfehlung des FBU zur Angabe der Messunsicherheit bei Bodenuntersuchungsverfahren**

Die in der BBodSchV enthaltene Vorschrift, dass für Analysenergebnisse eine Messunsicherheit angegeben werden muss, findet erfahrungsgemäß in der Praxis bislang wenig Beachtung. Dabei besteht jedoch die Gefahr, dass bei der Bewertung von Bodenuntersuchungsergebnissen die den Messergebnissen zu zuordnende verfahrensbedingte Messunsicherheit nicht ausreichend berücksichtigt wird. Dies betrifft selbstverständlich in erster Linie Parameter, für die in der BBodSchV Vorsorge-, Prüf- und/oder Maßnahmenwerte enthalten sind.

Vor diesem Hintergrund empfiehlt der FBU, zukünftig bei der Bewertung von Bodenuntersuchungsergebnissen grundsätzlich die „nach dem aktuellen Stand der Analysetechnik“ im Allgemeinen zu erwartende Parameter-Messunsicherheit anzugeben. Zur Quantifizierung dieser Messunsicherheit wurden die in Abschnitt 3 dargestellten Auswertungen von Ringversuchsdaten herangezogen. Diese wurden teilweise durch fachkundige Schätzungen der Messunsicherheit vereinfacht (z. B. Elemente im Königswasserextrakt und Ammoniumnitratextrakt).

Danach ist von den in Tabelle 1 genannten Messunsicherheiten auszugehen.



Tabelle 1: Vorschlag zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit (*PU*) auf der Basis der zweifachen Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen (Angaben in %)

| Parameter des Anhang 2 BBodSchV                                   | <i>PU</i> in (%) |
|---|------------------|
| Elemente, Königswasserextrakt                                     | 20               |
|   | 40*              |
| Elemente, Ammoniumnitratextrakt                                   | 30               |
|   | 50 für As, Pb    |
| Cyanide   | 40               |
| PAK <sub>16</sub>   | 40               |
| Benzo(a)pyren   | 50               |
| Organochlorpestizide (DDT, Hexachlor-cyclohexan, Hexachlorbenzol) | 60               |
| Pentachlorphenol  | 70               |
| PCB <sub>6</sub>  | 60               |
| Dioxine und Furane  | 60               |

\*Bei Cd-Gehalten < 1 mg/kg und Quecksilbergehalten < 0,5 mg/kg

---

## 5. Literatur

- [1] BBodSchV - Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Vom 12. Juli 1999 (BGBl. I 1999 S. 1554) ([www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/boden/downloads/Bundes\\_Bodenschutzverordnung.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/boden/downloads/Bundes_Bodenschutzverordnung.pdf))
- [2] DIN 1319-3 Norm , 1996-05: Grundlagen der Messtechnik - Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße, Messunsicherheit.
- [3] DIN 1319-4 Norm, 1985-12: Grundbegriffe der Meßtechnik; Behandlung von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen.
- [4] VIM 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, (1994-02). [5] 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). [6] DIN V EN V 13005, 2. Ausgabe: 1999-06 : Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen" (Deutsche Übersetzung des „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), First Edition, 1993, corrected and reprinted 1995, International Organization for Standardization (Genf)“). Beuth Verlag, Berlin. [7] 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)).
- [8] 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)
- [9] HÄSSELBARTH, W. (2004): BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen, BAM Forschungsbericht, 2004, Wirtschaftsverlag NW/Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven, ISBN: 3-86509-212-8. [10] Nestler, A. (2007): Bestimmung der Messunsicherheit für die Verfahren und Methoden zur Bodenanalytik des Anhanges 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung". Dissertation Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften ([www.diss.fu-berlin.de/2008/37](http://www.diss.fu-berlin.de/2008/37)).
- [11] Position der Fachgruppen VI und VIII des VDLUFA zur Angabe der Messunsicherheit und Wiederfindungsrate gemäß RL 2005/6/EG, 17.01.2006 ([www.vdlufa.de](http://www.vdlufa.de))
- [12] 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.
- [13] EURACHEM/CITAC (2004): Leitfaden "Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, (Übersetzung der 2. Auflage des EURACHEM/CITAC-Guide (2000): Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. ([www.eurolab-d.bam.de](http://www.eurolab-d.bam.de))

- 
- [14] EUROLAB Technical Report 1/2002 - Measurement Uncertainty in Testing. European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories ([www.eurolab.org](http://www.eurolab.org)).
- [15] Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung, DEV A0-4, 2006
- [16] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2002). Handbuch Altlasten, Bd. 7, Teil 6 „Angaben der Messunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Altlastenbereich“ ([www.hlug.de](http://www.hlug.de)). [17] 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).
- [18] 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
- [19] 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 03)

---

## Anhang A1      Begriffe und Definitionen

### **Messunsicherheit**

„Dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können“ (VIM-1994)

“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)

### **Ergebnisunsicherheit**

Geschätzter Betrag zur Kennzeichnung eines Wertebereiches, 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)

### **Standardunsicherheit ( $u$ )**

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

### **Kombinierte Messunsicherheit ( $u_c$ )**

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)

### **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)

### **Messgenauigkeit**

Ausmaß der Übereinstimmung zwischen dem Messergebnis und einem wahren Wert der Messgröße (VIM, 1994)

### **Richtigkeit**

Ausmaß der Übereinstimmung des Mittelwertes der Ergebnisse einer großen Anzahl unabhängiger Messungen mit dem wahren Wert der Messgröße (DIN ISO 5725-1: 1997-11)

### **Präzision**

Streuung zwischen den Ergebnissen von wiederholten Messungen. Zwei Präzisionsbedingungen werden benötigt: Wiederhol- und Vergleichbedingungen, um die Streuung eines Messverfahrens zu beschreiben (DIN ISO 5725-1: 1997-11)

---

## Anhang A2      Bedeutung der Messunsicherheit

### Grundlegende messtechnische Begriffe und Konzepte

Im einfachsten Fall einer Messung hat man es mit einer einzigen Messgröße zu tun, d. h. mit nur einer speziellen Größe, die Gegenstand der Messung ist. Dabei könnte es sich z. B. um den Dampfdruck einer gegebenen Wasserprobe bei 20 °C handeln. Es ist von sehr großer Bedeutung, dass die Messaufgabe durch Angaben z. B. von Zeitpunkt, Temperatur oder Druck genau spezifiziert wird. Ist die Messgröße einer Messaufgabe auf diese Art und Weise exakt beschrieben, dann kommt ihr ein eindeutiger Wert zu, der sog. wahre Wert. Diesen wahren Wert würde man bei einer idealen Messung erhalten.

Da man es aber speziell in der Analytik stets mit realen Messungen bzw. Untersuchungen zu tun hat, besteht zwischen dem Analysenergebnis und dem wahren Wert eine (unbekannte) Differenz. Wiederholt durchgeführte Analysen ergeben im Allgemeinen nicht jedes Mal das gleiche Ergebnis, sondern mehr oder weniger dicht beieinander liegende Ergebnisse. Würde man die Analysen sehr häufig wiederholen und die Häufigkeit, mit der ein Ergebnis  $x$  auftritt, über  $x$  auftragen, so erhielte man in vielen Fällen eine glockenförmige Kurve, die durch die sog. Normalverteilung angenähert werden kann (siehe Abb. 1). Die Differenz zwischen dem Mittelwert der Analysenergebnisse und dem wahren Wert wird systematische Abweichung bzw. „bias“ genannt. Eine Normalverteilung wird durch zwei Kenngrößen charakterisiert: den Lageparameter  $\mu$ , der die Position des Maximums angibt, und die Standardabweichung  $\sigma$ , die die Breite der Kurve beschreibt.

Wegen dieser Streuung der Analysenergebnisse führt man, sofern das möglich ist und der Aufwand vertretbar erscheint, eine Analyse mehrmals ( $n$  mal) durch und bildet den arithmetischen Mittelwert  $\bar{x}$  der  $n$  Einzelwerte  $x_i$  gemäß Gleichung (A 1).

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

( $\bar{x}$ : arithmetischer Mittelwert;  $x_i$ : Wert der  $i$ -ten Messung;  $n$ : Zahl der Messungen,  $n > 1$ )  
Die nach Gleichung (2) berechnete (empirische) Standardabweichung  $s$  ist ein Maß für die Streuung der Einzelwerte, d.h. für die Breite der Kurve in Abbildung 1.

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

( $s$ : empirische Standardabweichung;  $\bar{x}$ : arithmetischer Mittelwert;  $x_i$ : Wert der  $i$ -ten Messung;  $n$ : Zahl der Messungen,  $n > 1$ )

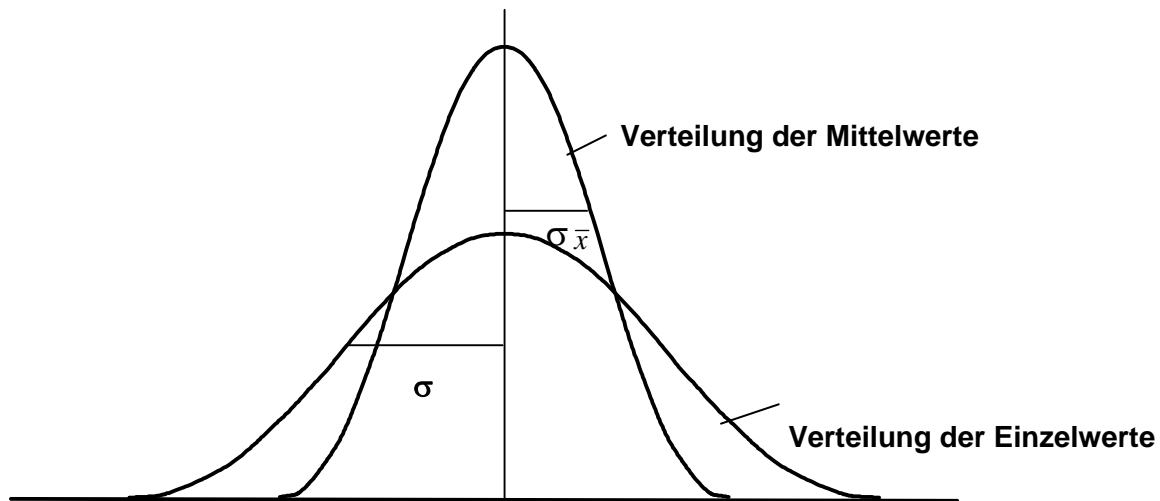


Abb. 1 Verteilung für die Einzelwerte der Messung  $x$  mit den Parametern  $\mu$  und  $\sigma$  sowie für die Mittelwerte  $\bar{x}$  aus jeweils  $n$  Messungen mit den Parametern  $\mu$  und  $\sigma_{\bar{x}}$

Auch wenn man solche Analysenreihen aus jeweils  $n$  Einzelanalysen sehr häufig wiederholt, jeweils den sich ergebenden Mittelwert berechnet und analog zu der Darstellung der Einzelwerte aufträgt, erhält man wieder eine Normalverteilung mit demselben Lageparameter  $\mu$ , aber einer geringeren Breite (siehe Abb. 2). Für die Standardabweichung  $\sigma_{\bar{x}}$  gilt:

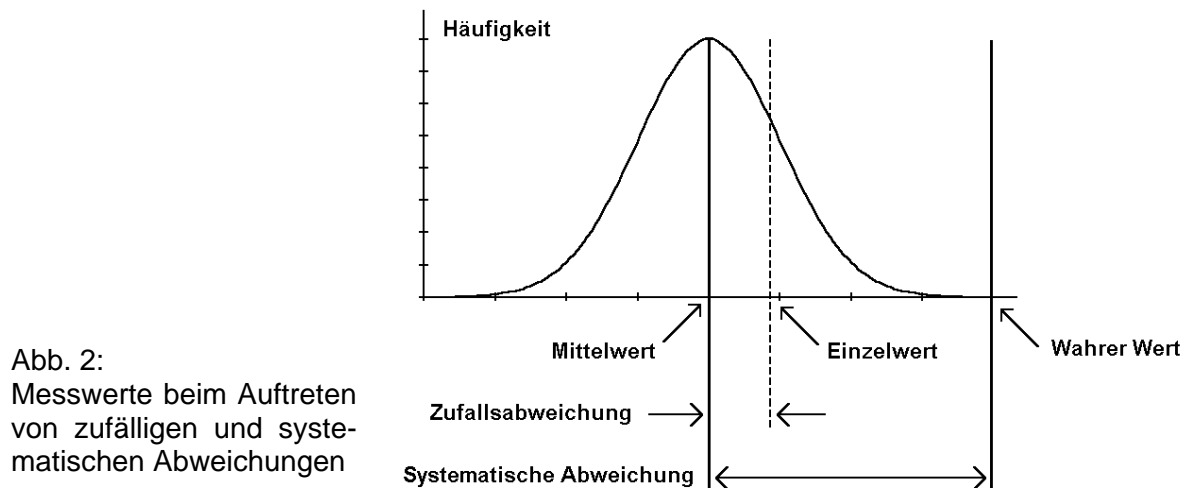
$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{A } 3)$$

( $\sigma_{\bar{x}}$  : Standardabweichung (in der Grundgesamtheit) der Mittelwerte;  $\sigma$ : Standardabweichung (in der Grundgesamtheit) der Einzelwerte;  $n$ : Anzahl der Messwerte, die zur Mittelwertbildung herangezogen werden).

Die Streuung der Analysenergebnisse unter scheinbar identischen Bedingungen ist das Ergebnis einer Vielzahl von im Rahmen der Verfahrensbedingungen nicht kontrollierten Einflüssen, deren Wirkung sich bei wiederholter Durchführung der Analyse ändert. Die dadurch bedingten Abweichungen der Ergebnisse vom Zentralwert  $\mu$ , die einmal positiv, dann wieder negativ ausfallen, werden als zufällige Ergebnisabweichungen bezeichnet. Wenn ausschließlich zufällige Ergebnisabweichungen vorliegen, ist  $\mu$  gleich dem wahren Wert der Messgröße. Man erhielte  $\mu$  als Mittelwert  $\bar{x}$ , wenn man die Messung unbegrenzt wiederholen könnte, weil dann die Standardabweichung des Mittelwerts gegen Null ginge.

Da in der Praxis aber nur eine begrenzte Wiederholung der Analysen möglich ist, verbleibt eine gewisse Streuung der Mittelwerte und damit eine gewisse Unkenntnis des Ergebnisses der Analyse, die man durch die Messunsicherheit abzuschätzen sucht. Sie ist nach DIN 1319-1 definiert als „Kennwert, der aus Messungen gewonnen wird und zusammen mit dem Messergebnis zur Kennzeichnung eines Wertebereiches für den wahren Wert der Messgröße dient“.

Zusätzlich zu diesen zufälligen Messabweichungen hat man es meist auch mit sog. systematischen Ergebnisabweichungen zu tun. Sie führen dazu, dass auch bei unendlicher Wiederholung das Zentrum der Verteilung gegenüber dem wahren Wert verschoben ist (siehe Abb. 2). Festgestellte systematische Ergebnisabweichungen sollten, soweit das möglich ist, beseitigt oder durch geeignete Korrekturgrößen minimiert werden, wobei die Unsicherheit der Korrektur bei der Unsicherheitsbilanz zu berücksichtigen ist.



In Abb. 3 werden die verschiedenen möglichen Komponenten der Messabweichung schematisch dargestellt. Es wird verdeutlicht, wie sie in das Messergebnis und die zugehörige Messunsicherheit eingehen.

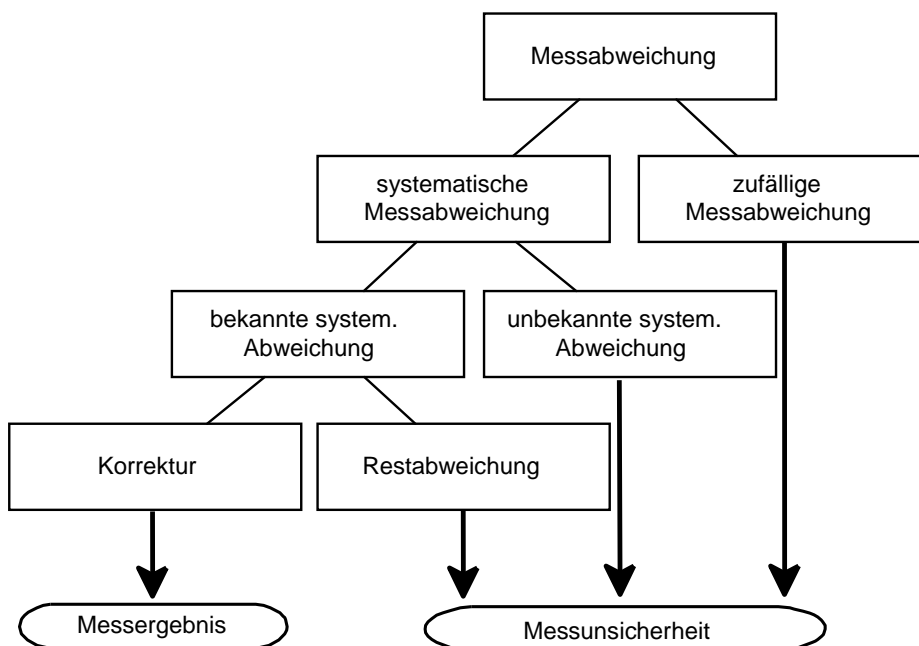


Abb. 3 Die verschiedenen möglichen Komponenten der Messabweichung und ihre Berücksichtigung bei der Ermittlung des Messergebnisses und der zugehörigen Messunsicherheit, (Abbildung nach M. Hernla, QZ 41 (1996), 1156)

## Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision; das Zielscheibenmodell

Zur Charakterisierung eines Analysenverfahrens in Hinblick auf die damit verbundene Messunsicherheit dienen die Begriffe Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision.

Die Genauigkeit als Oberbegriff ist allgemein ein Maß für die Übereinstimmung eines Analyseergebnisses mit dem wahren Wert. Liegen aus einer Analysenreihe mehrere Ergebnisse vor, so kann man einerseits die Übereinstimmung des Mittelwerts mit dem wahren Wert, die Richtigkeit, und andererseits die Übereinstimmung der Einzelwerte untereinander, die Präzision, betrachten (siehe Abb. 4).

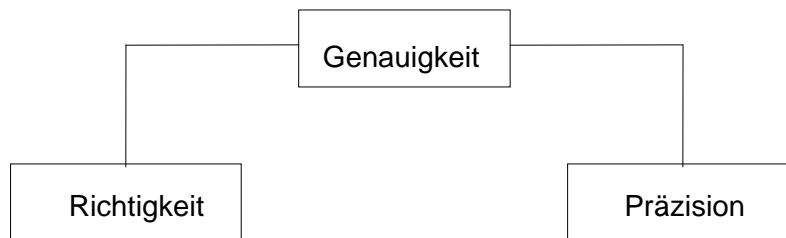


Abb. 4: Genauigkeit als Oberbegriff von Richtigkeit und Präzision

Die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten, die sich bei richtigen oder falschen bzw. präzisen oder unpräzisen Resultaten ergeben, lassen sich am Besten durch das Zielscheibenmodell beschreiben (Abb. 5).

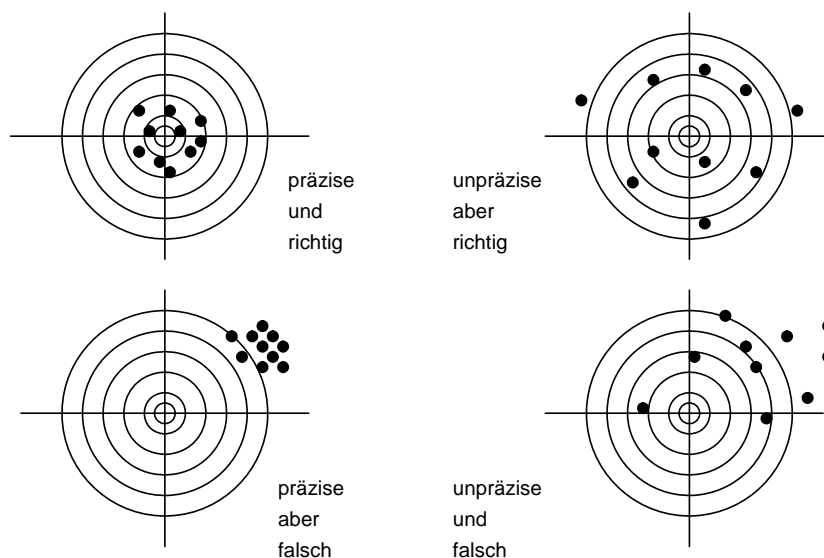


Abb. 5 Zielscheibenmodell zur Darstellung der Begriffe Richtigkeit und Präzision. Das Zentrum der Scheibe symbolisiert den (unbekannten) wahren Wert.



---

Bezüglich der Präzision unterscheidet man nach den Bedingungen, unter denen sie bestimmt wird, zwischen sog. Wiederholbedingungen, Vergleichsbedingungen und Zwischenbedingungen. Entsprechend spricht man von der Wiederholpräzision, der Vergleichspräzision bzw. der Präzision unter Zwischenbedingungen.

**Wiederholbedingungen** umfassen:

- dieselbe Probe,
- dasselbe Messverfahren,
- dasselbe Labor,
- denselben Bearbeiter,
- dasselbe Messgerät,
- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

**Vergleichsbedingungen** umfassen:

- dieselbe Probe,
- dasselbe Messverfahren,
- verschiedene Labors,
- verschiedene Bearbeiter,
- verschiedene Messgeräte.

Wiederholbedingungen und Vergleichsbedingungen stellen die Fälle minimaler und maximaler Variabilität der Bedingungen für wiederholte Messungen dar. Bedingungen zwischen diesen Grenzfällen werden als Zwischenbedingungen bezeichnet. Bei der Verwendung von Zwischenbedingungen muss genau festgelegt sein, welche Faktoren variiert werden und welche identisch sind. Für die laborinterne Charakterisierung der Präzision von Prüfverfahren werden z.B. die folgenden Bedingungen verwendet:

- dieselbe Probe,
- dasselbe Analysenverfahren,
- dasselbe Labor,
- verschiedene Bearbeiter,
- dasselbe Analysegerät (alternativ: verschiedene Messgeräte),
- Wiederholung innerhalb längerer Zeiträume.

Bei diesem speziellen Fall von Zwischenbedingungen spricht man auch oft von „laborinternen Vergleichsbedingungen“.