

Fachbeirat Bodenuntersuchung FBU

Vorsitzender: Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Konstantin Terytze

Messunsicherheit für Verfahren zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung

PD Dr. habil. Steffen Uhlig
Kirsten Simon (MBA)
Dipl.-Math. Henning Baldauf
Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Konstantin Terytze

Dresden, Juli 2015



Berichterstellung durch

QuoData

Quality & Statistics!

Prellerstraße 14

D-01309 Dresden

Telefon: +49 (0) 351 40 28867 0

Fax: +49 (0) 351 40 28867 19

E-Mail: info@quodata.de

Web: www.quodata.de

Autoren

PD Dr. habil. Steffen Uhlig

Kirsten Simon (MBA)

Dipl.-Math. Henning Baldauf

Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Konstantin Terytze

Assistenz

Pauline Rothmaler

Juli 2015



*QUALITY & STATISTICS!

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung/Summary	4
1	Einleitung	5
2	Klassische Ansätze zur Ermittlung der Messunsicherheit	7
2.1	Zusammenhang zwischen Messunsicherheit und Präzision	7
2.2	Standardmodell der Messunsicherheit: Messunsicherheit bei konstanter absoluter Standardabweichung	7
2.3	Messunsicherheit bei konstanter relativer Standardabweichung	9
2.4	Messunsicherheit im Falle einer Varianz vom Horwitztyp	12
3	Statistische Methodik zur Ermittlung der Messunsicherheit im Falle einer Varianz mit konstanter und proportionaler Fehlerkomponente	15
3.1	Zerlegung der Varianz in konstante und proportionale Fehlerkomponente	15
3.2	Herleitung der Messunsicherheit	16
3.3	Ermittlung der konstanten und proportionalen Fehlerkomponente	17
3.4	Messunsicherheit in Anwesenheit systematischer Fehler	18
3.5	Vergleich des neuen Verfahrens mit den klassischen Ansätzen zur Ermittlung der Messunsicherheit anhand von Falsch-Positiv- und Falsch-Negativ-Rate	18
3.6	Ableitung von Kriterien zum Einsatz des neuen Verfahrens zur Ermittlung der Messunsicherheit	19
4	Mehrstufige Konfidenzbereiche: Das Ampelkonzept	20
4.1	Variante 1: Abgrenzung auf Basis der Vergleichsstandardabweichung	21
4.1.1	Grüner Bereich (95 % Sicherheit)	21
4.1.2	Gelber Bereich (90 % Sicherheit)	21
4.1.3	Roter Bereich (80 % Sicherheit)	21
4.2	Variante 2: Abgrenzung auf Basis des Prüfwertes	23
4.3	Variante 3: Abgrenzung auf Basis vom Verhältnis der Messunsicherheitsgrenzen	24
4.4	Variante 4: Reduzierung von 3 auf 2 Grenzen	25
5	Ermittlung der Präzision und der Messunsicherheit von Messverfahren nach DIN 19527, DIN 19528 und DIN 19529	26
5.1	Daten der Robustheitsuntersuchungen zur Validierung von E DIN 19527	26
5.1.1	Versuchsdesign	26
5.1.2	Statistische Ergebnisse	27
5.2	Ringversuchsdaten zur Validierung von E DIN 19527	59
5.2.1	Versuchsdesign	59
5.2.2	Statistische Ergebnisse	59
6	Diskussion	94
7	Referenzen	95

0 Zusammenfassung/Summary

0.1 Zusammenfassung

Bei vielen analytischen Verfahren für Böden und Altlasten ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nur eingeschränkt gegeben. Oft liegt die Vergleichstandardabweichung, d.h. die Variabilität von Messergebnissen, die von unterschiedlichen Laboren ermittelt wurden, deutlich oberhalb von 30 %. Die Ermittlung der Unsicherheit der Ergebnisse nach GUM ist für derart hohe Impräzisionen nicht geeignet, so dass die Anwendung des GUM zu oftmals unrealistischen Messunsicherheiten führt.

Die Ermittlung realistischer Messunsicherheiten erfordert die Berücksichtigung der zugrundeliegenden Varianzfunktion, welche die Abhängigkeit der Streuung von der zugrundeliegenden Konzentration beschreibt. Als effektiver Ansatz erweist sich die konzentrationsabhängige Zerlegung der Vergleichsvarianz in einen konstanten und proportionalen Fehleranteil.

Weil bei besonders hohen Unsicherheiten der Messunsicherheitsbereich sehr hoch ausfällt und unter Umständen nach oben nicht beschränkt ist, wird in diesem Bericht ein Ampelkonzept verwendet. Dieses Ampelkonzept basiert auf unterschiedlichen Konfidenzniveaus (Vertrauenswahrscheinlichkeiten). In Abhängigkeit der wahren Konzentration und der dazugehörigen Vergleichstandardabweichung kommt ein grüner, gelber oder roter Messunsicherheitsbereich zum Konfidenzniveau 95 %, 90 % und 80 % zur Anwendung.

0.2 Summary

For many analytical methods for soils and abandoned contaminated sites, the reproducibility of measurement results is given only to a limited extent. The relative reproducibility standard deviation, i.e. the variability of measurement results obtained by different laboratories, is often considerably larger than 30 %. The computation of measurement uncertainty according to GUM is inappropriate when such high imprecision is observed, with the result that uncertainty ranges as obtained in accordance with GUM are then misleading.

The computation of realistic measurement uncertainties requires due consideration of the underlying variance function, which describes the relationship between the dispersion of measurement results and the underlying concentration. One effective approach consists in partitioning the reproducibility standard deviation into a constant term and a term proportional to the concentration.

In the case of particularly high imprecisions, the measurement uncertainty range can be very large and may even have no upper bound. For this reason, in this report, a traffic-light principle based on the use of different confidence levels is used. Depending on the true concentration and the corresponding reproducibility standard deviation, either a green, yellow or red confidence range, corresponding respectively to the 95 %, 90 % and 80 % confidence levels, is applied.

1 Einleitung

Viele analytische Verfahren für Böden und Altlasten erfordern angesichts der großen Bandbreite schwieriger Untersuchungsmatrizes meist sehr aufwendige Techniken zur Probenvorbereitung und Extraktion. Da die zu untersuchenden Parameter zumeist bei sehr niedrigen Konzentrationen zu bestimmen sind, ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in vielen Fällen eingeschränkt. Dies bedeutet, dass eine ganze Reihe analytischer Verfahren im Bereich des Vollzugs der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) aus Sicht der analytischen Qualitätssicherung nur als semiquantitativ eingestuft werden können. Semiquantitativ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass zwar ein quantitativer Messwert bestimmt werden kann, dass aber die Messunsicherheit sehr hoch ist, so dass statistisch abgesicherte Aussagen und Vergleiche mit einem Grenzwert nur dann möglich sind, wenn diese Messunsicherheit berücksichtigt wird.

Die Messunsicherheit wird üblicherweise als Intervall interpretiert, in welchem der „wahre Wert“, welcher der Messgröße zugeordnet wird, mit großer Wahrscheinlichkeit liegt. Das klassische Messunsicherheitsintervall berechnet sich über den jeweiligen Messwert $x \pm$ der erweiterten Messunsicherheit zu einem symmetrischen Wertebereich. Die erweiterte Messunsicherheit resultiert dabei aus dem k-Faktor multipliziert mit der Standardmessunsicherheit für x (üblicherweise wird $k=2$ für eine Wahrscheinlichkeit von ca. 95 % verwendet).

Häufig wird die Standardmessunsicherheit aus der relativen Vergleichstandardabweichung aus Ringversuchen hergeleitet. Wenn diese relative Vergleichstandardabweichung jedoch 50 % überschreitet, schließt das klassische Messunsicherheitsintervall bei einem k-Faktor von 2 auch negative Konzentrationen ein. Für viele analytische Verfahren für Böden und Altlasten ist die relative Vergleichstandardabweichung häufig in diesem Bereich von 50 %, da die untersuchten Parameter meist bei sehr niedrigen Konzentrationen bestimmt werden und die Techniken zur Probenvorbereitung und Extraktion meist aufwendig sind.

Mathematisch-statistisch richtig ermittelte asymmetrische Messunsicherheitsbereiche können beträchtlich von klassisch berechneten Messunsicherheitsbereichen abweichen. Starke Diskrepanzen sind dann zu erwarten, wenn einerseits die relative Vergleichstandardabweichung sehr groß ist und andererseits die proportionale Fehlerkomponente dominiert. Da ab einer relativen Vergleichstandardabweichung von 28 % eine Falsch-Negativ-Rate (d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass die Obergrenze des Messunsicherheitsintervalls die wahre Konzentration unterschreitet) von mehr als 10 % zu erwarten ist, sollte spätestens dann ein neues Verfahren mit asymmetrischem Messunsicherheitsbereich zum Einsatz kommen.

In der vorliegenden Arbeit werden die statistischen Grundlagen zur Ermittlung der Messunsicherheit dargelegt und gezeigt, dass mit an die chemische Analytik besser angepassten Modellannahmen realistischere Berechnungsergebnisse erzielt werden können.

Das Kapitel 2 behandelt die klassischen Modellansätze zur Ermittlung der Messunsicherheit. Als effektives Verfahren zur Ermittlung realistischer Messunsicherheitsgrenzen erweist sich ein Ansatz, welcher auf einer konzentrationsabhängigen Zerlegung der Präzision unter Wiederhol- und

Vergleichbedingungen in einen konstanten und in einen proportionalen Fehleranteil basiert. Die statistische Methodik zur Ermittlung der Messunsicherheit in diesem Falle einer Varianz mit konstantem und proportionalem Fehleranteil wird in Kapitel 3 beschrieben.

Da sich allerdings bei hohen relativen Standardabweichungen die Obergrenze des Messunsicherheitsintervalls ins Unendliche erstreckt, wird im hier vorgelegten Bericht ein mehrstufiger Konfidenzansatz mit schrittweise reduzierten Vertrauenswahrscheinlichkeiten vorgeschlagen. Eine genaue Darlegung dieses, auf einem Ampelkonzept basierenden, Konfidenzansatzes zusammen mit möglichen Varianten zur Festlegung der einzelnen Konfidenzbereiche erfolgt in Kapitel 4.

Im Kapitel 5 werden der statistische Modellansatz zur Ermittlung der Messunsicherheit im Falle einer Varianz mit konstantem und proportionalem Fehleranteil sowie der mehrstufige Konfidenzansatz exemplarisch auf vorliegende Ringversuchsdaten zur Validierung der E DIN 19527 angewendet.

2 Klassische Ansätze zur Ermittlung der Messunsicherheit

2.1 Zusammenhang zwischen Messunsicherheit und Präzision

Messunsicherheit und Präzision stehen in einem engen Zusammenhang, sind aber nicht identisch (GUM [1]). Die Präzision bzw. Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung beschreibt die Streuung der Messwerte an identischen Proben unter Wiederhol- und Vergleichbedingungen. Die Präzision bezieht sich also immer auf eine feste Konzentration c , einen sogenannten „wahren“ Wert. Die Messunsicherheit hingegen bezieht sich auf eine Messgröße x , der mehr oder weniger weit von der „wahren Konzentration“ entfernt ist. Nur bei kleineren Messunsicherheiten ist dieser Unterschied irrelevant. Sofern die Untersuchungsmethode als unverzerrt (wiederfindungskorrigiert) angesehen werden kann, kann die Messunsicherheit aus der Präzision mathematisch berechnet werden.

Im folgenden Abschnitt wird dargelegt, wie für das Standardmodell die Messunsicherheit direkt aus der Vergleichstandardabweichung hergeleitet werden kann.

2.2 Standardmodell der Messunsicherheit: Messunsicherheit bei konstanter absoluter Standardabweichung

Das Standardmodell der Messunsicherheit basiert auf Normalverteilung und Varianzhomogenität. Wird unterstellt, dass die Messgröße eine feste, von der Konzentration unabhängige (Vergleich-)Standardabweichung σ aufweist, liegt unter der Annahme der Normalverteilung die Messgröße x mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % in einem Bereich von $c - 2\sigma$ bis $c + 2\sigma$ um den wahren Wert c . In mathematischen Formeln lässt sich dies wie folgt ausdrücken:

$$P(c - 2\sigma < x < c + 2\sigma) = 0,95.$$

Für die Praxis der Ermittlung der Messunsicherheit ist diese Formel offenbar nur von geringem Wert, denn der wahre Wert c ist ja gerade nicht bekannt und soll durch die Messgröße x näherungsweise bestimmt werden. Die oben genannte Formel kann jedoch leicht umgestellt werden zu

$$P(c < x + 2\sigma \text{ und } x - 2\sigma < c) = 0,95$$

bzw.

$$P(x - 2\sigma < c < x + 2\sigma) = 0,95.$$

Die letztgenannte Formel bedeutet, dass die wahre Konzentration c mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % in einem Bereich $x - 2\sigma$ bis $x + 2\sigma$ liegt. Es ist also erlaubt, für die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit $U(x)$ die doppelte Standardabweichung 2σ heranzuziehen. Allerdings gilt dies nur unter den genannten Voraussetzungen, nämlich der Normalverteilung sowie der Annahme, dass die Standardabweichung von der wahren Konzentration unabhängig ist.

Diese Annahme und der mathematische Zusammenhang zwischen Präzision und Messunsicherheit werden anhand der folgenden Abbildung 1 der Fehlergrenzen illustriert.

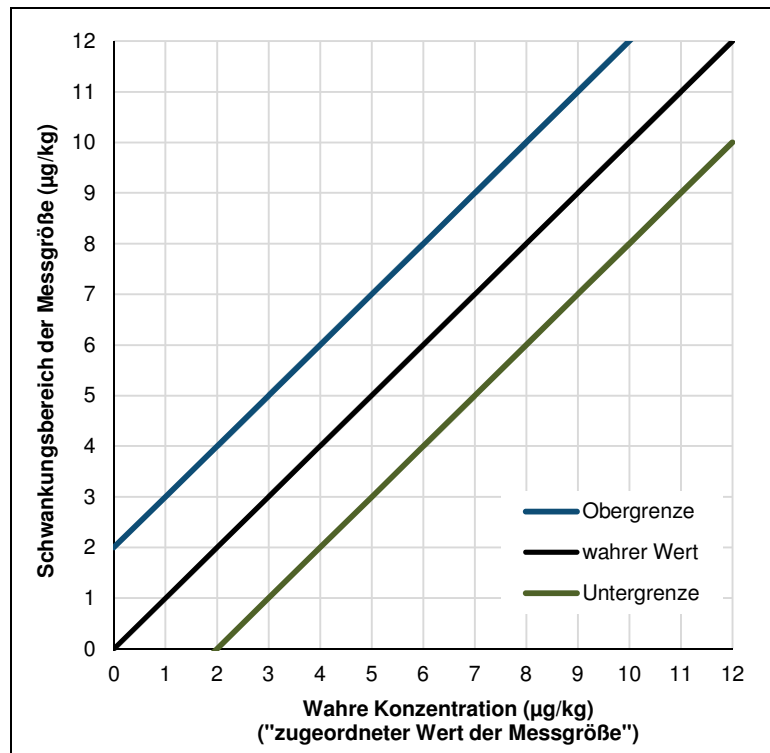
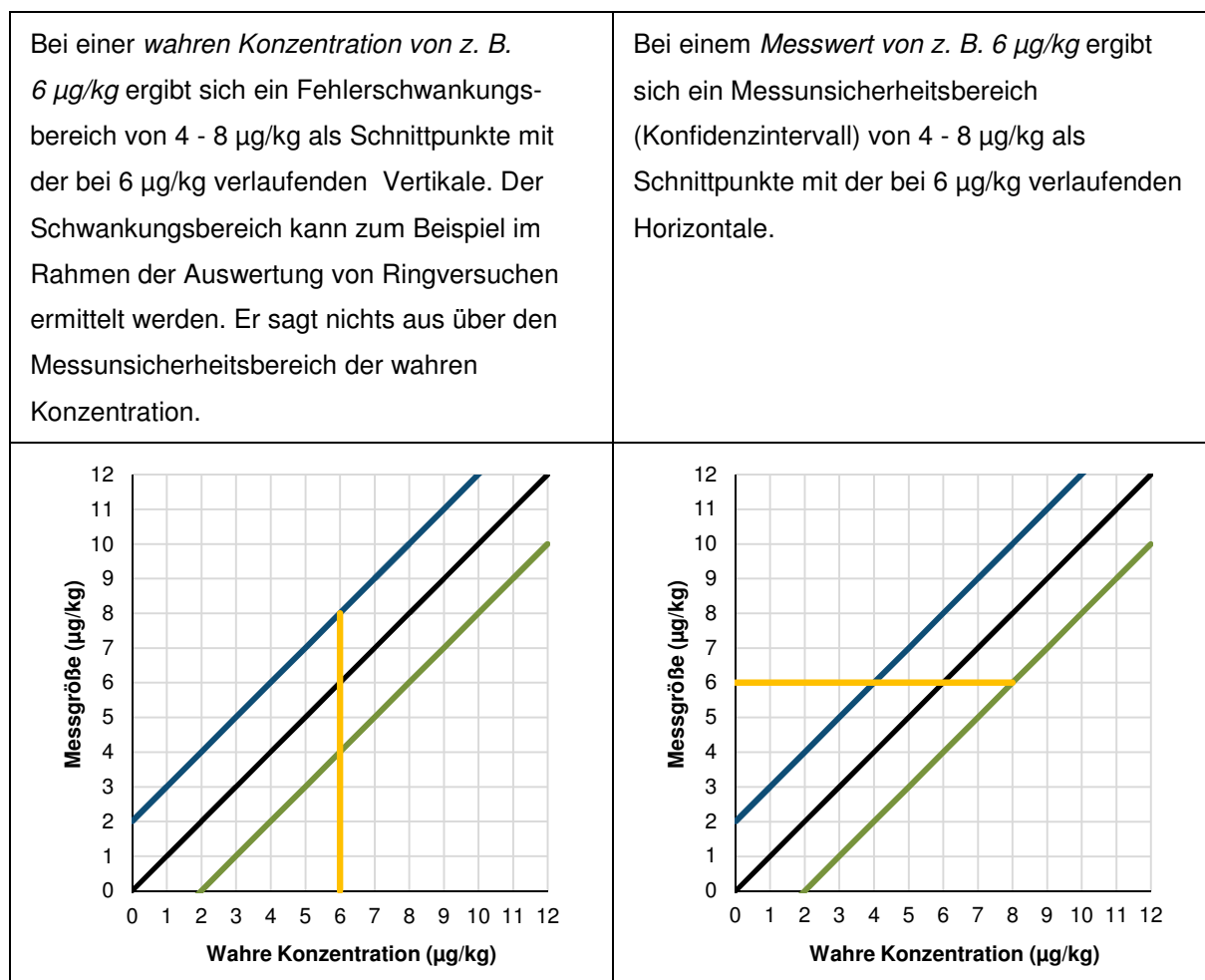


Abbildung 1: Fehlerschwankungsbereich der Messgröße in Abhängigkeit von der Konzentration bei konstanter Varianz

Dieses Diagramm kann einerseits verwendet werden, um in Abhängigkeit von der wahren Konzentration (x-Achse) den (Fehler-)Schwankungsbereich einer Messgröße (y-Achse) abzulesen. Andererseits kann dieses Diagramm verwendet werden, um in Abhängigkeit von der Messgröße, den möglichen Messunsicherheitsbereich abzulesen, d.h. den Bereich, in dem der wahre Wert wahrscheinlich liegt.



Die beiden Ablesevarianten führen zum gleichen Ergebnis, was eben auch erklärt, dass dem Unterschied zwischen Fehlerschwankungsbereich und Messunsicherheitsbereich in der analytischen Praxis kein großes Gewicht beigemessen wird.

Darüber hinaus sind Varianzhomogenität und Normalverteilung zentrale Voraussetzungen des Standardkalibriermodells, so dass Abweichungen von diesen Modellannahmen nicht als relevant erscheinen.

2.3 Messunsicherheit bei konstanter relativer Standardabweichung

Auch wenn mittels statistischer Tests keine signifikante Abweichung von der Annahme homogener Varianzen festgestellt werden könnte, heißt dies noch nicht, dass diese Annahme zutreffend ist. Spätestens bei einer Vergrößerung des Kalibrierbereiches ist vielfach festzustellen, dass die Standardabweichung von der Konzentration abhängig ist. Eine häufige analytische Praxis besteht darin, den Kalibrierbereich einzuschränken, wenn inhomogene Varianzen festgestellt werden. Dies mag ausreichen, um die Auswirkungen inhomogener Varianzen zu beschränken, ändert jedoch nichts an dem grundsätzlichen Problem, dass nämlich die Standardabweichung in der Regel mehr oder weniger von der jeweiligen Konzentration abhängig ist.

Im einfachsten Falle besteht ein proportionaler Zusammenhang, d.h. die relative (Vergleich-)Standardabweichung $\sigma_{\text{rel}} = \sigma/c$ ist konstant, also unabhängig von der jeweiligen Konzentration c .

Unter dieser Voraussetzung und unter der Annahme der Normalverteilung liegt die Messgröße x mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % in einem Bereich von $c - 2\sigma = c \cdot (1 - 2\sigma_{\text{rel}})$ bis $c + 2\sigma = c \cdot (1 + 2\sigma_{\text{rel}})$ um den wahren Wert c . In Formelschreibweise lässt sich dies wie folgt ausdrücken:

$$P\left(c \cdot (1 - 2\sigma_{\text{rel}}) < x < c \cdot (1 + 2\sigma_{\text{rel}})\right) = 0,95.$$

Umstellen dieser Formel liefert

$$P\left(c < x/(1 - 2\sigma_{\text{rel}}) \text{ und } x/(1 + 2\sigma_{\text{rel}}) < c\right) = 0,95$$

bzw.

$$P\left(x/(1 + 2\sigma_{\text{rel}}) < c < x/(1 - 2\sigma_{\text{rel}})\right) = 0,95,$$

d. h. die Untergrenze des Messunsicherheitsbereichs für die Messgröße x liegt bei $UL(x) = x/(1 + 2\sigma_{\text{rel}})$, die entsprechende Obergrenze bei $UU(x) = x/(1 - 2\sigma_{\text{rel}})$.

Die Untergrenze $UL(x)$ des Messunsicherheitsbereichs ist die niedrigste Konzentration, für die sich das Messergebnis noch plausibel erklären lässt, für die also die obere Schwankungsgrenze mit dem Messergebnis übereinstimmt. Die Obergrenze $UU(x)$ des Messunsicherheitsbereichs ist die höchste Konzentration, für die das Messergebnis noch plausibel ist, für die also die untere Schwankungsgrenze mit dem Messergebnis übereinstimmt.

Im folgenden Beispiel wird unterstellt, dass die relative Standardabweichung bei 30 % liegt, d.h. $\sigma_{\text{rel}} = 0,3$. Daraus ergibt sich bei einer wahren Konzentration von 6 µg/kg ein Schwankungsbereich von 2,4 - 9,6 µg/kg (Vertikale in Abbildung 2). Dies bedeutet nicht, dass auch der Messunsicherheitsbereich bei 2,4 - 9,6 µg/kg liegt: Aufgrund des sich mit zunehmender Konzentration ausweitenden Schwankungsbereichs liegen die Schnittpunkte der Horizontalen mit Unter- und Obergrenze bei $UL(6) = 3,75 = 6/(1 + 0,6)$ und $UU(6) = 15 = 6/(1 - 0,6)$ µg/kg. Somit ist es im vorliegenden Fall nahezu ausgeschlossen, dass die Konzentration bei z. B. nur 3 µg/kg liegt: Wenn die wahre Konzentration in der Probe tatsächlich bei nur 3 µg/kg liegen würde, läge gemäß Grafik die tatsächlich gemessene Konzentration bei maximal 4,8 µg/kg, nicht aber bei den gemessenen 6 µg/kg.

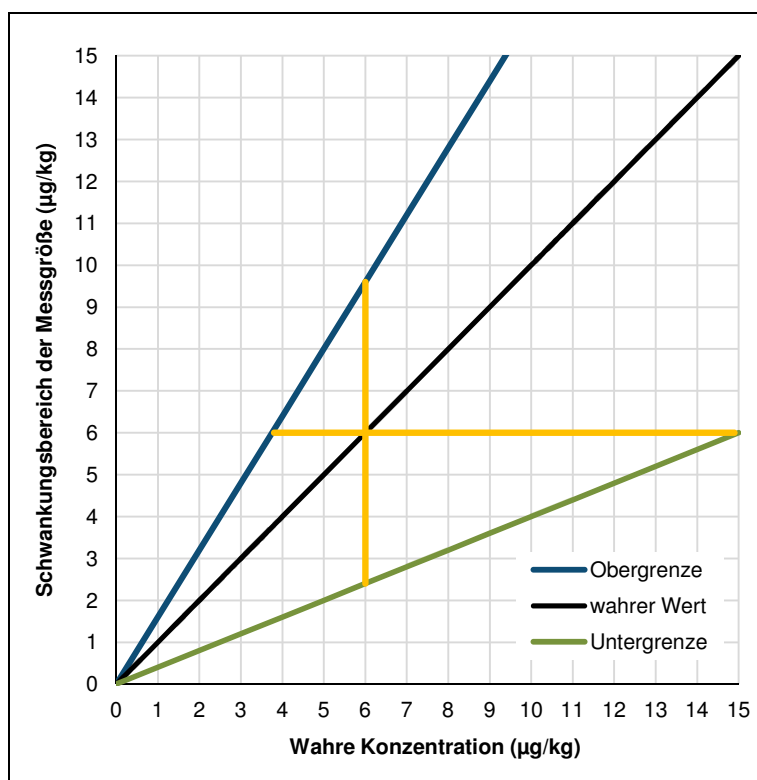


Abbildung 2: Fehlerschwankungsbereich der Messgröße in Abhängigkeit von der Konzentration bei konstanter relativer Standardabweichung (proportionaler Fehler)

Der Grad an Asymmetrie zwischen Untergrenze $UL(x)$ und Obergrenze $UU(x)$ des Messunsicherheitsbereichs ist bestimmt durch die Breite des Schwankungsintervalls $d = 2\sigma_{rel}$. Dies wird ersichtlich anhand folgender Grafik, in der die Faktoren für den Messunsicherheitsbereich gegen das Schwankungsintervall aufgetragen wurden. Offenbar wird die Asymmetrie erst bei sehr kleinen Schwankungsbereichen unterhalb von 10 % vernachlässigbar.

Bei stärkeren Schwankungen ist eine zunehmende Asymmetrie festzustellen. Im Extremfall, bei einem Schwankungsbereich von $\pm 100\%$, geht die Obergrenze des Schwankungsbereiches gegen unendlich, während die Untergrenze einen Wert von 50 % nicht unterschreitet.

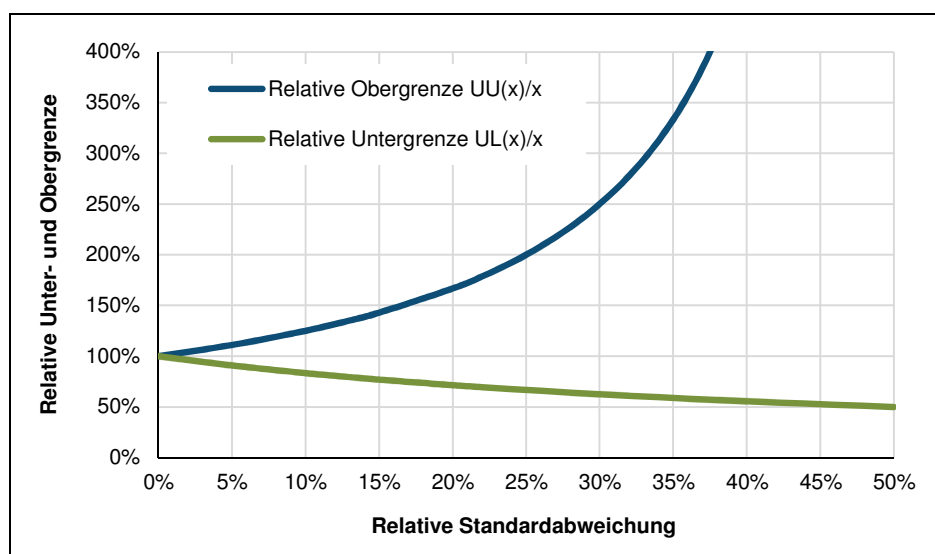


Abbildung 3: Relative Unter- und Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches bei konstanter relativer Standardabweichung (proportionaler Fehler)

2.4 Messunsicherheit im Falle einer Varianz vom Horwitztyp

Die im vorigen Abschnitt getroffene Annahme, wonach die relative Standardabweichung von der Konzentration unabhängig ist, erscheint unrealistisch, wenn der Messbereich mehrere Größenordnungen umfasst: je kleiner die gemessene Konzentration, desto größer in der Regel der Fehlerbeitrag zufälligen Rauschens (Noise). Diesem Umstand trägt die Horwitzfunktion $\sigma = 0,02 \cdot c^{0,8495}$ Rechnung. In dieser Darstellung steht c für die dimensionslose Konzentration, d.h. als Anteil von 1. Die Horwitzfunktion hat für Konzentrationen im Bereich bis 1000 $\mu\text{g/kg}$ die folgende Gestalt:

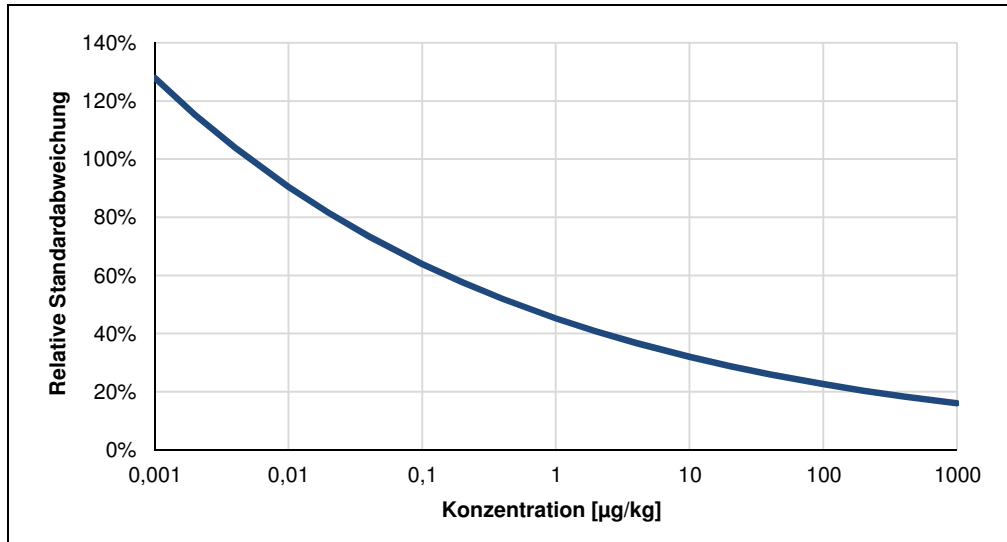


Abbildung 4: Horwitzfunktion – Zusammenhang zwischen Konzentration und relativer Standardabweichung nach Horwitz

Ist die Vergleichsstandardabweichung durch die Horwitzfunktion bestimmt, liegt unter der Annahme der Normalverteilung die Messgröße x mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im Bereich von $c - 2\sigma = c - 0,04 \cdot c^{0,8495}$ bis $c + 2\sigma = c + 0,04 \cdot c^{0,8495}$ um den wahren Wert c .

Für den Konzentrationsbereich bis 150 $\mu\text{g/kg}$ ist der zur Horwitzfunktion gehörige Schwankungsbereich in der folgenden Grafik dargestellt.

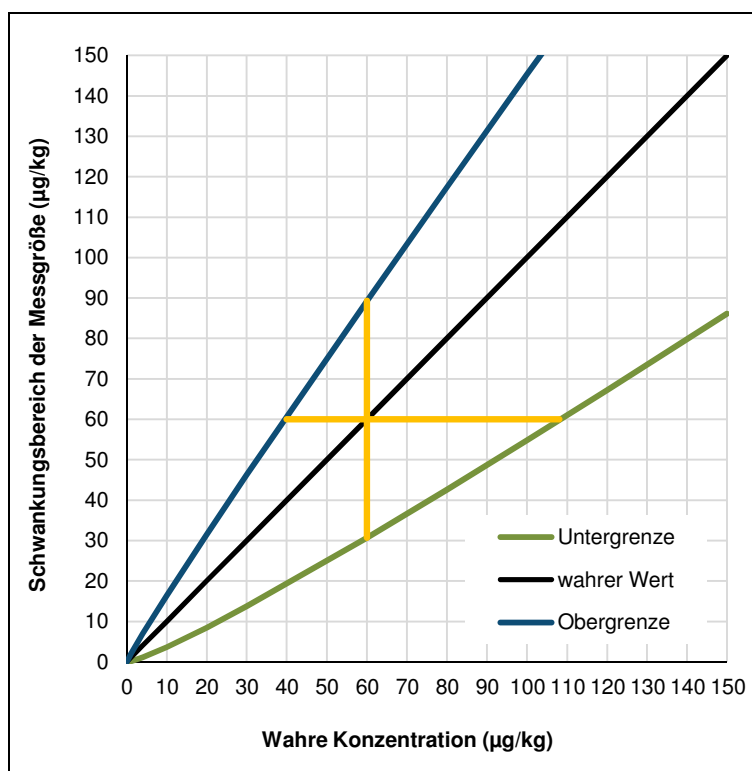


Abbildung 5: Fehlerschwankungsbereich der Messgröße in Abhängigkeit von der Konzentration für die Horwitzfunktion

Im vorliegenden Beispiel wird bei einer wahren Konzentration von 60 µg/kg ein Schwankungsbereich von 30 - 90 µg/kg ermittelt (Vertikale). Bei einer Messgröße von 60 µg/kg ergibt sich ein Messunsicherheitsbereich von 40 bis 110 µg/kg (Schnittpunkte der Horizontalen bei 60 µg/kg).

Eine explizite Formel für diesen Unsicherheitsbereich kann zwar nicht angegeben werden, doch auf Basis der in der folgenden Abbildung 6 angegebenen relativen Unter- und Obergrenzen ist die näherungsweise Bestimmung des Unsicherheitsbereiches für beliebige Konzentrationen möglich.

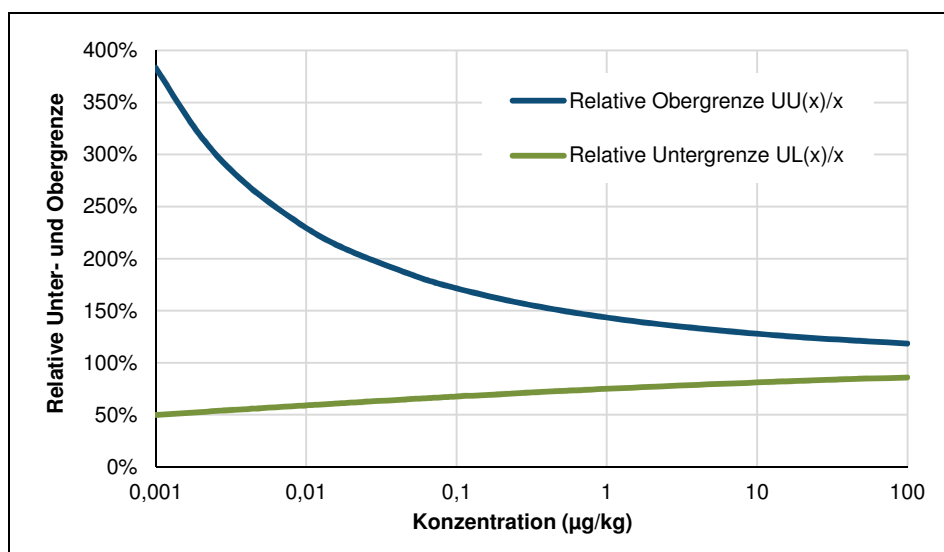


Abbildung 6: Relative Unter- und Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches für die Horwitzfunktion in Abhängigkeit von der Konzentration

Um einen direkten Vergleich mit dem Messunsicherheitsbereich bei konstanter relativer Standardabweichung zu ermöglichen, ist in der folgenden Abbildung 7 der Messunsicherheitsbereich für die Horwitzfunktion in Abhängigkeit von der jeweiligen relativen Standardabweichung angegeben.

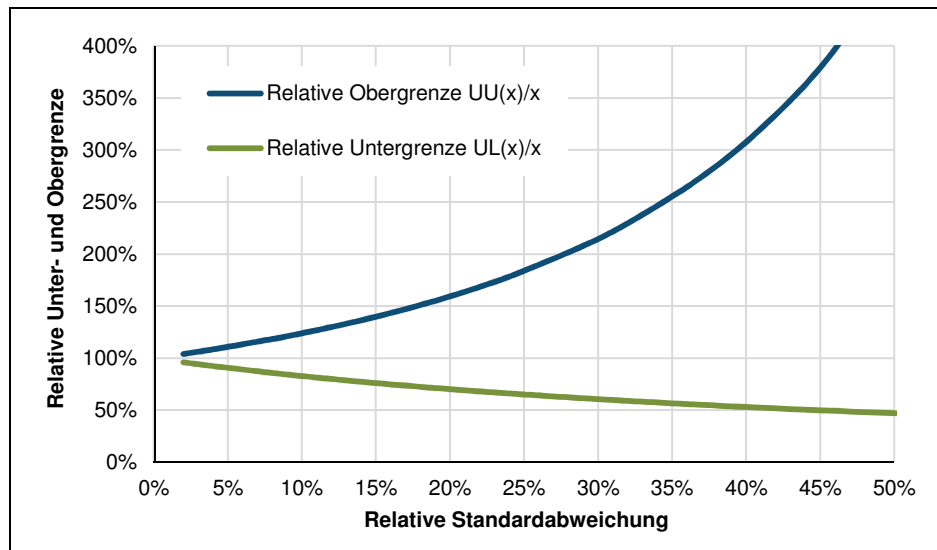


Abbildung 7: Relative Unter- und Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches für die Horwitzfunktion in Abhängigkeit von der relativen Standardabweichung

Offenbar fällt die Asymmetrie des Messunsicherheitsbereiches für die Horwitzfunktion etwas geringer aus als für den Fall einer konstanten relativen Standardabweichung, wobei der Unterschied erst bei großen relativen Standardabweichungen oberhalb von 35 % augenfällig wird. Dieser Umstand macht deutlich, dass der jeweilige Messunsicherheitsbereich nicht nur von der jeweiligen Standardabweichung abhängig ist, sondern auch davon, ob und wie sich mit dem Anstieg der Konzentration die zugehörige relative Standardabweichung reduziert.

3 Statistische Methodik zur Ermittlung der Messunsicherheit im Falle einer Varianz mit konstanter und proportionaler Fehlerkomponente

3.1 Zerlegung der Varianz in konstante und proportionale Fehlerkomponente

Konstante absolute oder konstante relative Impräzisionen über den gesamten zu untersuchenden Konzentrationsbereich berücksichtigen nicht den Umstand, dass in der Regel die relative Impräzision für niedrigere Konzentrationen höher ausfällt. Diesem Umstand trägt folgender Ansatz Rechnung.

Der Ansatz zur Ermittlung der Präzision in Abhängigkeit von der Konzentration basiert auf der Annahme, dass es

- (i) eine konstante Fehlerkomponente und
- (ii) eine proportionale Fehlerkomponente

gibt. Die Standardabweichung σ wird deshalb durch $\sigma = \sqrt{A^2 + B^2 c^2}$ mit beliebigen positiven Parametern A und B modelliert.

Mit diesem Modellansatz wird im Gegensatz zur Horwitzfunktion ($\sigma = 0,02 \cdot c^{0,8495}$) auch das Grundrauschen des Messsystems berücksichtigt, denn bei einem Konzentrationswert von 0 ergibt sich für die absolute Standardabweichung der Wert A anstatt des Wertes 0 bei Verwendung der Horwitzfunktion.

Bei hohen Konzentrationen sinkt gemäß Modellansatz die relative Standardabweichung ab bis auf den Wert B. Der Verlauf der relativen Standardabweichung ist in der folgenden Abbildung 8 für drei verschiedene Szenarien dargestellt.

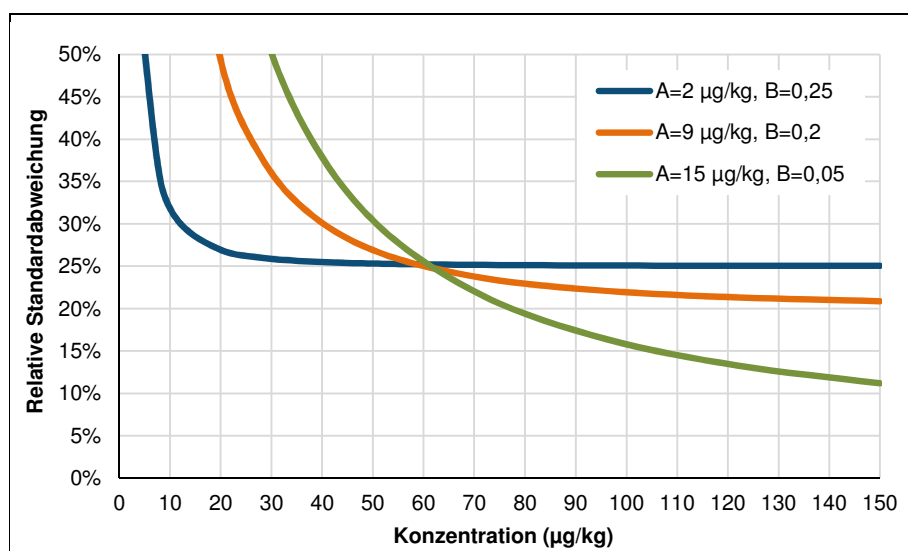


Abbildung 8: Relative Standardabweichung für verschiedene Szenarien mit unterschiedlichem absolutem und proportionalem Fehleranteil

3.2 Herleitung der Messunsicherheit

Die zugehörigen Messunsicherheitsbereiche fallen je nach Verlauf der relativen Vergleichsstandardabweichung sehr unterschiedlich aus. Für die drei gezeigten Varianten ergeben sich bei einer Messgröße von 60 µg/kg und einer relativen Standardabweichung von 25 % die in der folgenden Abbildung 9 gezeigten Ergebnisse.

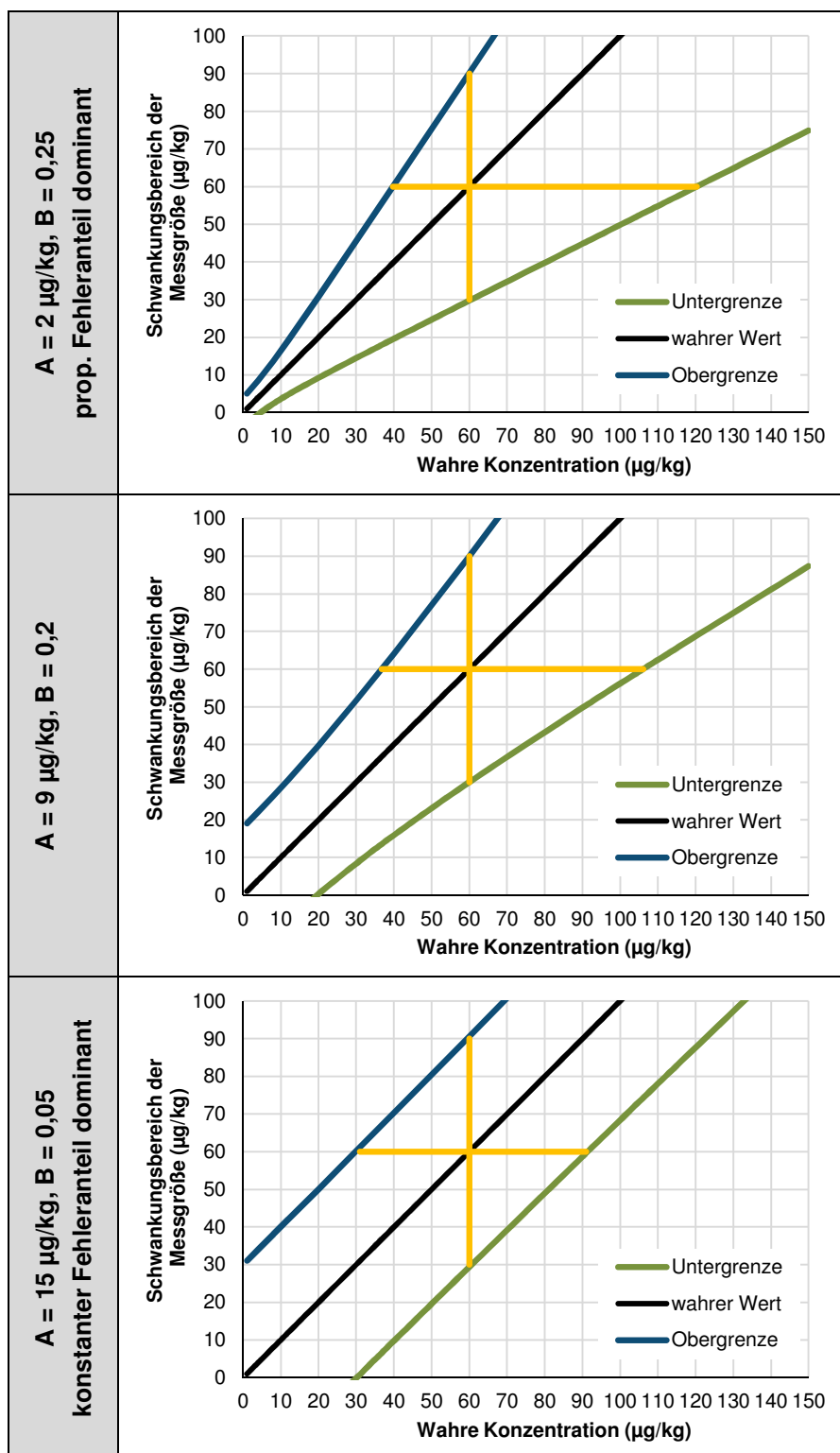


Abbildung 9: Fehlerschwankungsbereich der Messgröße in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Szenarien mit konstantem und proportionalem Fehleranteil

Bei einer dominierenden Rolle der proportionalen Fehlerkomponente ergibt sich dann ein Unsicherheitsbereich von 40 bis 120 $\mu\text{g/kg}$, während bei einer dominierenden Rolle der konstanten Fehlerkomponente der zugehörige Unsicherheitsbereich bei 30 bis 90 $\mu\text{g/kg}$ liegt.

Die Diskrepanz zwischen den unterschiedlichen Varianten kann noch deutlich stärker ausfallen, wenn die relative Standardabweichung bei dem Wert der Zielgröße höher als 25 % ausfällt.

Die folgende Abbildung 10 verdeutlicht die unterschiedlichen relativen Messunsicherheitsbereiche für den Fall dass (i) die proportionale Fehlerkomponente dominierend ist und (ii) die konstante Fehlerkomponente dominierend ist. Es wird ersichtlich, dass mit zunehmendem Messwert sowohl die relative Obergrenze als auch die relative Untergrenze des Messunsicherheitsbereiches sich Schranken annähern, die von den Parametern A und B abhängen. Die relative Obergrenze wird nicht kleiner als ein bestimmter Wert und die relative Untergrenze nicht größer als ein zweiter Wert. Zum anderen wird ersichtlich, dass die Asymmetrie der Unsicherheitsbereiche von der gemessenen Konzentration abhängt. Für sehr niedrige Messwerte sind für die entsprechenden relativen Obergrenzen extrem hohe Werte zu konstatieren.

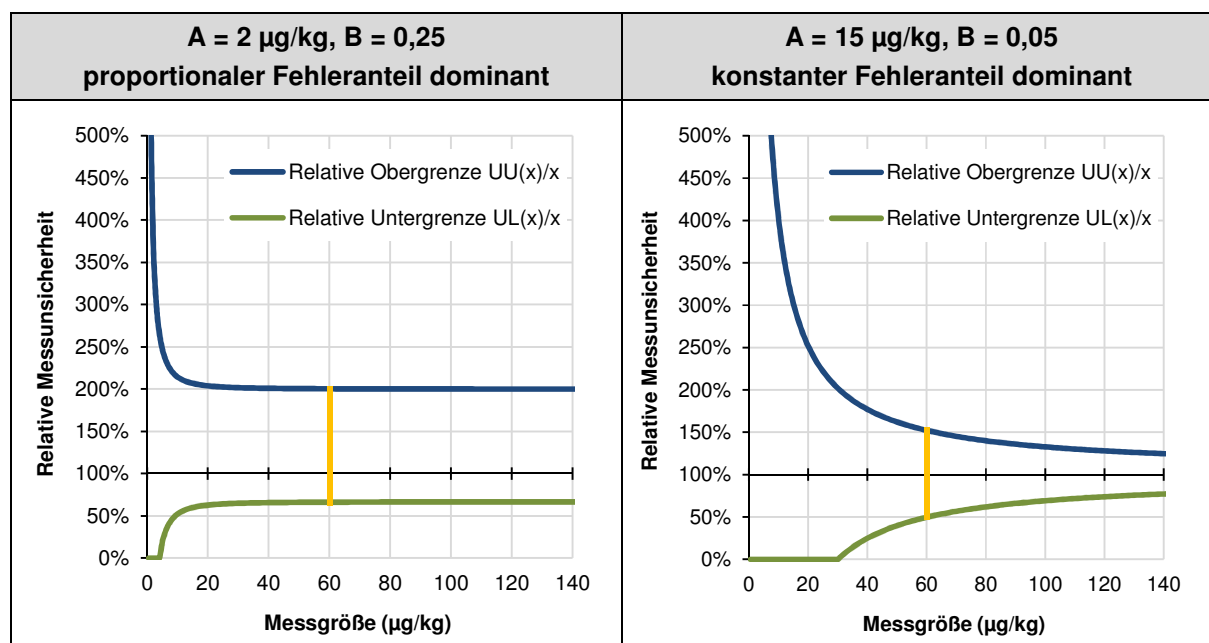


Abbildung 10: Relative Unter- und Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches in Abhängigkeit der Messgröße für ein Szenario mit dominierendem proportionalem Fehleranteil (links) und für ein Szenario mit dominierendem konstantem Fehleranteil (rechts)

3.3 Ermittlung der konstanten und proportionalen Fehlerkomponente

Das Berechnungsverfahren basiert auf den gemäß ISO 5725-2 (mit Berücksichtigung von Ausreißern) oder DIN 38402-45 (robust ohne Berücksichtigung von Ausreißern) ermittelten Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen für mindestens 4 Proben auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus.

Die beiden Parameter A und B werden dabei so ermittelt, dass unter Annahme der Normalverteilung die zugehörige Likelihood-Funktion maximiert wird.

3.4 Messunsicherheit in Anwesenheit systematischer Fehler

Dieser Modellansatz mit konstanter und proportionaler Fehlerkomponente kann auch zur Einbeziehung systematischer Fehler erweitert werden.

Ist bekannt, dass das Messverfahren einen systematischen Fehler aufweist, sind die Messwerte entsprechend zu korrigieren. Mit jeder Korrektur ist ein zufälliger Fehler verbunden, der eine Standardabweichung $\sigma_{\text{kor}} = D \cdot c$ aufweist, die proportional zur jeweiligen Konzentration c ist. Diese Standardabweichungskomponente führt zu einer Erhöhung der Gesamtstandardabweichung. Für das Modell mit konstanter und proportionaler Standardabweichung ergibt sich die Gesamtstandardabweichung $\sigma = \sqrt{A^2 + (B^2 + D^2) \cdot c^2}$.

3.5 Vergleich des neuen Verfahrens mit den klassischen Ansätzen zur Ermittlung der Messunsicherheit anhand von Falsch-Positiv- und Falsch-Negativ-Rate

Die Diskussion der verschiedenen Modellvarianten für den Zusammenhang zwischen Standardabweichung und Konzentration haben gezeigt, dass bei dominierendem Beitrag der konstanten Fehlerkomponente der klassische Ansatz zur Ermittlung der Messunsicherheit zutreffende Messunsicherheitsbereiche liefert. Bei einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ wird davon ausgegangen, dass der erweiterte Messunsicherheitsbereich $x \pm U(x)$ mit Wahrscheinlichkeit 95 % die wahre Konzentration c enthält. Die Falsch-Positiv-Rate (FP-Rate) beschreibt jene Wahrscheinlichkeit, dass die Untergrenze $UL(x) = x - U(x)$ des Messunsicherheitsbereiches die wahre Konzentration überschreitet, d.h. $x - U(x) > c$, während die Falsch-Negativ-Rate (FN-Rate) jene Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass die Obergrenze $UU(x) = x + U(x)$ des Messunsicherheitsbereiches die wahre Konzentration unterschreitet, d.h. $x + U(x) < c$. Beide Raten liegen unter der Annahme konstanter Varianzen bei jeweils 2,5 %.

Die Fehlerraten ändern sich, wenn nicht die konstante, sondern die proportionale Fehlerkomponente dominiert. In diesem Falle ist mit einem starken Anstieg der Falsch-Negativ-Rate bei gleichzeitigem Rückgang der Falsch-Positiv-Rate bis auf 0 % zu rechnen. Die folgende Abbildung 11 zeigt, welche Abweichungen sich ergeben können.

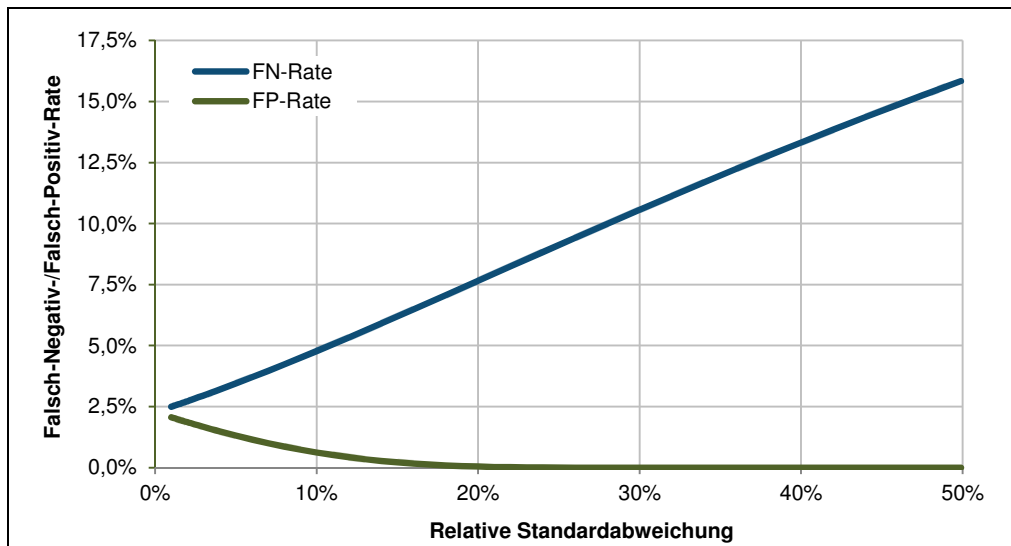


Abbildung 11: Falsch-Negativ-Rate (FN-Rate) und Falsch-Positiv-Rate (FP-Rate) des üblichen Messunsicherheitsintervalls in Abhängigkeit von der Standardabweichung im Falle eines dominierenden proportionalen Fehleranteils

Es ist festzuhalten, dass bereits ab bei einer relativen Standardabweichung von 10 % die FN-Rate auf einen Wert von bis zu 5 % steigen kann. Derartige Werte und Fehlerquoten werden in der Praxis vielfach akzeptiert. Ab einer relativen Standardabweichung von 28 % überschreitet die FN-Rate 10 %. Diese Fehlerquote ist nicht mehr vertretbar, zumal gleichzeitig die FP-Rate scheinbar bei 0 liegt.

3.6 Ableitung von Kriterien zum Einsatz des neuen Verfahrens zur Ermittlung der Messunsicherheit

Spätestens ab einer relativen Vergleichstandardabweichung von 28 % sollte das neue Verfahren mit asymmetrischem Messunsicherheitsbereich zum Einsatz kommen. Dabei ist zu beachten, dass im Falle einer dominierenden proportionalen Fehlerkomponente und unter Normalverteilung

- bei einer relativen Vergleichstandardabweichung von 10 % die FN-Rate von 5 % doppelt so groß ist wie der entsprechende Wert bei konstanter Varianz,
- bei einer relativen Vergleichstandardabweichung von 15 % die Obergrenze des gewöhnlichen Messunsicherheitsintervalls mit $x \cdot U(x) = 1,3 \cdot x$ deutlich niedriger ausfällt als die korrekt ermittelte Untergrenze $UL(x) = 1,43 \cdot x$ und
- bei einer relativen Vergleichstandardabweichung von 20 % die Untergrenze des gewöhnlichen Messunsicherheitsintervalls mit $x \cdot U(x) = 0,6 \cdot x$ deutlich niedriger ausfällt als die korrekt ermittelte Untergrenze $UL(x) = 0,71 \cdot x$.

4 Mehrstufige Konfidenzbereiche: Das Ampelkonzept

Die Asymmetrie des Messunsicherheitsintervalls ist vom Grad der Impräzision abhängig. Wie bereits in Abschnitt 3.2 veranschaulicht, nimmt der Grad der Asymmetrie zu, je größer die relative Standardabweichung ist.

Die folgende Abbildung 12 soll den Extremfall verdeutlichen. Im Fall der Dominanz des proportionalen Fehleranteils kann sich bei Standardabweichungen oberhalb von 50 % die Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches bis ins Unendliche erstrecken, während die Untergrenze 50 % nicht unterschreitet.

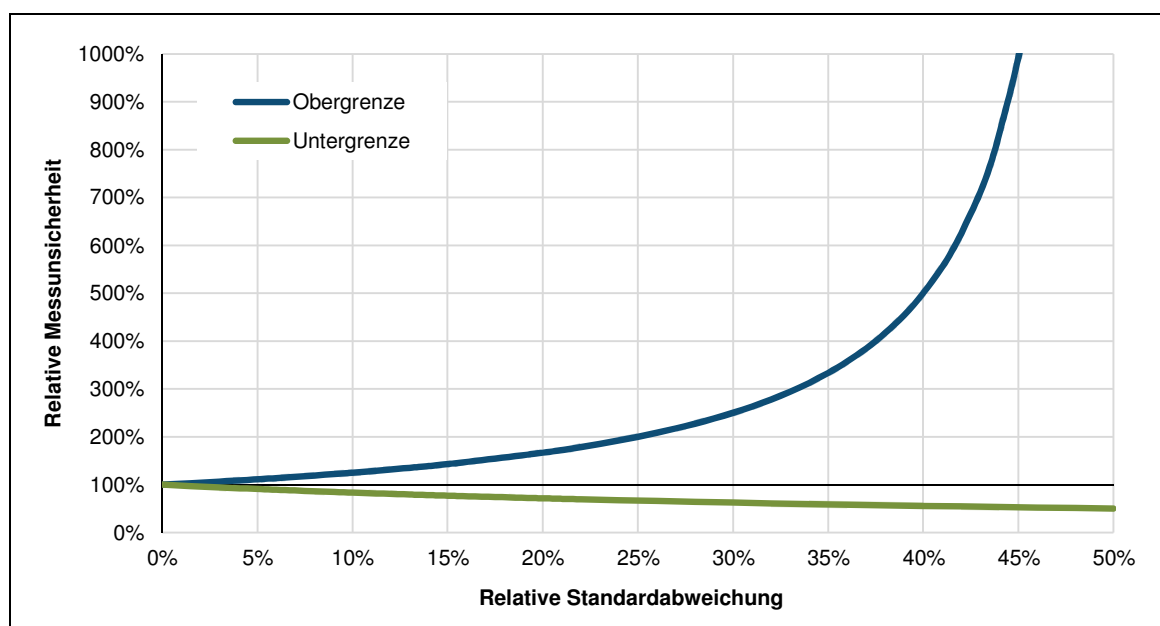


Abbildung 12: Relative Unter- und Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches in Abhängigkeit von der relativen Standardabweichung für ein Szenario mit dominierendem proportionalem Fehleranteil

Damit sich bei vergleichsweise hohen Standardabweichungen dennoch quantitative Werte für die Obergrenze angeben lassen, wird folgender Ansatz vorgeschlagen.

Der Grad der Asymmetrie kann verringert werden, indem ein geringeres Konfidenzniveau (Vertrauenswahrscheinlichkeit) angesetzt wird. Das geringere Konfidenzniveau verkleinert den k-Faktor und schmälert den Fehlerschwankungsbereich, was wiederum zu schmalen Messunsicherheitsbereichen führt.

Bei höheren Standardabweichungen wird das Konfidenzniveau von 95 % durch ein geringes Konfidenzniveau ersetzt. Ein Konfidenzniveau von 90 % beispielsweise bedeutet, dass der zu messende Wert in 90 % aller Fälle im angegebenen Unsicherheitsbereich liegt, aber in 10 % aller Fälle außerhalb.

Entscheidend sind die Festlegungen von Grenzen, d.h. wann findet welches Konfidenzniveau Verwendung. Im Folgenden werden verschiedene Varianten zur Abgrenzung der Konfidenzniveaus vorgeschlagen. Die Varianten basieren dabei auf einem Ampelkonzept, in dem insgesamt drei Vertrauensbereiche Grün, Gelb und Rot abgegrenzt werden.

4.1 Variante 1: Abgrenzung auf Basis der Vergleichstandardabweichung

Die erste Variante zur Abgrenzung von unterschiedlichen Vertrauensbereichen basiert auf Maximalwerten einer zulässigen Vergleichstandardabweichung.

4.1.1 Grüner Bereich (95 % Sicherheit)

4.1.1.1 Option 1 für grünen Bereich: Relative Vergleichstandardabweichung < 30 %

Für viele regulatorische Messverfahren wird eine relative Vergleichstandardabweichung von 30 % als Grenze angesehen, z.B. gilt nach § 64 LFGB ein analytisches Verfahren als validiert, wenn die Reproduzierbarkeit 30 % unterschreitet. Es bietet sich daher an, das Konfidenzniveau von 95 % zu verwenden, wenn die Vergleichstandardabweichung weniger als 30 % beträgt.

Weil sich für eine Vielzahl von Messverfahren für die Matrix Boden die Vergleichstandardabweichung im Bereich von 30 % bewegt, empfiehlt sich möglicherweise eine leichte Erhöhung dieser Grenze.

4.1.1.2 Option 2 für grünen Bereich: Ableitung der maximalen Vergleichstandardabweichung von der Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze entspricht üblicherweise jener Konzentration, bei welcher der Messunsicherheitsbereich, basierend auf der Wiederholstandardabweichung, $\pm 33 \%$ umfasst. Dies entspricht einer Wiederholstandardabweichung von $16,7 \%$. Typischerweise liegt die Vergleichstandardabweichung mindestens beim Zweifachen der Wiederholstandardabweichung, so dass sich daraus eine Grenze von $33,3 \%$ ableiten lässt.

4.1.2 Gelber Bereich (90 % Sicherheit)

Im Falle einer relativen Vergleichstandardabweichung oberhalb von 30 % (bzw. $33,3 \%$ für Option 2) findet ein geringeres Konfidenzniveau als 95 % Anwendung. Bei einem Konfidenzniveau von 90 % ist oberhalb einer Vergleichstandardabweichung von 60 % in der Regel keine Angabe einer Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches mehr möglich. Es liegt daher nahe, bei einer Vergleichstandardabweichung zwischen 30 % (bzw. $33,3 \%$ für Option 2) und 55 % das Konfidenzniveau von 90 % anzuwenden.

4.1.3 Roter Bereich (80 % Sicherheit)

Bei einer Vergleichstandardabweichung zwischen 55 % und 75 % wird ein Konfidenzniveau von 80 % angesetzt, da bei einem Konfidenzniveau von 80 % oberhalb einer Vergleichstandardabweichung von 78 % in der Regel keine Angabe einer Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches mehr möglich ist.

Die folgenden beiden Abbildungen (Abbildung 13 für einen Fall einer dominierenden Rolle der proportionalen und Abbildung 14 für einen Fall einer dominierenden Rolle der konstanten Fehlerkomponente) veranschaulichen die drei Vertrauensbereiche und die daraus resultierende Verschmälerung der Messunsicherheitsbereiche bei niedrigeren Konfidenzniveaus.

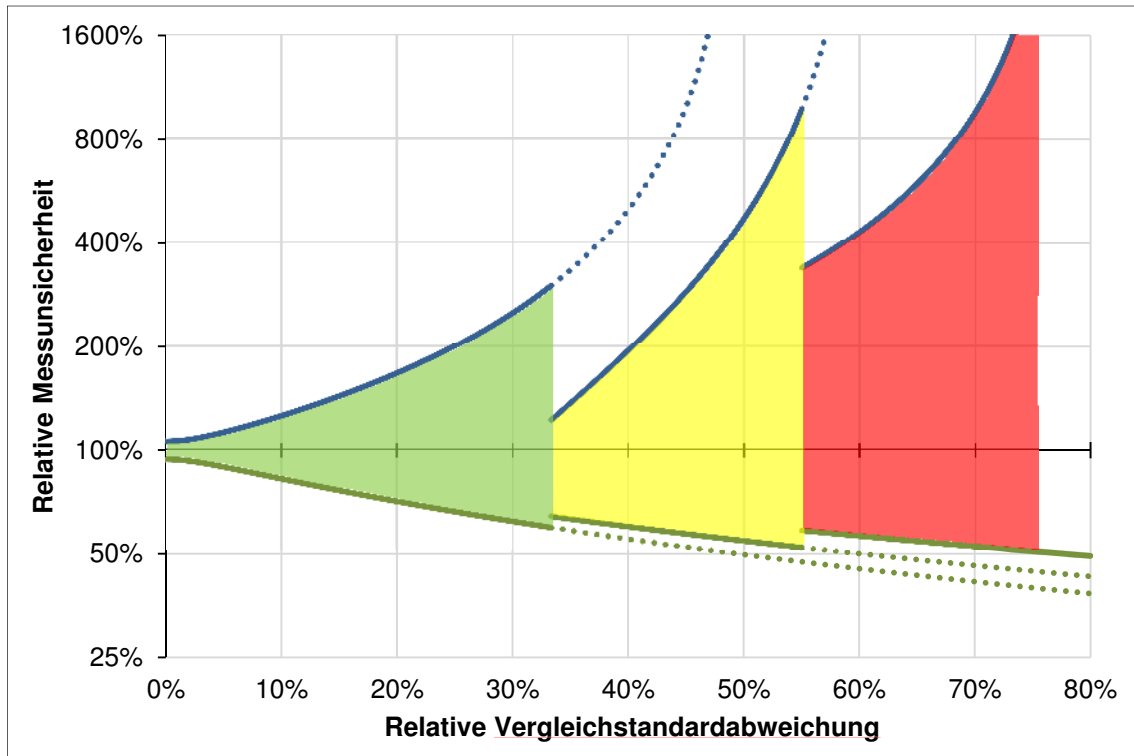


Abbildung 13: Relative Unter- und Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches für das vorgeschlagene Ampelkonzept in Abhängigkeit von der relativen Standardabweichung für ein Szenario mit dominierendem proportionalem Fehleranteil

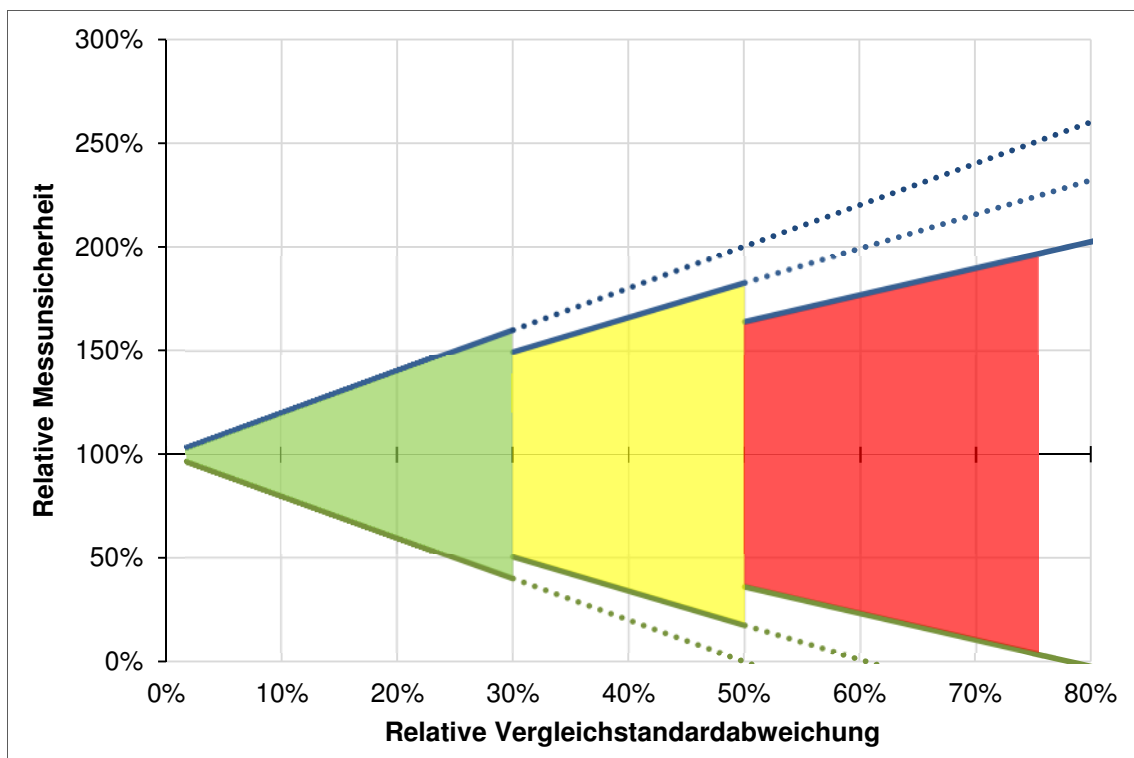


Abbildung 14: Relative Unter- und Obergrenze des Messunsicherheitsbereiches für das vorgeschlagene Ampelkonzept in Abhängigkeit von der relativen Standardabweichung für ein Szenario mit dominierendem absolutem Fehleranteil

Eine Zusammenfassung des Ampelkonzepts und die zur Abgrenzung der Bereiche vorgeschlagenen Festlegungen der Konfidenzniveaus auf Basis fester Vergleichstandardabweichungen findet sich in der folgenden Tabelle 1.

Konfidenzbereich	Konfidenzniveau (zweiseitiges Konfidenzintervall)	Erweiterungs- faktor	Bereich der relativen Vergleichstdabw.
Grün	95 %	$k = 2,00$	$< 33,3 \%$
Gelb	90 %	$k = 1,65$	$33,3 \% - 55 \%$
Rot	80 %	$k = 1,28$	$55 - 75 \%$

Tabelle 1: Dreistufige Konfidenzbereiche (Ampelkonzept) zur Ermittlung asymmetrischer Messunsicherheitsintervalle mit Abgrenzung auf Basis fester zulässiger Vergleichstandardabweichungen

Die Variante 1 einer festen, von der Vergleichstandardabweichung abhängigen Grenze zur Abgrenzung der Konfidenzbereiche weist einen nicht unerheblichen Nachteil auf. Die Festlegung der Grenzen über die Präzisionsdaten setzt voraus, dass die jeweiligen Präzisionsdaten für die Probe bekannt sind. Das aber setzt wiederum voraus, dass die Konzentration der Probe bekannt ist. Dies trifft jedoch nicht zu, da lediglich der Messwert bekannt ist und dieser kann unter Umständen stark vom wahren Konzentrationswert abweichen.

4.2 Variante 2: Abgrenzung auf Basis des Prüfwertes

Die Grenzen müssen nicht zwingend in Abhängigkeit vom Messwert festgelegt werden, sondern diese Festlegung kann auch in Abhängigkeit vom Prüfwert erfolgen.

Das Ampelkonzept kann auch auf Prüfwerte übertragen werden. Wenn der Prüfwert beispielsweise im gelben Bereich liegt, wird die Messunsicherheit generell auf Basis des für den gelben Bereich geltenden Konfidenzniveaus bestimmt.

Die Bereiche Grün, Gelb und Rot könnten z.B. basierend auf Absolutwerten abgegrenzt werden. Dies bedeutet, dass Konzentrationswerte $x_1 > x_2 > x_3$ festgelegt werden müssen, so dass der grüne Bereich Anwendung findet bei Prüfwerten oberhalb einer Konzentration von x_1 , der gelbe Bereich bei Prüfwerten im Bereich zwischen x_1 und x_2 , und der rote Bereich bei Prüfwerten zwischen x_2 und x_3 . Zusammenfassend resultiert damit folgende Abgrenzung als Vorschlag.

Konfidenzbereich	Konfidenzniveau (zweiseitiges Konfidenzintervall)	Erweiterungs- faktor	Größe des Prüfwertes
Grün	95 %	$k = 2,00$	$> x_1$
Gelb	90 %	$k = 1,65$	$x_1 - x_2$
Rot	80 %	$k = 1,28$	$x_2 - x_3$

Tabelle 2: Dreistufige Konfidenzbereiche (Ampelkonzept) zur Ermittlung asymmetrischer Messunsicherheitsintervalle mit Abgrenzung auf Basis der Größe des Prüfwertes

Die Festlegung der Konzentrationsgrenzen x_1 , x_2 und x_3 könnte dabei wiederum auf der Kenntnis der relativen Vergleichstandardabweichungen basieren (siehe Tabelle 1). Jedoch kann sich die

Festlegung der Grenzen schwierig gestalten, da abgesicherte Präzisionsdaten vorliegen müssen. Außerdem ist der feste Prüfwert ungeeignet tatsächliche Messunsicherheiten wiederzugeben, wenn Analysen eine Überschreitung von Prüfwerten ergeben.

Für Prüfwerte kleiner als x_3 sei auf Abschnitt 4.4 (S. 25) verwiesen.

4.3 Variante 3: Abgrenzung auf Basis vom Verhältnis der Messunsicherheitsgrenzen

Eine weitere Möglichkeit zur Festlegung der Grenzen besteht darin, die Grenzen nicht (direkt) von der Präzision, sondern vom Verhältnis zwischen Ober- und Untergrenze des Messunsicherheitsbereiches abzuleiten.

Diese Variante sieht vor, das Konfidenzniveau davon abhängig zu machen, wie weit die Obergrenze des Messunsicherheitsintervalls von der Untergrenze relativ entfernt ist. Die Überprüfung und Einteilung beginnt im grünen Bereich. Unter Kenntnis der wahren Konzentration und der dazugehörigen Vergleichstandardabweichung wird, basierend auf einem Konfidenzniveau von 95 %, das Verhältnis der Messunsicherheitsgrenzen bestimmt und mit dem festgelegten Grenzwert verglichen. Bei Unterschreitung des Grenzwertes findet der grüne Bereich Anwendung. Bei Überschreitung hingegen wird das Verhältnis verringert, indem ein niedrigeres Konfidenzniveau unterstellt und damit der gelbe Bereich oder auch rote Bereich angewandt wird.

Zur Abgrenzung der Bereiche könnten beispielsweise die in der folgenden Tabelle 3 vorgeschlagenen Grenzwerte für das Verhältnis der oberen zur unteren Messunsicherheitsgrenze Anwendung finden.

Konfidenzbereich	Konfidenzniveau (zweiseitiges Konfidenzintervall)	Erweiterungs- faktor	Verhältnis der oberen zur unteren MU-Grenze (abhängig vom Konfidenzniveau)
Grün	95 %	$k = 2,00$	≤ 5
Gelb	90 %	$k = 1,65$	≤ 20
Rot	80 %	$k = 1,28$	≤ 50

Tabelle 3: Dreistufige Konfidenzbereiche (Ampelkonzept) zur Ermittlung asymmetrischer Messunsicherheitsintervalle mit Abgrenzung auf Basis des Verhältnisses der oberen zur unteren Messunsicherheitsgrenze

Die vorgeschlagenen Grenzen von 5, 20 und 50 ergeben sich aus theoretischen Herleitungen im Falle einer dominierenden proportionalen Fehlerkomponente. In diesem Fall werden die Grenzen bei Vergleichstandardabweichungen von 33 %, 55 % und 75 % erreicht und decken sich mit den Vorgaben der Variante 1.

Demonstriert werden soll die Einteilung auf Basis des Verhältnisses der Messunsicherheitsgrenzen an einem Beispiel. Angenommen die wahre Konzentration liegt bei 10 $\mu\text{g/kg}$ und die relative Vergleichstandardabweichung beträgt 44 %. Bei einem Konfidenzniveau von 95 % resultiert ein Verhältnis von 15,7 aus der oberen Messunsicherheitsgrenze (83,4 $\mu\text{g/kg}$) zur unteren Messunsicherheitsgrenze (5,3 $\mu\text{g/kg}$). Dieser Wert ist größer als 5, so dass eine weitere Prüfung mindestens für das Konfidenzniveau von 90 % erfolgen muss. Für ein Konfidenzniveau von 90 %

resultiert ein Messunsicherheitsbereich von 5,8 µg/kg bis 36,5 µg/kg, so dass ein Verhältnis der Messunsicherheitsgrenzen von 6,3 resultiert. Da dieser Wert kleiner als 20 ist, wird in diesem Fall der gelbe Bereich mit einem 90 % Konfidenzniveau in Betracht gezogen.

4.4 Variante 4: Reduzierung von 3 auf 2 Grenzen

Unter Umständen ist es möglich, auf eine der 3 festgelegten Grenzen zu verzichten. Mit 3 Grenzen ergeben sich letztlich 4 Bereiche, so dass neben Grün, Gelb und Rot noch ein vierter Farbbereich, z.B. Schwarz, benötigt wird. Dieser schwarze Bereich gilt z.B. für eine Vergleichstandardabweichung größer als 75 % (Variante 1) oder für ein Verhältnis der Messunsicherheitsgrenzen größer als 50 (Variante 3). Dieser schwarze Bereich erfordert jedoch die Einführung eines weiteren Konfidenzniveaus kleiner als 80 %.

Anstelle von 3 könnten aber auch lediglich 2 Grenzen berücksichtigt werden. Die Grenzen könnten z.B. bei einer Vergleichstandardabweichung von ca. 35 % und ca. 75 % oder bei einem Verhältnis der Grenzen von ca. 1:5 und ca. 1:50 feststehen und die Konfidenzniveaus bei 95 %, 90 % sowie 80 %.

5 Ermittlung der Präzision und der Messunsicherheit von Messverfahren nach DIN 19527, DIN 19528 und DIN 19529

Eine Überprüfung des neuen statistischen Modellansatzes zur Ermittlung der Messunsicherheit im Falle einer Varianz mit konstanter und proportionalem Fehleranteil und des abgeleiteten Ampelkonzepts erfolgt anhand vorliegender Daten, die zu Validierungszwecken der Messverfahren nach DIN 19527, DIN 19528 und DIN 19529 erhoben worden sind.

Als Grundlage für die Messunsicherheitsbestimmung dienen die beiden folgenden, im Rahmen der Umweltforschungsplan-Vorhaben, erhobenen Daten zur Validierung von E DIN 19527:

- „Evaluierung von Elutionsmethoden - Durchführung von Robustheitsuntersuchungen zur Validierung von E DIN 19527 für ausgewählte Böden und Bodenmaterialien mit prioritären organischen Schadstoffen" (FKZ 3709 74 223)
- „Validierungsringversuche für E DIN 19527: Elution von Feststoffen-Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg für Boden-und andere geeignete Materialien"(FKZ: 3710 74 208).

Die Bearbeitung der Vorhaben erfolgte von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin (BAM) in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) Schmallenberg.

5.1 Daten der Robustheitsuntersuchungen zur Validierung von E DIN 19527

5.1.1 Versuchsdesign

Insgesamt wurden 4 Bodenproben unterschiedlicher Bodenarten und unterschiedlicher Eigenschaften untersucht. Die Vergleichbarkeit der Proben ist jedoch eingeschränkt, denn einerseits wurden Referenzböden mit kontaminierten Böden zu 3 unterschiedlichen Proben gemischt und andererseits wurde ein kontaminiertes Bodenmaterial als vierte Probe verwendet.

An diesen Untersuchungen nahmen insgesamt 5 Laboratorien teil. Jedoch erfolgte in diesen 5 Laboratorien nur die Eluierung und Konservierung der Proben. Die Durchführung der Analytik auf prioritäre organische Schadstoffe erfolgte nur in einem Labor. Die BAM analysierte alle Teilproben hinsichtlich der Schadstoffe

- 16 EPA-PAK (ohne Acenaphthylen)
- Mineralölkohlenwasserstoffe C10-C22 und C10-C40 sowie
- Kohlenstoff-Summenparameter DOC

und das Fraunhofer IME hinsichtlich des Stoffspektrums

- 6 PCB und
- Phenole.

5.1.2 Statistische Ergebnisse

Im Folgenden sind für die untersuchten Parameter MKW, PCB und PAK die Ergebnisse der Präzisions- und Messunsicherheitsbestimmung in Form von Datenblättern einzeln aufgeführt. Für die Abgrenzung des dreistufigen Konfidenzbereichs fand die Variante 3 auf Basis des Verhältnisses der relativen Ober- und Untergrenzen des Messunsicherheitsbereichs mit insgesamt 3 Grenzen Anwendung.

Die konstanten und proportionalen Fehleranteile wurden mittels der Maximum-Likelihood-Methode berechnet unter Berücksichtigung der zuvor nach DIN 38402-45 robust ermittelten, probenspezifischen Mittelwerte und Wiederhol- sowie Vergleichstandardabweichungen.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Vergleichstandardabweichungen in diesem Studiendesign nur den Einfluss der Eluierung und Konservierung und die Wiederholstandardabweichung nur die In-house Wiederholbarkeit ohne Eluierung und Konservierung wiedergeben.

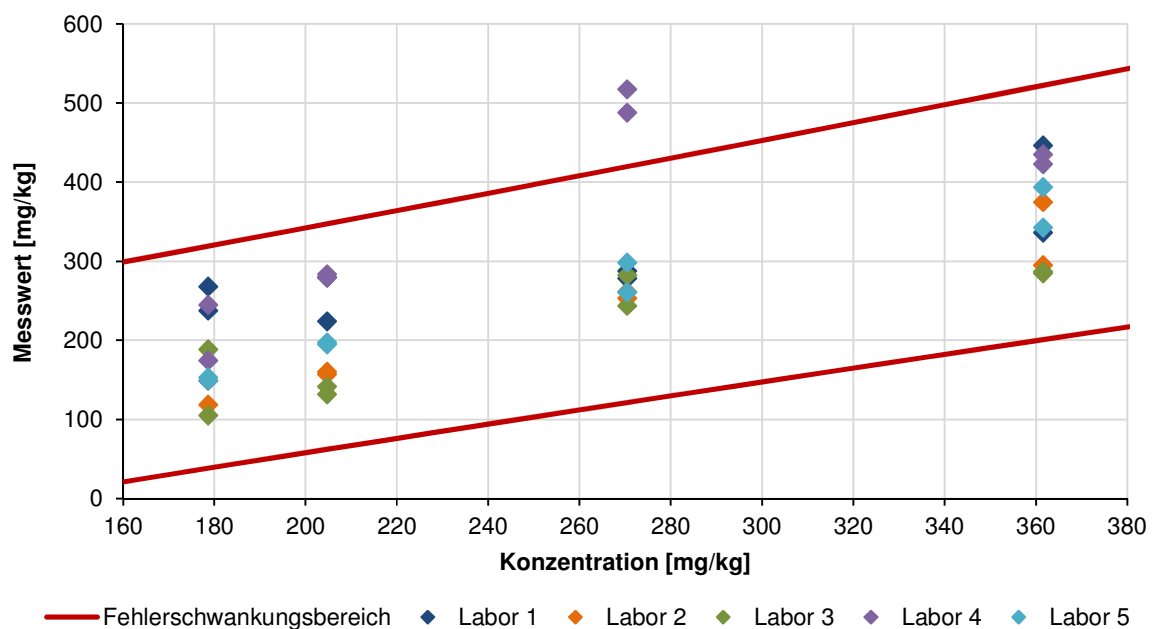
Jedes Datenblatt besteht aus 3 Teilen:

- (1) Zuerst werden in tabellarischer Form probenspezifisch der Mittelwert sowie die relative Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung angegeben. Für die Präzisionsdaten werden sowohl die Werte gemäß der Berechnung nach DIN 38402-45 und gemäß der Berechnung des additiven Varianzmodells mit konstantem und proportionalen Fehleranteil aufgelistet. Angegeben sind auch die jeweiligen geschätzten konstanten und proportionalen Fehleranteile für die Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung.
- (2) Im mittleren Teil werden die robusten Mittelwerte für die 4 Proben auf der x-Achse den vom Zentrallabor erhobenen Messwerten der von 5 Laboren hergestellten Eluatproben auf der y-Achse gegenübergestellt. Die Grenzen des Fehlerschwankungsbereiches auf Basis des additiven Varianzmodells für die Vergleichstandardabweichung und eines Konfidenzniveaus von 95 % sind als rote Linien eingezeichnet.
Für einige PAK wird zur besseren Unterscheidbarkeit der Messwerte zusätzlich eine weitere Abbildung mit eingeschränktem Konzentrationsbereich angezeigt.
Es bleibt zu erwähnen, dass sich die Darstellung auf den Konzentrationsbereich beschränkt und somit keine Extrapolation erfolgt.
- (3) Zuletzt sind im unteren Teil die ermittelten Messunsicherheiten als absolute Größen (linke Abbildung) und relative Größen (rechte Abbildung) in Abhängigkeit des Messwertes dargestellt. Die Unter- und Obergrenzen des Messunsicherheitsintervalls sind entsprechend des Ampelkonzepts farblich entweder grün (95 % Niveau), gelb (90 % Niveau) oder rot (80 %) hervorgehoben. Die Bereichsgrenzen gemäß der Variante 3 sind zudem als farbliche vertikale Linien eingezeichnet. Für eine Darstellung der Messunsicherheit außerhalb der 3 Bereiche wurde ein 80 % Konfidenzintervall unterstellt und die entsprechenden Intervallgrenzen in grau eingezeichnet.
Zum Teil wird eine eigentlich unzulässige Extrapolation vorgenommen, wenn die Obergrenze des Messunsicherheitsintervalls außerhalb des Konzentrationsbereiches liegt. Gleichwohl erfolgt auch in diesen Fällen - mit einem Vermerk - eine Messunsicherheitsabschätzung.

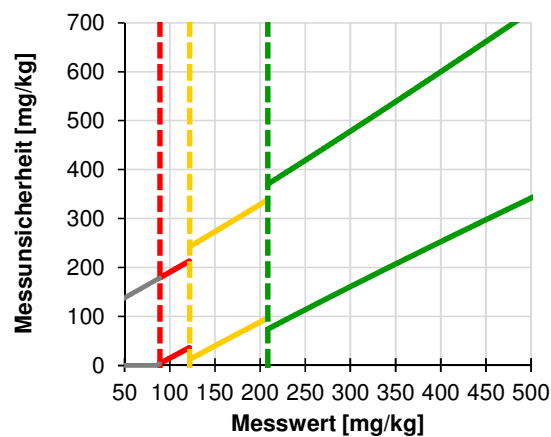
5.1.2.1 C10-C22

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	270,51	11,4%	12,7%	14,6%	27,6%
US	204,68	2,0%	13,1%	40,8%	34,8%
LS	361,54	14,9%	12,5%	25,3%	22,2%
MS	178,66	17,8%	13,4%	40,2%	39,3%
Fehler- anteil	konstant (A)		10,19		66,55
	proportional (B)		0,122		0,124

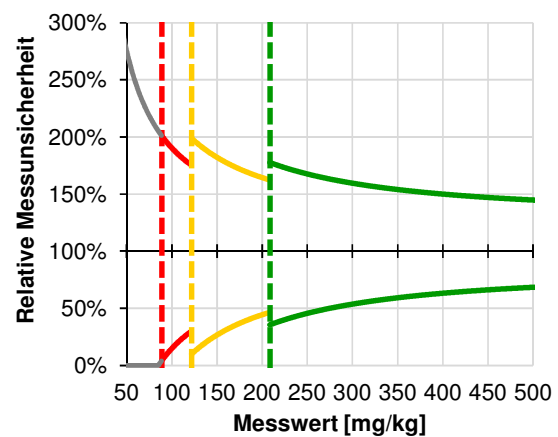
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



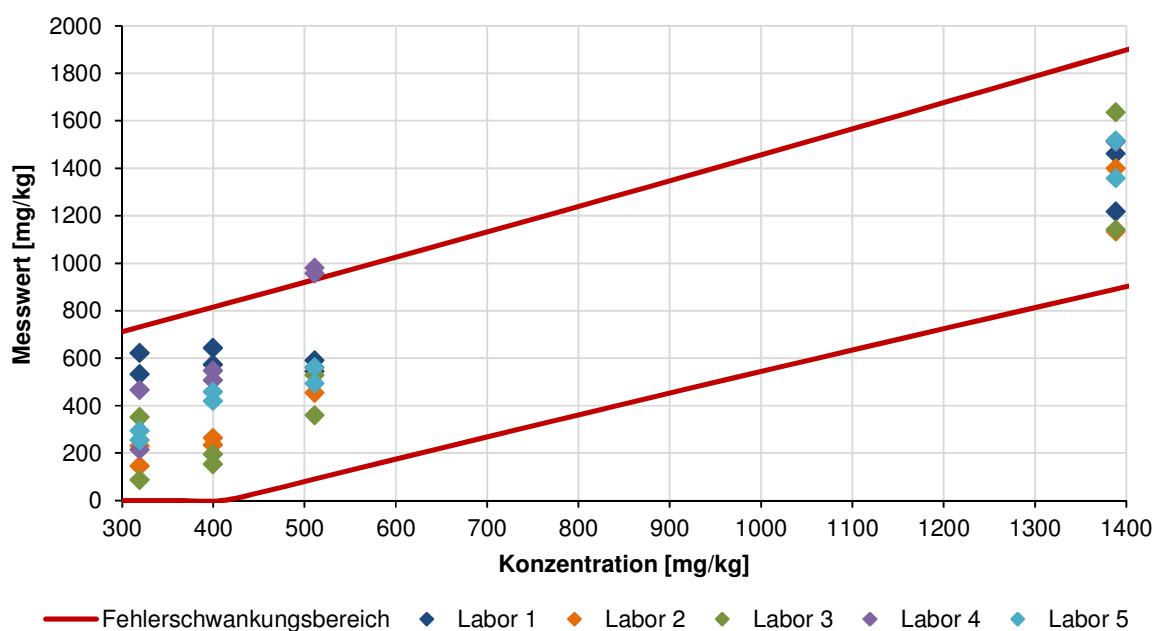
Relative Messunsicherheitsintervalle



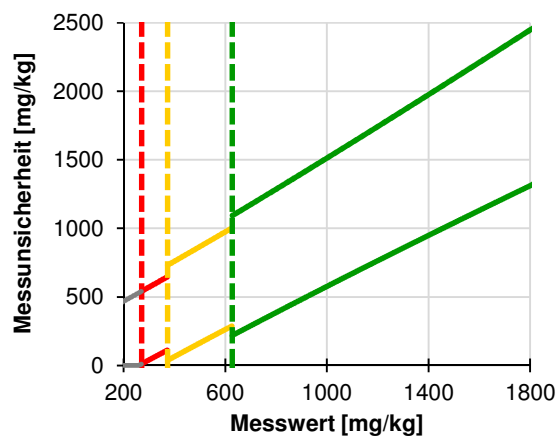
5.1.2.2 C10-C40

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	511,17	13,9%	18,2%	19,6%	41,1%
US	399,64	10,4%	19,8%	62,7%	51,9%
LS	1.388,51	18,6%	15,8%	18,6%	17,9%
MS	319,37	29,1%	21,9%	71,8%	64,5%
Fehler- anteil	konstant (A)		49,86		203,35
	proportional (B)		0,154		0,103

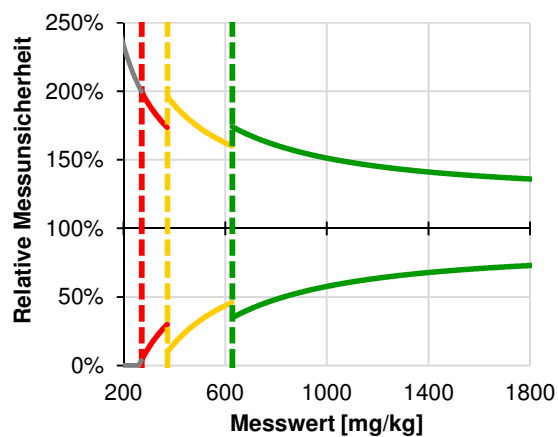
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



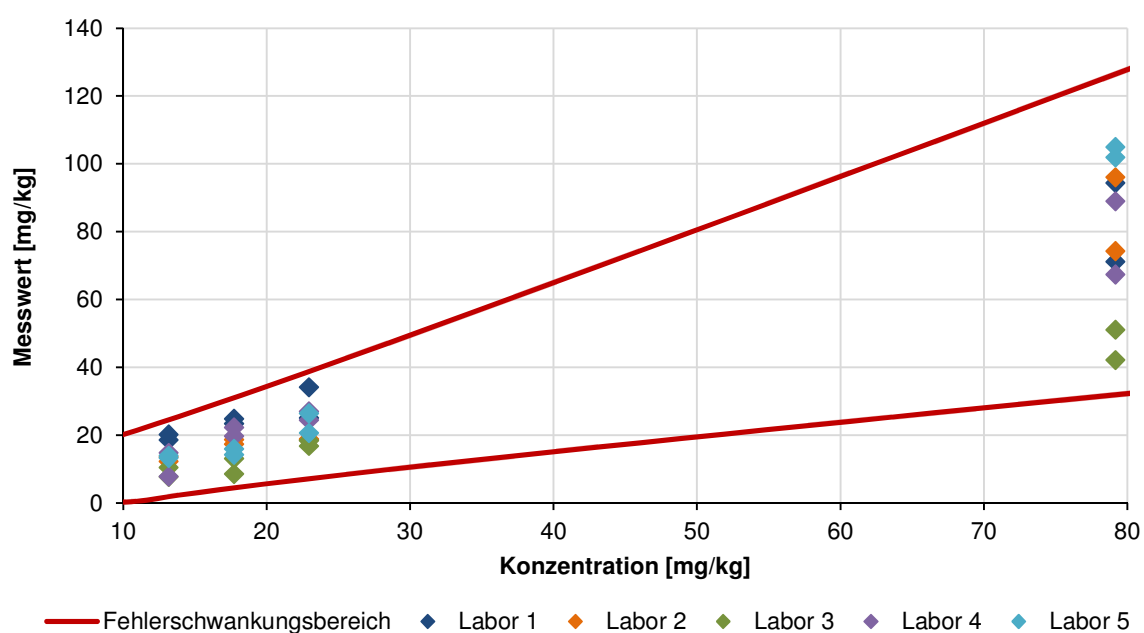
Relative Messunsicherheitsintervalle



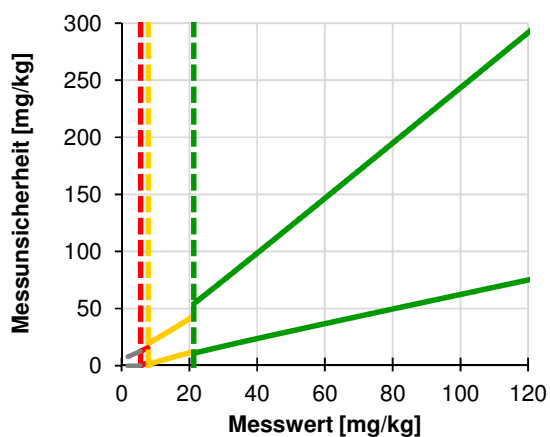
5.1.2.3 PCB 28/31

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	13,20	12,2%	17,4%	42,8%	42,9%
US	22,98	11,4%	17,4%	19,7%	34,4%
LS	17,75	10,7%	17,4%	45,3%	37,5%
MS	79,17	28,6%	17,4%	32,9%	29,9%
Fehleranteil	konstant (A)		0,00		4,12
	proportional (B)		0,174		0,294

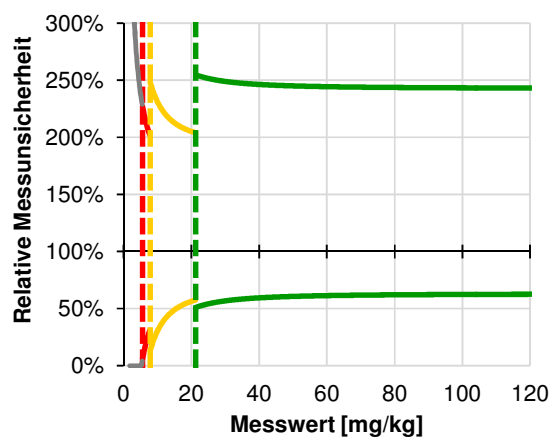
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



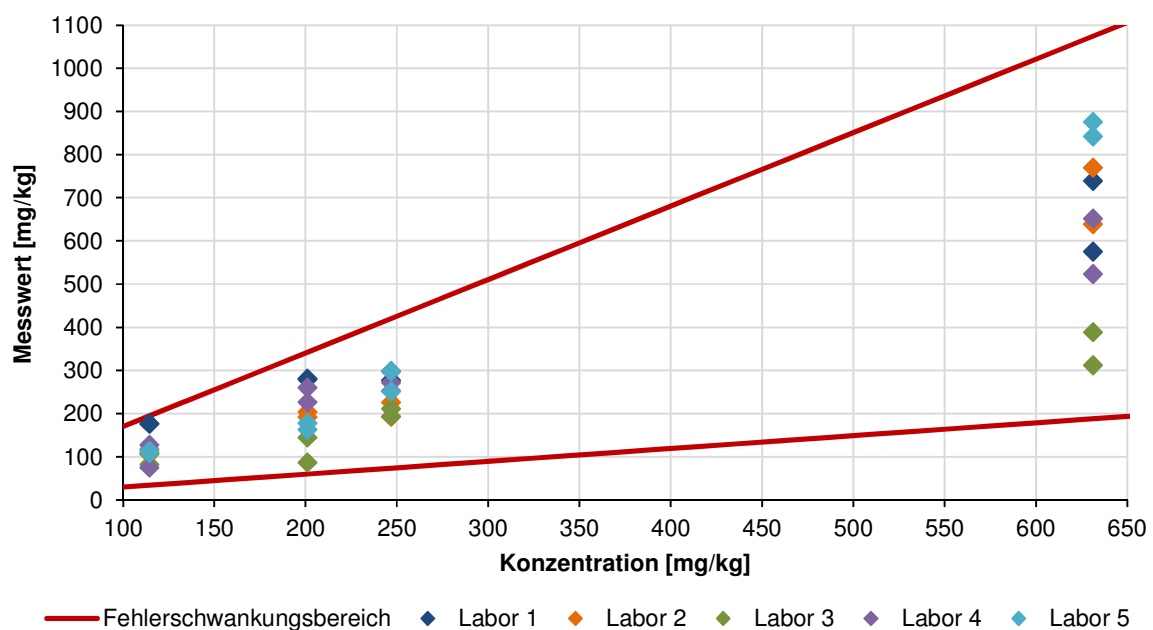
Relative Messunsicherheitsintervalle



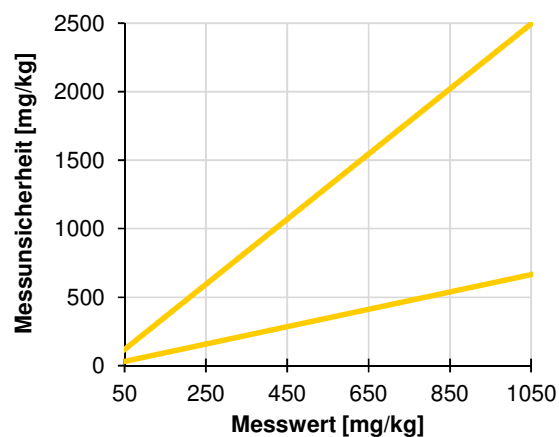
5.1.2.4 PCB 52

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	114,46	10,9%	13,4%	22,9%	35,1%
US	246,90	9,0%	13,4%	23,0%	35,1%
LS	201,12	8,1%	13,4%	48,5%	35,1%
MS	631,37	21,3%	13,4%	39,0%	35,1%
Fehleranteil	konstant (A)		0,00		0,00
	proportional (B)		0,134		0,351

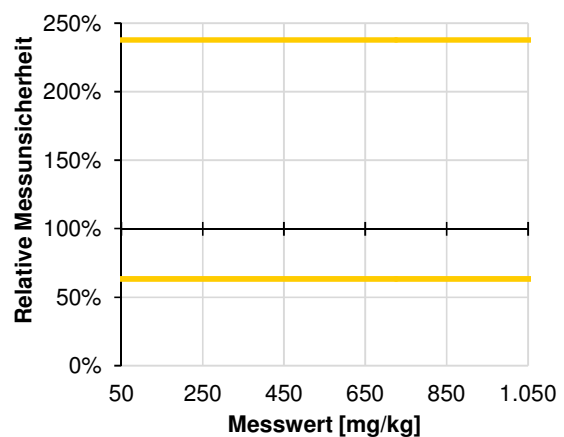
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



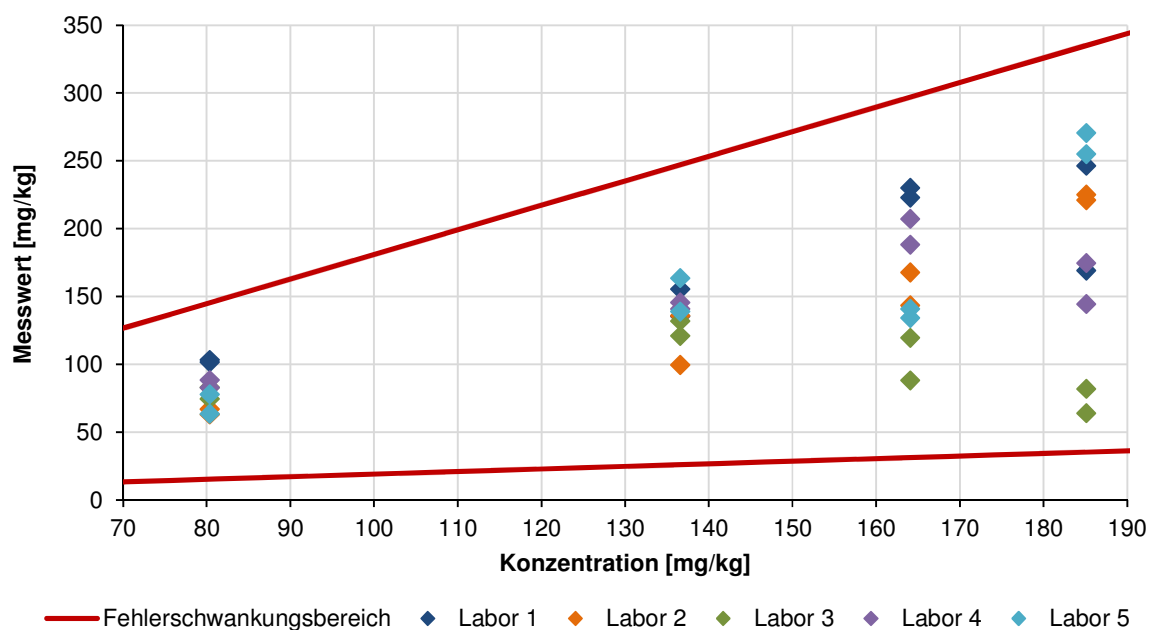
Relative Messunsicherheitsintervalle



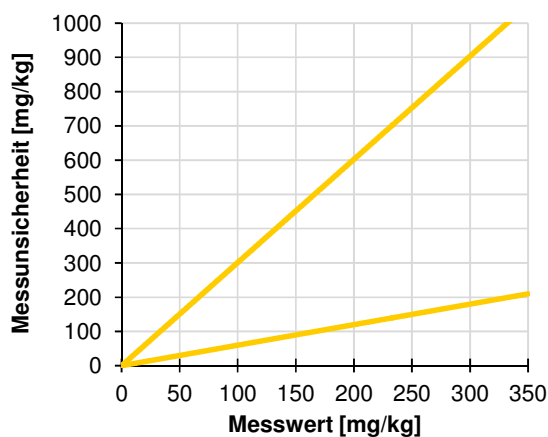
5.1.2.5 PCB101

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	80,38	7,5%	11,7%	29,7%	40,5%
US	136,62	15,5%	11,7%	15,5%	40,5%
LS	164,11	12,2%	11,7%	46,1%	40,5%
MS	185,11	10,2%	11,7%	57,5%	40,5%
Fehleranteil	konstant (A)		0,00		0,00
	proportional (B)		0,117		0,405

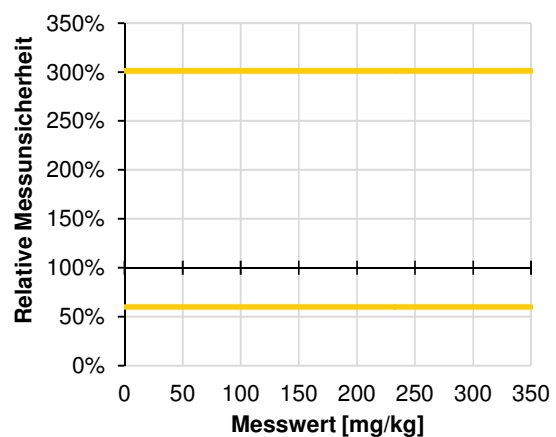
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



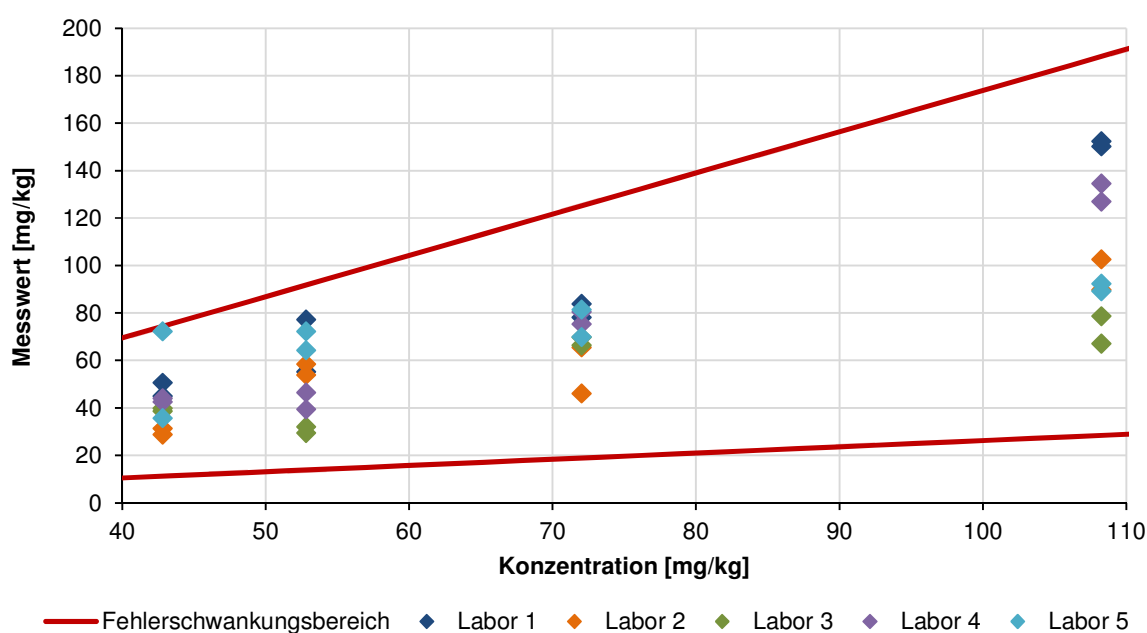
Relative Messunsicherheitsintervalle



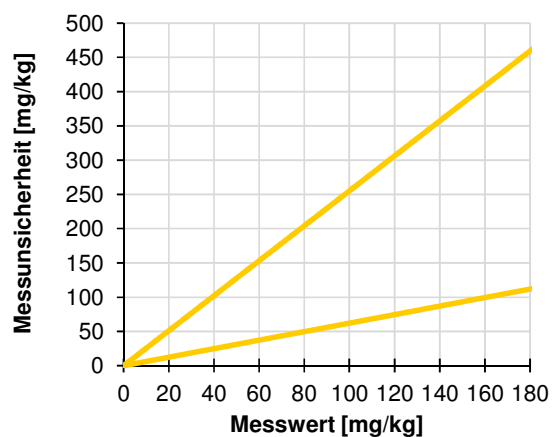
5.1.2.6 PCB138

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	42,83	6,2%	10,9%	30,6%	36,9%
US	72,06	8,4%	8,9%	13,1%	36,9%
LS	108,29	7,3%	8,2%	46,0%	36,9%
MS	52,84	14,0%	9,9%	47,0%	36,9%
Fehleranteil	konstant (A)		3,37		0,00
	proportional (B)		0,076		0,369

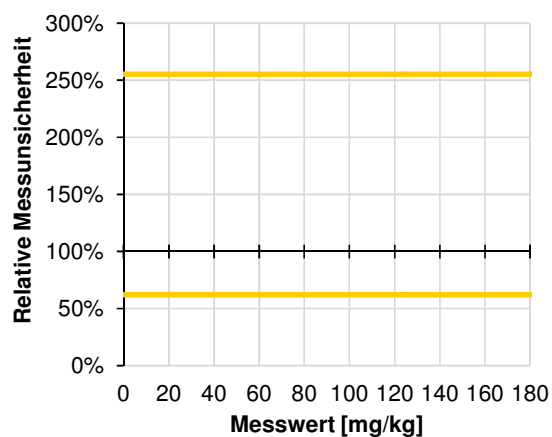
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



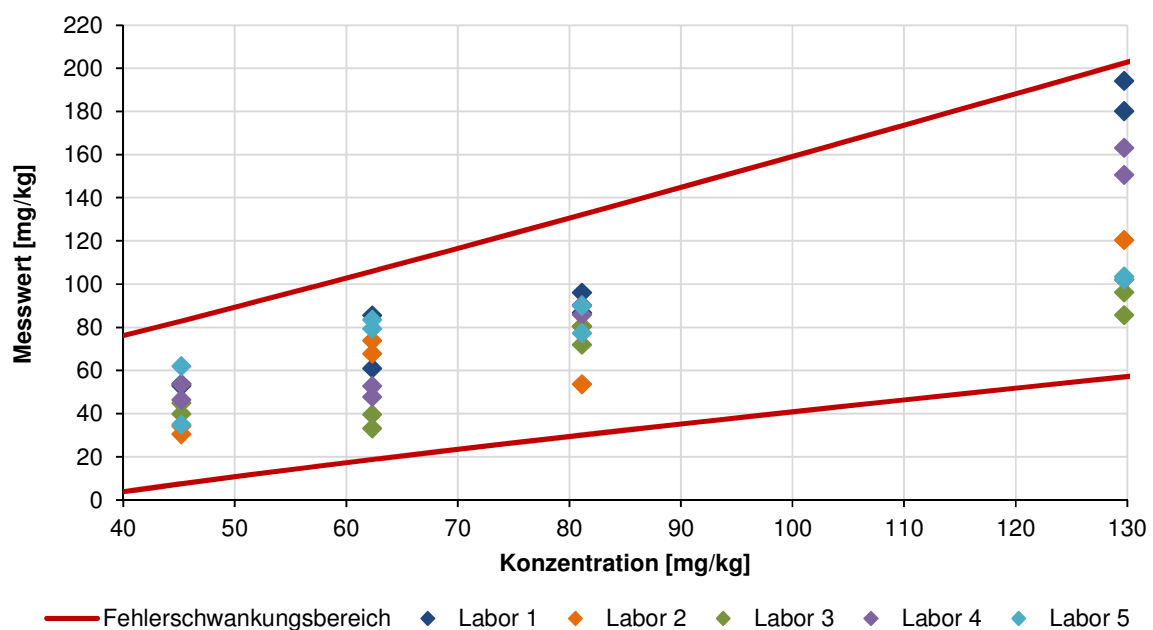
Relative Messunsicherheitsintervalle



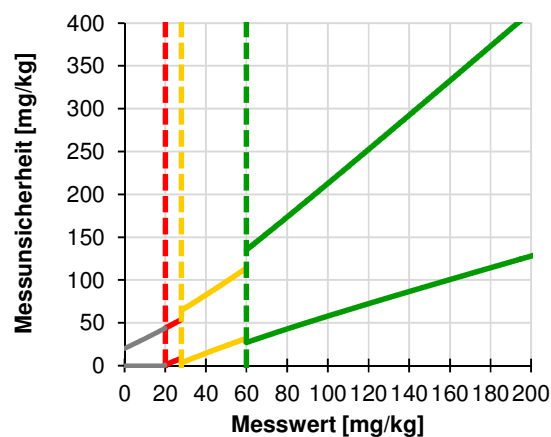
5.1.2.7 PCB153

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	45,24	11,4%	11,3%	37,4%	41,7%
US	81,16	12,1%	10,8%	15,0%	31,5%
LS	129,74	10,2%	10,7%	31,0%	28,0%
MS	62,34	9,9%	11,0%	46,2%	35,0%
Fehleranteil	konstant (A)		1,71		14,89
	proportional (B)		0,106		0,256

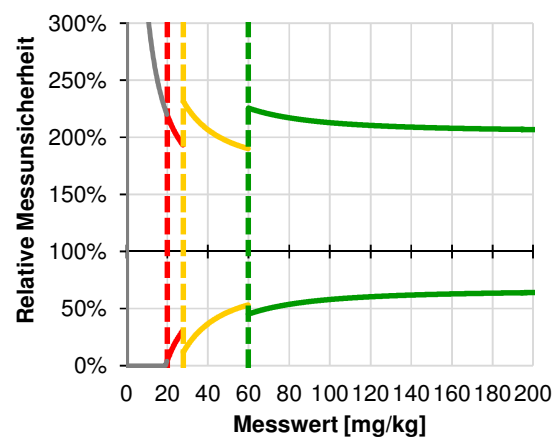
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



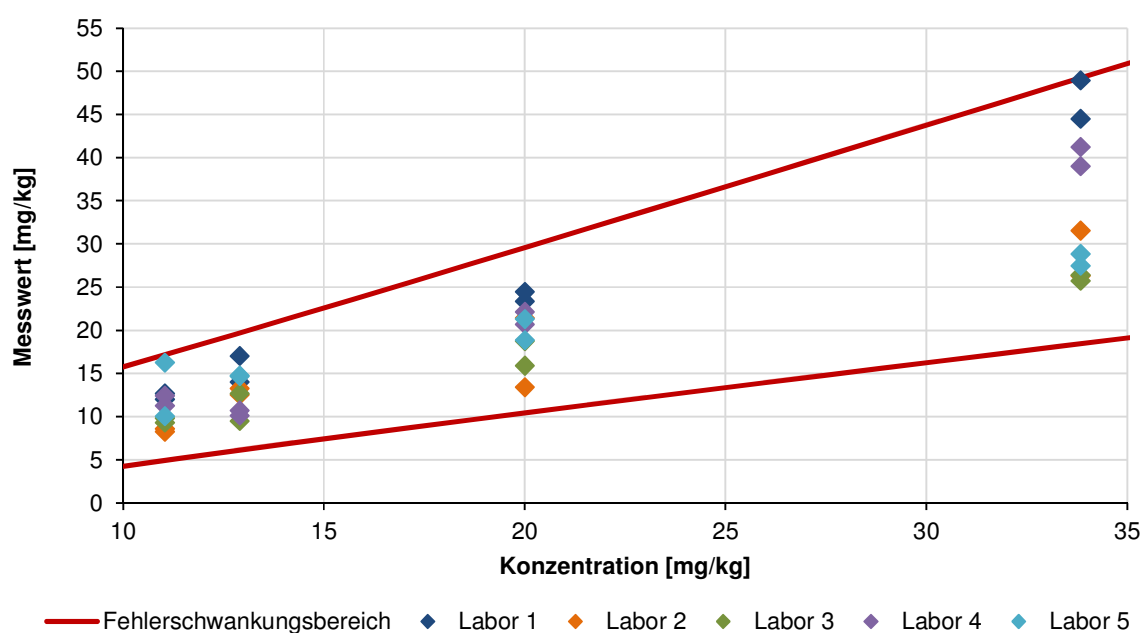
Relative Messunsicherheitsintervalle



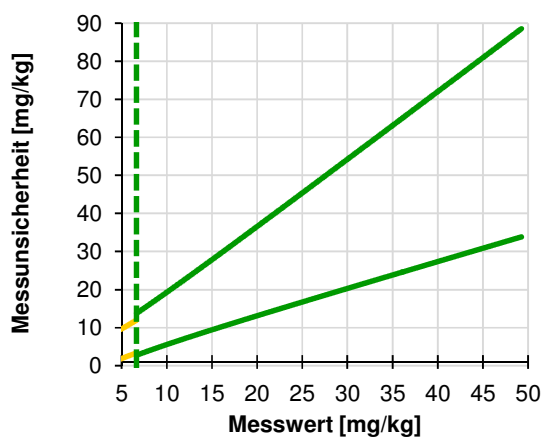
5.1.2.8 PCB 180

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	11,05	6,0%	8,4%	28,6%	27,7%
US	20,01	12,9%	8,4%	22,1%	23,9%
LS	33,84	6,9%	8,4%	24,0%	22,7%
MS	12,91	5,8%	8,4%	25,9%	26,3%
Fehler-anteil	konstant (A)		0,00		1,85
	proportional (B)		0,084		0,221

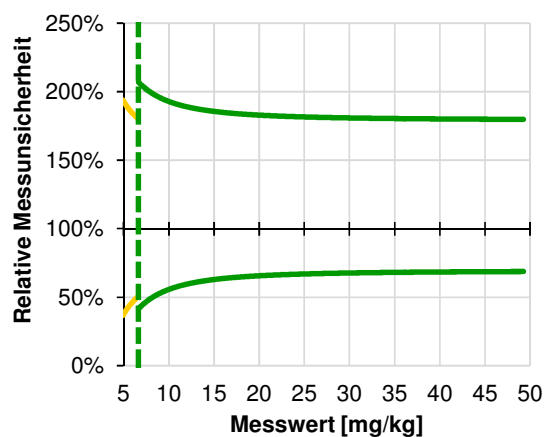
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



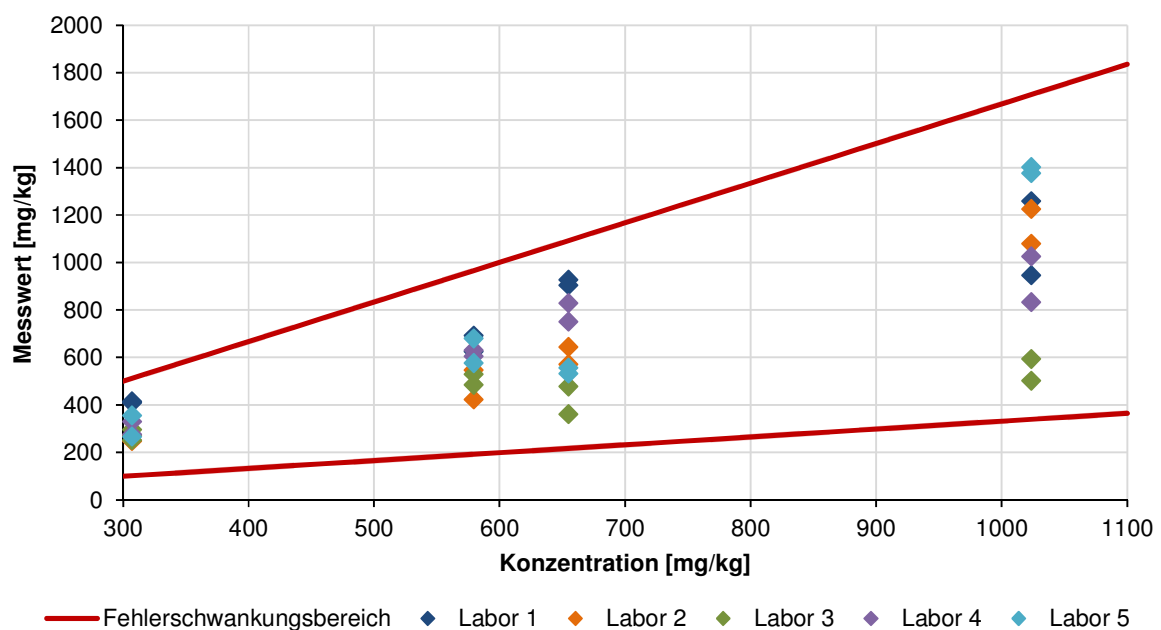
Relative Messunsicherheitsintervalle



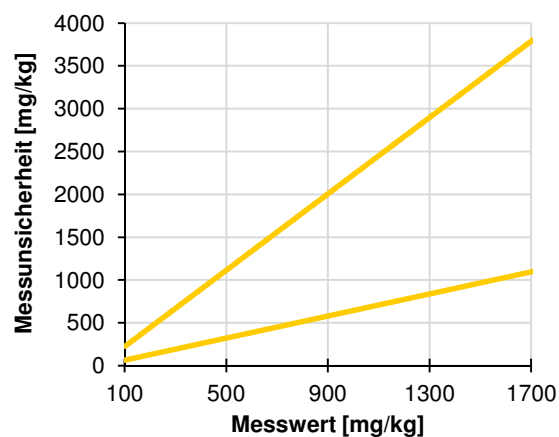
5.1.2.9 Summe PCB

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	307,36	15,0%	14,4%	17,9%	33,4%
US	579,30	12,1%	13,3%	21,0%	33,4%
LS	654,99	11,8%	13,2%	44,9%	33,4%
MS	1.023,74	14,9%	13,0%	41,1%	33,4%
Fehleranteil	konstant (A)		20,09		0,00
	proportional (B)		0,129		0,334

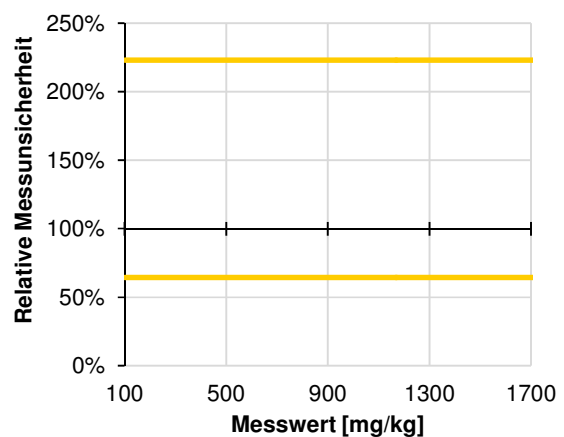
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



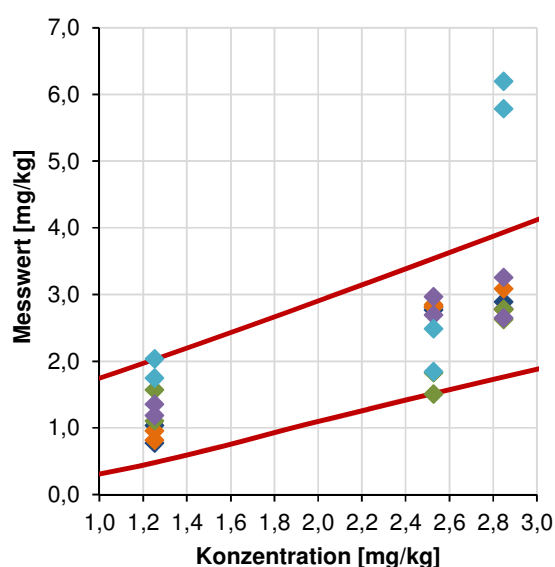
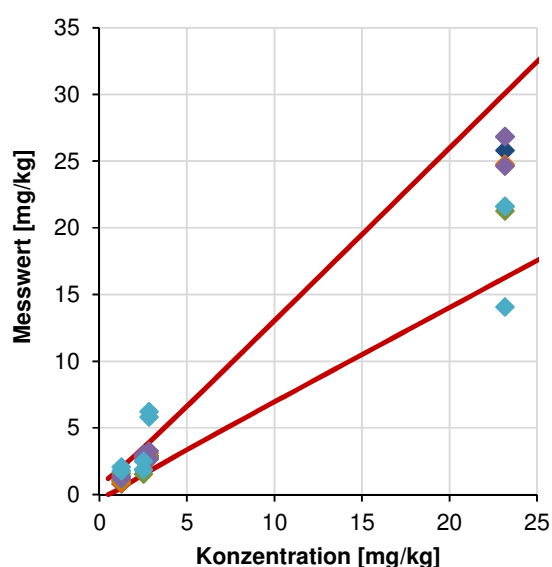
Relative Messunsicherheitsintervalle



5.1.2.10 Acenaphthen

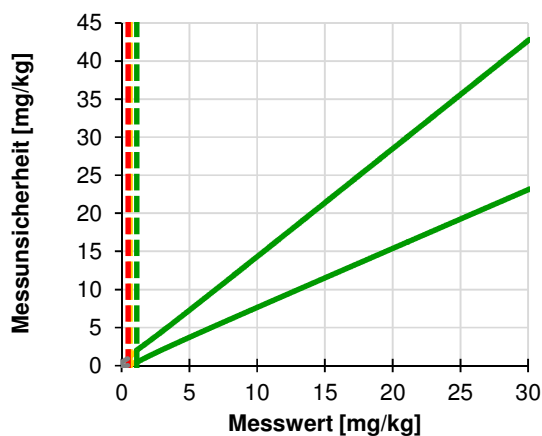
Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	2,53	11,2%	11,8%	12,7%	20,0%
US	2,85	11,4%	10,6%	11,8%	19,0%
LS	1,25	21,8%	22,3%	39,9%	31,0%
MS	23,17	4,8%	4,8%	18,6%	14,9%
Fehleranteil	konstant (A)		0,27		0,34
	proportional (B)		0,046		0,148

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

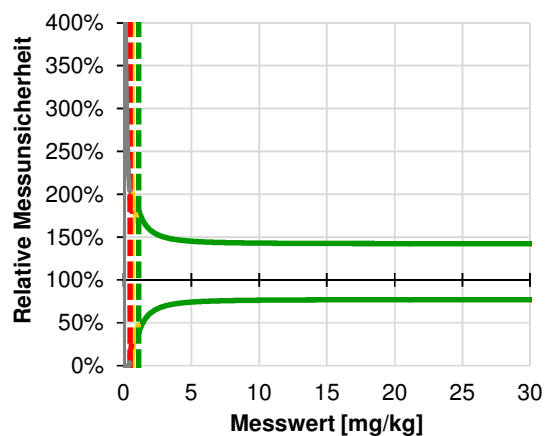


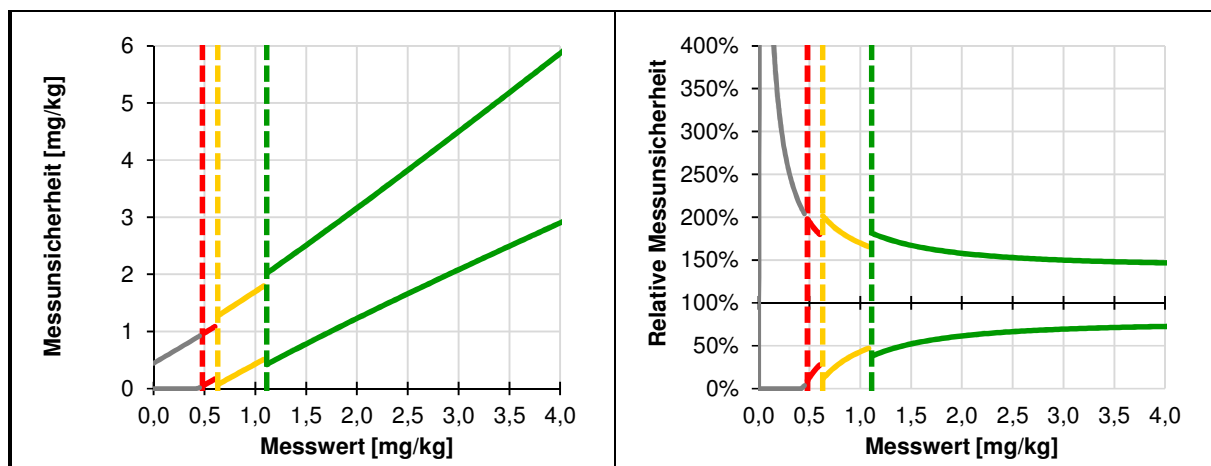
— Fehlerschwankungsbereich ◆ Labor 1 ◆ Labor 2 ◆ Labor 3 ◆ Labor 4 ◆ Labor 5

Absolute Messunsicherheitsintervalle



Relative Messunsicherheitsintervalle

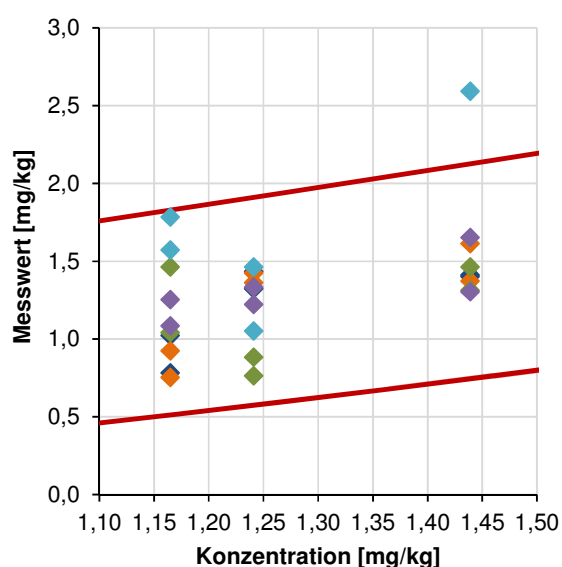
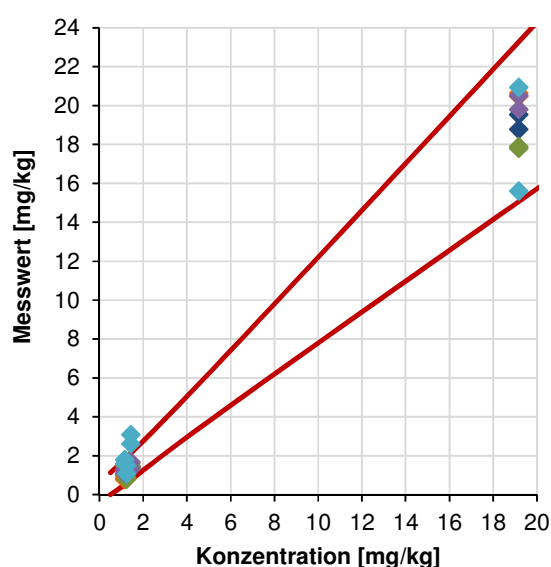




5.1.2.11 Anthracen

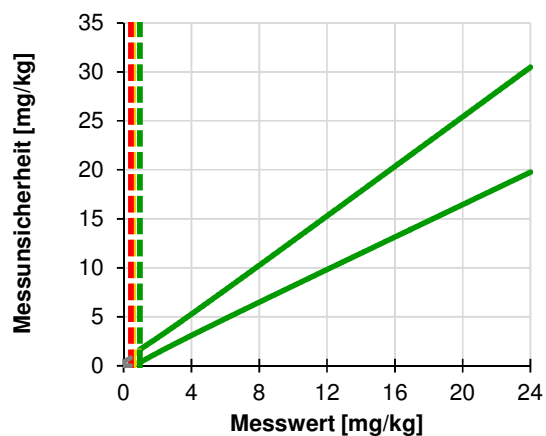
Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	1,24	9,3%	16,4%	17,9%	26,9%
US	1,44	17,5%	14,2%	17,5%	23,9%
LS	1,17	18,9%	17,4%	40,0%	28,4%
MS	19,17	3,8%	3,8%	10,9%	10,7%
Fehleranteil	konstant (A)		0,20		0,31
	proportional (B)		0,036		0,106

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

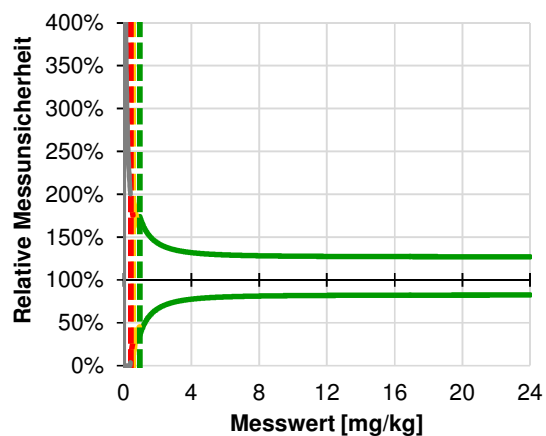


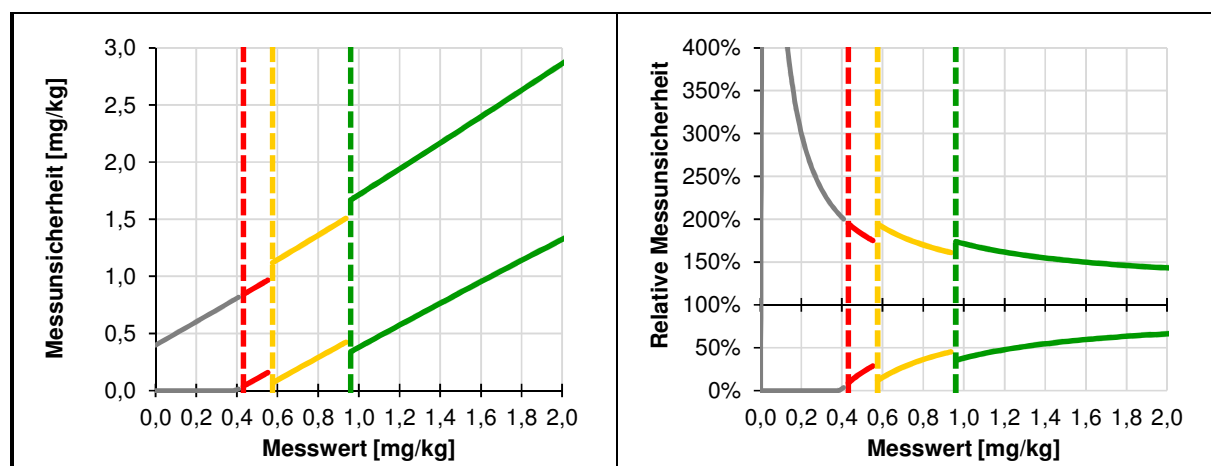
— Fehlerschwankungsbereich ◆ Labor 1 ◆ Labor 2 ◆ Labor 3 ◆ Labor 4 ◆ Labor 5

Absolute Messunsicherheitsintervalle



Relative Messunsicherheitsintervalle

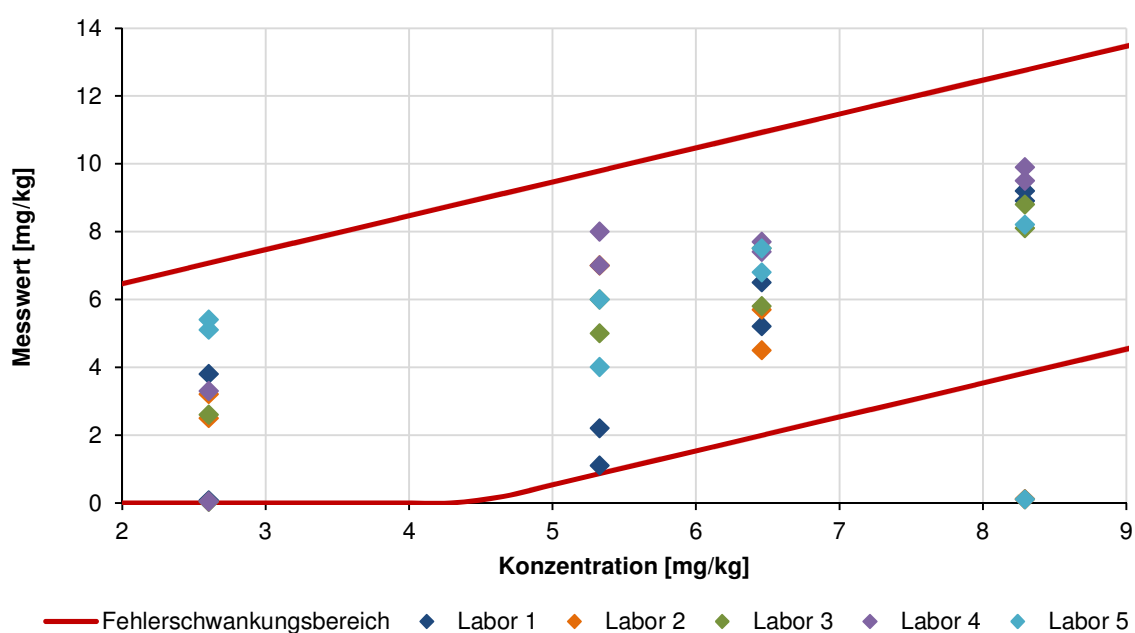




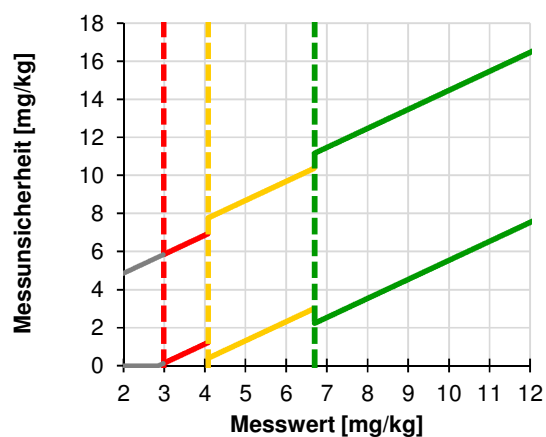
5.1.2.12 Benzo[a]anthracen

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	5,33	16,8%	29,4%	54,5%	41,9%
US	2,61	103,4%	60,1%	103,4%	85,7%
LS	6,46	19,5%	24,3%	21,1%	34,6%
MS	8,30	5,1%	18,9%	18,6%	26,9%
Fehleranteil	konstant (A)		1,57		2,23
	proportional (B)		0,000		0,000

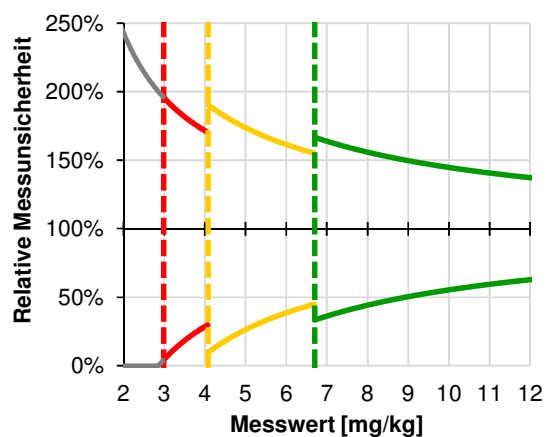
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



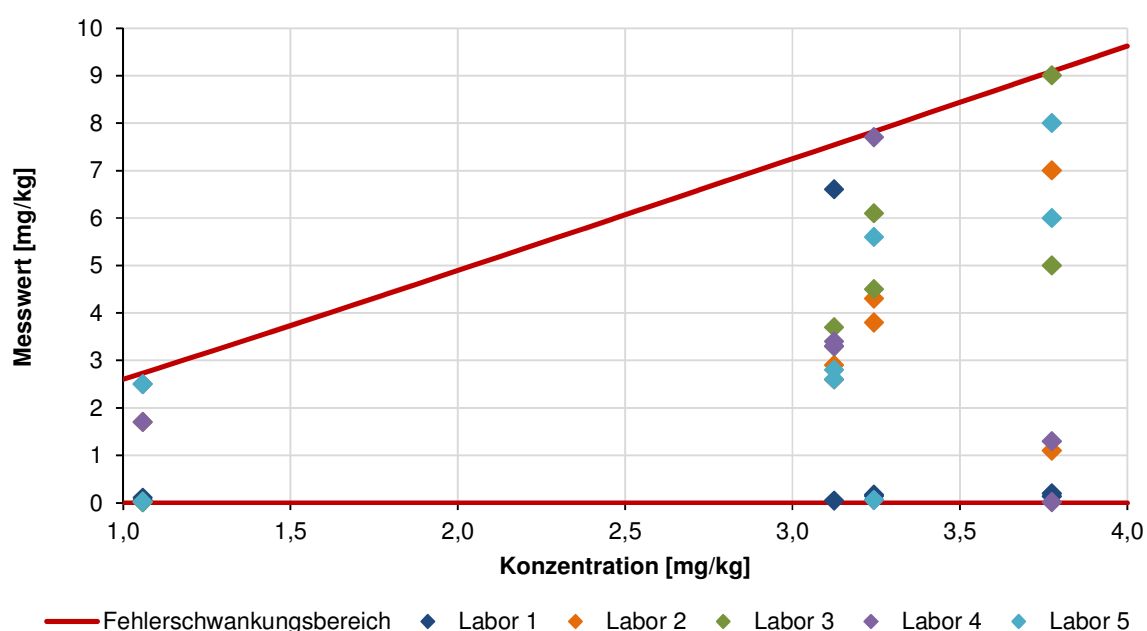
Relative Messunsicherheitsintervalle



5.1.2.13 Benzo[a]pyren

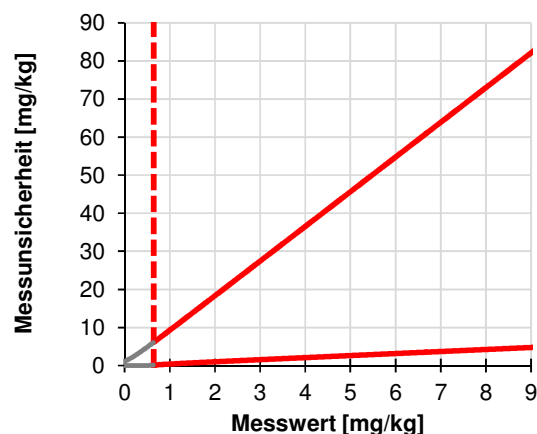
Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	3,78	55,5%	44,2%	64,4%	70,4%
US	1,06	79,2%	76,3%	79,2%	79,1%
LS	3,24	51,7%	45,5%	99,2%	70,6%
MS	3,13	10,1%	45,9%	30,7%	70,7%
Fehler-anteil	konstant (A)		0,69		0,40
	proportional (B)		0,403		0,696

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



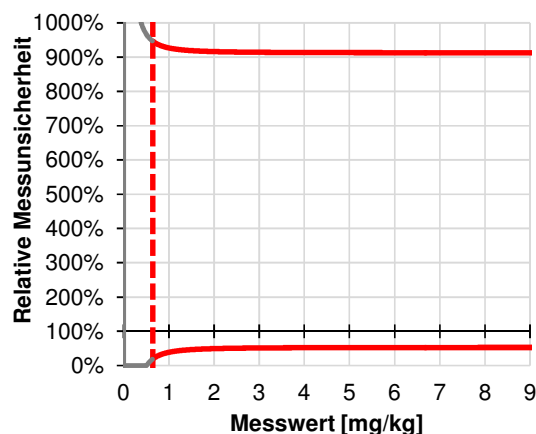
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

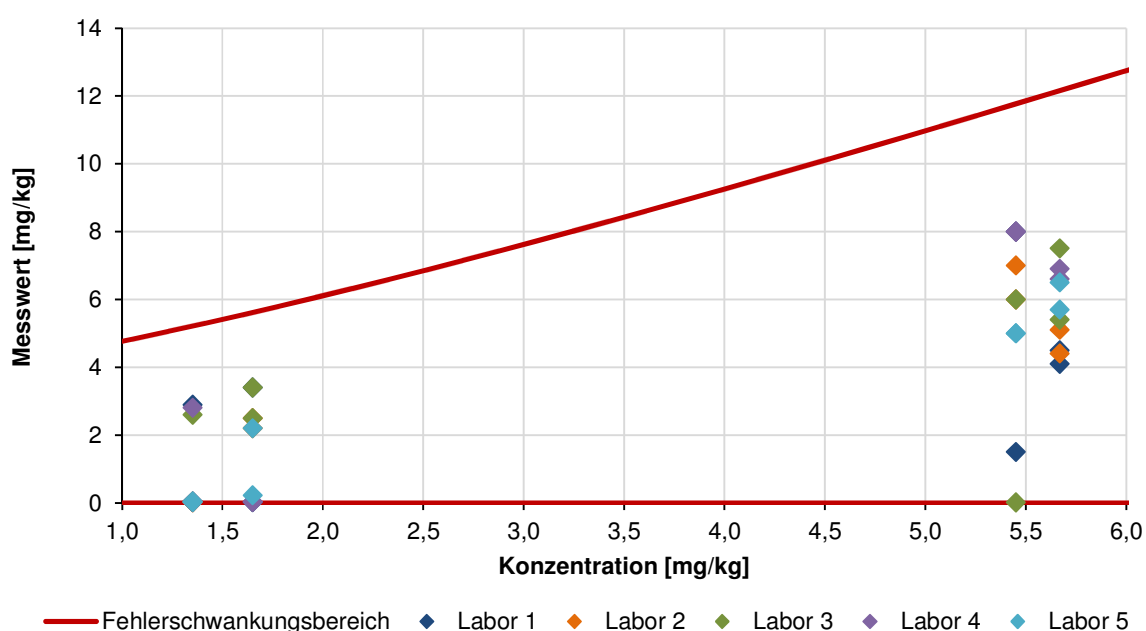
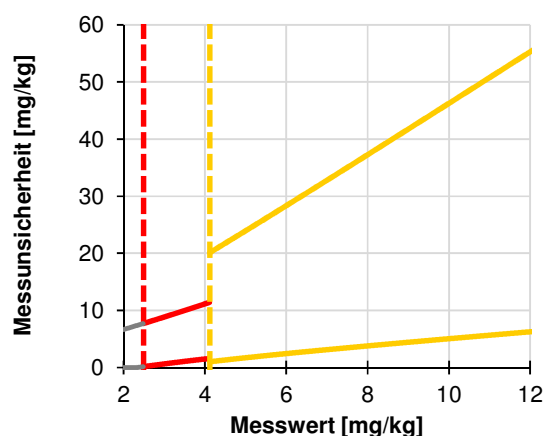
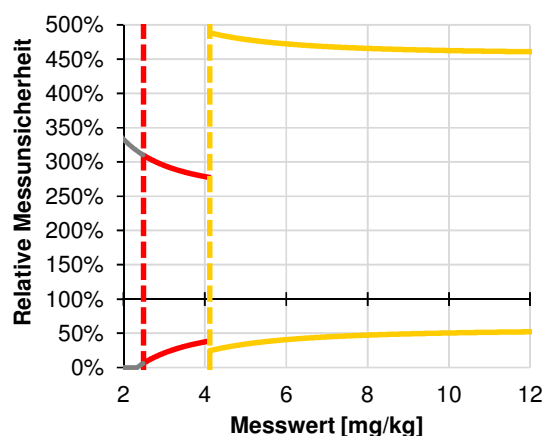
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.1.2.14 Benzo[b]fluoranthen

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	5,45	75,0%	52,8%	75,0%	58,0%
US	1,35	166,2%	135,4%	166,2%	142,8%
LS	5,67	12,9%	52,1%	35,2%	57,2%
MS	1,65	73,3%	113,5%	92,4%	120,1%
Fehler-anteil	konstant (A)		1,74		1,82
	proportional (B)		0,421		0,473

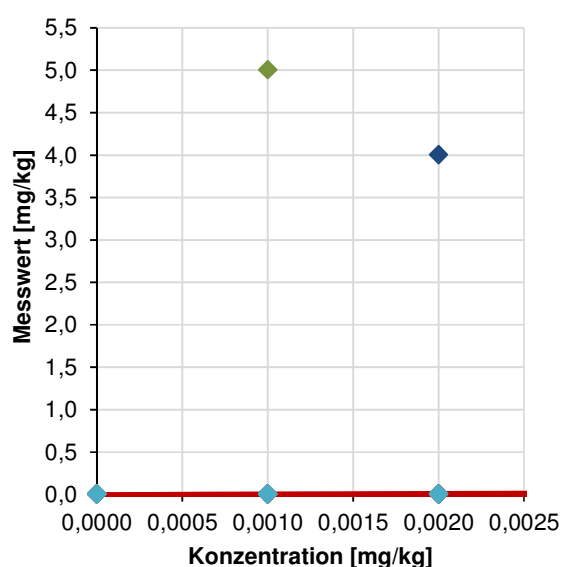
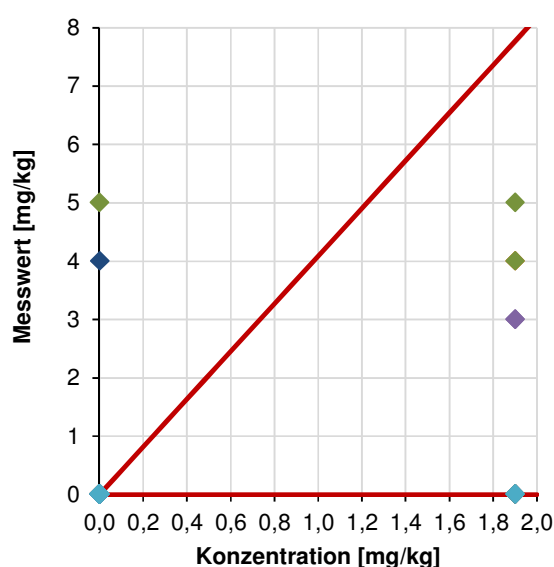
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

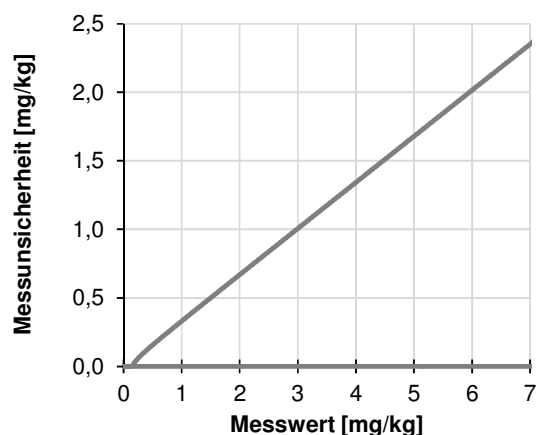
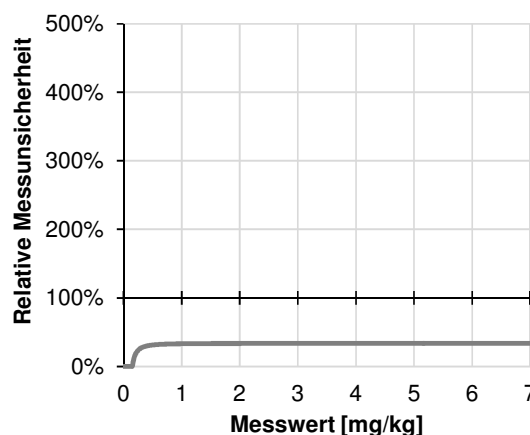
5.1.2.15 Benzo[g,h,i]perylene

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	0	--	--	--	--
US	0,001	100,0%	36,9%	20600,0%	11894,3%
LS	1,901	33,2%	36,9%	154,5%	154,5%
MS	0,002	50,0%	36,9%	50,0%	5948,6%
Fehler-anteil	konstant (A)		0,00		0,12
	proportional (B)		0,369		1,543

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



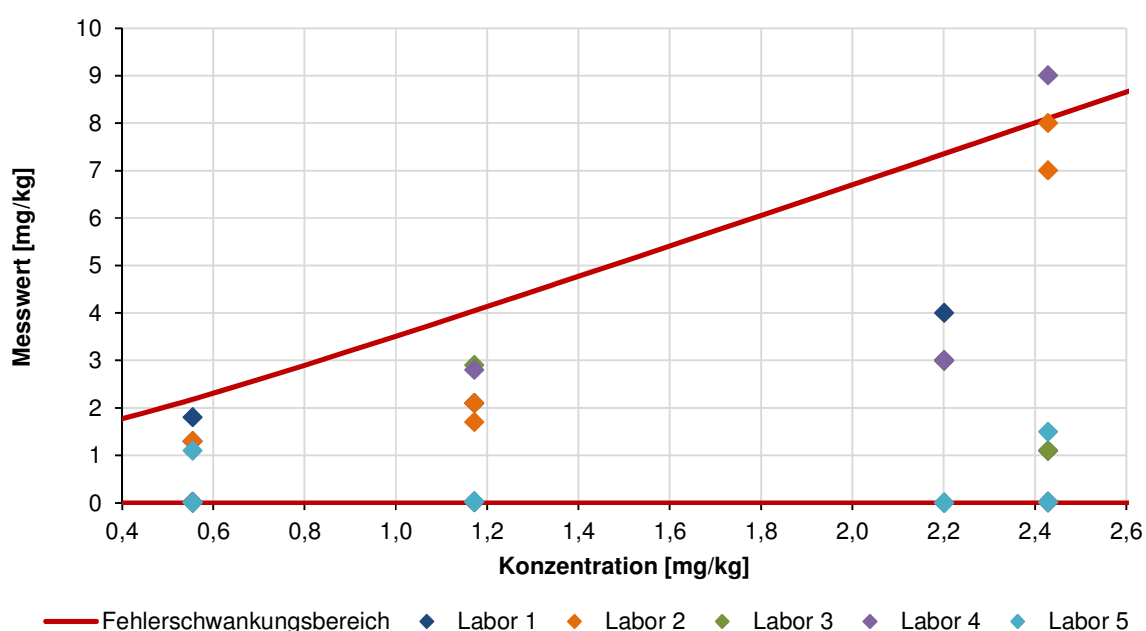
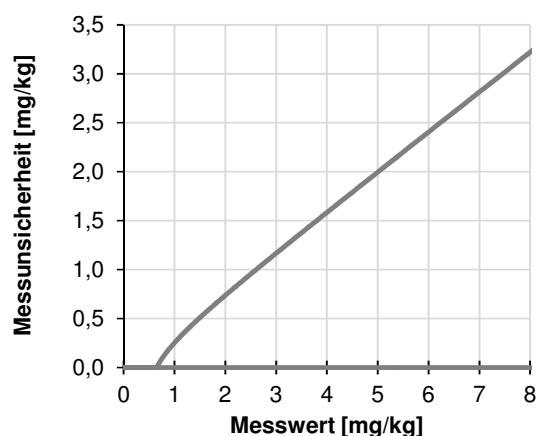
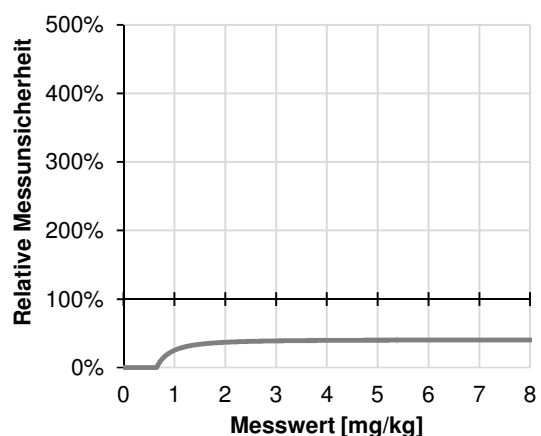
— Fehlerschwankungsbereich ◆ Labor 1 ◆ Labor 2 ◆ Labor 3 ◆ Labor 4 ◆ Labor 5

Absolute Messunsicherheitsintervalle
 (eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

Relative Messunsicherheitsintervalle
 (eigentlich nicht zulässige Extrapolation)


5.1.2.16 Benzo[k]fluoranthen

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	2,20	28,7%	59,8%	74,6%	117,1%
US	2,43	47,1%	54,2%	91,6%	116,7%
LS	1,17	186,4%	112,3%	186,4%	122,7%
MS	0,56	120,4%	237,1%	120,4%	146,9%
Fehler-anteil	konstant (A)		1,32		0,51
	proportional (B)		0,000		1,148

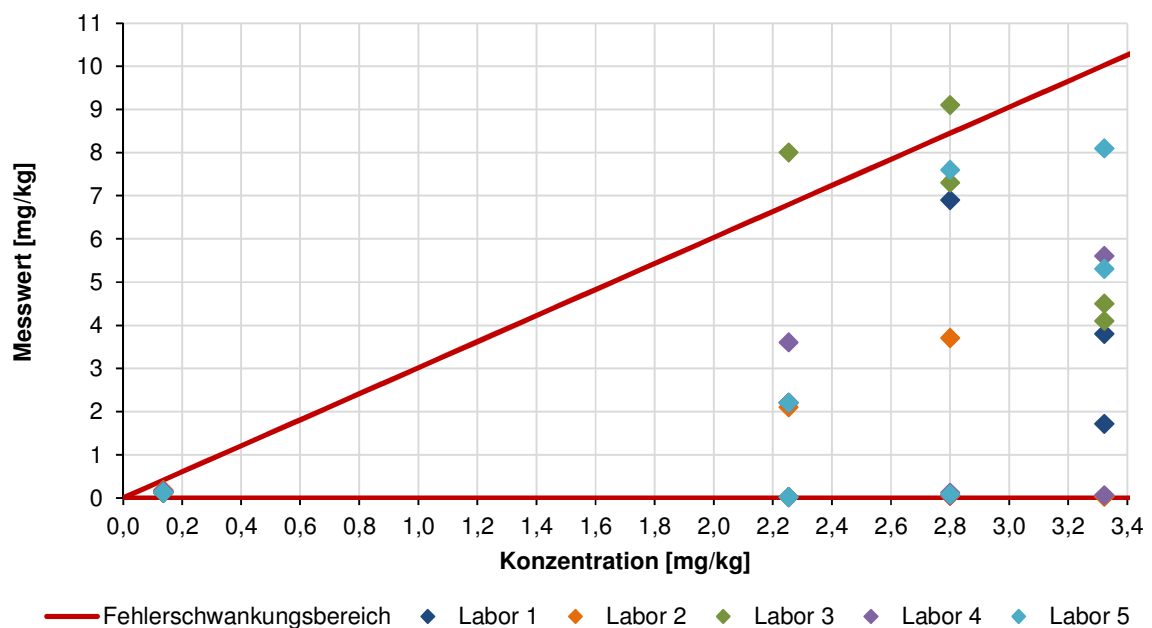
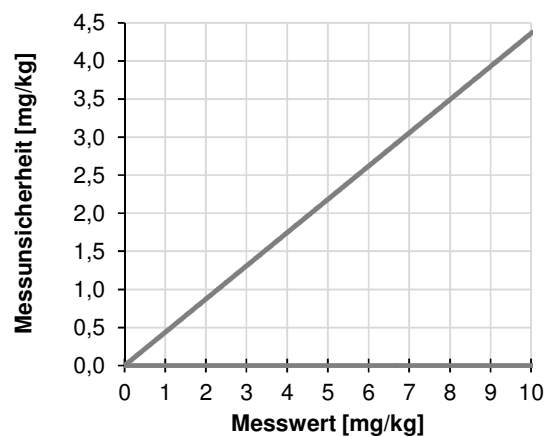
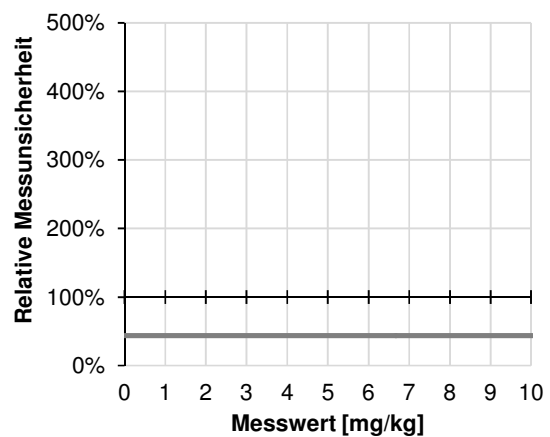
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.1.2.17 Chrysen

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	2,25	101,6%	90,8%	101,6%	100,9%
US	3,32	61,8%	90,8%	106,8%	100,9%
LS	2,80	136,7%	90,8%	136,7%	100,9%
MS	0,14	13,1%	90,8%	16,8%	100,9%
Fehler-anteil	konstant (A)		0,00		0,00
	proportional (B)		0,908		1,009

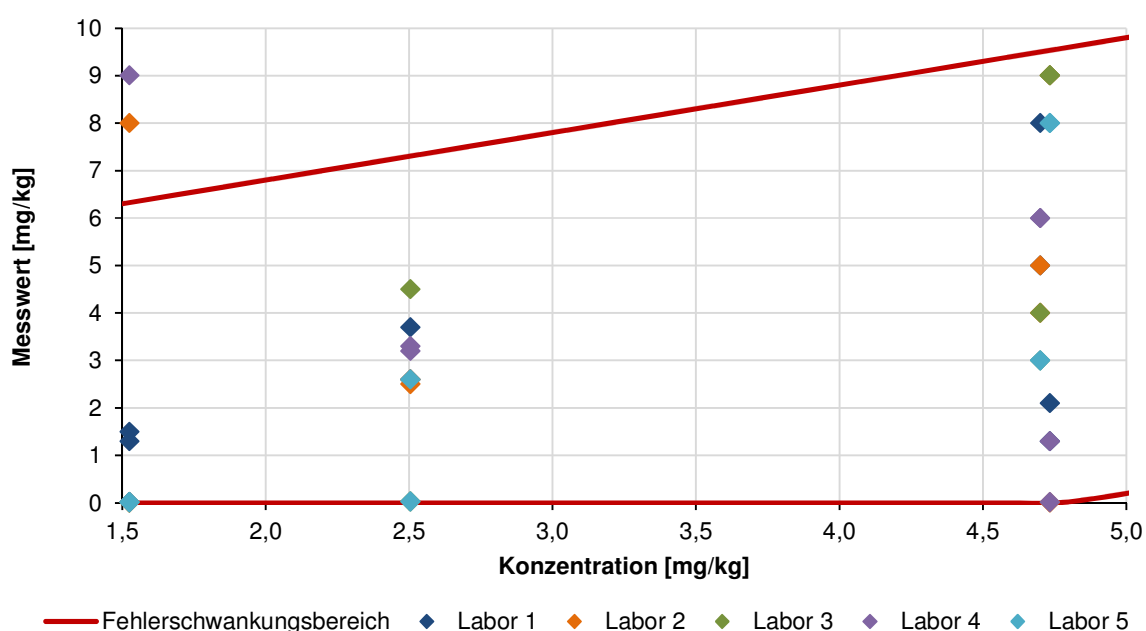
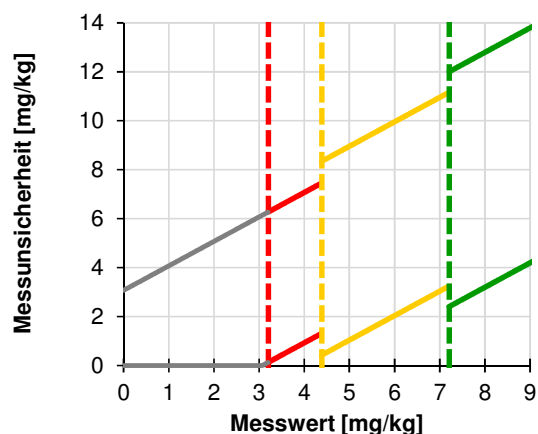
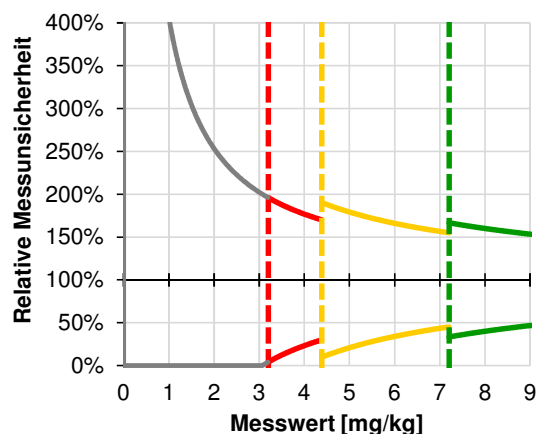
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.1.2.18 Dibenzo[a,h]anthracen

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	4,70	16,9%	40,6%	44,9%	51,1%
US	1,53	225,5%	125,1%	225,5%	157,3%
LS	2,51	46,0%	76,2%	47,1%	95,8%
MS	4,74	18,6%	40,3%	48,9%	50,7%
Fehler-anteil	konstant (A)		1,91		2,40
	proportional (B)		0,000		0,000

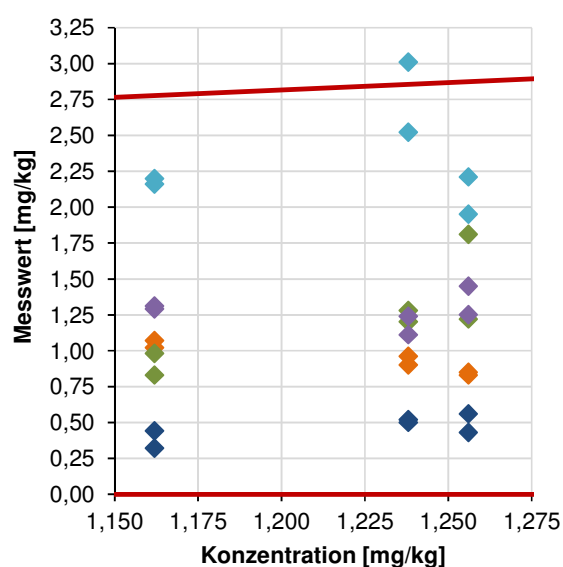
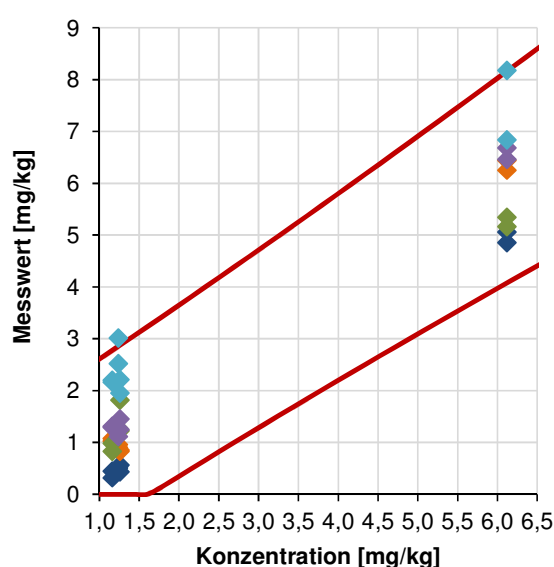
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.1.2.19 Fluoranthen

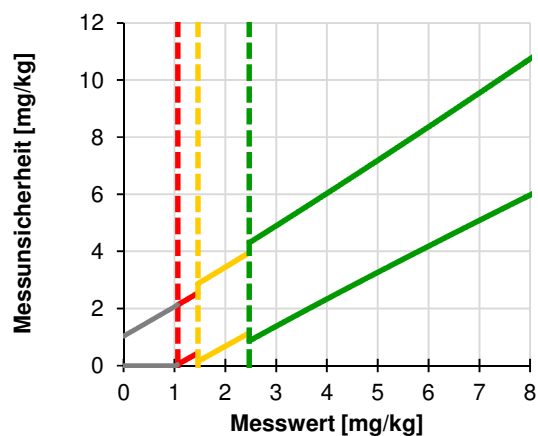
Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	1,16	4,4%	11,4%	68,8%	69,5%
US	1,24	6,8%	10,8%	59,1%	65,4%
LS	1,26	16,7%	10,6%	70,7%	64,4%
MS	6,12	3,6%	3,6%	16,7%	16,7%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,13		0,80
	proportional (B)		0,030		0,104

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

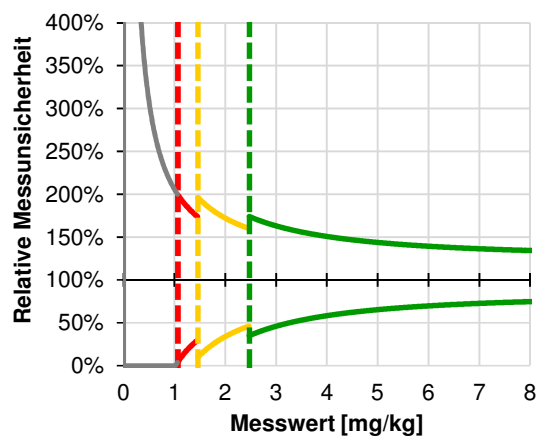


— Fehlerschwankungsbereich ◆ Labor 1 ◆ Labor 2 ◆ Labor 3 ◆ Labor 4 ◆ Labor 5

Absolute Messunsicherheitsintervalle



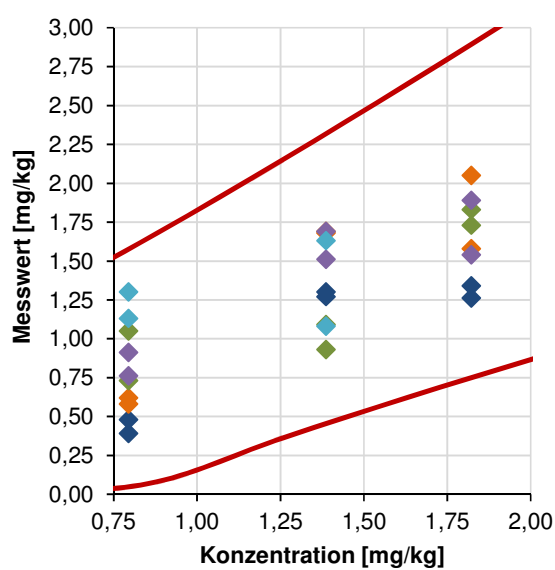
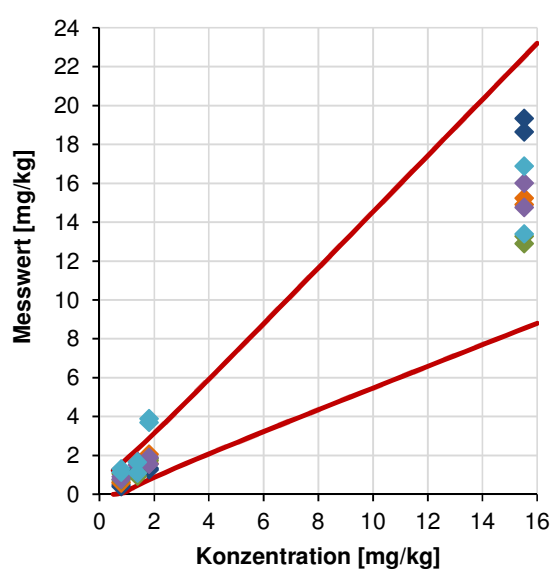
Relative Messunsicherheitsintervalle



5.1.2.20 Fluoren

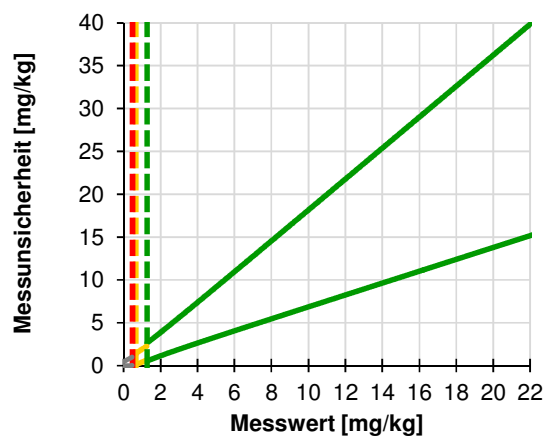
Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	1,39	12,1%	12,3%	27,5%	33,6%
US	1,82	10,4%	9,8%	32,3%	29,4%
LS	0,80	19,7%	20,4%	52,1%	49,1%
MS	15,53	4,7%	4,7%	22,5%	22,5%
Fehleranteil	konstant (A)		0,16		0,35
	proportional (B)		0,046		0,224

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

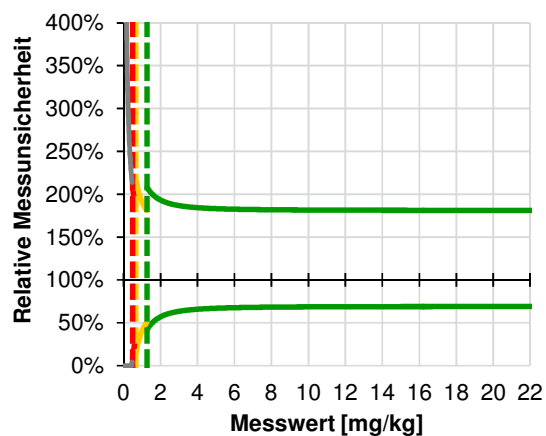


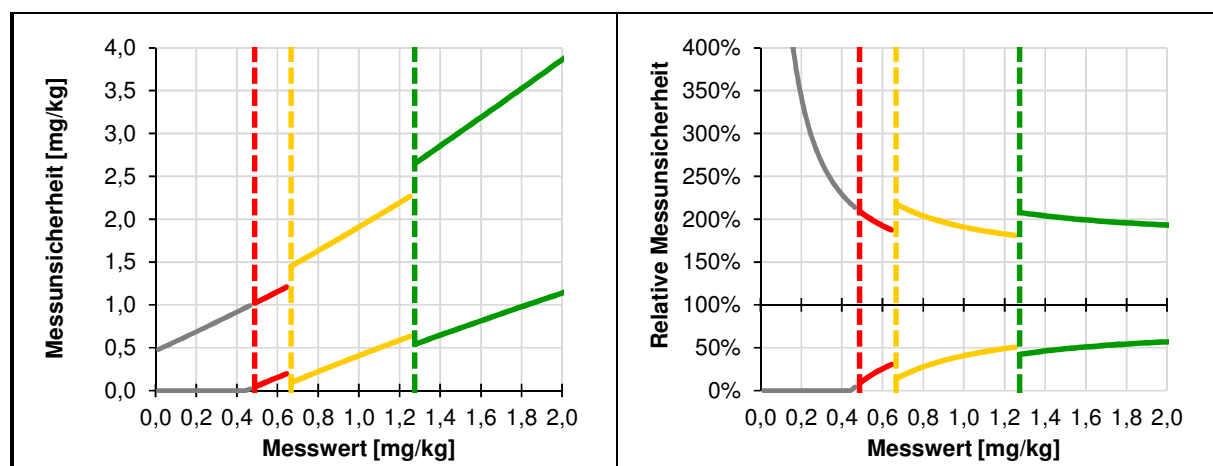
— Fehlerschwankungsbereich ◆ Labor 1 ◆ Labor 2 ◆ Labor 3 ◆ Labor 4 ◆ Labor 5

Absolute Messunsicherheitsintervalle



Relative Messunsicherheitsintervalle

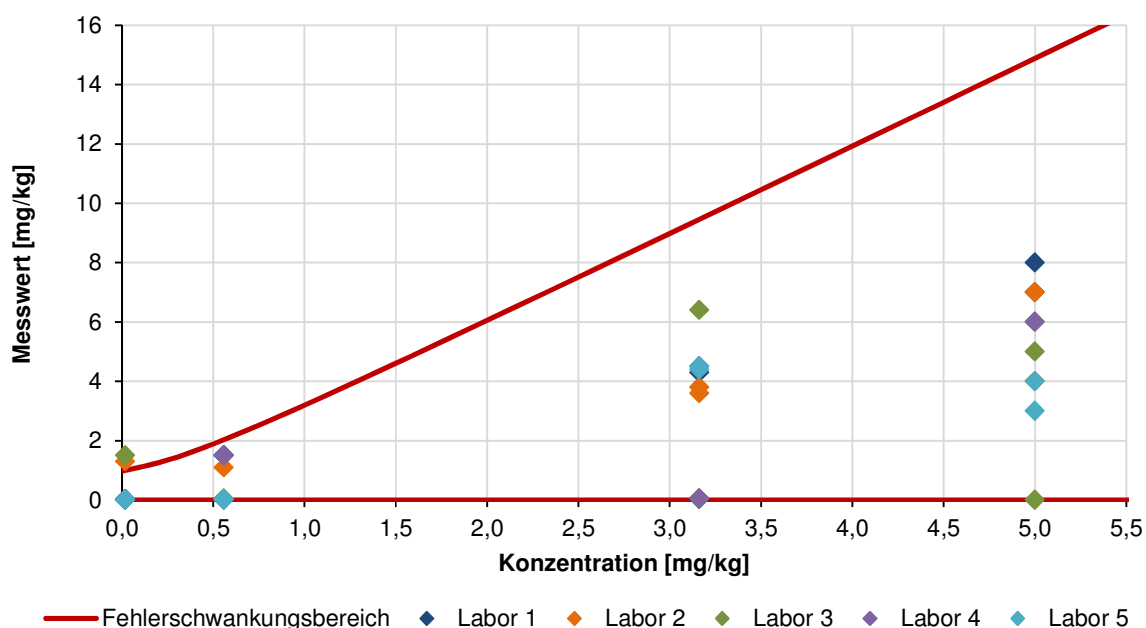
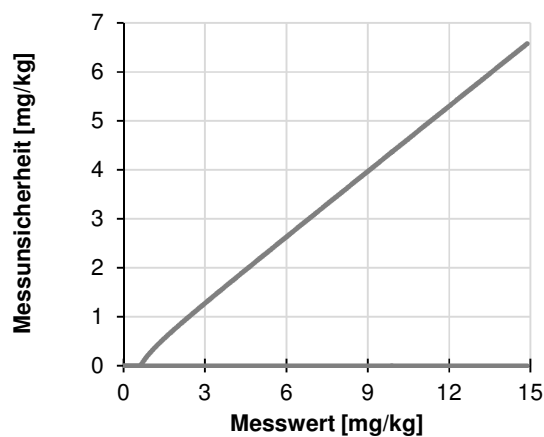
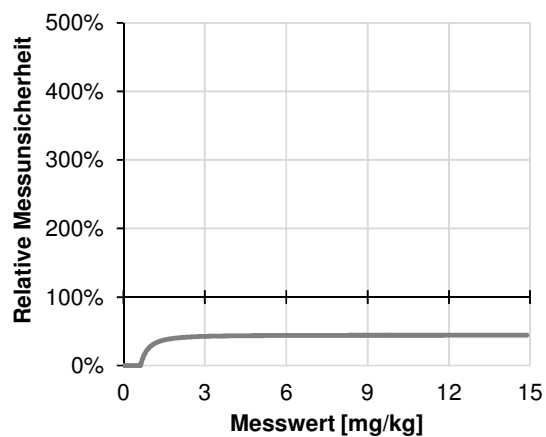




5.1.2.21 Indeno[1,2,3-cd]pyren

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	5,00	39,2%	95,4%	56,6%	98,8%
US	0,56	83,7%	129,3%	83,7%	131,8%
LS	3,16	141,5%	96,2%	141,5%	99,5%
MS	0,02	3211,8%	2876,5%	3211,8%	2876,3%
Fehleranteil	konstant (A)		0,49		0,49
	proportional (B)		0,949		0,983

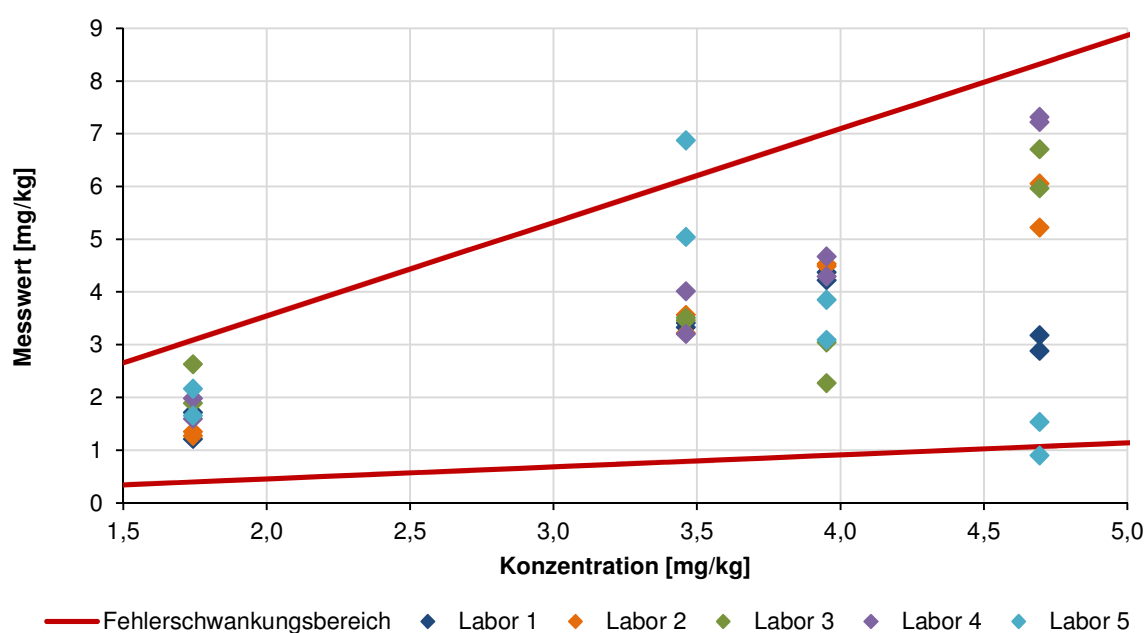
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

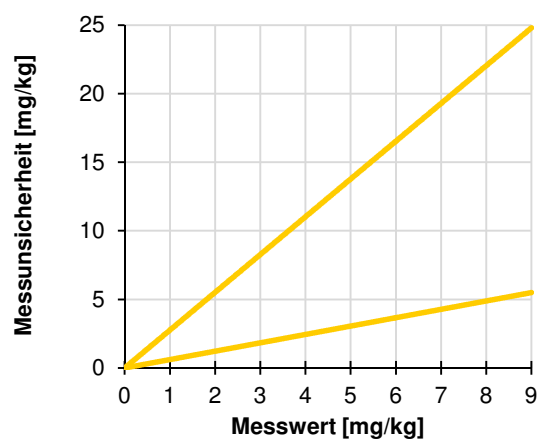
5.1.2.22 Naphthalin

Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	3,95	10,1%	12,8%	16,0%	38,6%
US	3,46	10,3%	14,2%	11,9%	38,6%
LS	1,74	30,0%	26,1%	33,1%	38,6%
MS	4,70	14,1%	11,3%	66,9%	38,6%
Fehleranteil	konstant (A)		0,44		0,00
	proportional (B)		0,063		0,386

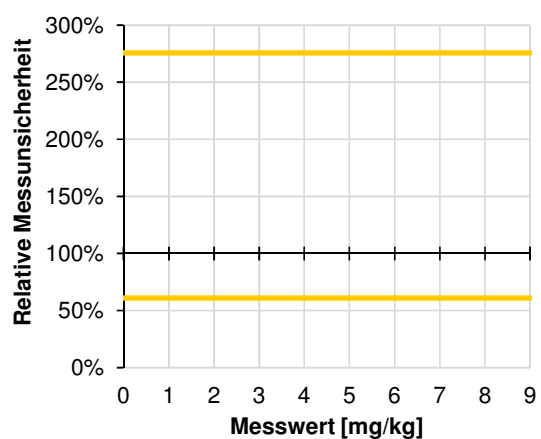
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben



Absolute Messunsicherheitsintervalle



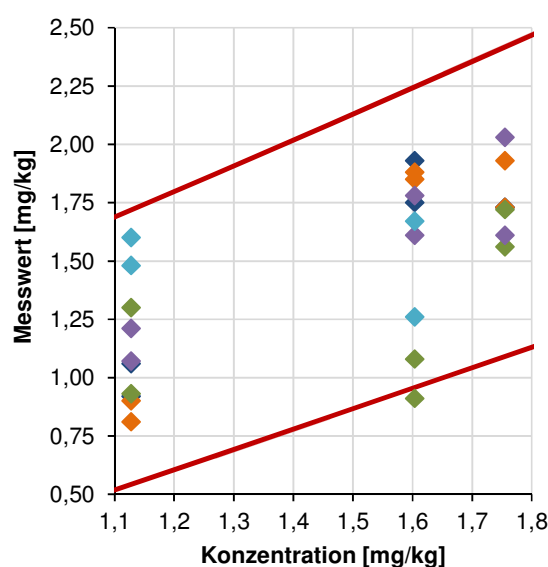
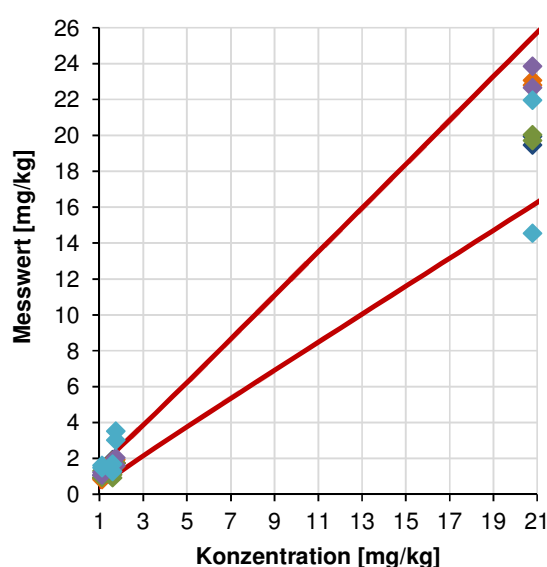
Relative Messunsicherheitsintervalle



5.1.2.23 Phenanthren

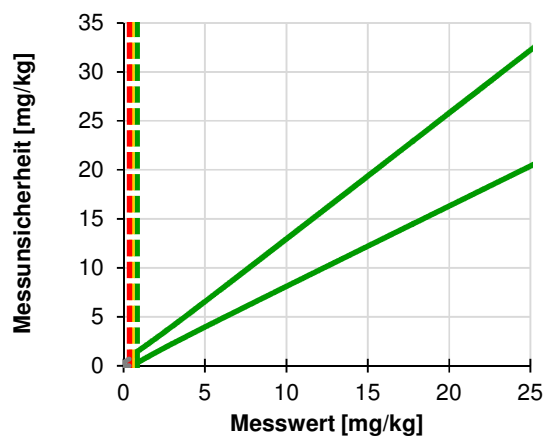
Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	1,60	11,1%	12,5%	18,7%	20,0%
US	1,76	14,8%	11,4%	16,8%	18,9%
LS	1,13	13,0%	17,6%	29,5%	26,1%
MS	20,80	2,4%	2,4%	11,6%	11,3%
Fehler-anteil	konstant (A)		0,20		0,27
	proportional (B)		0,022		0,112

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

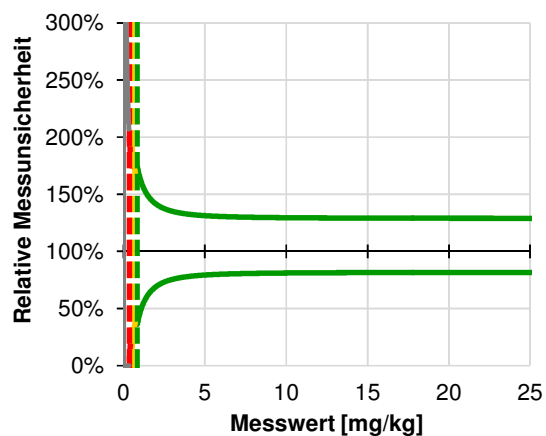


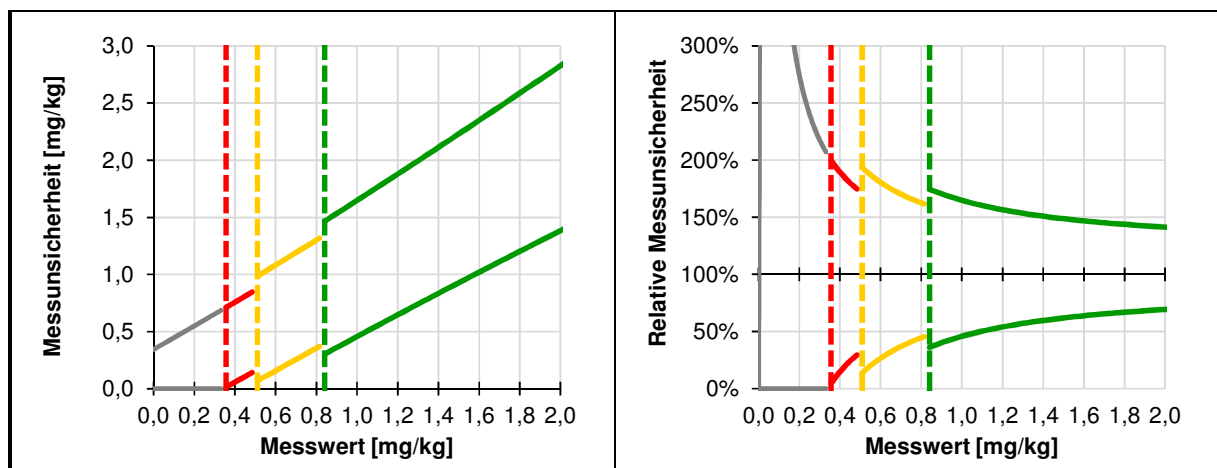
— Fehlerschwankungsbereich ◆ Labor 1 ◆ Labor 2 ◆ Labor 3 ◆ Labor 4 ◆ Labor 5

Absolute Messunsicherheitsintervalle



Relative Messunsicherheitsintervalle

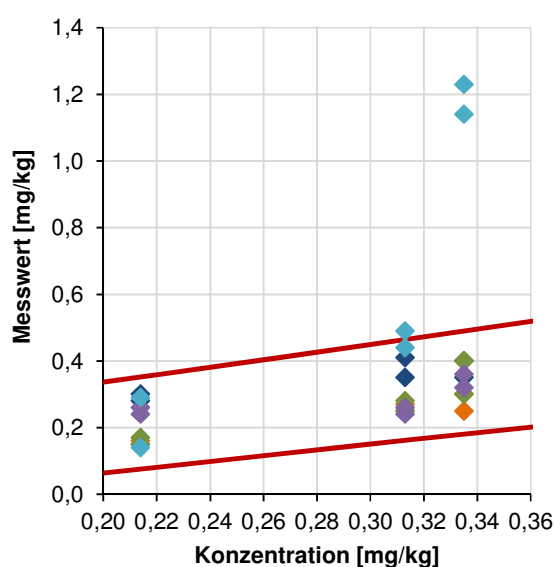
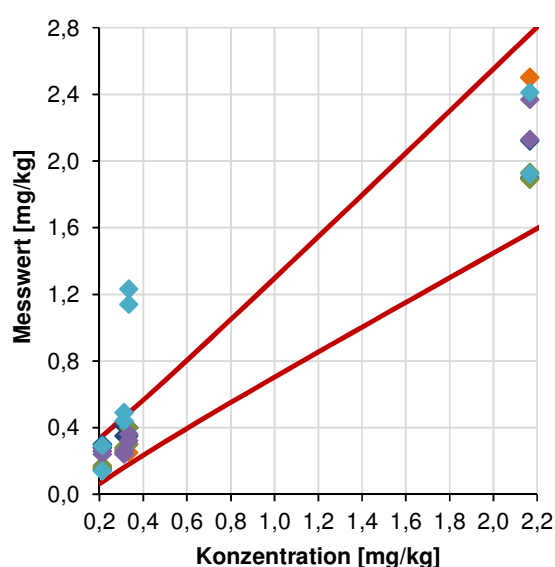




5.1.2.24 Pyren

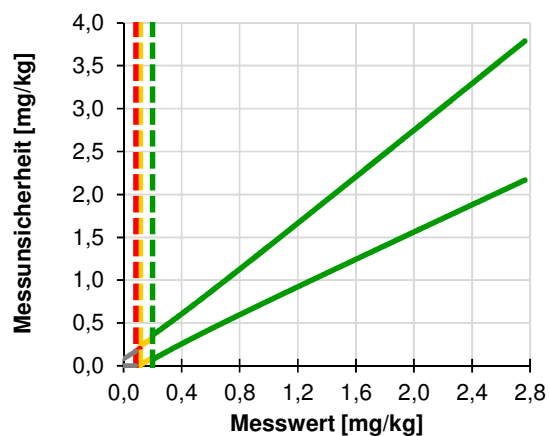
Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	0,21	9,8%	11,3%	29,0%	32,3%
US	0,31	9,9%	11,3%	20,4%	24,1%
LS	0,34	15,5%	11,3%	28,7%	23,1%
MS	2,17	8,9%	11,3%	13,3%	13,8%
Fehler-anteil	konstant (A)		0,00		0,06
	proportional (B)		0,113		0,134

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

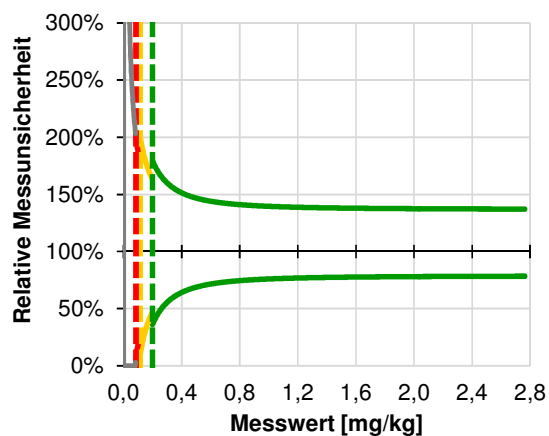


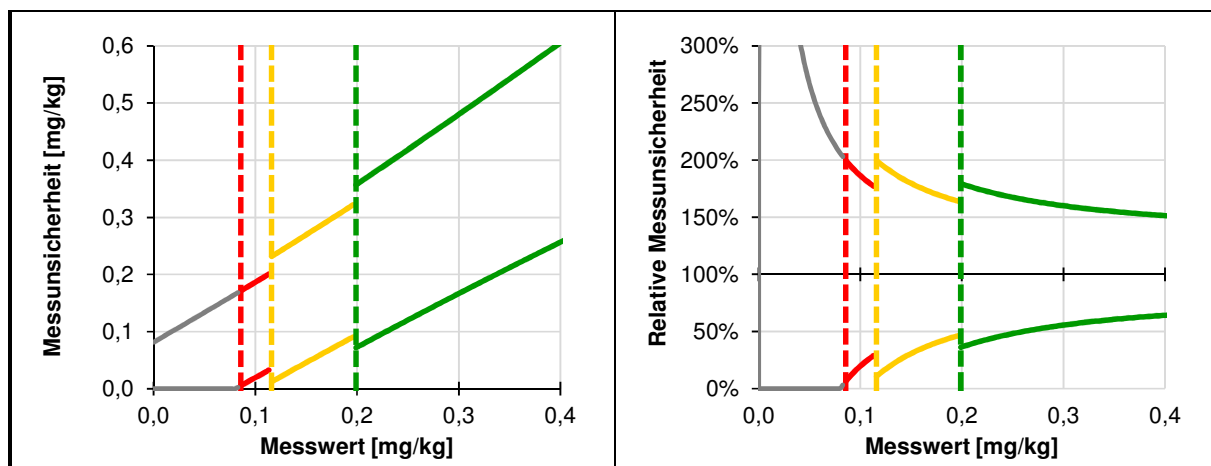
— Fehlerschwankungsbereich ◆ Labor 1 ◆ Labor 2 ◆ Labor 3 ◆ Labor 4 ◆ Labor 5

Absolute Messunsicherheitsintervalle



Relative Messunsicherheitsintervalle

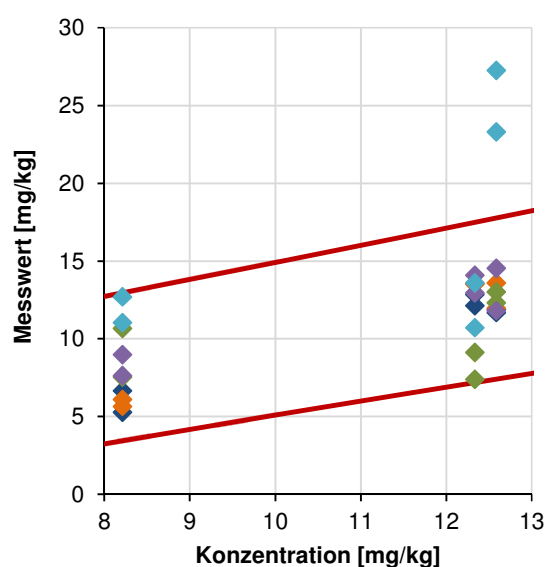
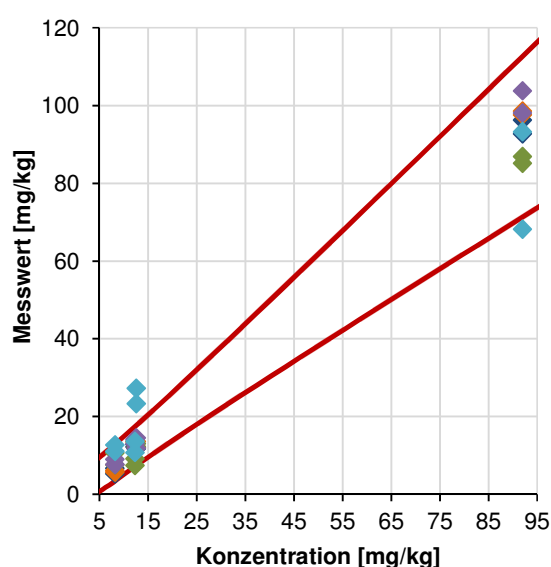




5.1.2.25 Summe 16 EPA-PAK (ohne Acenaphtylen)

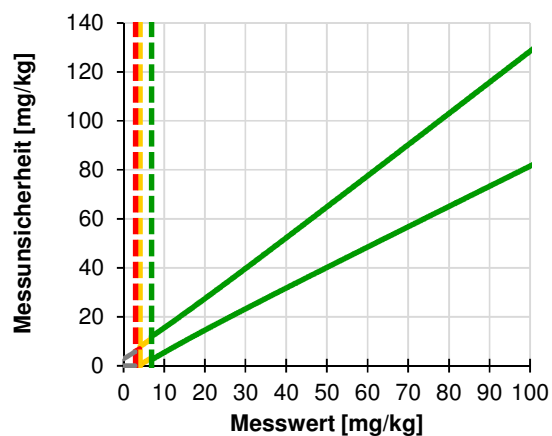
Probe	Robuster Mittelwert [mg/kg]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
TL	12,34	9,6%	12,0%	12,5%	20,9%
US	12,59	13,5%	11,8%	14,0%	20,6%
LS	8,21	17,9%	17,5%	40,6%	28,8%
MS	92,01	4,1%	4,1%	12,3%	11,2%
Fehler-anteil	konstant (A)		1,40		2,19
	proportional (B)		0,038		0,110

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte der von den Laboren hergestellten Eluatproben

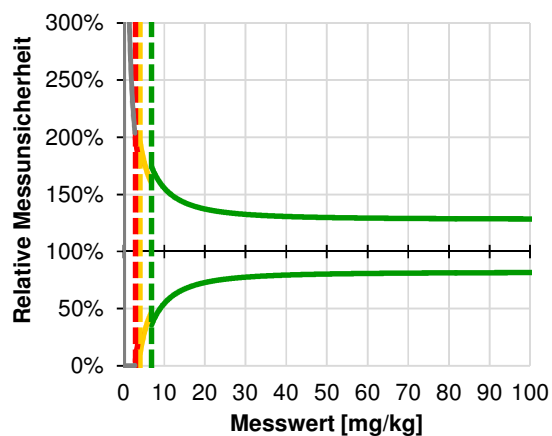


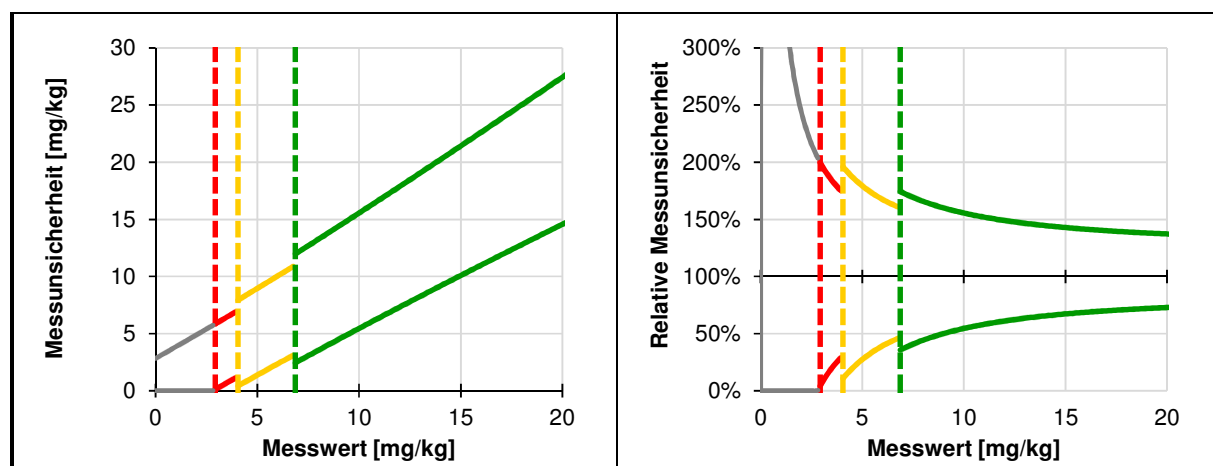
— Fehlerschwankungsbereich ◆ Labor 1 ◆ Labor 2 ◆ Labor 3 ◆ Labor 4 ◆ Labor 5

Absolute Messunsicherheitsintervalle



Relative Messunsicherheitsintervalle





5.2 Ringversuchsdaten zur Validierung von E DIN 19527

5.2.1 Versuchsdesign

Zur Validierung des Schüttelverfahrens für organische Stoffe mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg (E DIN 19527) in Böden und Bodenmaterialien wurde 2011 ein Ringversuch durchgeführt. Zur Untersuchung der Übereinstimmung wurden die gleichen Proben auch gemäß des Säulenverfahrens nach DIN 19528 analysiert.

Insgesamt übermittelten 18 Labore Messdaten für diese beiden Ringversuche.

Als Ausgangsböden für die Probenmaterialherstellung dienten ein unbelasteter Referenzboden (TL) und ein unbelastetes Bodenmaterial (MS). Diese beiden Böden wurden jeweils mit Altlastböden der Schadstoffgruppen PAK/PCB und Phenole/MKW/PAK zu insgesamt 4 unterschiedlichen Ringversuchsproben

- MS PAK/PCB (MS 1)
- MS Phenole/MKW/PAK (MS 2)
- TL PAK/PCB (TL 1)
- TL Phenole/MKW/PAK (TL 2)

verschnitten.

5.2.2 Statistische Ergebnisse

Die Verfahrensweise, die zur Bestimmung der Präzision und Messunsicherheit für die Daten der Robustheitsuntersuchung Anwendung fand, wurde auch für die Daten der Validierungsringversuche angewandt. Die Abgrenzung des dreistufigen Konfidenzbereichs basiert auf der Variante 3, d.h. dem Verhältnis der Messunsicherheitsgrenzen mit insgesamt 3 Grenzen. Die probenspezifischen Mittelwerte und Wiederhol- sowie Vergleichstandardabweichungen basieren auf den robusten Berechnungsmethoden gemäß DIN 38402-45.

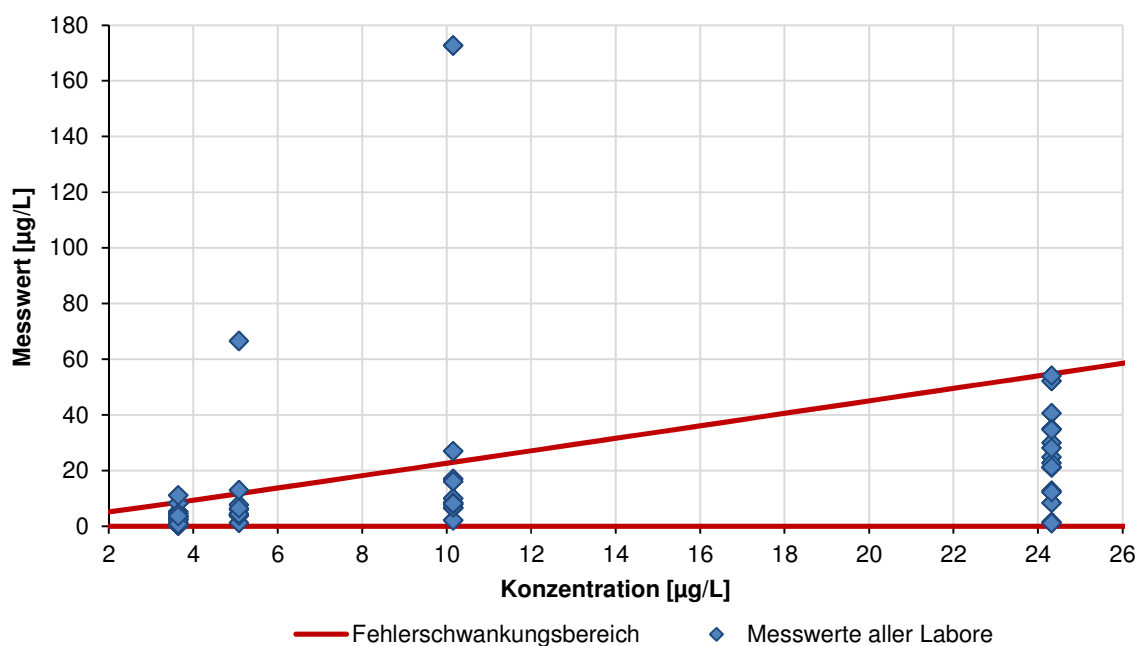
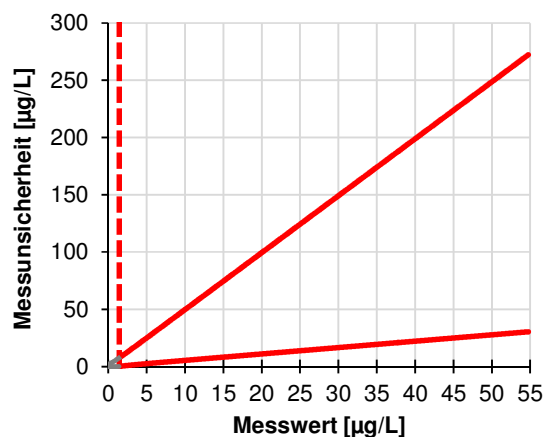
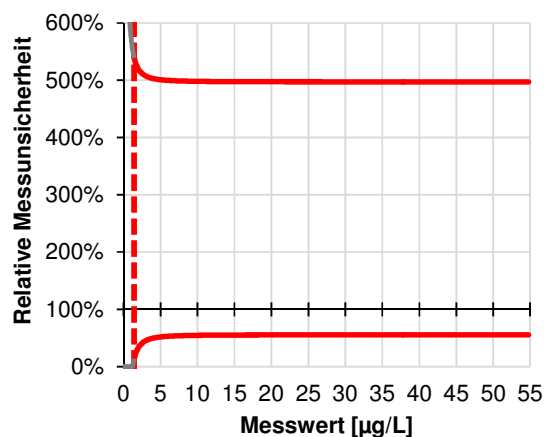
Da das zur Berechnung der Messunsicherheit verwendete additive Varianzmodell mindestens 4 Proben auf unterschiedlichem Konzentrationsniveau voraussetzt, wurde die Präzisions- und Messunsicherheitsbestimmung nur für die untersuchten Einzelsubstanzen der PAK durchgeführt.

Im Folgenden sind die ermittelten Ergebnisse in analoger Form - wie in Abschnitt 5.1.2 auf Seite 27 bereits beschrieben - aufgeführt. Die Ergebnisse sind getrennt für die beiden verwendeten Analyseverfahren aufgelistet, zuerst für den Schüttelversuch nach DIN 19527 und im Anschluss für den Säulenversuch nach DIN 19528.

5.2.2.1 Acenaphthen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	24,33	11,8%	8,4%	69,9%	62,5%
MS 2	10,15	6,3%	8,4%	55,7%	63,1%
TL 1	3,65	5,8%	8,4%	70,9%	67,7%
TL 2	5,08	8,5%	8,4%	61,1%	65,2%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,960
	proportional (B)		0,084		0,624

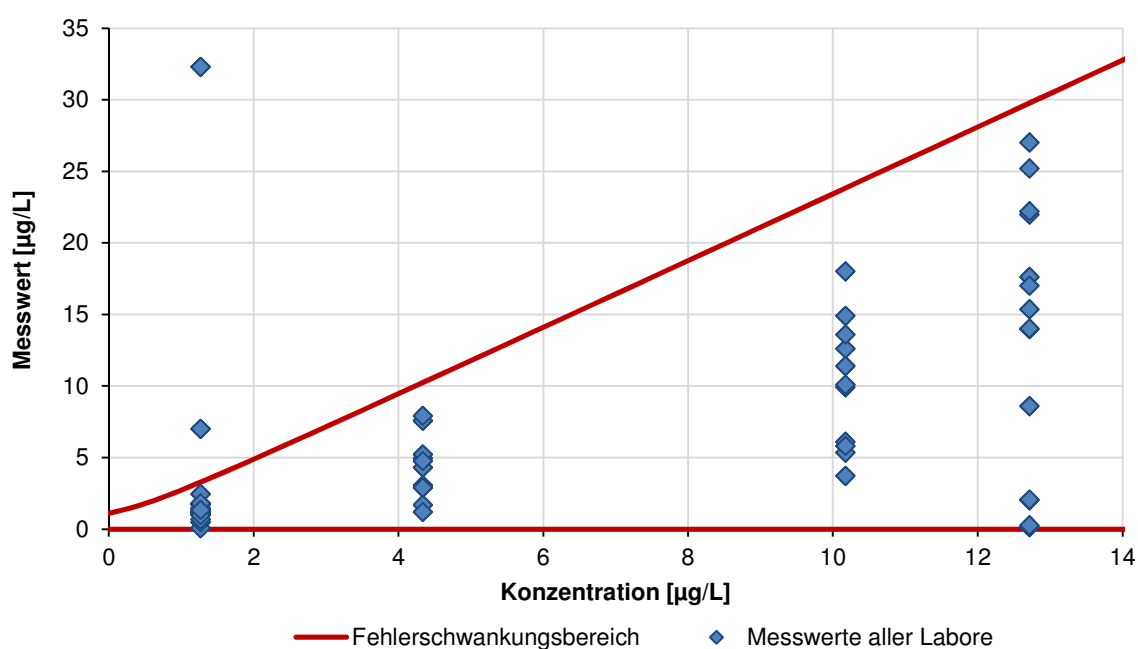
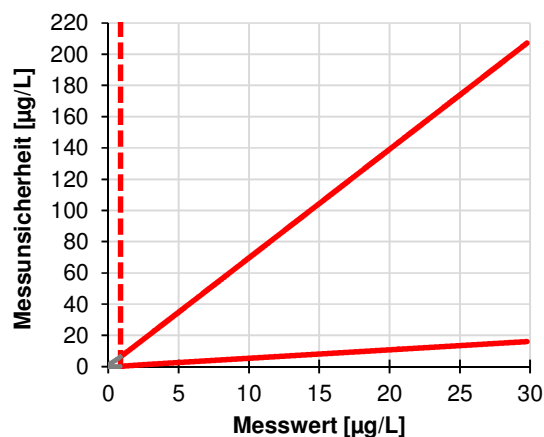
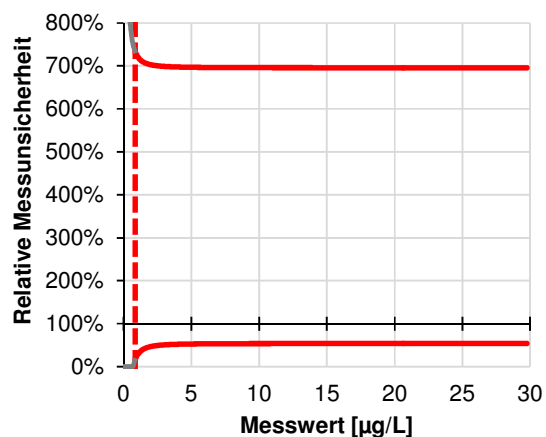
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.2 Anthracen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	12,72	6,8%	6,3%	81,8%	67,0%
MS 2	10,17	7,0%	6,4%	51,3%	67,1%
TL 1	1,27	16,1%	15,1%	80,2%	79,8%
TL 2	4,34	5,4%	7,4%	65,2%	68,1%
Fehleranteil	konstant (A)		0,175		0,552
	proportional (B)		0,062		0,669

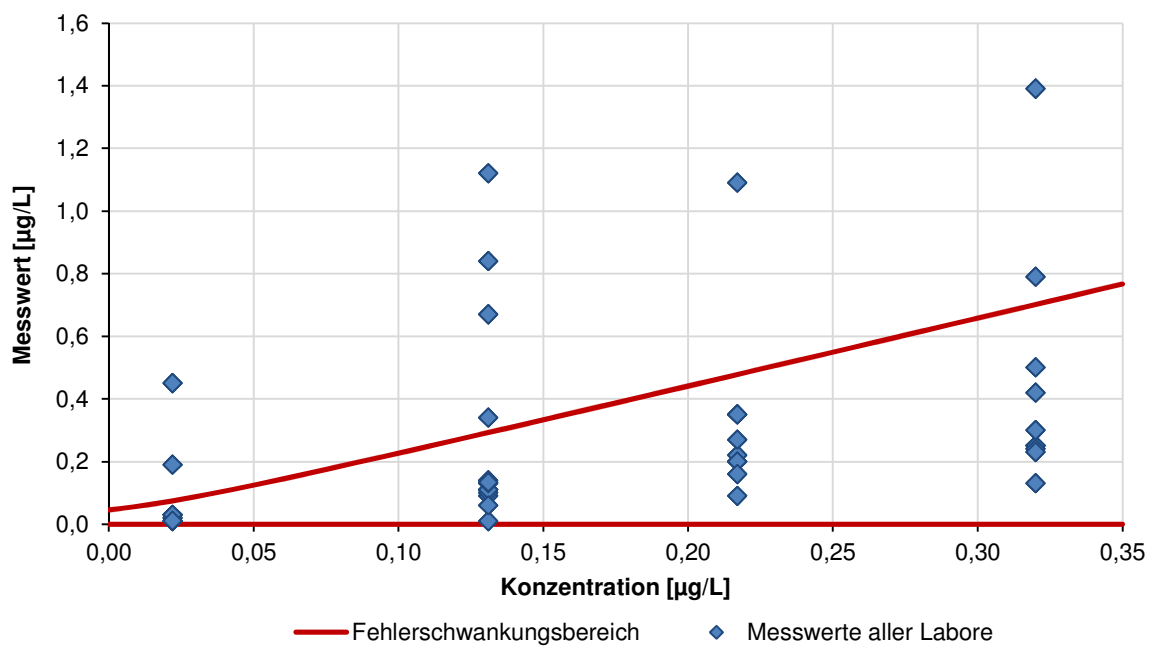
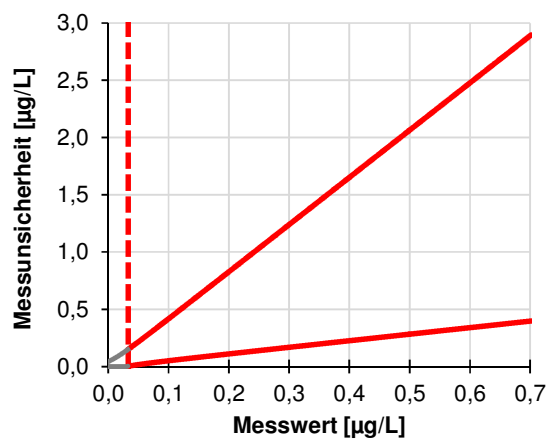
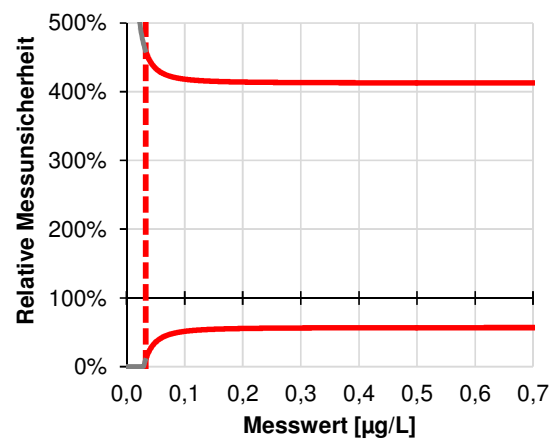
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.3 Benzo[a]anthracen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,13	16,8%	15,1%	68,7%	61,7%
MS 2	0,32	19,7%	15,1%	46,3%	59,6%
TL 1	0,02	9,1%	15,1%	118,2%	119,6%
TL 2	0,22	12,4%	15,1%	65,4%	60,1%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,023
	proportional (B)		0,151		0,592

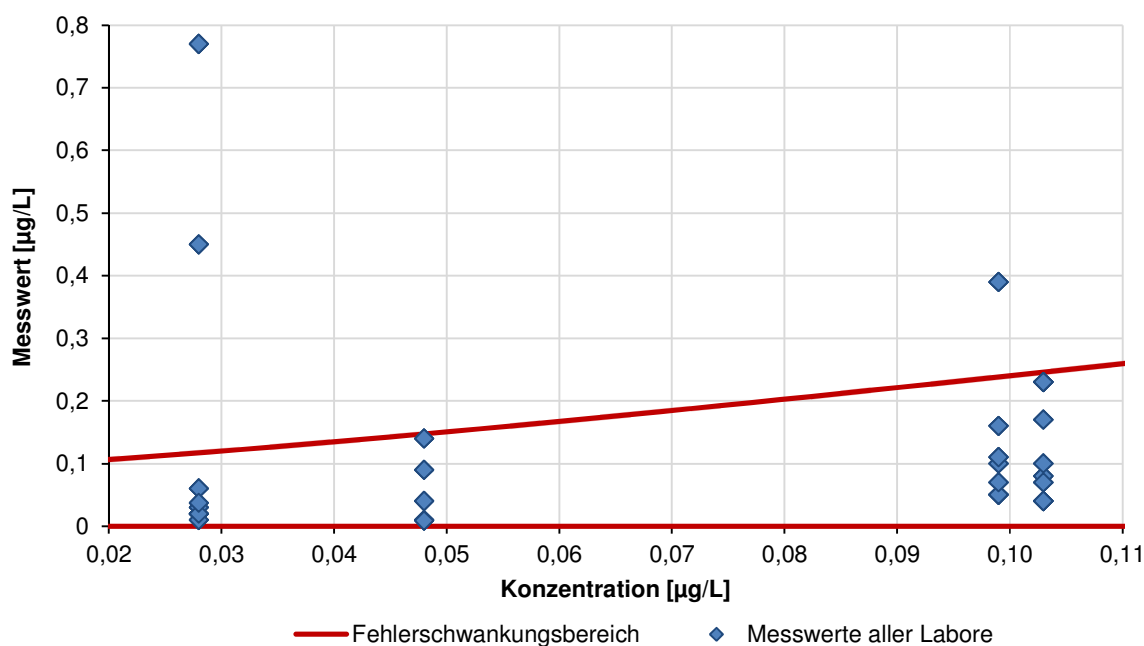
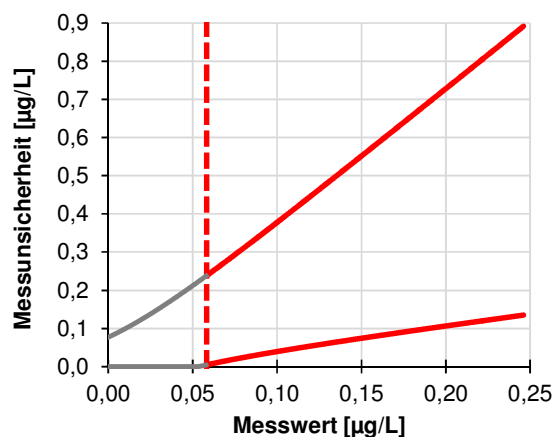
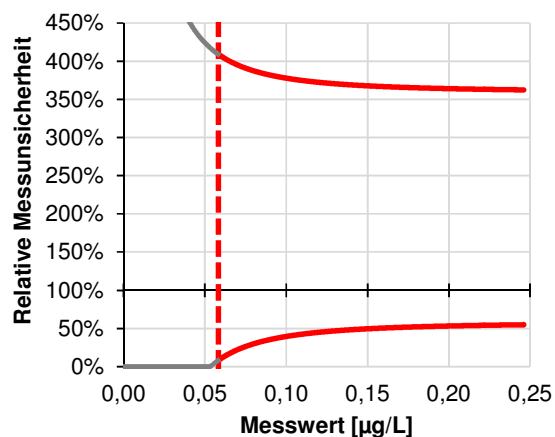
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.4 Benzo[a]pyren – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,028	28,6%	29,6%	117,9%	159,2%
MS 2	0,099	44,4%	29,6%	75,8%	70,4%
TL 1	0,048	20,8%	29,6%	133,3%	103,6%
TL 2	0,103	16,5%	29,6%	55,3%	69,4%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,042
	proportional (B)		0,296		0,564

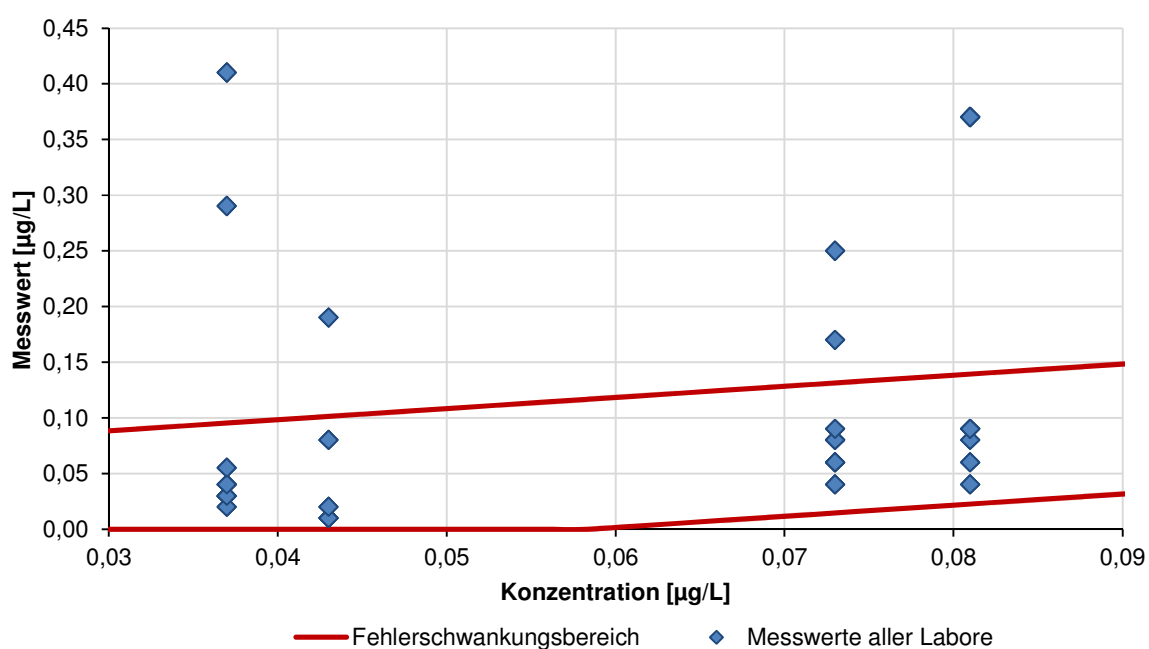
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

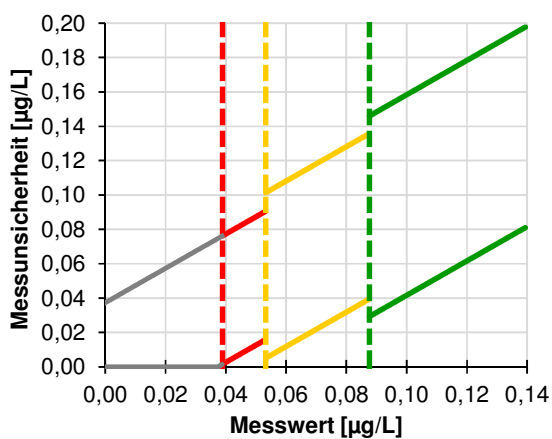
5.2.2.5 Benzo[b]fluoranthen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,037	21,6%	26,4%	67,6%	78,9%
MS 2	0,081	45,7%	26,4%	45,7%	36,0%
TL 1	0,043	9,3%	26,4%	79,1%	67,9%
TL 2	0,073	12,3%	26,4%	21,9%	40,0%
Fehleranteil	konstant (A)		0,000		0,029
	proportional (B)		0,264		0,000

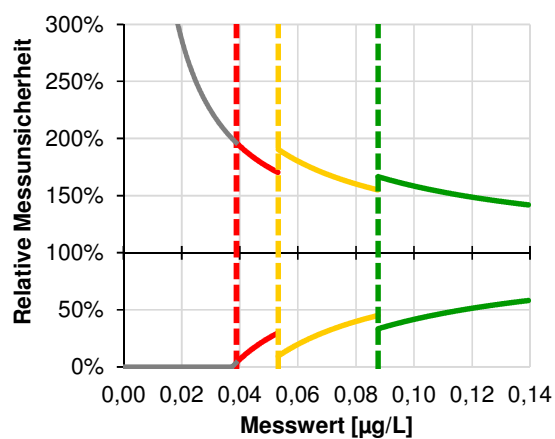
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



Absolute Messunsicherheitsintervalle



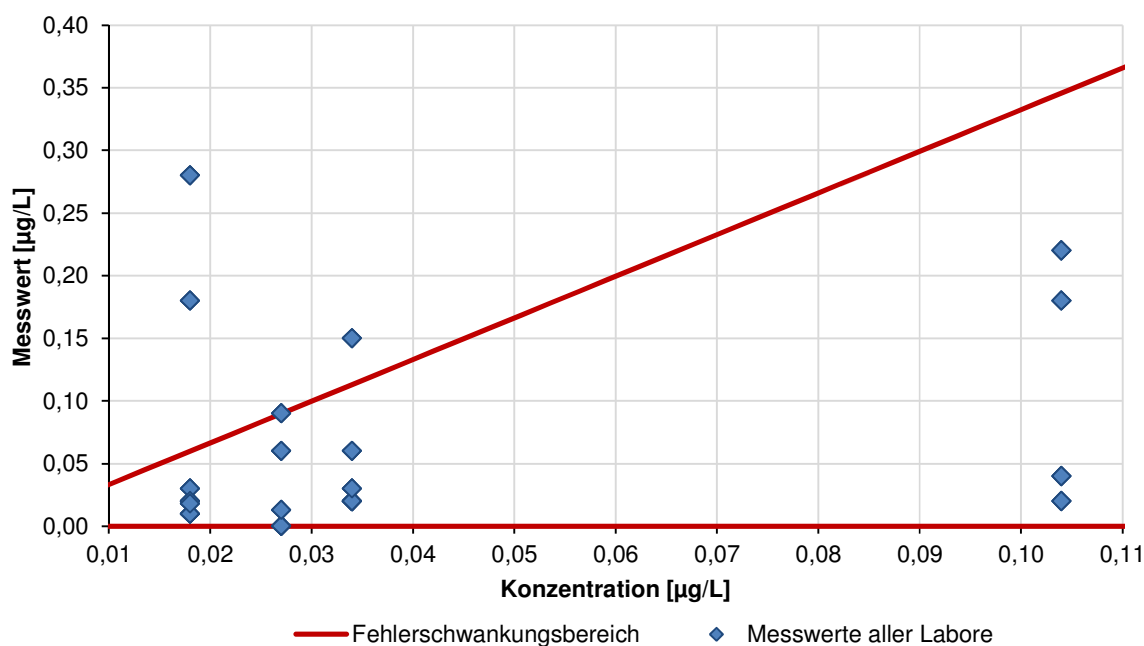
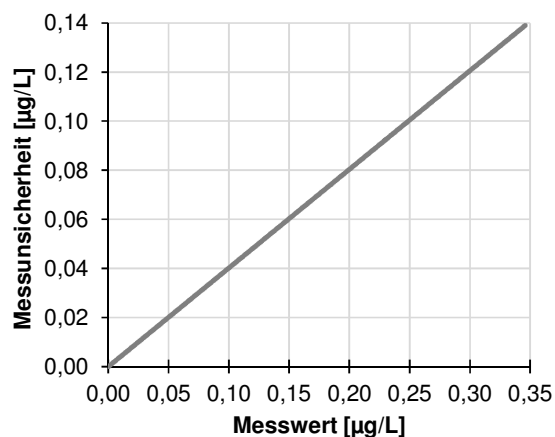
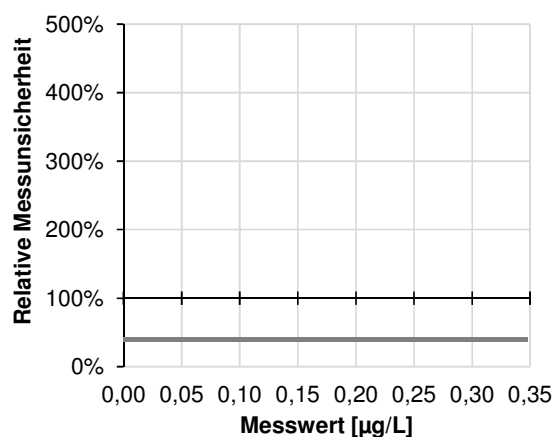
Relative Messunsicherheitsintervalle



5.2.2.6 Benzo[g,h,i]perylen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,018	38,9%	43,6%	94,4%	116,3%
MS 2	0,104	69,2%	43,6%	169,2%	116,3%
TL 1	0,027	29,6%	43,6%	107,4%	116,3%
TL 2	0,034	20,6%	43,6%	70,6%	116,3%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,000
	proportional (B)		0,436		1,163

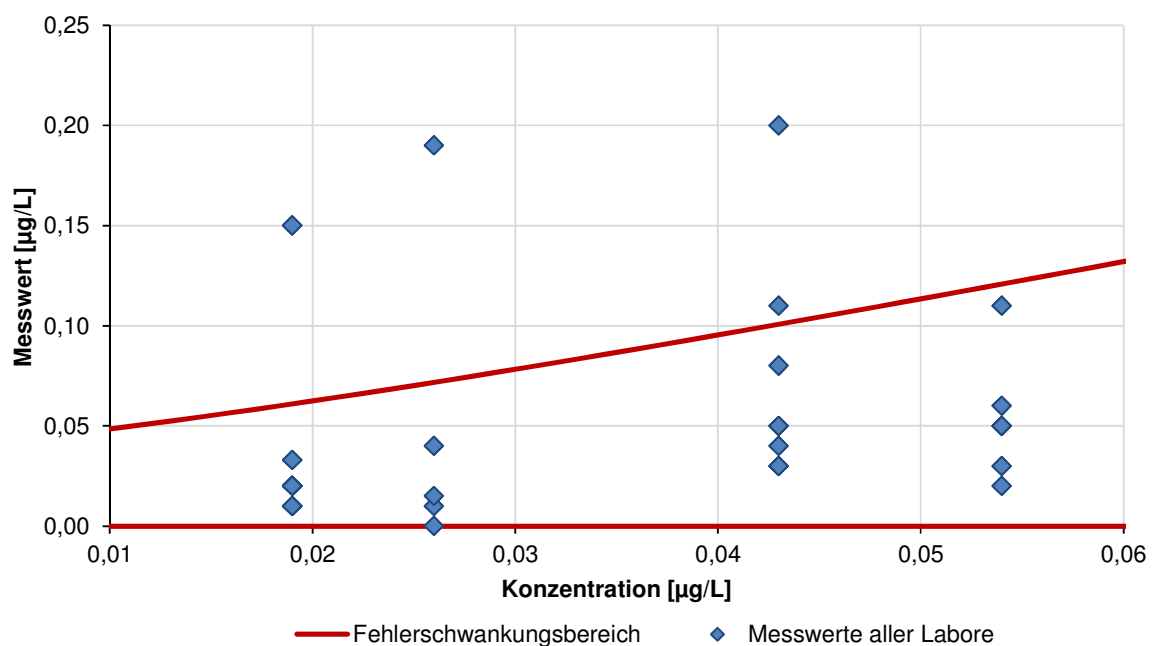
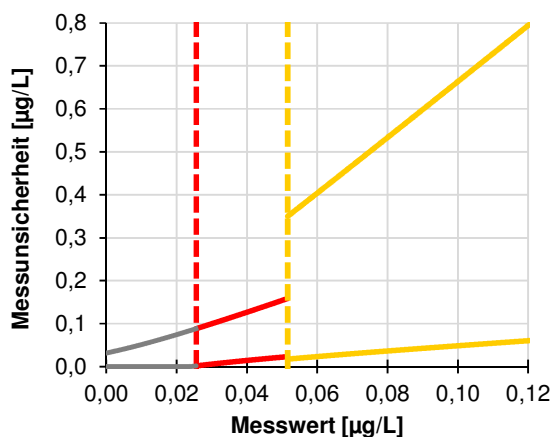
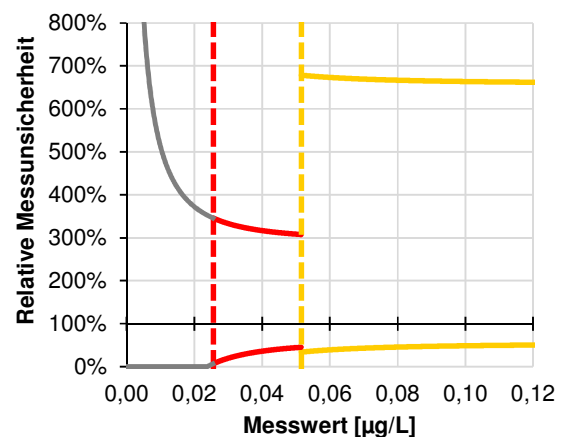
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.7 Benzo[k]fluoranthen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,019	26,3%	37,3%	78,9%	110,5%
MS 2	0,054	57,4%	37,3%	68,5%	61,9%
TL 1	0,026	26,9%	37,3%	119,2%	88,1%
TL 2	0,043	32,6%	37,3%	44,2%	67,2%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,019
	proportional (B)		0,373		0,514

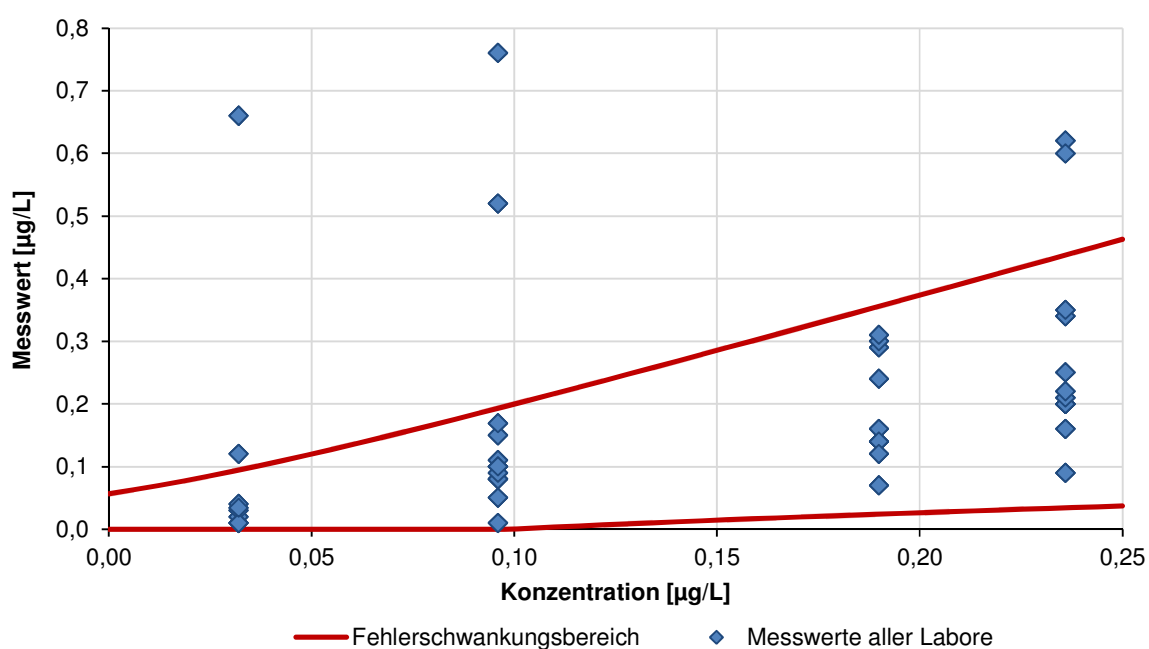
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

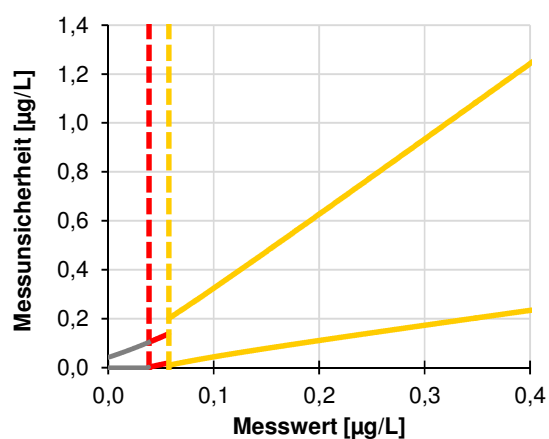
5.2.2.8 Chrysen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,10	28,1%	26,8%	59,4%	50,5%
MS 2	0,24	20,3%	26,6%	34,7%	42,8%
TL 1	0,03	28,1%	28,0%	90,6%	97,6%
TL 2	0,19	22,1%	26,7%	45,8%	43,7%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,003		0,028
	proportional (B)		0,266		0,410

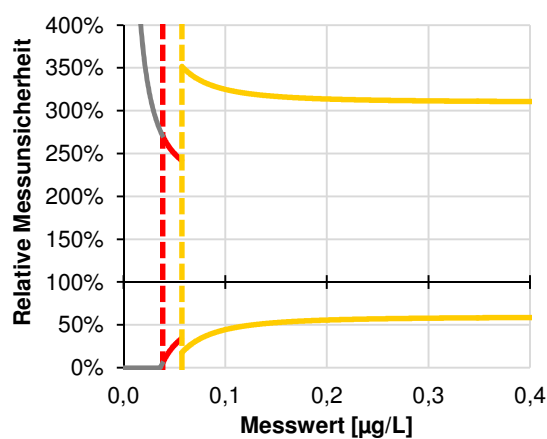
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



Absolute Messunsicherheitsintervalle



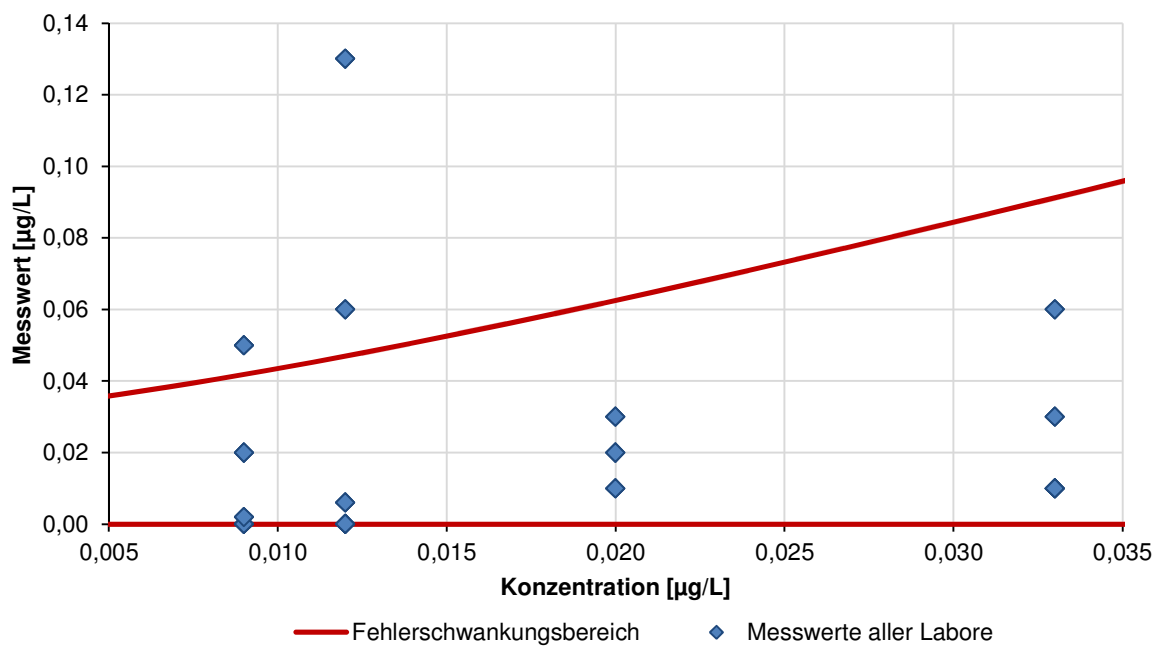
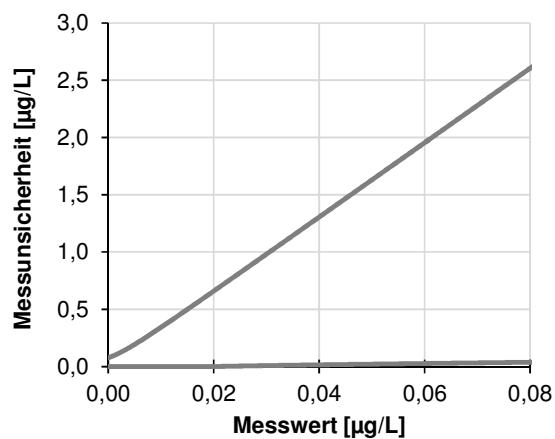
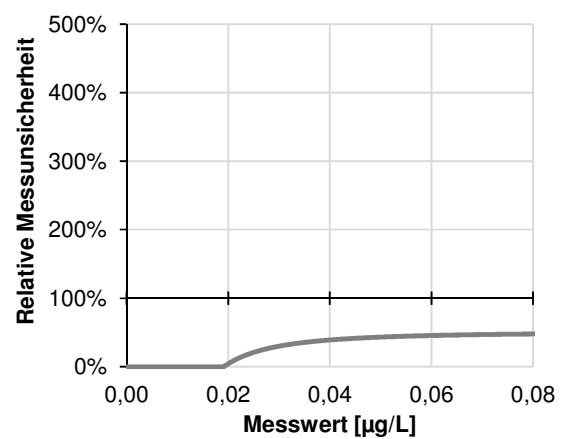
Relative Messunsicherheitsintervalle



5.2.2.9 Dibenzo[a,h]anthracen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,012	8,3%	0,0%	191,7%	145,7%
MS 2	0,033	0,0%	0,0%	97,0%	88,2%
TL 1	0,009	0,0%	0,0%	144,4%	182,4%
TL 2	0,020	0,0%	0,0%	70,0%	106,3%
Fehleranteil	konstant (A)		0,000		0,015
	proportional (B)		0,000		0,757

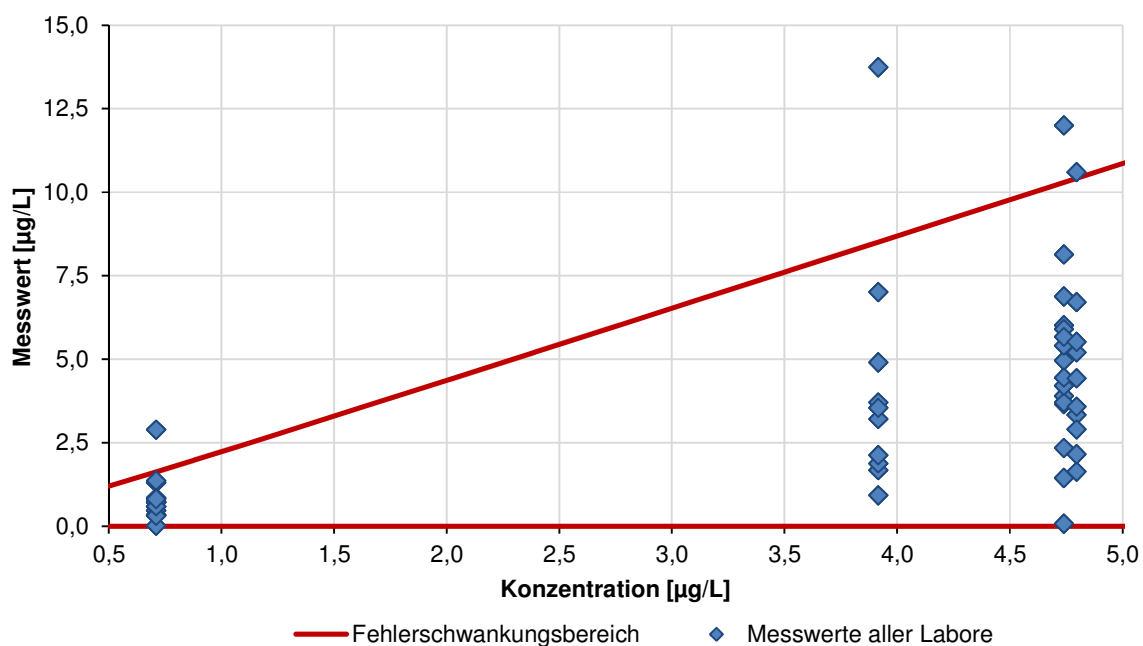
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.10 Fluoranthen – Schüttelversuch nach E DIN 19527

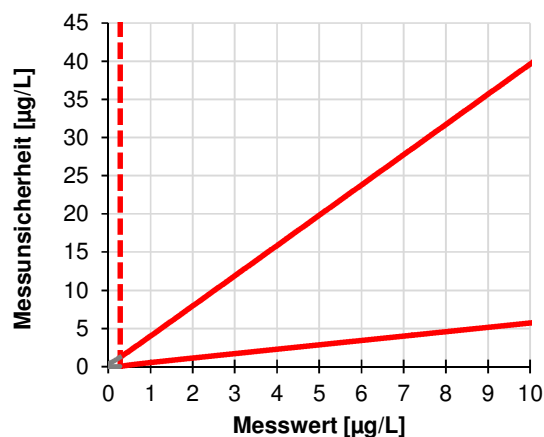
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	4,74	15,1%	11,2%	56,7%	58,6%
MS 2	4,80	13,8%	11,2%	57,2%	58,6%
TL 1	0,71	5,6%	11,2%	64,5%	64,6%
TL 2	3,92	6,9%	11,2%	61,8%	58,6%
Fehleranteil	konstant (A)		0,000		0,195
	proportional (B)		0,112		0,584

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



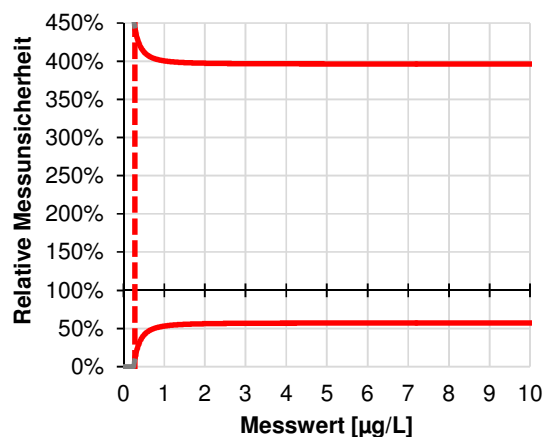
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

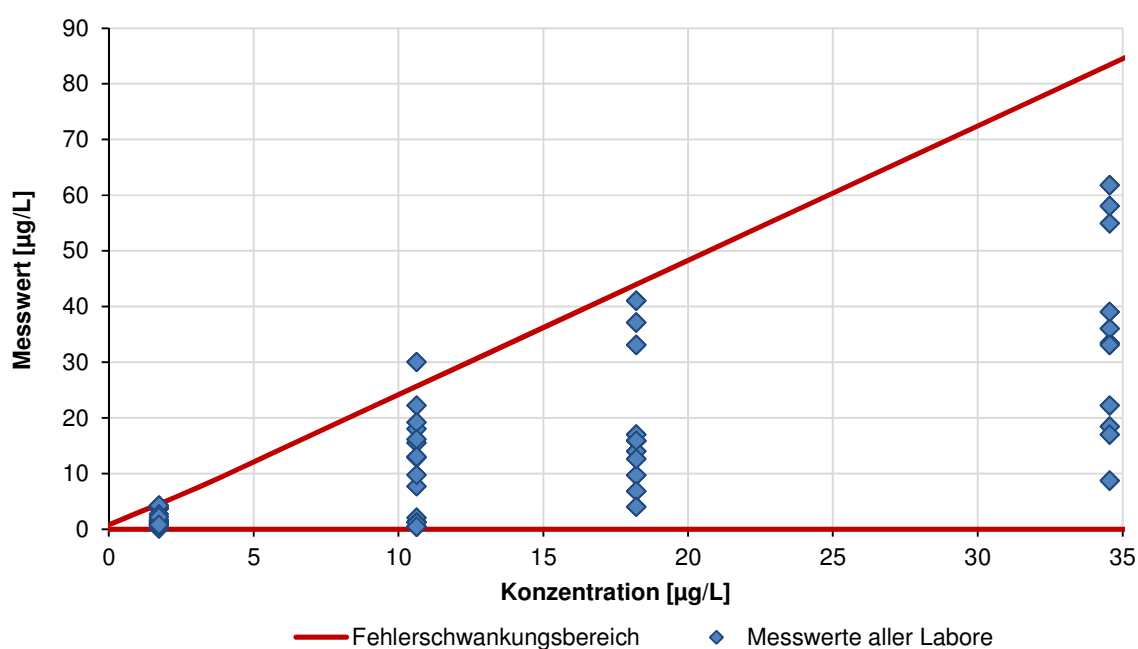
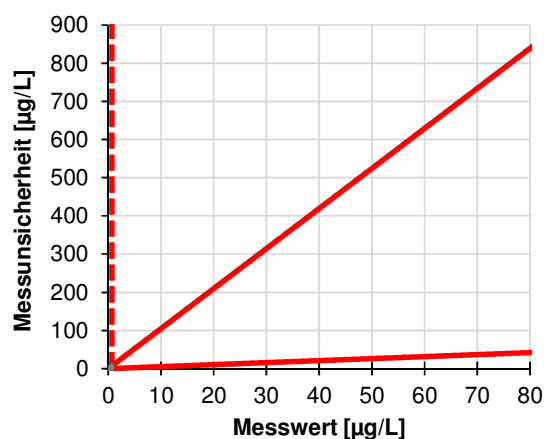
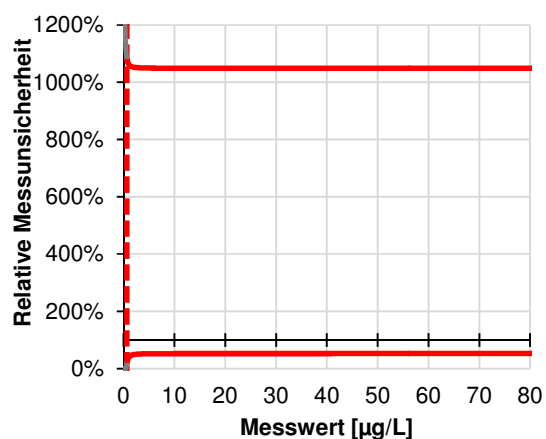
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.2.2.11 Fluoren – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	10,62	7,9%	7,2%	83,6%	70,8%
MS 2	34,56	5,0%	7,1%	64,0%	70,7%
TL 1	1,74	8,4%	8,5%	73,9%	74,2%
TL 2	18,22	8,2%	7,2%	63,1%	70,7%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,080		0,396
	proportional (B)		0,071		0,707

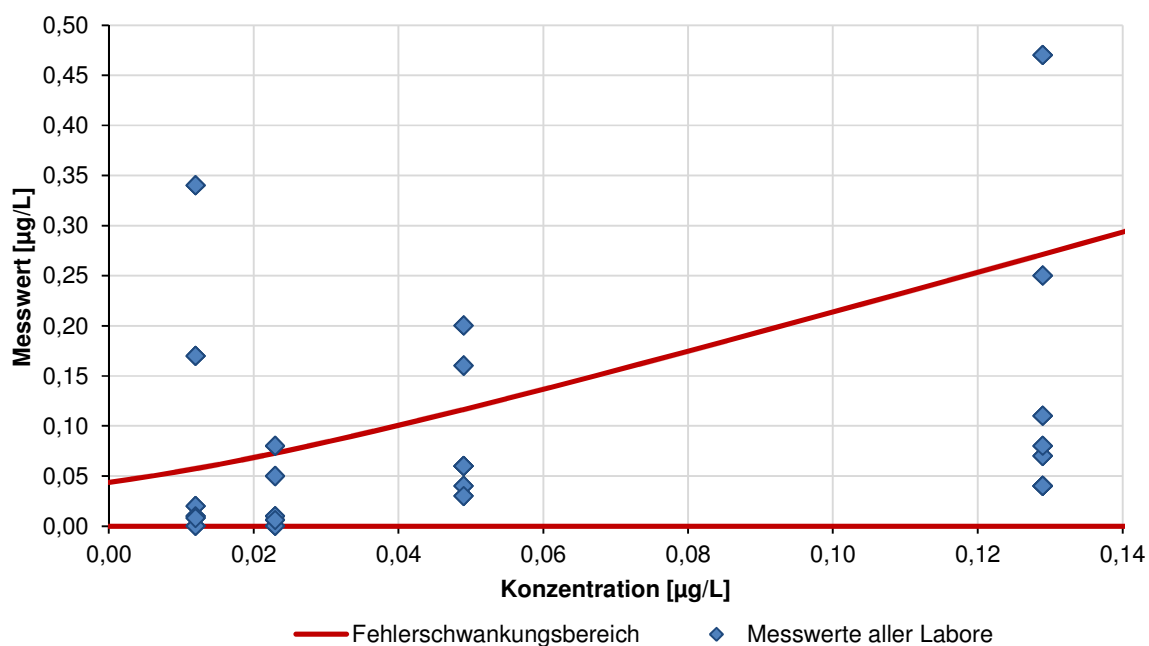
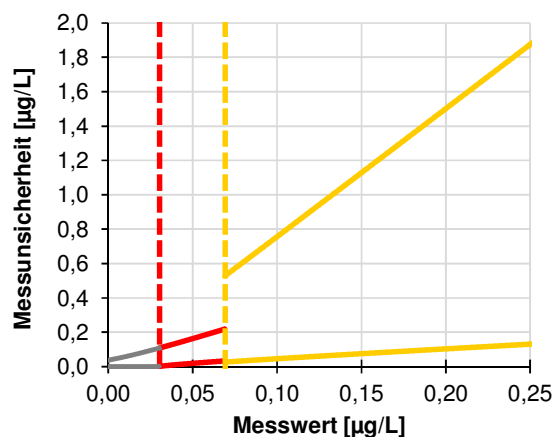
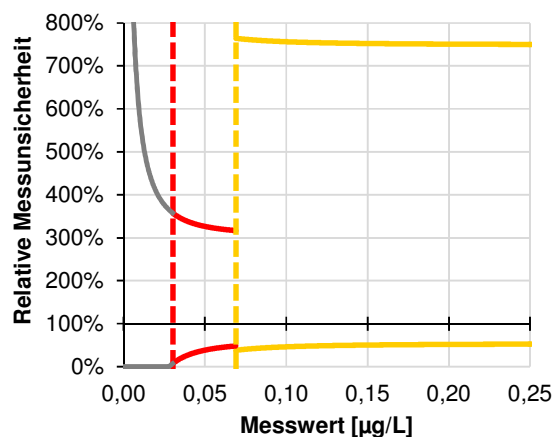
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.12 Indeno[1,2,3-cd]pyren – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,012	116,7%	82,5%	225,0%	189,6%
MS 2	0,129	38,8%	28,8%	65,1%	55,2%
TL 1	0,023	4,3%	49,2%	95,7%	108,6%
TL 2	0,049	14,3%	33,7%	44,9%	68,9%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,009		0,022
	proportional (B)		0,278		0,525

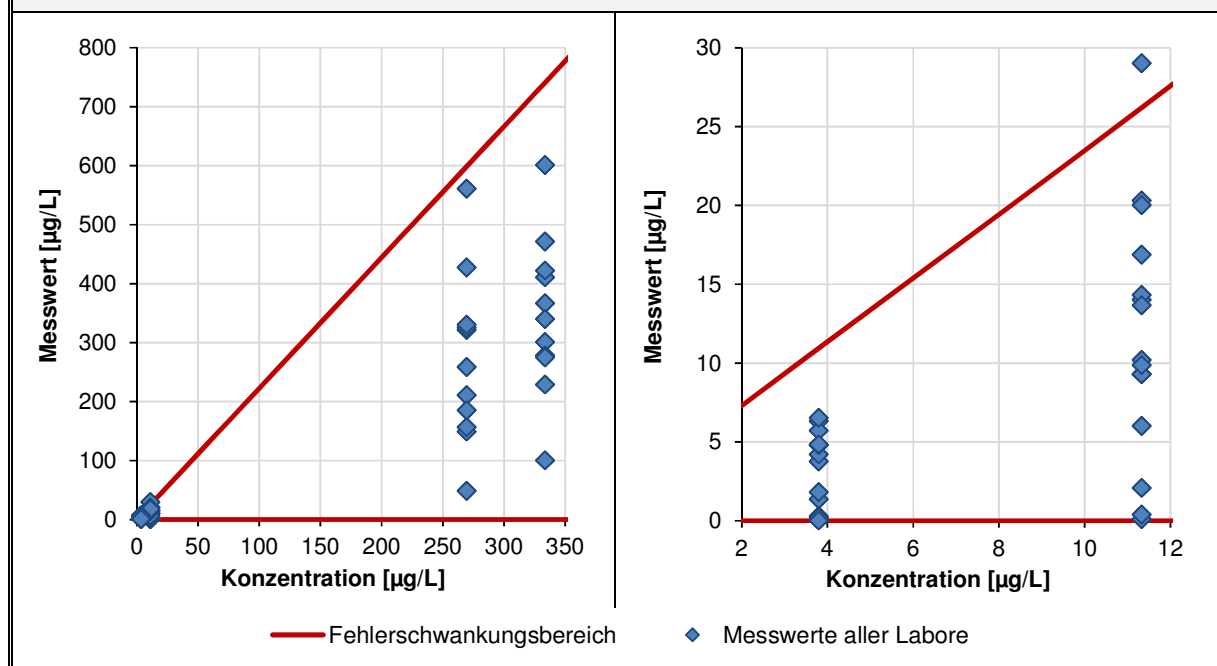
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.13 Naphthalin – Schüttelversuch nach E DIN 19527

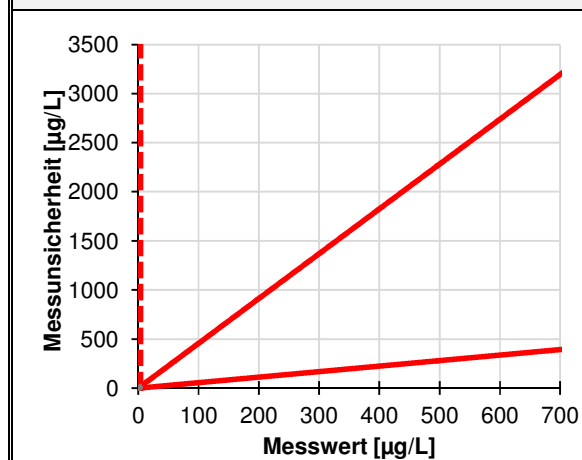
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	11,33	9,4%	7,0%	75,6%	64,4%
MS 2	333,59	2,6%	7,0%	46,8%	61,0%
TL 1	3,80	5,9%	7,0%	83,3%	86,7%
TL 2	269,64	8,0%	7,0%	64,4%	61,0%
Fehleranteil	konstant (A)		0,000		2,345
	proportional (B)		0,070		0,610

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



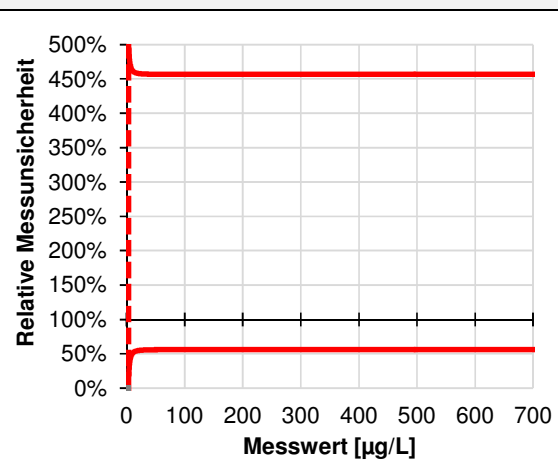
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

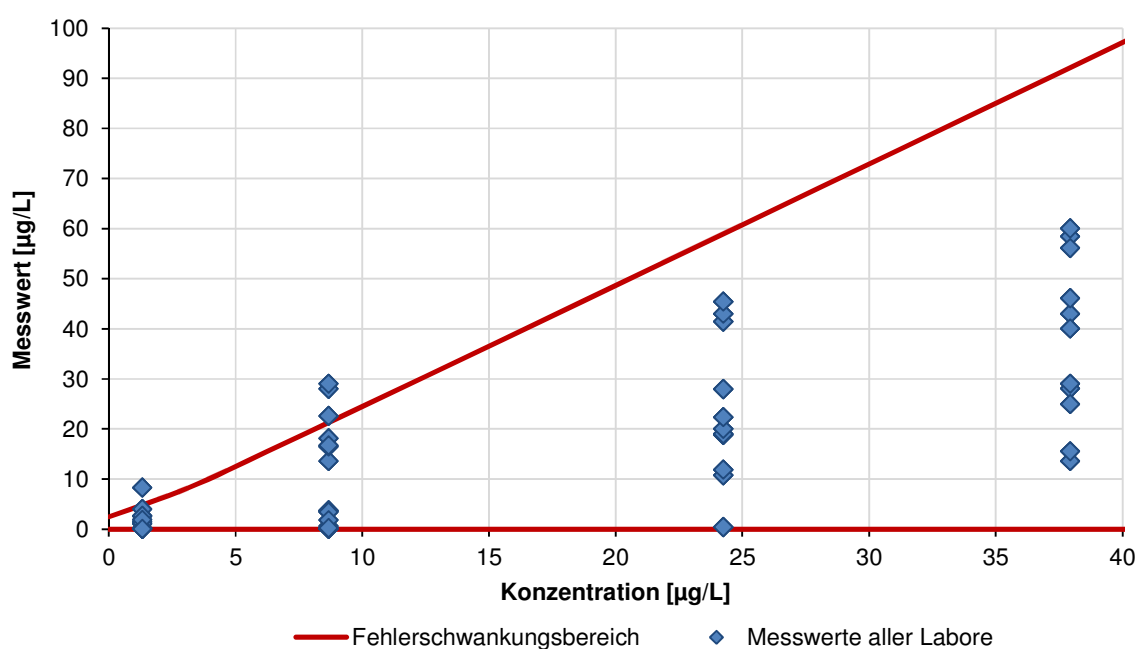
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.2.2.14 Phenanthren – Schüttelversuch nach E DIN 19527

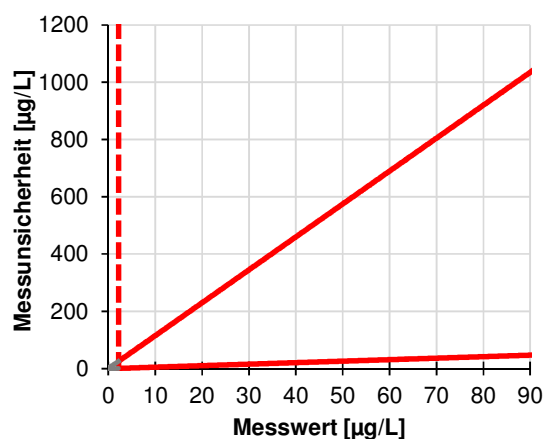
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	8,68	18,9%	11,1%	79,2%	72,8%
MS 2	37,94	7,1%	11,1%	57,9%	71,4%
TL 1	1,32	7,3%	11,1%	117,4%	118,1%
TL 2	24,25	5,7%	11,1%	77,3%	71,5%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		1,242
	proportional (B)		0,111		0,713

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



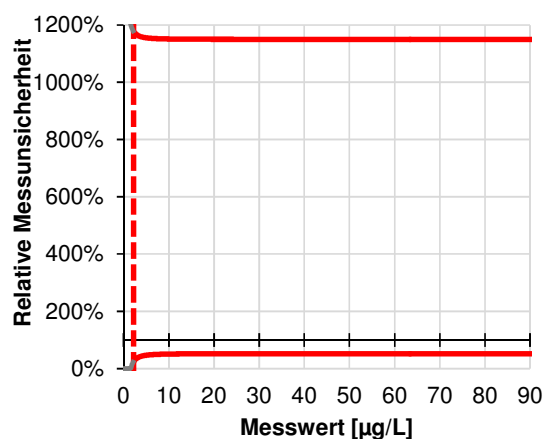
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

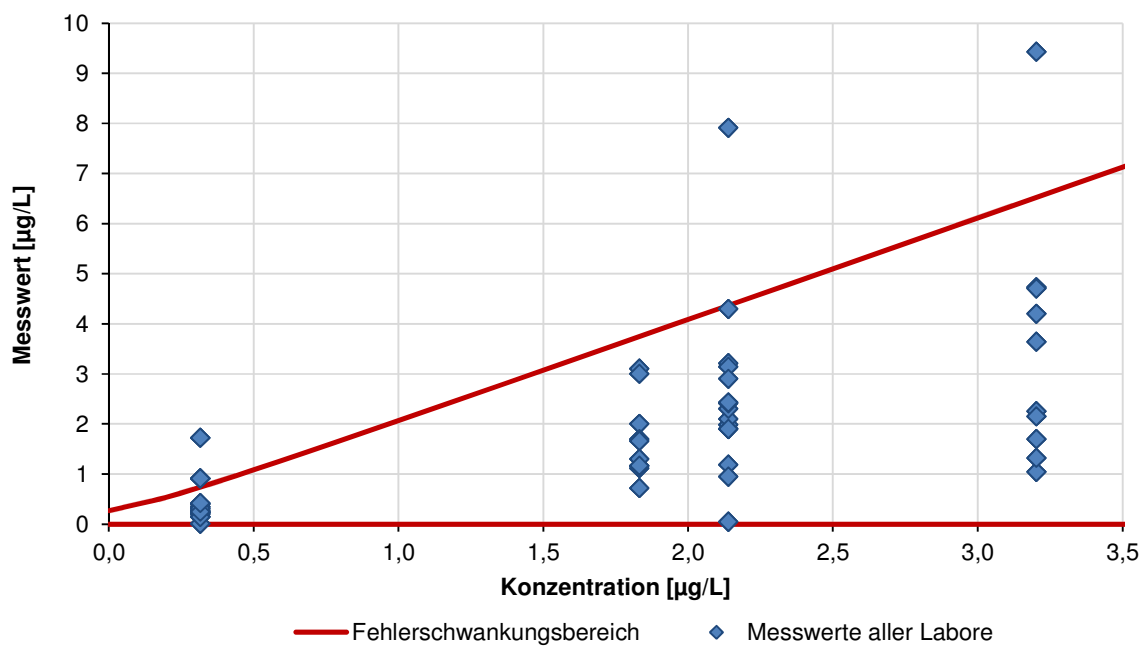
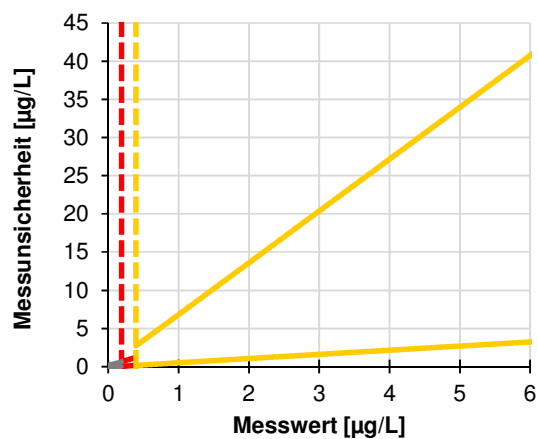
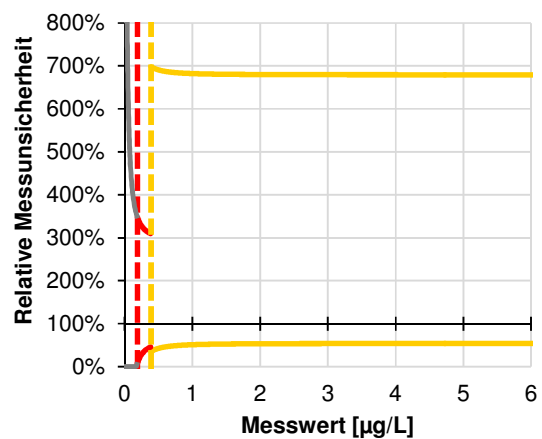
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.2.2.15 Pyren – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	2,14	11,5%	8,8%	49,7%	52,1%
MS 2	3,20	9,8%	8,8%	57,4%	51,9%
TL 1	0,32	6,6%	8,8%	67,4%	67,2%
TL 2	1,83	6,0%	8,8%	48,3%	52,2%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,136
	proportional (B)		0,088		0,517

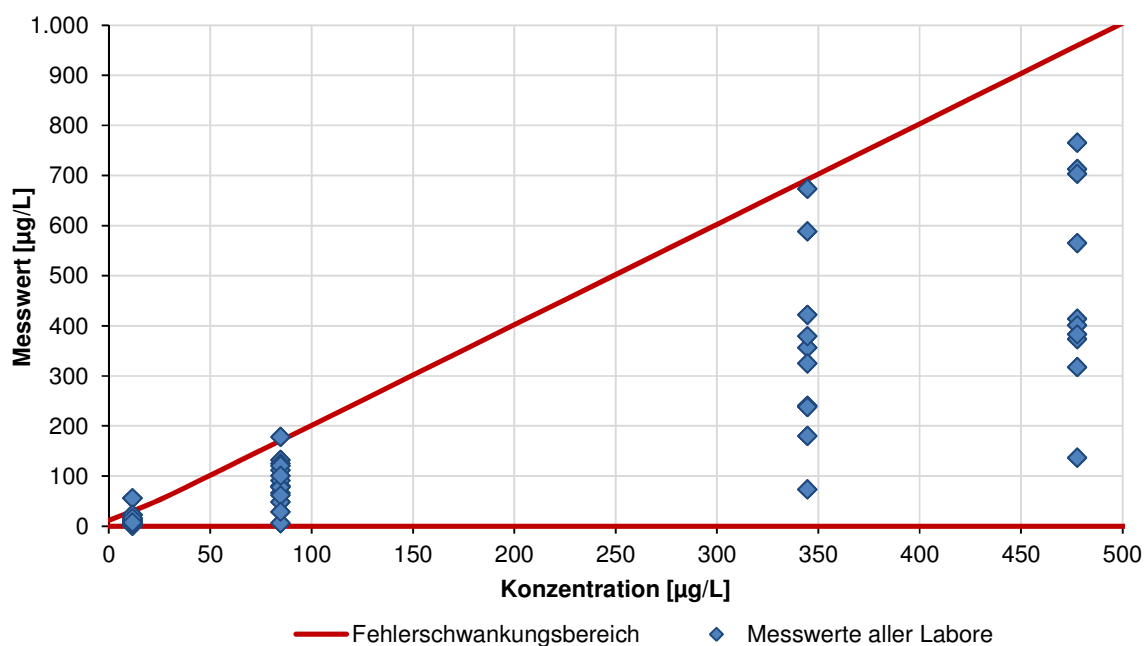
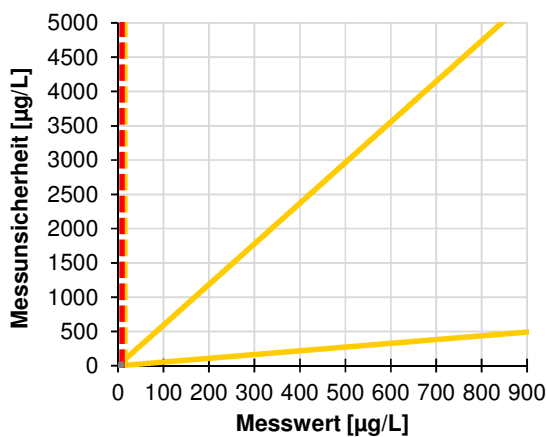
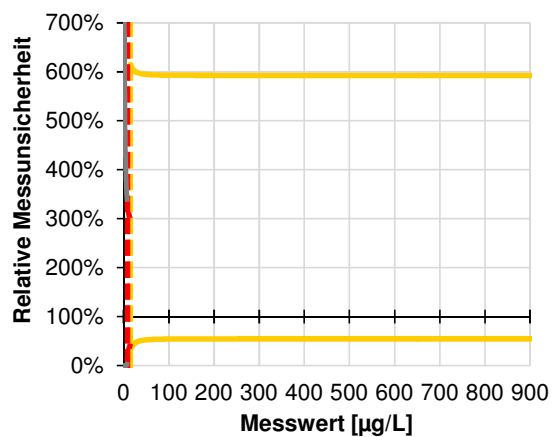
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

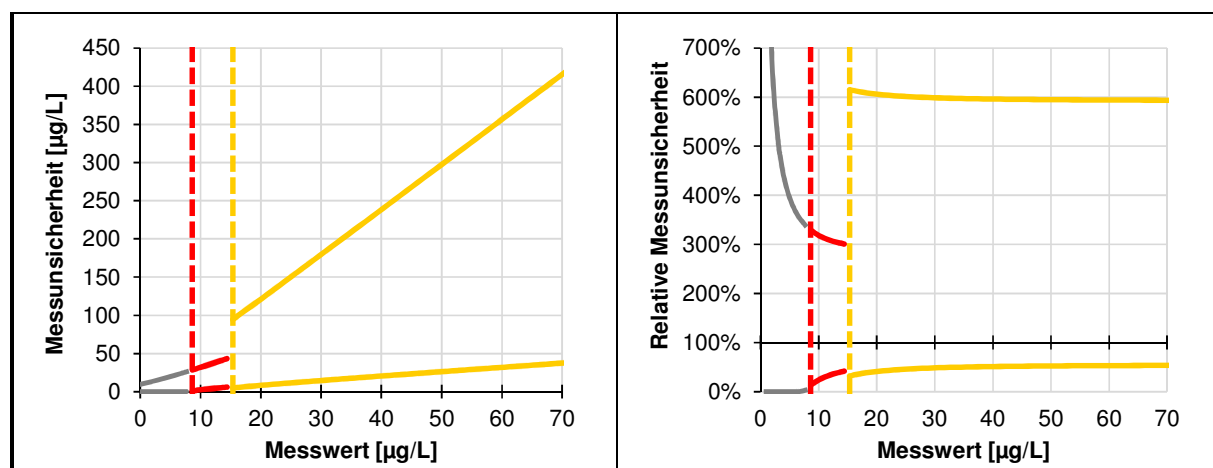
Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.16 Summe 16 EPA-PAK (ohne Acenaphtylen) – Schüttelversuch nach E DIN 19527

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	84,80	5,3%	5,1%	59,3%	50,8%
MS 2	477,66	2,0%	5,1%	33,2%	50,4%
TL 1	11,65	7,2%	7,2%	70,5%	70,9%
TL 2	344,60	6,8%	5,1%	55,7%	50,4%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,597		5,820
	proportional (B)		0,051		0,504

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

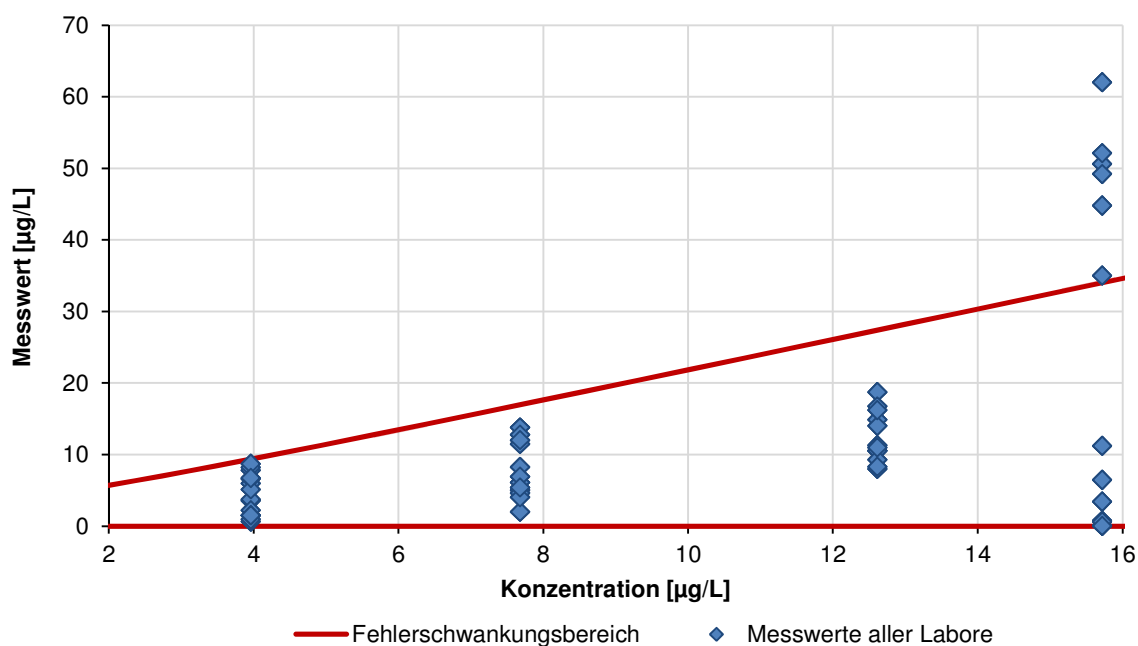
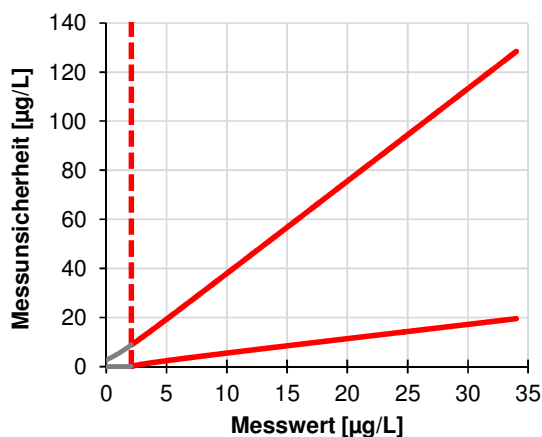
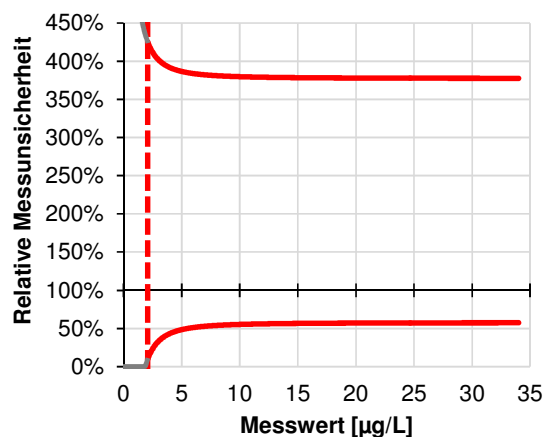
Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.2.2.17 Acenaphthen – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	15,72	20,4%	14,0%	76,1%	58,2%
MS 2	12,62	8,2%	14,0%	35,3%	58,6%
TL 1	3,96	16,1%	14,8%	70,6%	68,2%
TL 2	7,68	8,4%	14,2%	55,9%	60,5%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,202		1,459
	proportional (B)		0,139		0,574

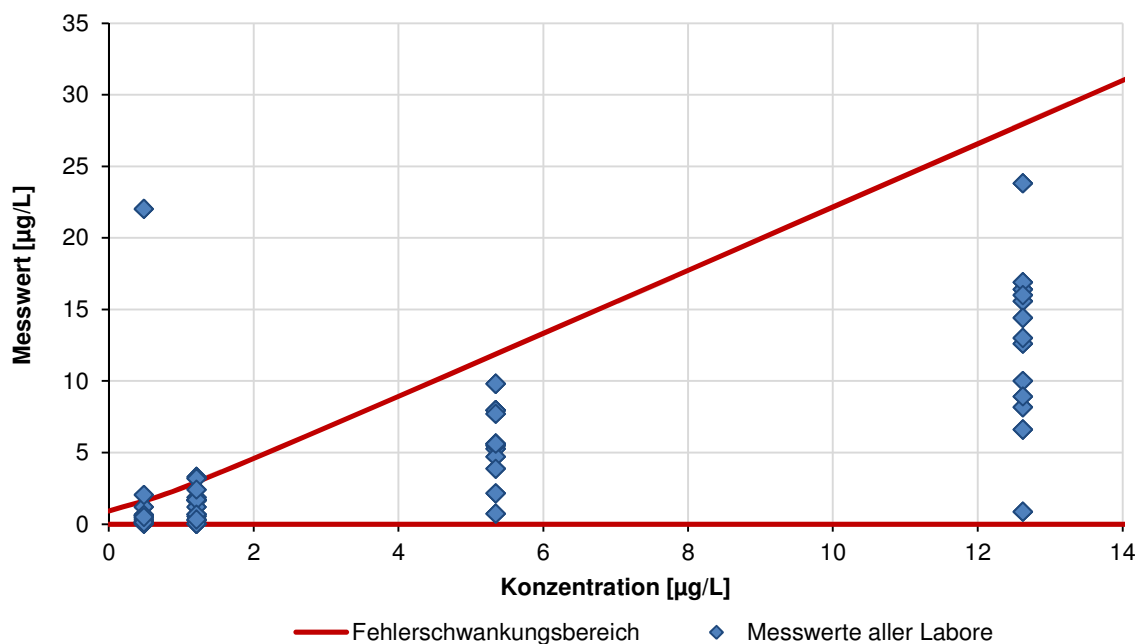
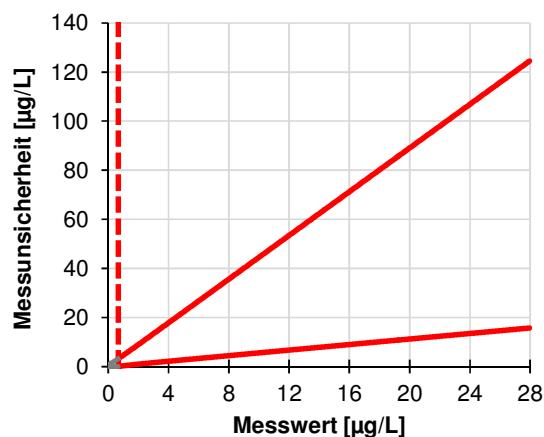
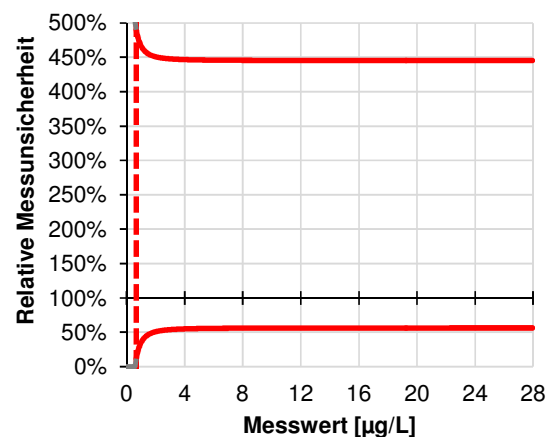
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.18 Anthracen – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,48	23,6%	25,2%	107,0%	113,0%
MS 2	12,63	5,3%	10,4%	52,0%	60,7%
TL 1	1,21	15,0%	13,8%	80,1%	71,5%
TL 2	5,35	13,7%	10,6%	64,6%	61,2%
Fehleranteil	konstant (A)		0,111		0,461
	proportional (B)		0,104		0,606

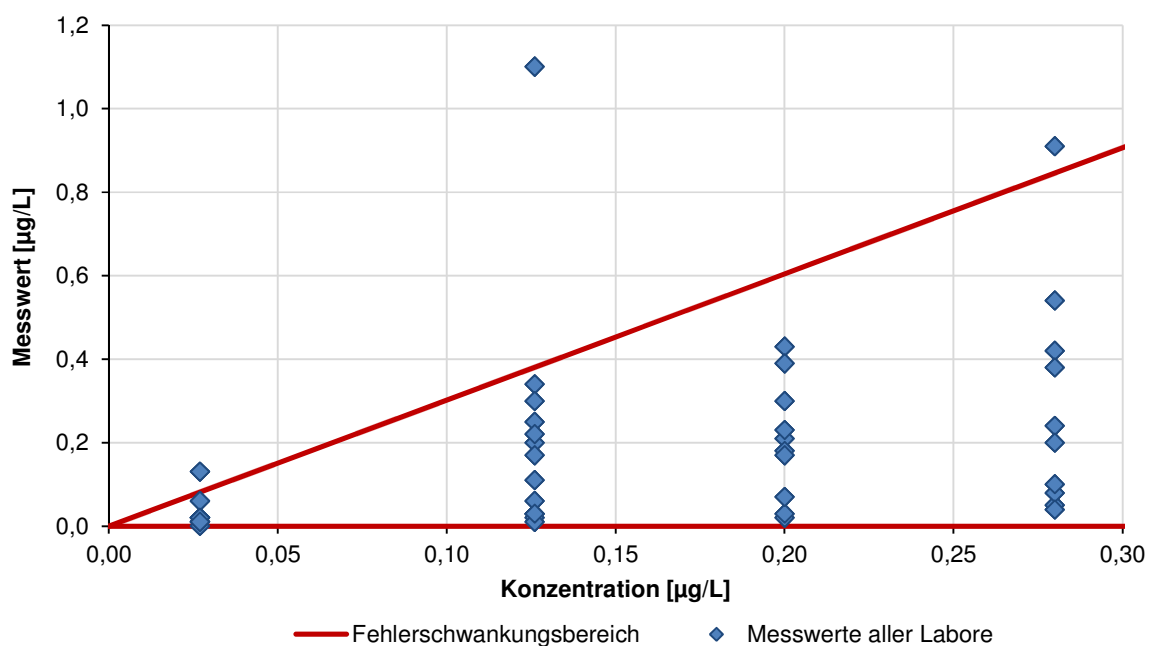
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.19 Benzo[a]anthracen – Säulenversuch nach DIN 19528

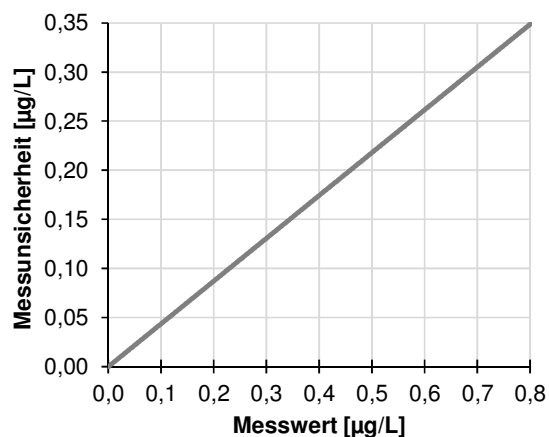
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,126	33,3%	22,7%	127,0%	101,1%
MS 2	0,280	15,0%	22,7%	102,9%	101,1%
TL 1	0,027	22,2%	22,7%	88,9%	101,1%
TL 2	0,200	15,5%	22,7%	79,0%	101,1%
Fehleranteil	konstant (A)		0,000		0,000
	proportional (B)		0,227		1,011

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



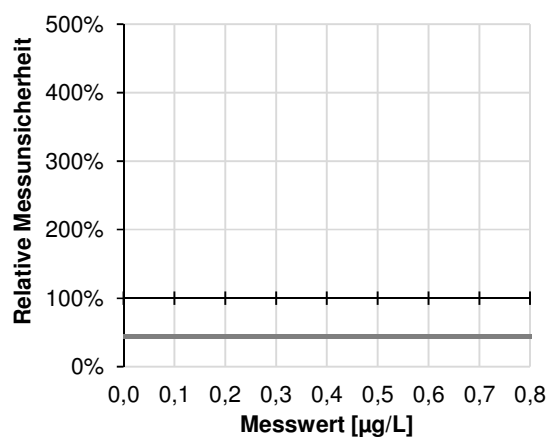
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

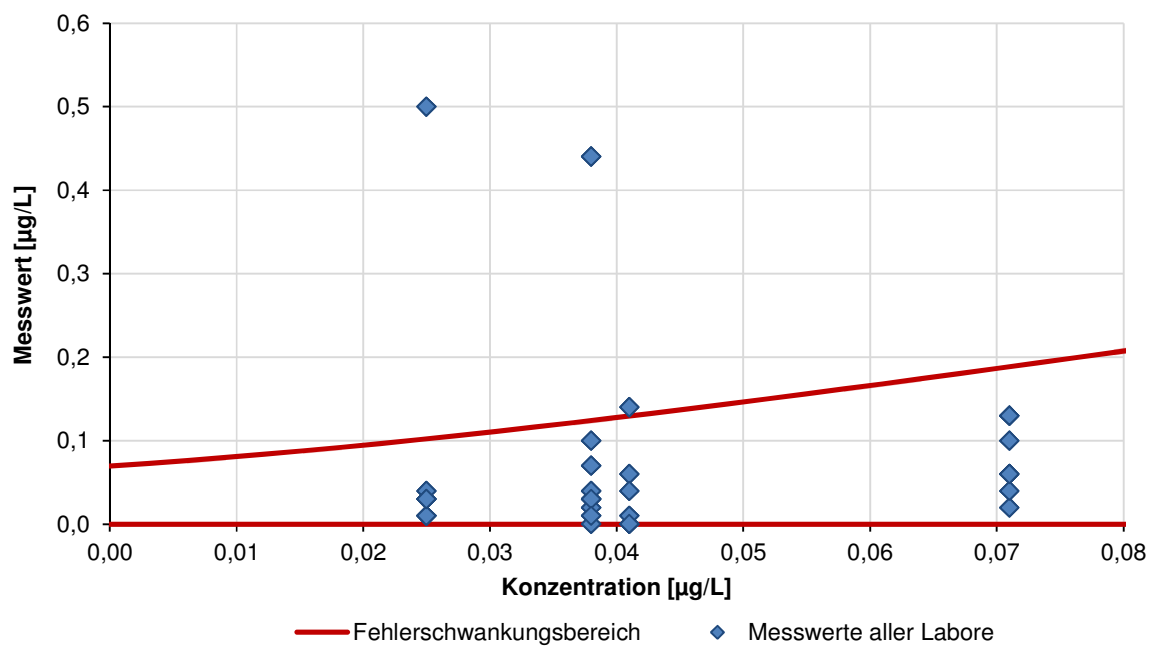
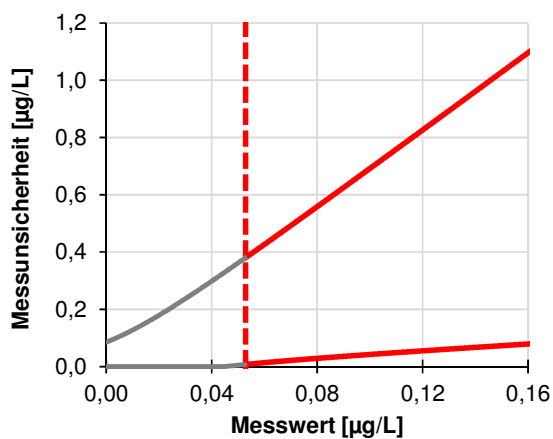
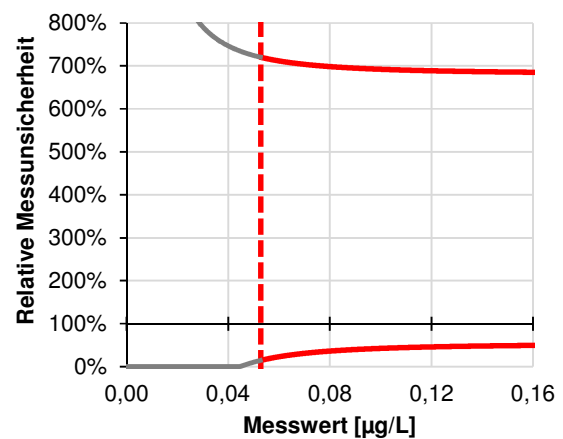
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.2.2.20 Benzo[a]pyren – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,038	39,5%	27,0%	102,6%	113,4%
MS 2	0,025	28,0%	28,8%	136,0%	154,5%
TL 1	0,041	0,0%	26,8%	136,6%	108,0%
TL 2	0,071	19,7%	26,0%	74,6%	82,8%
Fehleranteil	konstant (A)		0,003		0,035
	proportional (B)		0,256		0,666

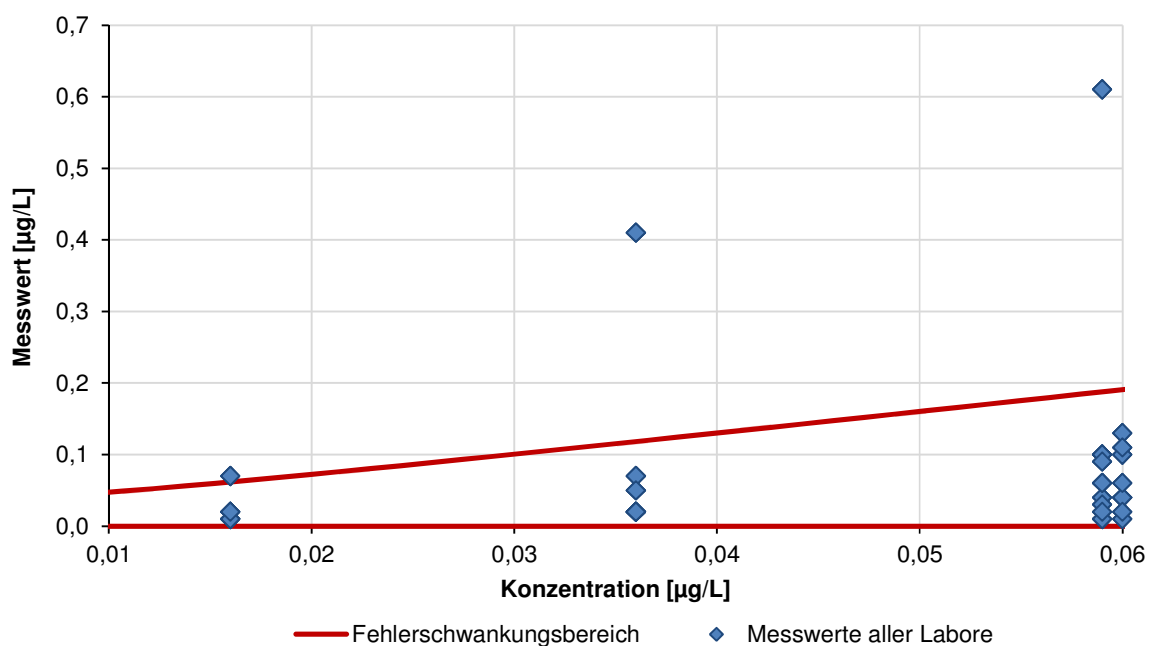
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.21 Benzo[b]fluoranthen – Säulenversuch nach DIN 19528

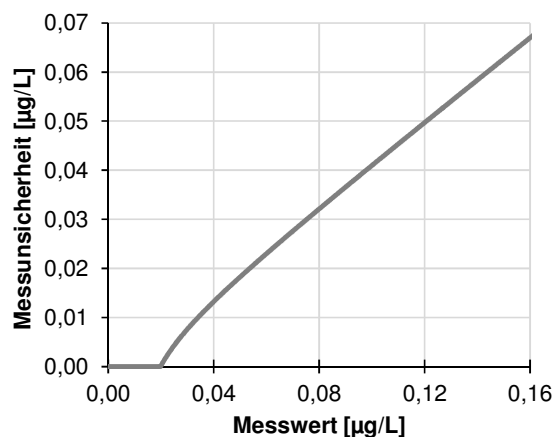
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,059	72,9%	48,4%	98,3%	109,1%
MS 2	0,036	22,2%	59,7%	166,7%	114,3%
TL 1	0,016	125,0%	107,1%	125,0%	143,4%
TL 2	0,060	23,3%	48,2%	60,0%	109,0%
Fehleranteil	konstant (A)		0,016		0,015
	proportional (B)		0,402		1,059

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



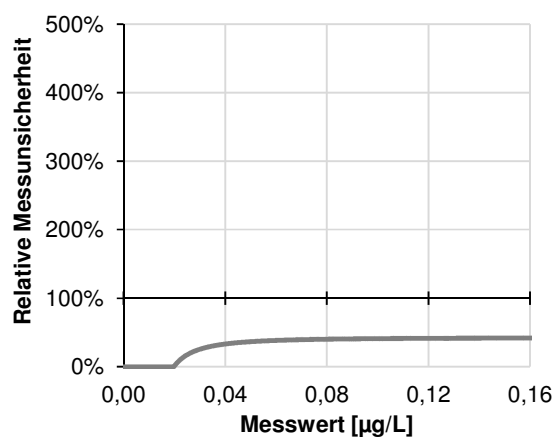
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

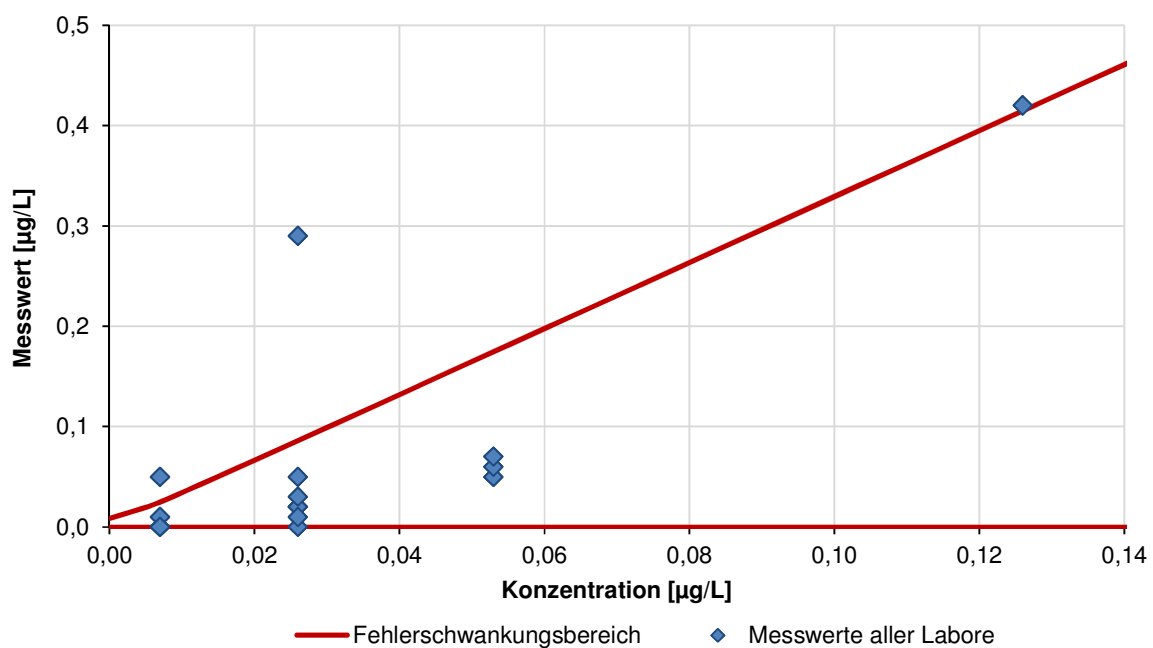
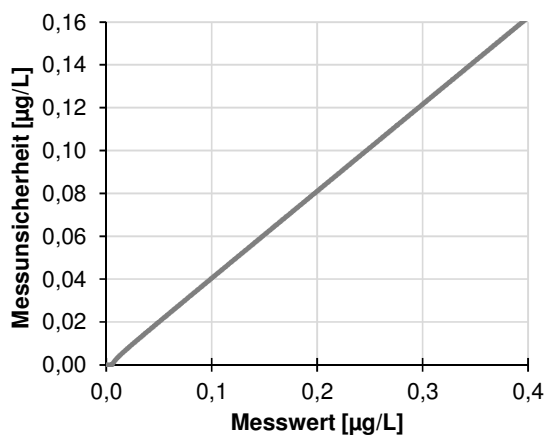
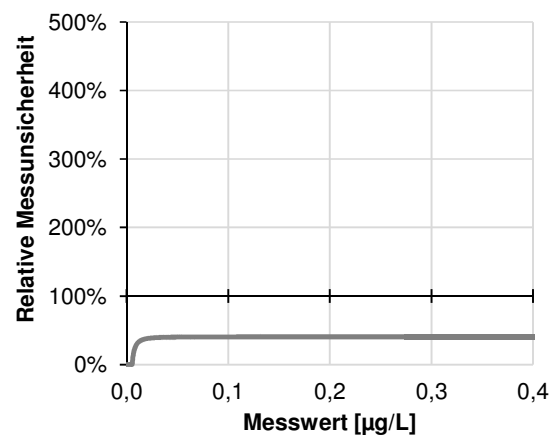
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.2.2.22 Benzo[g,h,i]perylen – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,026	30,8%	33,6%	138,5%	115,7%
MS 2	0,126	0,0%	23,6%	138,9%	114,5%
TL 1	0,007	85,7%	93,4%	128,6%	130,0%
TL 2	0,053	39,6%	26,0%	39,6%	114,8%
Fehleranteil	konstant (A)		0,006		0,004
	proportional (B)		0,231		1,145

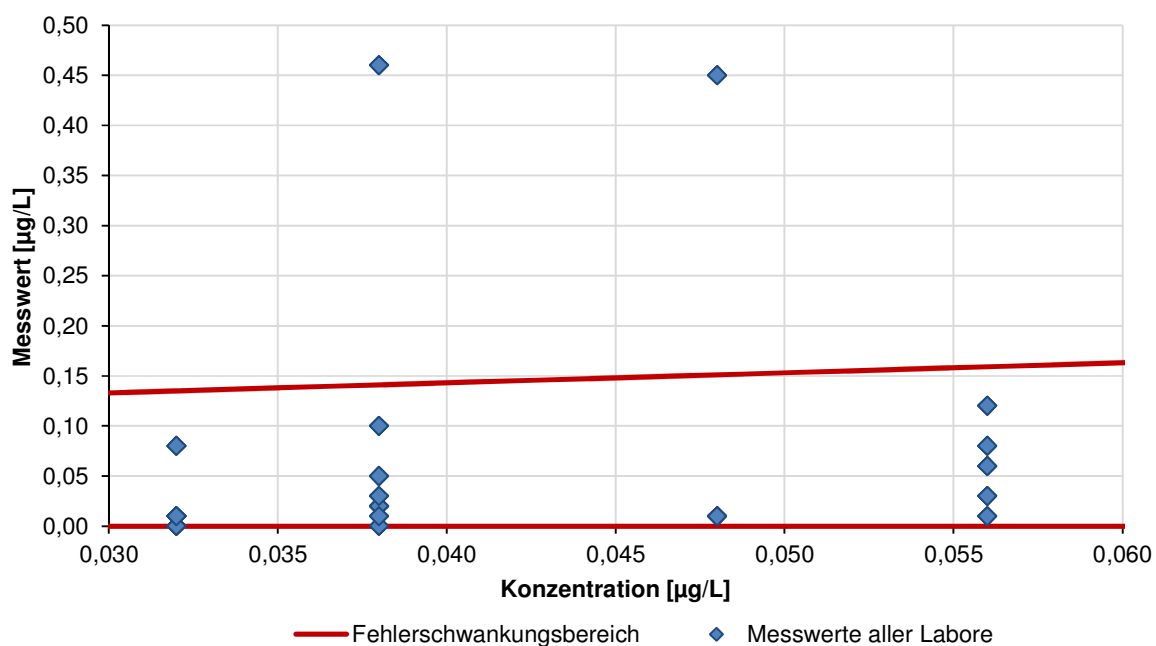
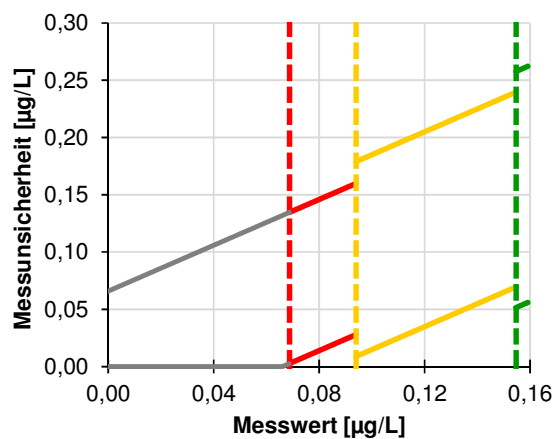
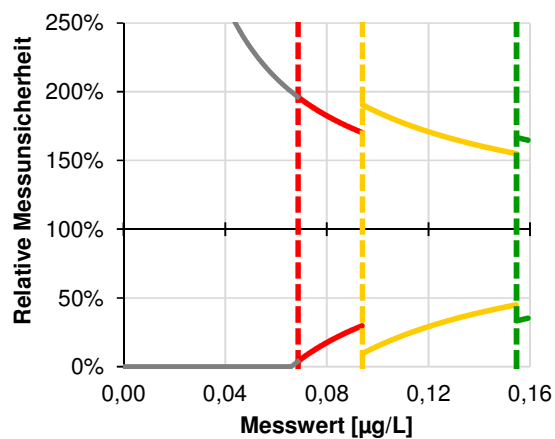
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.23 Benzo[k]fluoranthen – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,038	42,1%	29,7%	107,9%	135,6%
MS 2	0,048	20,8%	29,7%	147,9%	107,4%
TL 1	0,032	21,9%	29,8%	100,0%	161,1%
TL 2	0,056	28,6%	29,6%	94,6%	92,0%
Fehleranteil	konstant (A)		0,001		0,052
	proportional (B)		0,295		0,000

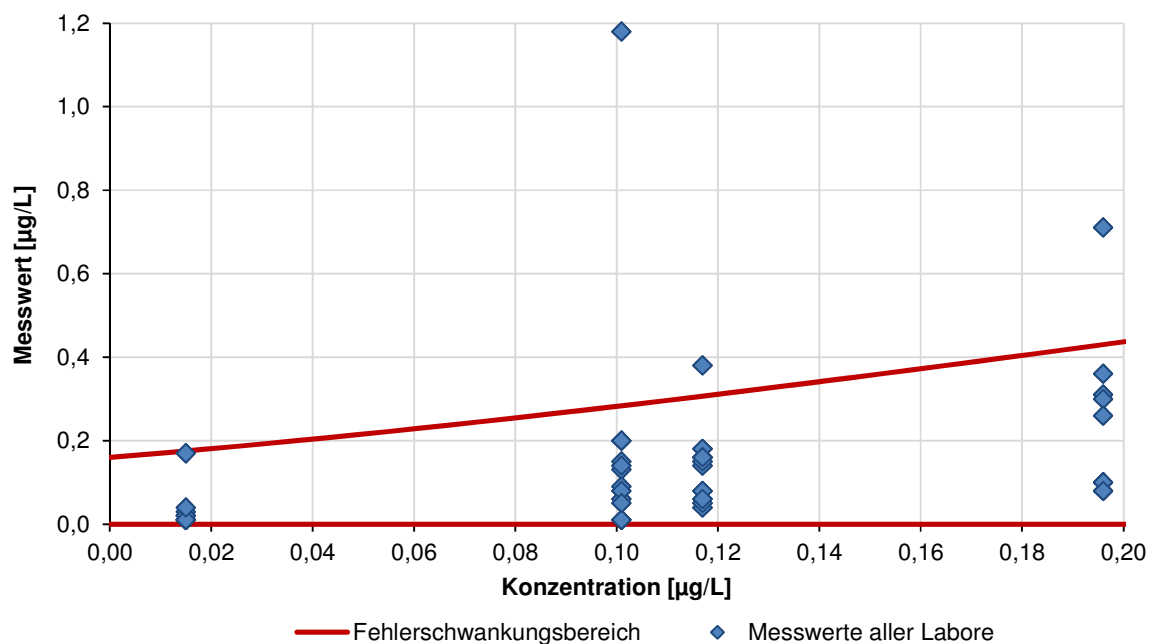
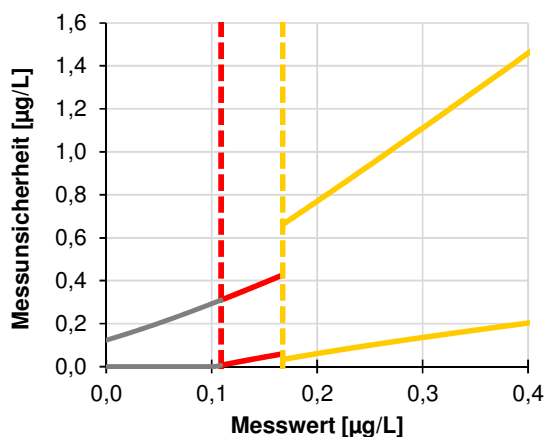
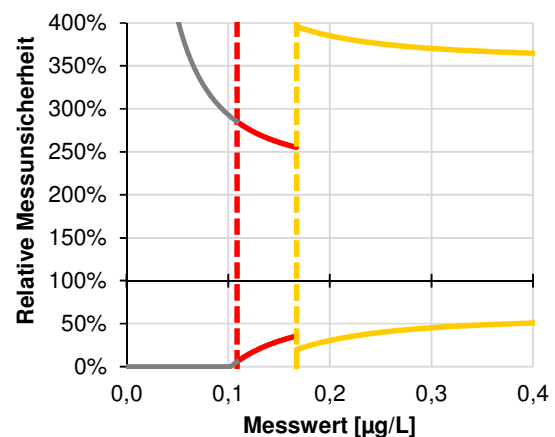
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.24 Chrysen – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,101	23,8%	44,8%	101,0%	90,4%
MS 2	0,196	14,3%	23,1%	61,2%	59,8%
TL 1	0,015	533,3%	301,8%	533,3%	535,1%
TL 2	0,117	17,9%	38,7%	68,4%	81,1%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,045		0,080
	proportional (B)		0,000		0,437

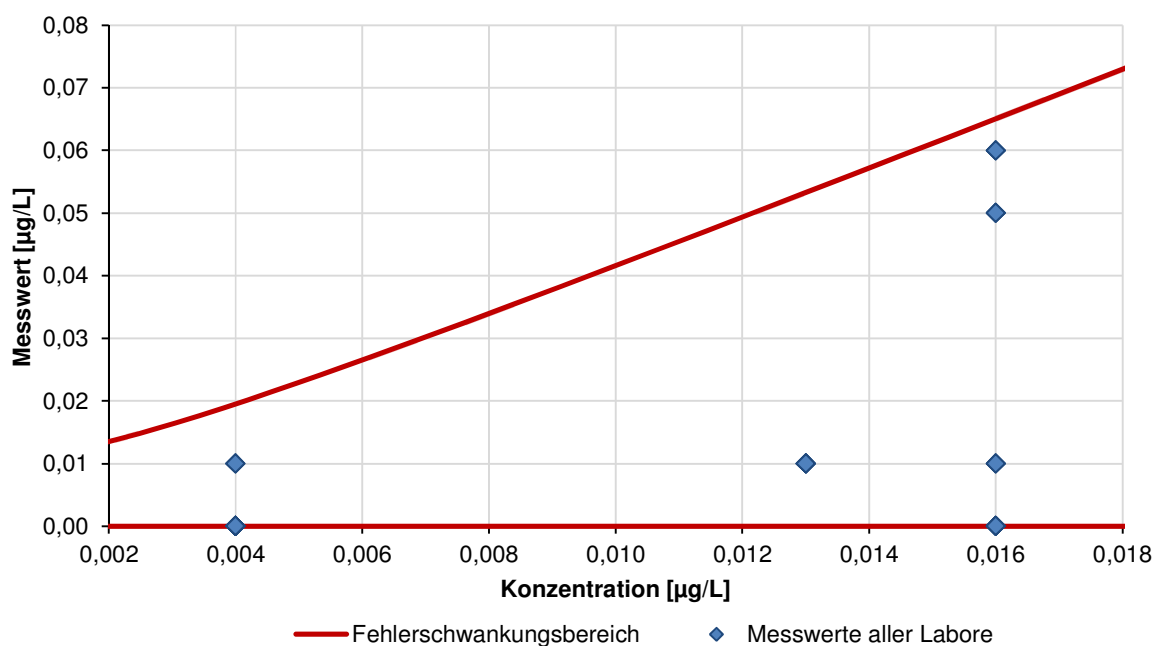
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.25 Dibenzo[a,h]anthracen – Säulenversuch nach DIN 19528

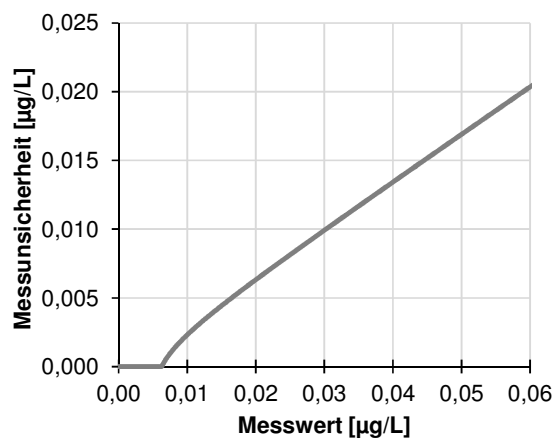
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,016	0,0%	71,9%	237,5%	153,3%
MS 2	0,016	0,0%	71,9%	112,5%	153,3%
TL 1	0,004	0,0%	71,9%	200,0%	194,0%
TL 2	0,013	0,0%	71,9%	0,0%	154,9%
Fehleranteil	konstant (A)		0,000		0,005
	proportional (B)		0,719		1,502

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



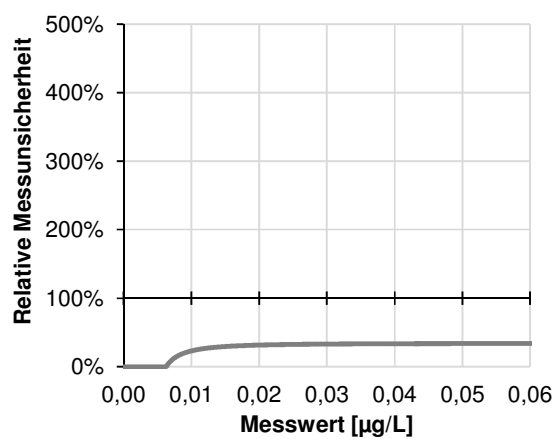
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

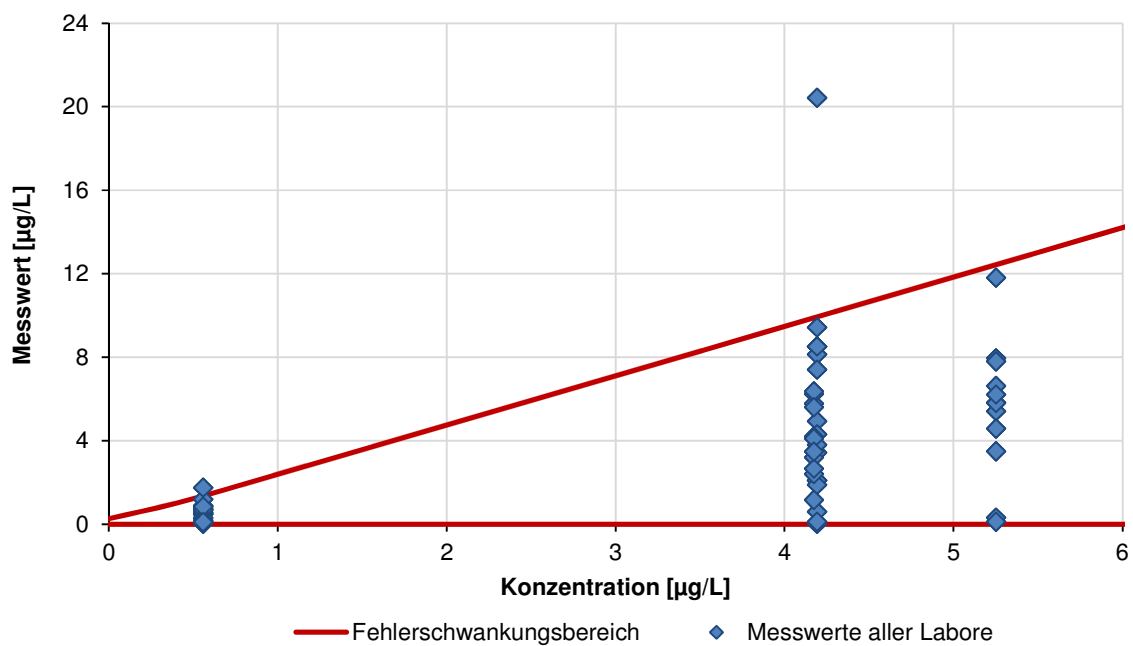
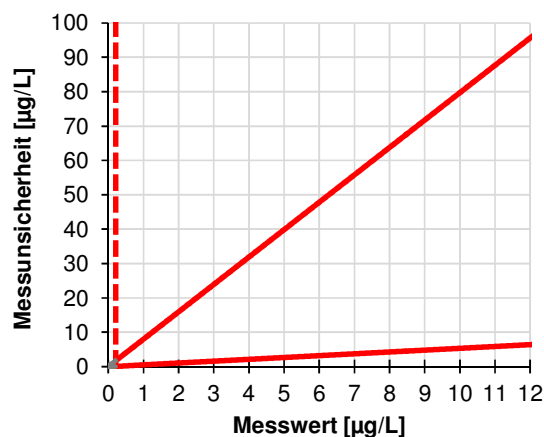
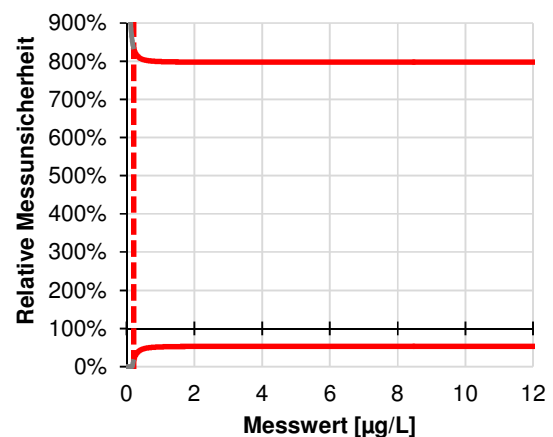
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.2.2.26 Fluoranthen – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	4,19	19,1%	13,2%	94,1%	68,4%
MS 2	5,25	10,7%	13,2%	56,6%	68,4%
TL 1	0,56	11,3%	13,2%	72,3%	72,4%
TL 2	4,18	9,4%	13,2%	44,5%	68,4%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,134
	proportional (B)		0,132		0,683

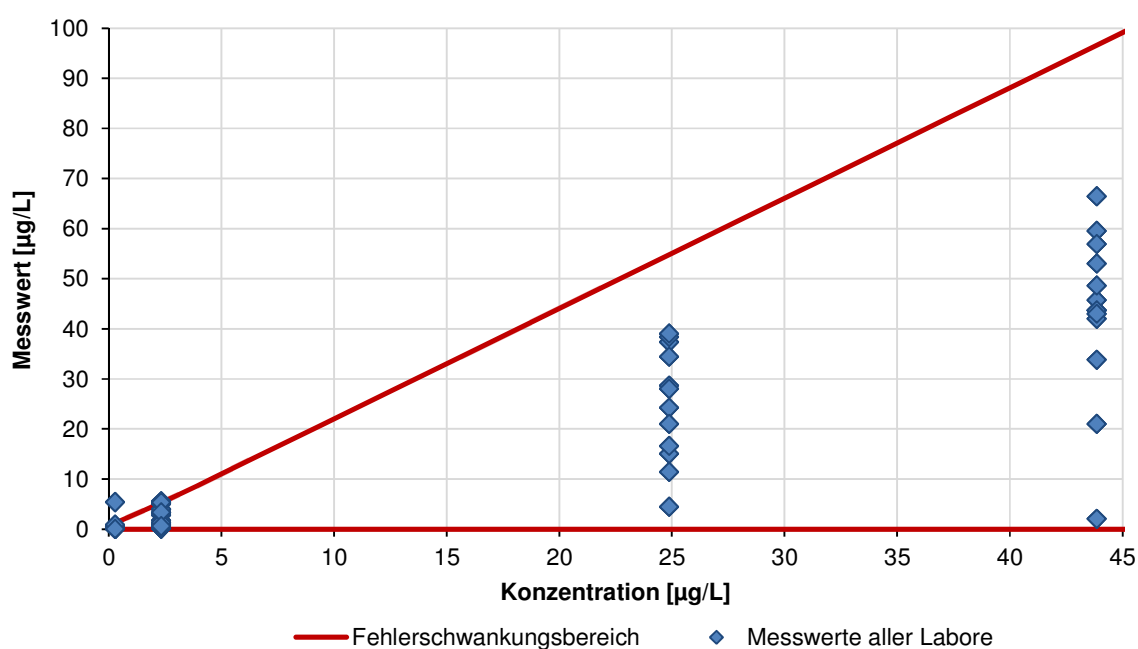
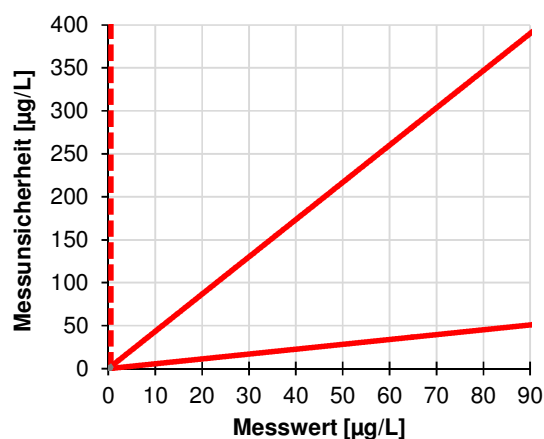
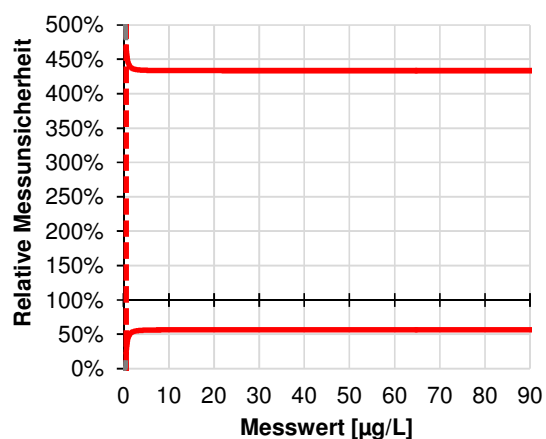
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.27 Fluoren – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,28	10,8%	13,4%	132,9%	137,8%
MS 2	43,87	5,1%	13,4%	35,4%	60,1%
TL 1	2,33	21,4%	13,4%	87,2%	61,9%
TL 2	24,88	10,6%	13,4%	51,6%	60,1%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,343
	proportional (B)		0,134		0,601

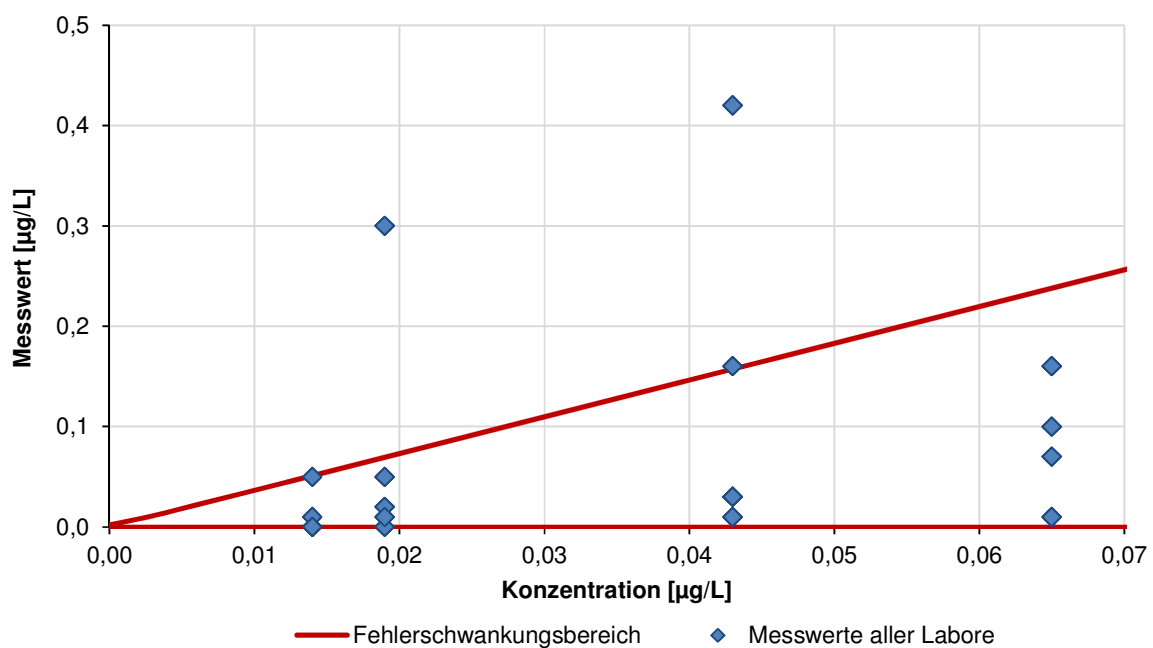
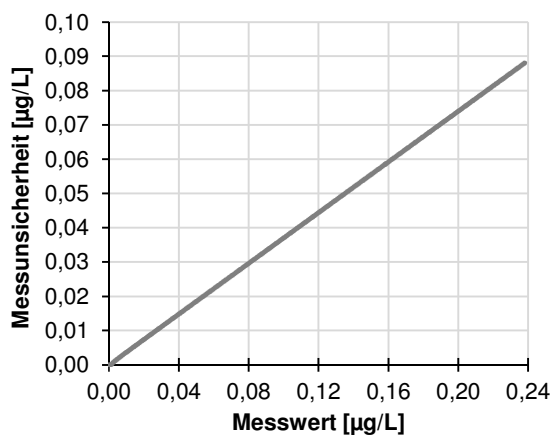
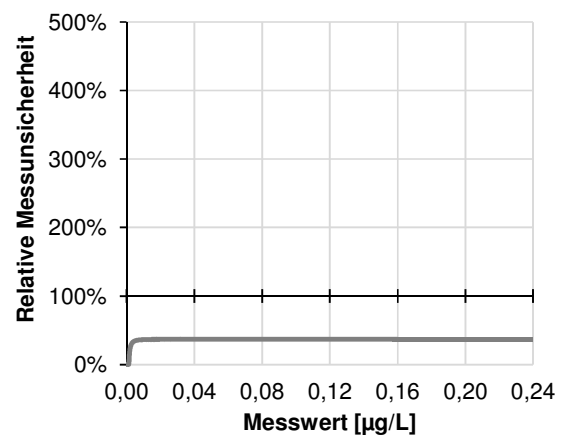
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.28 Indeno[1,2,3-cd]pyren – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,019	42,1%	42,8%	131,6%	133,2%
MS 2	0,043	58,1%	42,0%	104,7%	133,1%
TL 1	0,014	42,9%	43,6%	135,7%	133,3%
TL 2	0,065	0,0%	41,9%	155,4%	133,1%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,002		0,001
	proportional (B)		0,418		1,331

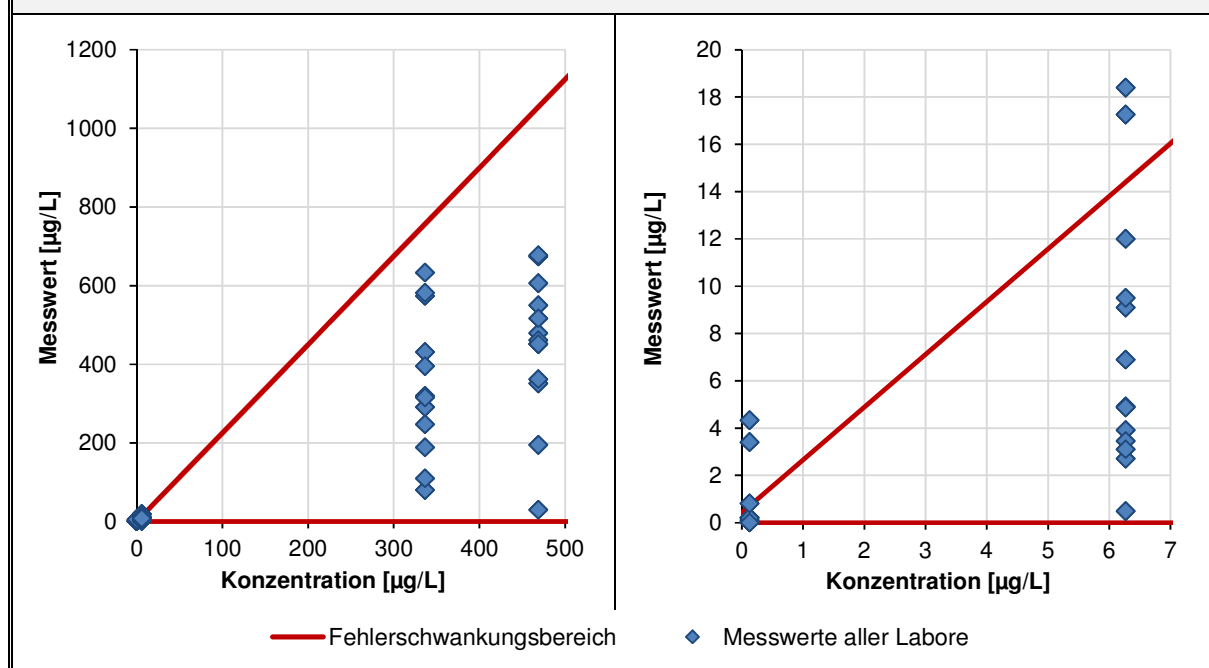
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.29 Naphthalin – Säulenversuch nach DIN 19528

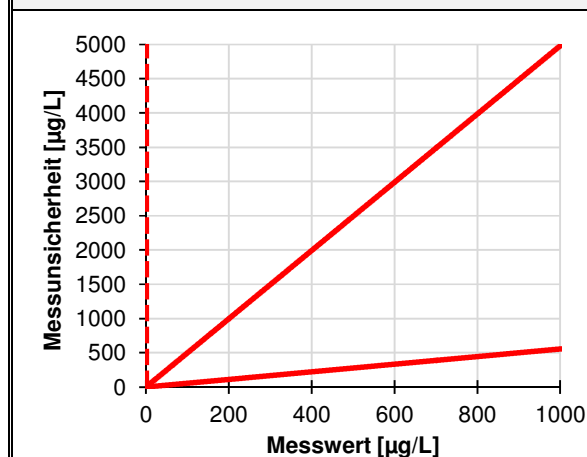
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,13	67,7%	67,8%	170,8%	170,9%
MS 2	468,74	12,5%	16,0%	46,4%	62,4%
TL 1	6,27	18,9%	16,1%	77,1%	62,5%
TL 2	336,80	16,2%	16,0%	60,1%	62,4%
Fehleranteil	konstant (A)		0,086		0,207
	proportional (B)		0,160		0,624

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



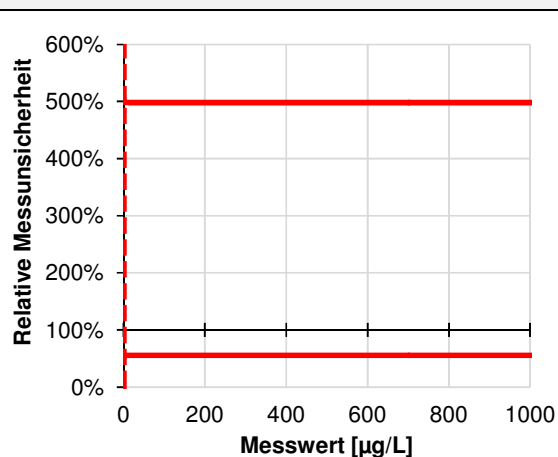
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

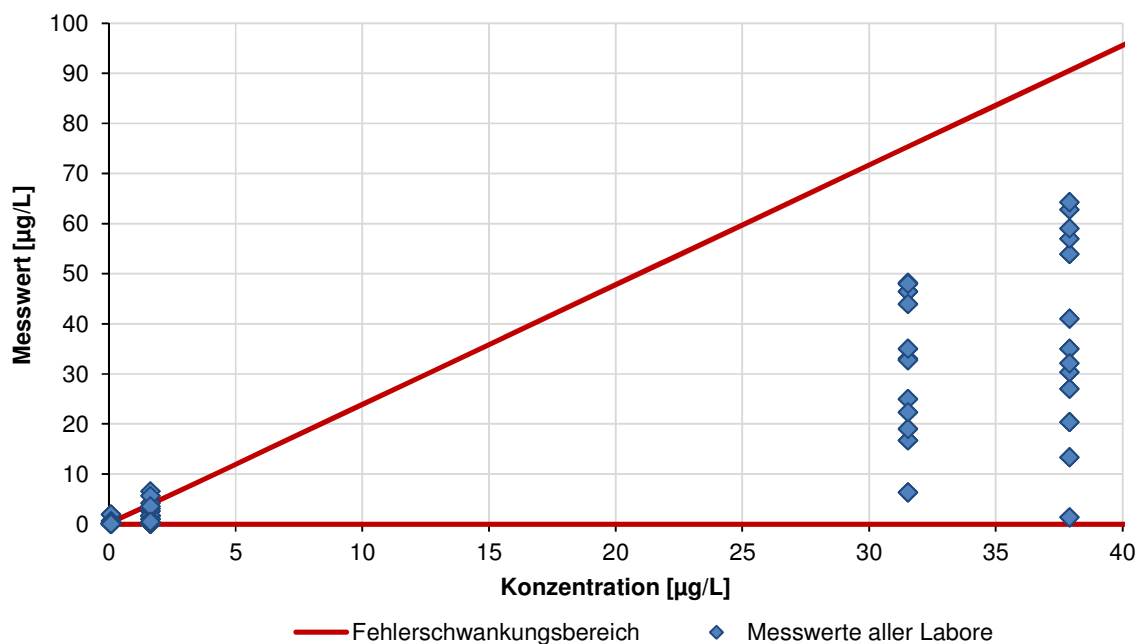
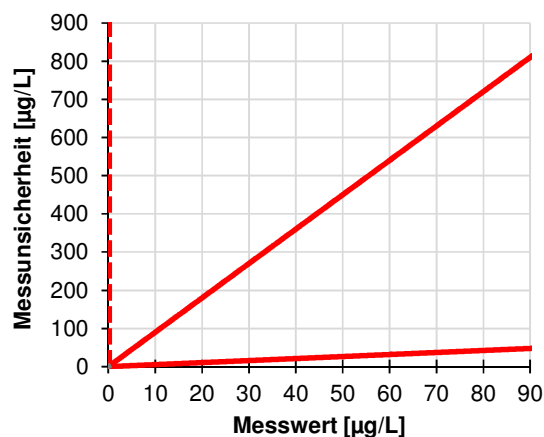
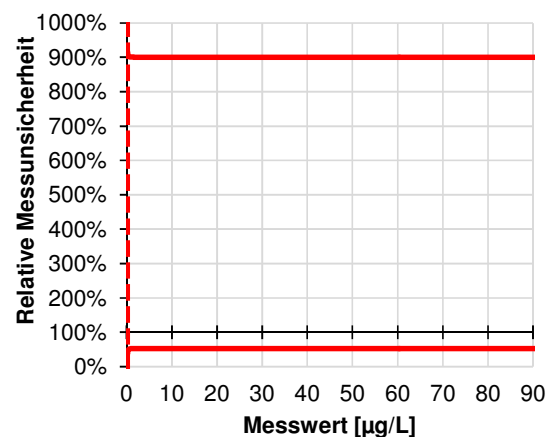
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



5.2.2.30 Phenanthren – Säulenversuch nach DIN 19528

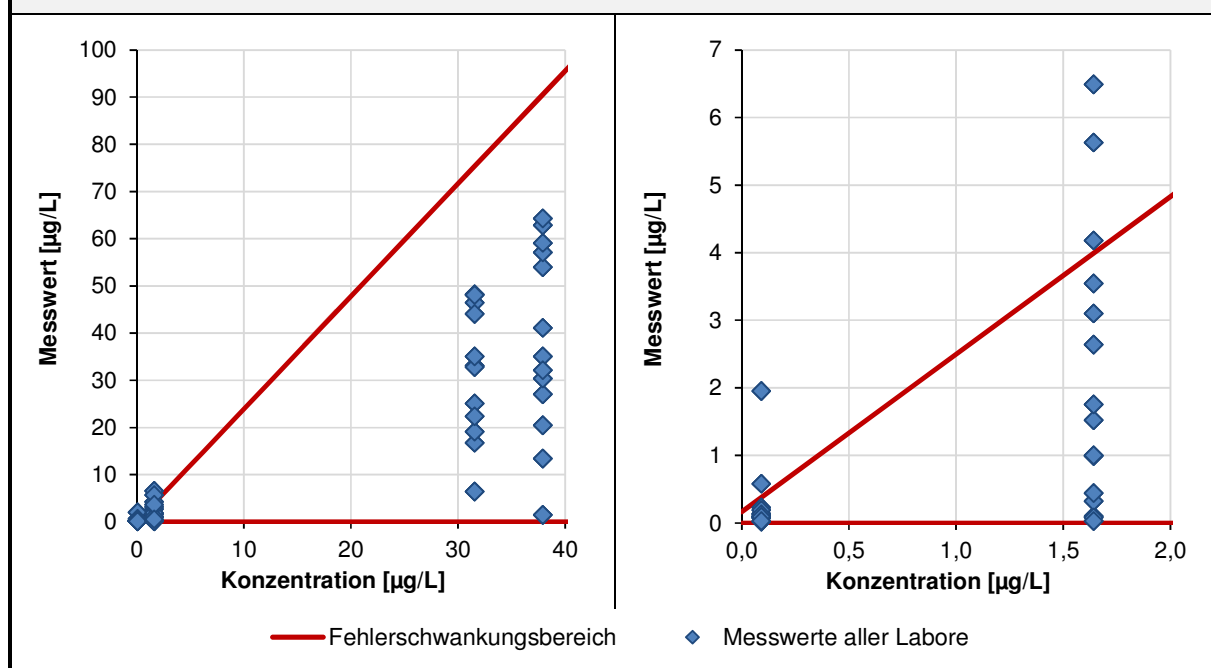
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,09	32,6%	32,7%	113,0%	113,5%
MS 2	37,92	19,4%	20,6%	53,8%	69,4%
TL 1	1,64	28,4%	20,7%	96,6%	69,6%
TL 2	31,54	10,0%	20,6%	48,3%	69,4%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,023		0,083
	proportional (B)		0,206		0,694

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

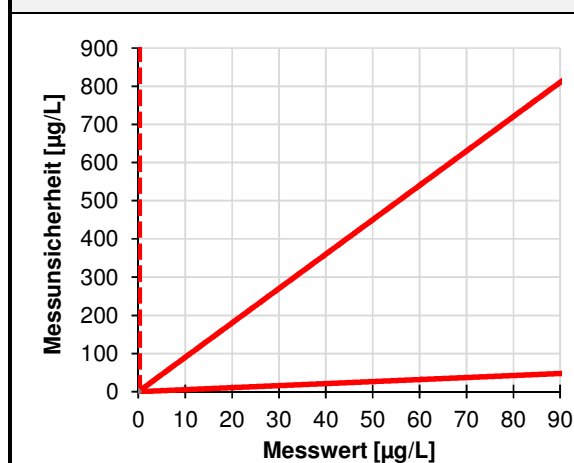
Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	0,09	32,6%	32,7%	113,0%	113,5%
MS 2	37,92	19,4%	20,6%	53,8%	69,4%
TL 1	1,64	28,4%	20,7%	96,6%	69,6%
TL 2	31,54	10,0%	20,6%	48,3%	69,4%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,023		0,083
	proportional (B)		0,206		0,694

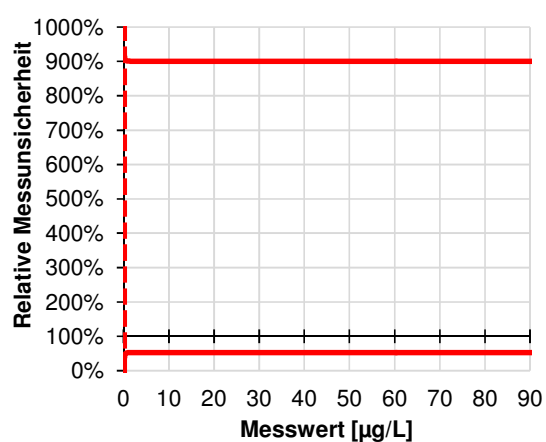
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



Absolute Messunsicherheitsintervalle



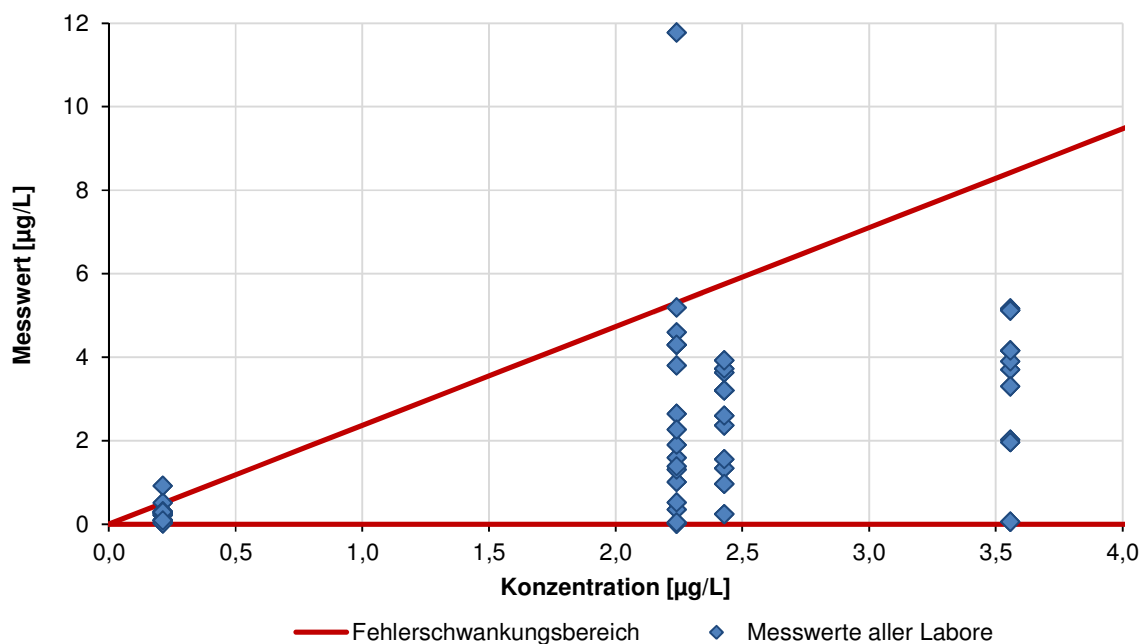
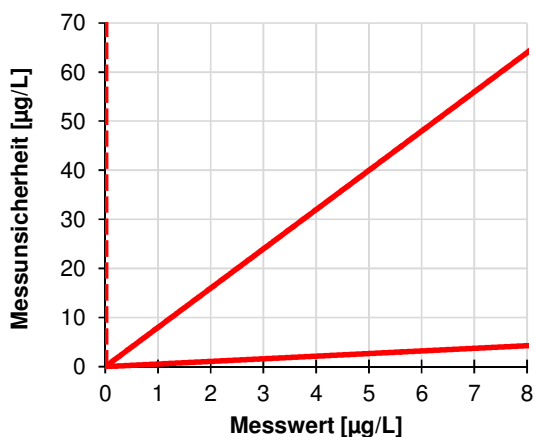
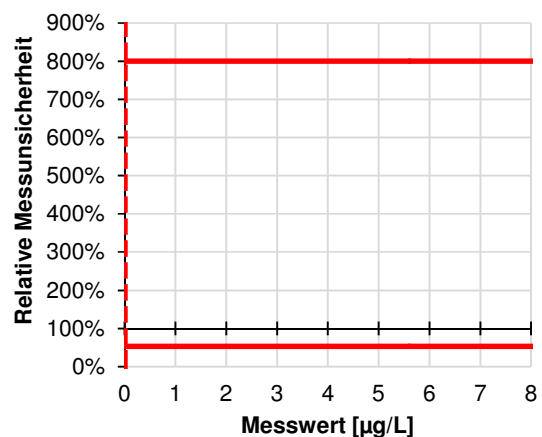
Relative Messunsicherheitsintervalle



5.2.2.31 Pyren – Säulenversuch nach DIN 19528

Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	2,24	17,2%	14,5%	98,3%	68,4%
MS 2	3,56	15,8%	14,5%	51,1%	68,4%
TL 1	0,21	11,3%	14,5%	59,6%	68,4%
TL 2	2,43	13,0%	14,5%	53,5%	68,4%
Fehler- anteil	konstant (A)		0,000		0,000
	proportional (B)		0,145		0,684

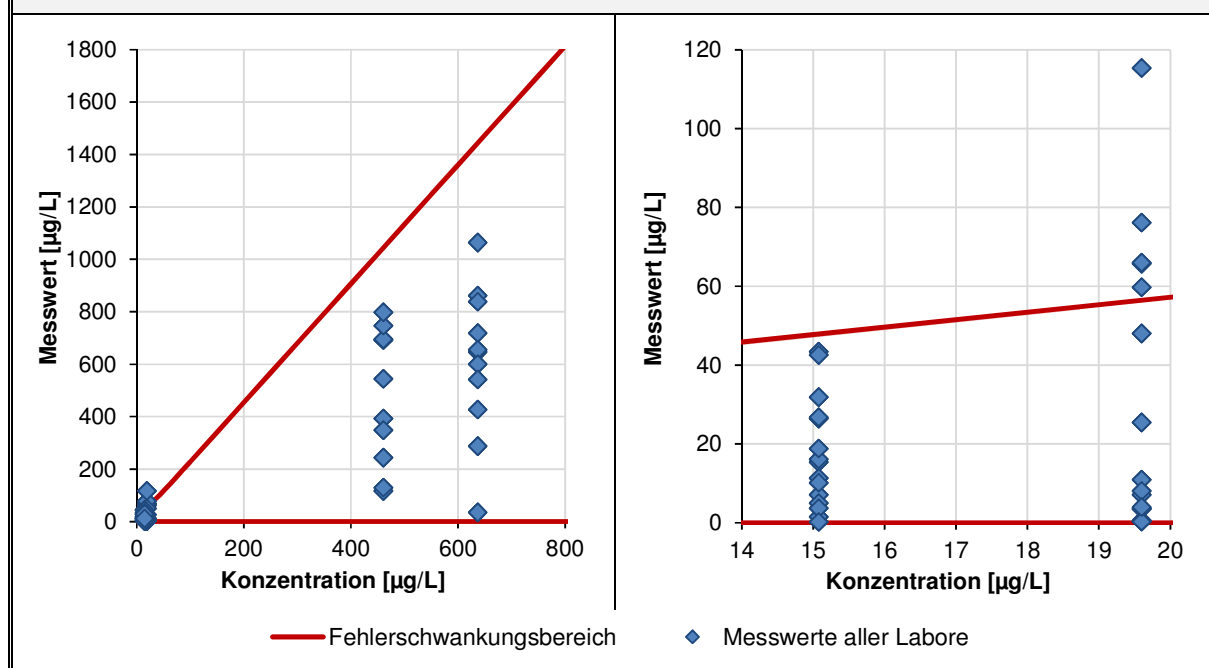
Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore

Absolute Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)Relative Messunsicherheitsintervalle
(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)

5.2.2.32 Summe 16 EPA-PAK (ohne Acenaphtylen) – Säulenversuch nach DIN 19528

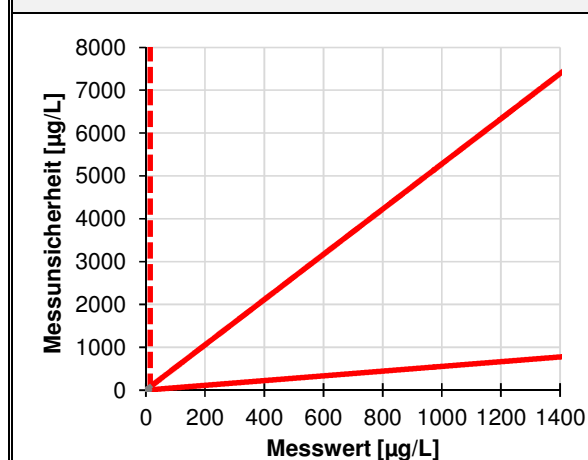
Probe	Robuster Mittelwert [µg/L]	Relative Wiederholstdabw.		Relative Vergleichstdabw.	
		gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz	gemäß DIN 38402-45	gemäß Modellansatz
MS 1	19,60	17,9%	15,4%	84,3%	79,9%
MS 2	636,73	9,0%	12,9%	51,4%	63,3%
TL 1	15,08	14,6%	16,9%	85,6%	89,5%
TL 2	461,18	15,4%	12,9%	72,6%	63,4%
Fehleranteil	konstant (A)		1,638		9,538
	proportional (B)		0,129		0,633

Fehlerschwankungsbereich und Messwerte aller Labore



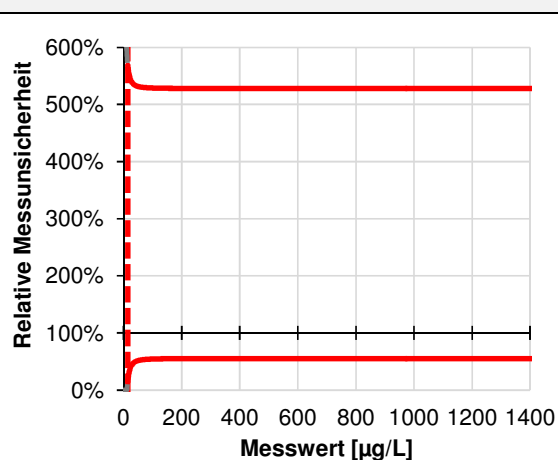
Absolute Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



Relative Messunsicherheitsintervalle

(eigentlich nicht zulässige Extrapolation)



6 Diskussion

Die Berechnung der Präzisionsdaten liefert für die vorliegenden Ringversuchsergebnisse eine gute Anpassung. Wichtig ist zu erwähnen, dass die Einbeziehung mehrerer Proben in ein Gesamtergebnis die unvermeidliche statistische Unsicherheit der Präzisionsdaten reduziert. Im vorliegenden Fall der Robustheitsuntersuchungen haben nur 5 Labore am Ringversuch teilgenommen. Diese waren aber lediglich für die Herstellung der Eluate verantwortlich, so dass die von einem zentralen Labor analysierten Ringversuchsdaten sehr unsicher sind und keine abgesicherte Validierung erlauben.

Aufgrund der starken Inhomogenität der Datensätze in den Validierungsringversuchen resultierten zum Teil vergleichsweise hohe Impräzisionen. Dennoch ermöglicht die Einführung des Ampelkonzeptes auch in diesen Fällen mit sehr hohen Messunsicherheiten noch praktikable Ergebnisse. Die verschiedenen Varianten, wie die einzelnen Messunsicherheitsbereiche abgegrenzt werden können, wurden im Bericht erläutert.

Etwas „unschön“ erscheint der Umstand, dass die Brüche in den Messunsicherheiten teilweise asymmetrisch erscheinen. Dies ist unvermeidbar, es sei denn die Grenzen werden einseitig festgelegt, d.h. unterschiedliche Forderungen an die Untergrenze und die Obergrenze. So könnte z.B. gefordert werden, dass die Obergrenze das 3-fache des Messwertes nicht überschreiten darf, während die Untergrenze größer als 0 bleiben soll. Ein solches Vorgehen wird aber in der Praxis nicht als sinnvoll erachtet.

7 Referenzen

- [1] ISO/IEC Guide 98-3:2008: Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- [2] Steffen Uhlig (2012). Messunsicherheit für semiquantitative Messverfahren. Zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Fachbeirat für Bodenuntersuchungen beim Umweltbundesamt, Dessau.