



Fachbeirat Bodenuntersuchungen

Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Boden- schutz- und Altlastenverordnung

analytische Unsicherheit als Komponente der Er-
gebnisunsicherheit

Februar 2024

[FBU Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicher-
heit für Bodenuntersuchungsverfahren](#)

Herausgeber: Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU)

Ute Kalbe (Vorsitzende)

Alexander Ruderisch

Andreas Zeddel

Dieter Hennecke

Frank Küchler

Ina Gründer

Ingo Müller

Klaus Liphard

Steffen Uhlig

Theresa Gesswein

Urs Dippon-Deißler

Volker Linnemann

Weitere Beitragende:

Karina Hettwer¹,

1 quo data - Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH

Redaktion: Urs Dippon-Deißler (Umweltbundesamt) fbu@uba.de

ISSN: 2943-6788

Fachbeirat Bodenuntersuchungen 2024-02

Der Text dieses Werkes wird unter der Lizenz Creative Commons Namensnennung 4.0 International zur Verfügung gestellt (CC BY 4.0) <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>). Abbildungen: Quellenangaben siehe jeweilige Abbildung. Titelfoto: Dippon-Deißler, Umweltbundesamt.

Stand: Februar 2024

Kostenfreier Download der Publikation: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/boden-flaeche/kommissionen-beiraete/fachbeirat-bodenuntersuchungen-fbu>

Der FBU: Gemäß § 25 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 9. Juli 2021 (BGBl. I S. 2598, 2716) wurde beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit der Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU) eingerichtet. Die Mitglieder des Fachbeirats, welche durch das BMU (bzw. BMUV) berufen werden, sind fachlich qualifizierte und erfahrene Personen aus Bundes- und Landesbehörden, aus der Wissenschaft sowie aus Wirtschaftsbereichen, die vom Vollzug dieser Verordnung berührt sind. Der FBU hat die Aufgabe, Erkenntnisse über fortschrittliche Verfahren und Methoden, deren praktische Eignung zur Erfüllung der Anforderungen der BBodSchV (§§ 10 bis 15 und des Abschnitts 4) gesichert erscheint, sowie über deren Anwendung zusammenzustellen.

1. Anlass

Die FBU-Empfehlung „Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ (BBodSchV) aus dem Jahr 2008 beruht auf Messunsicherheitsdaten aus den Jahren 1998 bis ca. 2007 [1]. Aufgrund technischer Weiterentwicklungen bei bestehenden Methoden, neu hinzugekommener Parameter und einer verbesserten statistischen Verfahrensweise, ist eine Aktualisierung der Empfehlungen notwendig.

Im Rahmen des vom Umweltbundesamt geförderten Gutachtens „Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ erfolgte eine Auswertung von Ringversuchen aus dem gesetzlich geregelten Bereich [2], in denen der Feststoffgehalt von Parametern der BBodSchV [3] bestimmt wurde. Die Ergebnisse des Gutachtens bilden die Grundlage für eine Aktualisierung der Empfehlungen zur Angabe der Messunsicherheit.

Kapitel 2 beschreibt Ergebnisunsicherheitskomponenten bei Bodenuntersuchungsverfahren und stellt Begrifflichkeiten dar.

In **Kapitel 3** sind die Empfehlungen zur Angabe der Messunsicherheit für wichtige Parameter oder Parametergruppen in Form einer Tabelle zusammengestellt.

Kapitel 4 fasst die im Gutachten berücksichtigten Ringversuche zusammen.

2. Ergebnisunsicherheit von Bodenuntersuchungsverfahren

Die Ergebnisse von Bodenanalysen weisen häufig eine hohe Spannbreite auf. Neben der Unsicherheit des Analysenverfahrens trägt auch die räumliche Variabilität von Bodenmerkmalen und damit die Probenahmestrategie, die Probenentnahme sowie die Probenvorbereitung einen erheblichen Beitrag zur gesamten Unsicherheit von Untersuchungsergebnissen bei.

In einer vom Umweltbundesamt veröffentlichten „Handlungsanleitung zum Umgang mit der Ergebnisunsicherheit bei der Über- und Unterschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ [4] werden vier Unsicherheitskomponenten bei Bodenuntersuchungen beschrieben:

1. Unsicherheit durch räumlich heterogene Verteilung der Schadstoffe
2. Unsicherheit der Probenentnahme
3. Unsicherheit durch Fundamentalvariabilität
4. Unsicherheit des Analysenverfahrens (analytische Unsicherheit)

Die **Ergebnisunsicherheit** umfasst alle vier genannten Komponenten, d.h. die Unsicherheit des gesamten Vorgangs beginnend bei der Probenahme bis hin zur analytischen Messung, wobei sich die Unsicherheit bei der Probenahme sowohl auf die Unsicherheit der Probenentnahme als auch – bei Untersuchungen einer Fläche – auf die räumliche Heterogenität bezieht. Eine räumliche Heterogenität entsteht, wenn Teilmengen der untersuchten Materialmenge (Boden, Haufwerk) unterschiedliche Entstehungs- oder Kontaminationsprozesse durchlaufen haben. Der Ergebnisunsicherheitsbereich enthält mit einer hohen Sicherheit den wahren Stoffgehalt des untersuchten Bodens bzw. des spezifizierten Bereichs des Bodenvolumens.

In der FBU-Empfehlung „Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ aus dem Jahr 2008 werden die Begriffe Messunsicherheit und Parameter-Messunsicherheit (PU) verwendet [1].

Gemäß Internationalem Wörterbuch der Metrologie (VIM) ist die **Messunsicherheit** ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können [5]. Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Vergleichstandardabweichung aus Ringversuchen als kombinierte Messunsicherheit übernommen werden [1]. Die erweiterte Messunsicherheit auf Basis der zweifachen Vergleichstandardabweichung mehrerer Boden-Ringversuche wird als **Parameter-Messunsicherheit** ($PU = 2 \cdot s_{R,mean}$) bezeichnet, wobei die Konzentrationsabhängigkeit durch Angabe als relative Größe berücksichtigt wird [1]. Die **Parameter-Messunsicherheit** ist eine übergeordnete Größe, die für homogene Proben mit etwa 95%iger Sicherheit die zu erwartende Messunsicherheit bei der Bestimmung eines Parameters unter Vergleichbedingungen wider spiegelt. Der Begriff der Messunsicherheit bezieht sich in diesem Sinne vor allem auf den Arbeitsschritt der chemischen Analyse.

Die **analytische Unsicherheit** und die **halbe Parameter-Messunsicherheit (d. h. die mittlere Vergleichstandardabweichung aus Ringversuchen)** spiegeln beide die Unsicherheit wider, die sich aus den zufälligen und systematischen Abweichungen des Analysenverfahrens

ergibt. Jedoch ist festzuhalten, dass sich die eingesetzten mathematischen Verfahren zur Abschätzung der Parameter-Messunsicherheit von 2008 [1] und der analytischen Unsicherheit gemäß Gutachten von 2021 [2] erheblich unterscheiden. Insbesondere erfolgt die Ermittlung der Parameter-Messunsicherheit auf Basis von Vergleichstandardabweichungen fast ausschließlich anhand fein vermahelter Proben, so dass die für die analytische Unsicherheit auch zu berücksichtigende Unsicherheit der Teilprobenbildung nicht einbezogen wird.

Für die Bewertung realer Proben ist zu beachten, dass die laboranalytische Unsicherheit aufgrund der Entnahme kleiner Teilproben aus der Laborprobe bei unvermahlenem Material daher größer ist als die Ergebnisse der Ringuntersuchungen nahelegen. Die Ringuntersuchungsergebnisse stellen daher ein best case Szenario dar.

Für die in Kapitel 3 dargestellten aktualisierten Werte der Vergleichstandardabweichung aus Ringversuchen und der Parameter-Messunsicherheit wurden die Ergebnisse des Gutachtens stark vereinfacht. Weitere Ausführungen hinsichtlich Interpretation und Anwendung der Vergleichstandardabweichung und Parameter-Messunsicherheit sind in Kapitel 3 zu finden.

3. Empfehlung des FBU zur Angabe der Parameter-Messunsicherheit bei Bodenuntersuchungsverfahren

Gemäß der BBodSchV [6] sind Probenahmen und physikalisch-chemische und chemische Analysen durch eine nach DIN EN ISO/IEC 17025 [7] akkreditierte Untersuchungsstelle durchzuführen. In dieser Norm ist festgelegt, dass Laboratorien die Beiträge zur Messunsicherheit ermitteln müssen. Bei der Ermittlung der Messunsicherheit müssen alle Beiträge, die von Bedeutung sind, in Betracht gezogen werden, einschließlich der Beiträge, die sich aus der Probenahme ergeben. Der Begriff der Messunsicherheit gemäß DIN EN ISO/IEC 17025 ist somit dem Begriff der Ergebnisunsicherheit gleichzusetzen.

Empfehlungen betreffend die zulässige Ergebnisunsicherheit von Verfahren und Methoden (§ 25 Abs. 1 Nr. 3 BBodSchV [6]) gibt der Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU). Die BBodSchV verzichtet auf die Festschreibung von Ergebnisunsicherheiten, da die zu untersuchenden altlastenverdächtigen Standorte und die mögliche Verteilung von Schadstoffen in vielen Fällen höchst unterschiedlich sind. Insofern ist die Berücksichtigung der Unsicherheiten zweckmäßigerweise bei der Beurteilung des Einzelfalles vorzunehmen und kann insofern nicht pauschal festgelegt werden.

Die Angabe der Ergebnisunsicherheit und auch im Speziellen der analytischen Unsicherheit für Parameter, für die in der BBodSchV Vorsorge-, Prüf- und/oder Maßnahmenwerte enthalten sind, findet in der Praxis bislang wenig Anwendung.

Um den Vollzugsbehörden eine vereinfachte Schätzung der analytischen Unsicherheit als eine Teilkomponente der Ergebnisunsicherheit zu ermöglichen, wurden die Ergebnisse des Gutachtens von 2021 vereinfacht und in Tabelle 1 (siehe Seite 6) zusammengefasst.

In Tabelle 1 sind parameterspezifisch und in Abhängigkeit des Gehalts die relative Vergleichstandardabweichung ($s_{R,mean}$, %) und die Parameter-Messunsicherheit (PU, %) auf der Basis

der zweifachen Vergleichstandardabweichung dargestellt. Für Parameter, für die keine ausreichenden Ringversuchsdaten vorlagen, erfolgte eine expertenbasierte Abschätzung.

Für die Berechnung der symmetrischen Messunsicherheit auf Basis der einfachen Vergleichstandardabweichung sowie auf Basis der zweifachen Vergleichstandardabweichung (PU) sind in Tabelle 1 die entsprechenden **Faktoren angegeben, mit denen ein Messwert multipliziert werden muss**. Auf Basis der einfachen Vergleichstandardabweichung beträgt das Überdeckungsintervall 68,4% und bei der Parameter-Messunsicherheit (PU) 95,4%. (Abbildung 1)

Zusätzlich ist in Tabelle 1 der Faktor zur Ermittlung der Obergrenze des asymmetrischen 95,4% Messunsicherheitsbereichs angegeben (auf Basis der zweifachen Vergleichstandardabweichung). Die Ermittlung des asymmetrischen Unsicherheitsbereichs folgt dem Vorgehen aus Referenz [4]. Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass diese Abschätzung der Obergrenze des asymmetrischen Unsicherheitsbereichs nur für den Fall einer konstanten relativen Standardabweichung zulässig ist. Die Betrachtung der asymmetrischen Messunsicherheit ist insbesondere dann sinnvoll, wenn die relative Vergleichstandardabweichung oberhalb von 15% liegt. In diesem Fall liegt die Obergrenze des asymmetrischen Messunsicherheitsintervalls deutlich oberhalb der Obergrenze des symmetrischen Messunsicherheitsintervalls. Die Obergrenze des 95,4% Messunsicherheitsbereichs kann also in solchen Fällen beträchtlich oberhalb des gemessenen Wertes liegen.

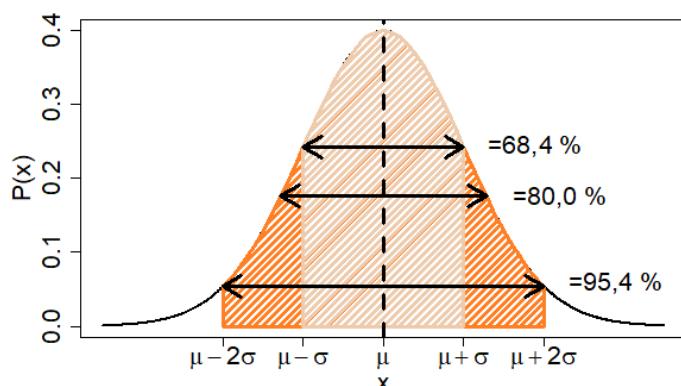


Abbildung 1: Generalisierte Darstellung der Verteilung der Messwerte unterschiedlicher Laboratorien bei Messung der gleichen Probe. Dargestellt anhand einer normalverteilten Streuung der Messwerte. Mittelwert (μ), Standardabweichung (σ). (Quelle: Mit freundlicher Genehmigung, C. Scholze, LfU Schleswig-Holstein)

Die auf Basis der Vergleichstandardabweichung aus Ringversuchen zusammengestellten Messunsicherheiten aus Tabelle 1 sind als Näherung für die analytische Unsicherheit aufzufassen, wobei die Fundamentalvariabilität vernachlässigt wird. Auch ist darauf hinzuweisen, dass die analytische Unsicherheit mit der Ergebnisunsicherheit nicht gleichgesetzt werden kann.

Die **Ergebnisunsicherheit** kann erheblich größer ausfallen als die **Parameter-Messunsicherheit**, weil die Unsicherheit durch räumlich heterogene Verteilung der Schadstoffe, die Unsicherheit durch die Probenentnahme und die Unsicherheit durch Fundamentalvariabilität unberücksichtigt bleiben. Insbesondere der Fundamentalfehler kann erheblich sein und hängt maßgeblich von der Korngrößenverteilung und Schadstoffverteilung ab.

Jedoch kann die Parameter-Messunsicherheit für eine erste Beurteilung der Unsicherheit des Analysenverfahrens herangezogen werden.

Beispiele für eine vereinfachte Schätzung der symmetrischen Messunsicherheit für ein 68,4% und 95,4% Überdeckungsintervall sowie für die Obergrenze des asymmetrischen ca. 95,4% Messunsicherheitsbereichs sind nachfolgend gezeigt.

Weiterhin sei angemerkt, dass eine vereinfachte Angabe der Parameter-Messunsicherheit so wie in Tabelle 1 vorgeschlagen nur dann statthaft ist, wenn die laborspezifisch ermittelte Parameter-Messunsicherheit die in Tabelle 1 angegebenen Werte nicht signifikant überschreitet.

Tabelle 1: Vorschlag zur vereinfachten Angabe der Parameter-Messunsicherheit (*PU*) auf der Basis der zweifachen Vergleichstandardabweichung aus Ringversuchen ($s_{R,mean}$, Angaben in %), sowie der Berechnung des Messunsicherheitsbereichs für verschiedene Überdeckungsintervalle und Berechnungsansätze. (TM – Trockenmasse)

Parameter der BBodSchV	$s_{R,mean}$ in (%)	<i>PU</i> in (%)	<i>Faktor(en) zur Multiplikation mit dem Messwert für</i>			<i>Bereich</i>
			<i>sym. 68,4% MU-Bereich*</i>	<i>sym. 95,4% MU-Bereich**</i>	<i>Obergrenze des asym. 95,4% MU-Bereichs**</i>	
As, Königswasserextrakt	10	20	0,90 und 1,10	0,80 und 1,20	1,25	> 5 mg/kg TM
Pb, Cr, Zn, Königswasserextrakt	10	20	0,90 und 1,10	0,80 und 1,20	1,25	> 20 mg/kg TM
Cd, Königswasserextrakt	15	30	0,85 und 1,15	0,70 und 1,30	1,43	0,2 – 1,5 mg/kg TM
	12,5	25	0,875 und 1,125	0,75 und 1,25	1,33	> 1,5 mg/kg TM
Cu, Ni, Königswasserextrakt	10	20	0,90 und 1,10	0,80 und 1,20	1,25	> 10 mg/kg
Hg, Königswasserextrakt	20	40	0,80 und 1,20	0,60 und 1,40	1,67	0,05 – 0,5 mg/kg TM
	12,5	25	0,875 und 1,125	0,75 und 1,25	1,33	0,5 – 10 mg/kg TM
	10	20	0,90 und 1,10	0,80 und 1,20	1,25	> 10 mg/kg TM
Tl, Königswasserextrakt	40	80	0,60 und 1,40	0,20 und 1,80	5,00	0,5 – 2 mg/kg TM
	25	50	0,75 und 1,25	0,50 und 1,50	2,00	> 2 mg/kg TM
As, Cd, Cu, Ni, Zn Ammoniumnitratextrakt	20	40	0,80 und 1,20	0,60 und 1,40	1,67	As: > 0,2 mg/kg TM Cd: > 0,02 mg/kg TM Cu, Ni, Zn: > 0,5 mg/kg TM Zn: > 1 mg/kg TM
Tl, Ammoniumnitratextrakt	25	50	0,75 und 1,25	0,50 und 1,50	2,00	> 0,05 mg/kg TM
Pb, Ammoniumnitratextrakt	37,5	75	0,625 und 1,375	0,25 und 1,75	4,00	> 0,05 mg/kg TM
Cyanide	15	30	0,85 und 1,15	0,70 und 1,30	1,43	> 20 mg/kg TM
PAK ₁₆	20	40	0,80 und 1,20	0,60 und 1,40	1,67	> 2 mg/kg TM
Benzo(a)pyren	25	50	0,75 und 1,25	0,50 und 1,50	2,00	> 0,2 mg/kg TM
Organochlorpestizide (DDT, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol)	30	60	0,70 und 1,30	0,40 und 1,60	2,50	Prüfwertebereich
Pentachlorphenol	35	70	0,65 und 1,35	0,30 und 1,70	3,33	> 30 mg/kg TM
PCB ₆ (gilt auch für PCB ₆ + PCB-118)	30	60	0,70 und 1,30	0,40 und 1,60	2,50	> 0,2 mg/kg TM
Dioxine und Furane (Summe der Toxizitätsäquivalente nach WHO 2005), dl-PCB	(20)*** 15	(40)*** 30	0,80 und 1,20 0,85 und 1,15	0,60 und 1,40 0,70 und 1,30	1,67 1,43	10-50 ng Teq/kg TM > 50 ng Teq/kg TM

* zweiseitige Betrachtung ($k=1$), d. h 15,8% liegen unterhalb und 15,8% oberhalb des Bereichs

** zweiseitige Betrachtung ($k=2$), d. h 2,3% liegen unterhalb und 2,3% oberhalb des Bereichs

*** Angaben von $s_{R,mean}$ und PU in Klammern basieren auf einer Expertenschätzung

Beispiel 1 zur Berechnung der Messunsicherheit¹

Gehalt aus einer Einfachbestimmung: 6,0 mg/kg TM As, Königswasserextrakt

Berechnung der Untergrenze und Obergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Vergleichstandardabweichung von 10%:

Untergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs: $6,0 \text{ mg/kg} \cdot 0,90 = 5,4 \text{ mg/kg As}$

Obergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs: $6,0 \text{ mg/kg} \cdot 1,10 = 6,6 \text{ mg/kg As}$

Ergebnisangabe:

Gehalt Arsen im Boden (Trockenmasse TM, Königswasserextrakt):

6,0 mg/kg TM ± 0,6 mg/kg TM

(Die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (symmetrische) Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 1$ erhalten. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 68%).)

Berechnung der Untergrenze und Obergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Parameter-Messunsicherheit von 20%:

Untergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $6,0 \text{ mg/kg} \cdot 0,80 = 4,8 \text{ mg/kg As}$

Obergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $6,0 \text{ mg/kg} \cdot 1,20 = 7,2 \text{ mg/kg As}$

Ergebnisangabe:

Gehalt Arsen im Boden (Trockenmasse TM, Königswasserextrakt):

6,0 mg/kg TM ± 1,2 mg/kg TM

(Die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (symmetrische) Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ erhalten. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 95%).)

Berechnung der Obergrenze des asymmetrischen 95,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Parameter-Messunsicherheit von 20%:

Obergrenze des asymmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $6,0 \text{ mg/kg} \cdot 1,25 = 7,5 \text{ mg/kg As}$

Ergebnisangabe:

Gehalt Arsen im Boden (Trockenmasse TM, Königswasserextrakt):

6,0 mg/kg TM mit einer Obergrenze von 7,5 mg/kg TM

(Die Obergrenze der Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (asymmetrische) Obergrenze der Unsicherheit bei einem Vertrauensniveau von ungefähr 95% dar.)

¹ Erst nach Multiplikation des Messwertes mit dem entsprechenden Faktor wird das Endergebnis auf die Anzahl signifikanter Stellen gerundet. Die Angabe der Unsicherheit erfolgt mit der gleichen Anzahl signifikanter Stellen wie für den Messwert.

Beispiel 2 zur Berechnung der Messunsicherheit²

Gehalt aus einer Einfachbestimmung: 3,0 mg/kg TM PAK₁₆

Berechnung der Untergrenze und Obergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Vergleichstandardabweichung von 20%:

Untergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs: $3,0 \text{ mg/kg} \cdot 0,80 = 2,4 \text{ mg/kg PAK}_{16}$

Obergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs: $3,0 \text{ mg/kg} \cdot 1,20 = 3,6 \text{ mg/kg PAK}_{16}$

Ergebnisangabe:

Gehalt PAK₁₆ im Boden (Trockenmasse TM):

3,0 mg/kg TM ± 0,6 mg/kg TM

(Die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (symmetrische) Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 1$ erhalten. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 68%).)

Berechnung der Untergrenze und Obergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Parameter-Messunsicherheit von 40%:

Untergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $3,0 \text{ mg/kg} \cdot 0,60 = 1,8 \text{ mg/kg PAK}_{16}$

Obergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $3,0 \text{ mg/kg} \cdot 1,40 = 4,2 \text{ mg/kg PAK}_{16}$

Ergebnisangabe:

Gehalt PAK₁₆ im Boden (Trockenmasse TM):

3,0 mg/kg TM ± 1,2 mg/kg TM

(Die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (symmetrische) Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ erhalten. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 95%).)

Berechnung der Obergrenze des asymmetrischen 95,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Parameter-Messunsicherheit von 40%:

Obergrenze des asymmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $3,0 \text{ mg/kg} \cdot 1,67 = 5,0 \text{ mg/kg PAK}_{16}$

Ergebnisangabe:

Gehalt PAK₁₆ im Boden (Trockenmasse TM):

3,0 mg/kg TM mit einer Obergrenze von 5,0 mg/kg TM

(Die Obergrenze der Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (asymmetrische) Obergrenze der Unsicherheit bei einem Vertrauensniveau von ungefähr 95% dar.)

² Erst nach Multiplikation des Messwertes mit dem entsprechenden Faktor wird das Endergebnis auf die Anzahl signifikanter Stellen gerundet. Die Angabe der Unsicherheit erfolgt mit der gleichen Anzahl signifikanter Stellen wie für den Messwert.

Beispiel 3 zur Berechnung der Messunsicherheit³

Gehalt aus einer Einfachbestimmung: 0,07 mg/kg TM Pb, Ammoniumnitratextrakt

Berechnung der Untergrenze und Obergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Vergleichstandardabweichung von 37,5%:

Untergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs: $0,07 \text{ mg/kg} \cdot 0,625 = 0,04 \text{ mg/kg Pb}$

Obergrenze des symmetrischen 68,4% MU-Bereichs: $0,07 \text{ mg/kg} \cdot 1,375 = 0,10 \text{ mg/kg Pb}$

Ergebnisangabe:

Gehalt Blei im Boden (Trockenmasse TM, Ammoniumnitratextrakt):

0,07 mg/kg TM ± 0,03 mg/kg TM

(Die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (symmetrische) Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 1$ erhalten. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 68%).)

Berechnung der Untergrenze und Obergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Parameter-Messunsicherheit von 75%:

Untergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $0,07 \text{ mg/kg} \cdot 0,25 = 0,02 \text{ mg/kg Pb}$

Obergrenze des symmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $0,07 \text{ mg/kg} \cdot 1,75 = 0,12 \text{ mg/kg Pb}$

Ergebnisangabe:

Gehalt Blei im Boden (Trockenmasse TM, Ammoniumnitratextrakt):

0,07 mg/kg TM ± 0,05 mg/kg TM

(Die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (symmetrische) Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ erhalten. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 95%).)

Berechnung der Obergrenze des asymmetrischen 95,4% MU-Bereichs auf Basis einer relativen Parameter-Messunsicherheit von 75%:

Obergrenze des asymmetrischen 95,4% MU-Bereichs: $0,07 \text{ mg/kg} \cdot 4,00 = 0,28 \text{ mg/kg Pb}$

Ergebnisangabe:

Gehalt Blei im Boden (Trockenmasse TM, Ammoniumnitratextrakt):

0,07 mg/kg TM mit einer Obergrenze von 0,28 mg/kg TM

(Die Obergrenze der Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt die erweiterte (asymmetrische) Obergrenze der Unsicherheit bei einem Vertrauensniveau von ungefähr 95% dar.)

³ Erst nach Multiplikation des Messwertes mit dem entsprechenden Faktor wird das Endergebnis auf die Anzahl signifikanter Stellen gerundet. Die Angabe der Unsicherheit erfolgt mit der gleichen Anzahl signifikanter Stellen wie für den Messwert.

4. Ringversuchsdaten

In der Auswertung wurden Ringversuche aus dem Fachmodul Boden / Altlasten und dem Fachmodul Abfall, Untersuchungsbereich Boden aus dem Zeitraum 2005 bis 2019 berücksichtigt. Dementsprechend kamen Untersuchungsverfahren entsprechend des Anhangs 1 der BBodSchV (1999) [3] für die Matrix Boden zur Anwendung.

Zudem wurden zusätzlich länderspezifische Ringversuche im Fachmodul Abfall, Untersuchungsbereich Boden aus den Ländern Sachsen und Thüringen sowie Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz und Saarland einbezogen (2005 – 2009).

Für die Parameter Dioxine, Furane und dioxinähnliche (dl) PCB bzw. die Summe der Parameter sind lediglich für die Matrix Klärschlamm im Rahmen des Fachmoduls Abfall Ringversuchsdaten verfügbar gewesen (2007 - 2019).

Für eine vollständige Übersicht der berücksichtigten Ringversuche sei auf das Gutachten verwiesen (Referenz [2]).

Hinsichtlich Körnigkeit der Ringversuchsproben ist zudem anzumerken, dass überwiegend fein vermahlenes Bodenmaterial versendet wurde. Mit der Vermahlung des gesamten Materials wurde verhindert, dass es bei der Entnahme der Analysenprobe aus der Laborprobe durch dabei zufällig entnommene bzw. nicht entnommene stark kontaminierte Partikel zu einer ungewollten Abweichung des Schadstoffgehaltes der Analysenprobe von der Laborprobe kommen konnte. Deswegen ist davon auszugehen, dass die in den Ringversuchen geschätzte Vergleichstandardabweichung kaum durch den Fundamentalfehler beeinflusst wird und somit als Schätzwert für die analytische Unsicherheit unter der Voraussetzung angesehen werden kann, dass der Fundamentalfehler vernachlässigbar ist.

5. Literatur

- [1] Fachbeirat UBA/BMU, Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, FBU-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau, März 2008
- [2] Steffen Uhlig, Karina Hettwer, Kirsten Simon, Konstantin Terytze: Weiterentwicklung und Aktualisierung der Methodik zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit auf der Grundlage der durchgeführten Ringuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Umweltbundesamt Texte 56/2021, April 2021
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/weiterentwicklung-aktualisierung-der-methodik-zur>
- [3] BBodSchV - Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Vom 12. Juli 1999 (BGBl. Teil I 1999 S. 1554)
- [4] Steffen Uhlig, Henning Baldauf, Kirstin Frost, Karina Hettwer, Kirsten Simon, Frank Küchler, Konstantin Terytze: Handlungsanleitung zum Umgang mit der Ergebnisunsicherheit bei der Über- und Unterschreitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Umweltbundesamt, UF-OPLAN 3715 74 299 0, Januar 2019
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/umgang-der-messunsicherheit-bei-der-ueberschreitung>
- [5] VIM Internationales Wörterbuch der Metrologie. Deutsche Übersetzung des "International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM)", Second Edition. ISO International Organization for Standardization, Genf". Beuth Verlag, Berlin, (1994-02).
- [6] Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung vom 9. Juli 2021. BGBl Teil I Nr. 43, S. 2598
- [7] DIN EN ISO/IEC 17025: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, März 2018