

## Joint Research Centre (JRC)

Bestimmung der Messunsicherheit für die  
Verfahren und Methoden zur  
Bodenanalytik des Anhang 1 der  
BBodSchV



Angelika Nestler (IRMM)  
Konstantin Tertyze (Freie Universität Berlin)

### IRMM - Institute for Reference Materials and Measurements

*Geel - Belgium*

<http://irmm.jrc.ec.europa.eu/>

<http://www.jrc.ec.europa.eu/>



1. Einleitung
2. Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV
3. Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen
4. Laborindividuelle Messunsicherheit
5. Zusammenfassung

## 1. Einleitung

2. Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV

3. Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen

4. Laborindividuelle Messunsicherheit

5. Zusammenfassung

**The mission of the IRMM is to promote a common and reliable European measurement system in support of EU policies.**

**IRMM - CONFIDENCE IN MEASUREMENTS®**

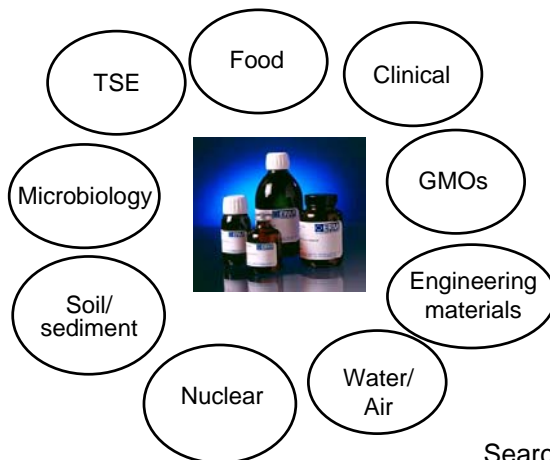
**complementary to national activities:  
providing quality assurance tools for all**

<http://www.irmm.jrc.be>



... to build confidence in measurements and ensuring their comparability.

- Method development and validation
- Validated data
- Reference measurements
- Production of reference materials
- Inter-laboratory comparisons
- Training

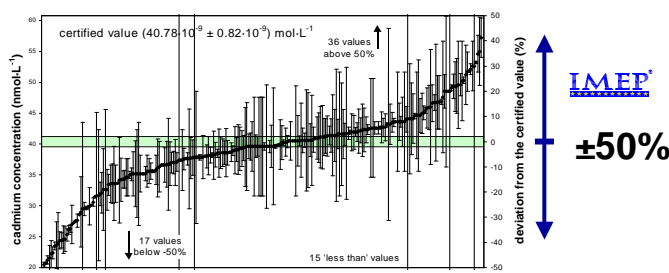


>650 reference materials = 'measurement standards'  
>23 000 units distributed/yr

Searchable reference materials catalogue on-line: <http://irmm.jrc.ec.europa.eu/>

## Demonstrating measurement capabilities by inter-laboratory comparisons

JRC-IRMM organizes inter-laboratory comparisons  
also participates in inter-laboratory comparisons to benchmark its own capabilities vs. those of national metrology institutes  
improves EU testing laboratories' performance via EA-IRMM cooperation  
provider of reference measurements



- Erosion and desertification
- **Point pollution** (landfills, industry, mining and nuclear facilities. Contaminated sites in the European Union)
- **Diffuse pollution** (agriculture, sewage sludge and other non-regulated wastes spread on land, fertilizer and pesticides, acidic deposition from air etc.)
- Soil losses through urbanisation (urban sprawl, development of transport infrastructure, land fragmentation and derelict land). Relationship with spatial planning policies
- The role of soil in climate change (carbon sequestration and  $\text{N}_2\text{O}$  emissions from soil)
- Organic matter in soils, soil structure and soil biodiversity (implications for soil fertility, water storage capacity and climate change)
- Natural disasters linked to soils (slope stability and flooding)
- Salinisation (use of salty waters for irrigation and seawater intrusion)

1. Einleitung
2. Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV
3. Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen
4. Laborindividuelle Messunsicherheit
5. Zusammenfassung

**„Dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte.“ GUM (1993)**

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM),  
First Edition, 1993, corrected and reprinted 1995,  
International Organization for Standardization (Genf).

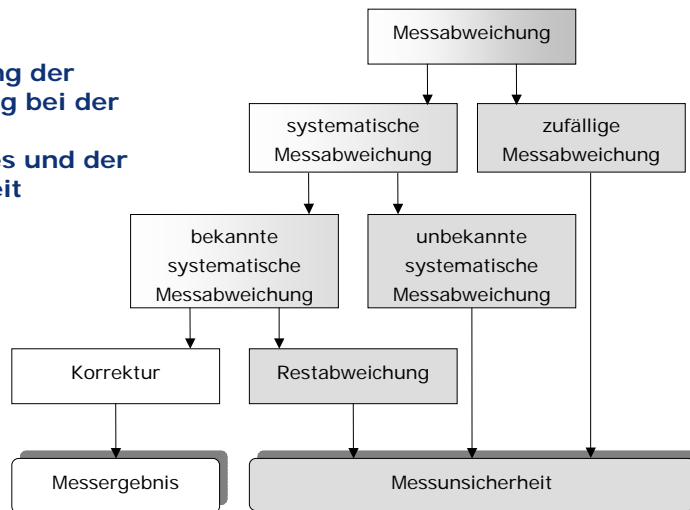
Deutsche Übersetzung:

(Vornorm) DIN V ENV 13005, Ausgabe:1999-06  
Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen;  
Deutsche Fassung ENV 13005:1999



Abb.  
**Berücksichtigung der  
Messabweichung bei der  
Ermittlung des  
Messergebnisses und der  
Messunsicherheit**

(Hernla, 1996)



**a) Schätzung aller Unsicherheitskomponenten auf der Grundlage einer Modellfunktion (GUM 1993, EURACHEM/CITAC 2000)**

**b) Schätzung aus der laborinternen Methodvalidierung und aus der Qualitätskontrolle**

- Validierungsuntersuchungen
- Analytik von Referenzmaterialien
- Wiederfindungsdaten

**c) Schätzung aus Ringversuchsdaten**

- Ringversuche zur Methodvalidierung
- Ringversuche zur Eignungsprüfung

- Kalibrierung von Mess- und Prüfmitteln
- Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645: 05.94
- Einsatz zertifizierter und/oder laborinterner Referenzmaterialien
- unabhängige Mehrfachbestimmungen
- Ermittlung der Reproduzierbarkeit (Präzision) und Richtigkeit der Untersuchungsergebnisse
- Messunsicherheit gemäß  
DIN 1319-3 Norm, 1996-05: Grundlagen der Meßtechnik - Teil 3:  
Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße,  
Meßunsicherheit.  
und / oder  
DIN 1319-4 Norm, 1985-12: Grundbegriffe der Meßtechnik - Teil 4:  
Behandlung von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen.  
zu bestimmen und mit dem Messergebnis anzugeben

- regelmäßige Teilnahme an Vergleichsprüfungen und **Ringversuchen**
- Kompetenzbestätigung gemäß DIN EN 45001: 1990-05 bzw.  
**DIN EN ISO/IEC 17025 Norm**, 2005-08: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005.  
→ **System zur Schätzung der Messunsicherheit** muss etabliert sein und angewendet werden.  
→ Angabe der Messunsicherheit, wenn die Messunsicherheit die **Einhaltung von vorgegebenen Grenzen** in Frage stellt.



### Schätzung der Messunsicherheit

Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit müssen in Prüflaboratorien vorhanden sein und angewendet werden.

Alle Unsicherheitskomponenten müssen bei der Ermittlung der Messunsicherheit berücksichtigt, die für den betreffenden Fall von Bedeutung sind, werden und angemessene Auswertungsverfahren müssen herangezogen werden.

### Messtechnische Rückführung

Für den Fall, dass die Kalibrierung der Analysengeräte einen großen Anteil zur Gesamtunsicherheit beiträgt, so muss sichergestellt werden, dass die Analysengeräte die geforderten Messunsicherheiten liefern können.



#### Anhang 1

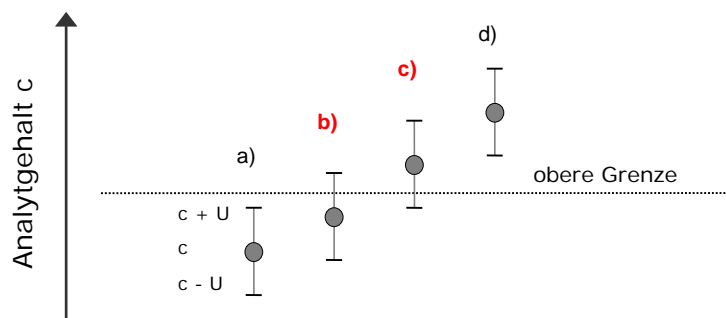
Anforderungen an die Probennahme, Analytik und Qualitätssicherung bei der Untersuchung

#### 4. Qualitätssicherung

#### 4.2 Probenvorbehandlung und Analytik

Für das Analyseergebnis ist eine **Messunsicherheit** anzugeben. Ein geeignetes Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit wird vom Fachbeirat für Bodenuntersuchungen empfohlen und vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Bundesanzeiger veröffentlicht. Zugleich werden aktuelle Angaben zur Messunsicherheit bei der Bestimmung von Schadstoffen in Böden bekannt gemacht. Die Angaben zur Messunsicherheit sollen bei der Bewertung von Schadstoffbelastungen berücksichtigt werden.

- (1) Der Fachbeirat stellt Erkenntnisse über fortschrittliche Verfahren und Methoden, deren praktische Eignung für Untersuchungen nach der BBodSchV gesichert erscheint, sowie deren Anwendung zusammen.
  
- (2) Der Fachbeirat gibt auch Empfehlungen ab
  1. zur Charakterisierung der Gleichwertigkeit und Vergleichbarkeit von Verfahren und Methoden gemäß Anhang 1 zur BBodSchV sowie ggf. für gleichwertige oder vergleichbare Verfahren und Methoden,
  2. zur Eignung (Geeignetheit) von Vor-Ort-Analytik-Verfahren gemäß Anhang 1 zur BBodSchV,
  3. zur Eignung von Qualitätssicherungsmaßnahmen gemäß Anhang 1 BBodSchV, sowie der zulässigen Ergebnisunsicherheit für die Methoden.



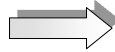
**Abb. Messunsicherheit  $U$  von Analytgehalten  $c$  und die Einhaltung bzw. Überschreitung von Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerten**

1. Einleitung
2. Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV
- 3. Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen**
4. Laborindividuelle Messunsicherheit
5. Zusammenfassung

### Vornorm ISO/TS 21748 : 2004-03

Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichpräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit

Reproduzierbarkeit zwischen  
den Laboratorien



$$u_c = s_R$$
$$U = k \cdot u_c$$

$u_c$  kombinierte Messunsicherheit

$s_R$  Ringversuchungsvergleichsstandardabweichung

$U$  erweiterte Messunsicherheit

$k$  Erweiterungsfaktor,  $k = 2$  für ein Vertrauensniveau von 95%  
bei Normalverteilung

- Methoden eines definierten Anwendungsbereiches
- interne Wiederholstandardabweichung ist mit der des Ringversuchs vergleichbar
- systematische Messabweichung liegt innerhalb des zulässigen Streubereiches (Unsicherheit) des Ringversuchszielwertes.
- vergleichbare Zusammensetzung der Analysenproben mit den Ringversuchsproben

- ggf. sind weitere Unsicherheiten, die durch die Analysenprobe verursacht werden zu berücksichtigen
- identifizierte Quellen der Messunsicherheit werden durch den Ringversuch erfasst
- Anteile verbleibender Quellen der Messunsicherheit können vernachlässigt werden
- Laboratorium muss am Ringversuch teilgenommen haben. Bei Teilnahme an mehreren Ringversuchen kann der Mittelwert (oder der gewichtete Mittelwert) von  $s_R$  bestimmt werden



$$PU = 2 \cdot s_{R,mean}$$

PU: Parameter-Messunsicherheit

$s_{R,mean}$ : Mittelwert der  
Vergleichsstandardabweichung  
aus Ringversuchen

- PU ist eine übergeordnete Größe, die für homogene Proben mit etwa 95%iger Sicherheit die zu erwartende Messunsicherheit bei der Bestimmung eines Parameters unter Vergleichsbedingungen widerspiegelt.
- Bei der Beurteilung von Messergebnissen - insbesondere im Vollzug - ist zu erwarten, dass der wahre Wert innerhalb dieses Konfidenzintervall liegt.



- Ringversuche, die Untersuchungsverfahren der BBodSchV zugelassen haben
  - OFD/BAM-Ringversuche (Bundesliegenschaften)
  - VDLUFA-Ringversuche (landwirtschaftl. Böden)
  - Nordrhein-Westfalen, Brandenburg, Hamburg (AbfklärV)
  - Ringversuche aus Hamburg (BBodSchV)
  - Waldzustandserhebung-Ringversuche (BZE-Ringversuche)
- Ringversuche, die vor 1998 durchgeführt wurden, wurden nicht ausgewertet.
- Es wurden ausschließlich Ringversuche, die mit der Matrix Boden durchgeführt wurden, analysiert.
- Auswertung der Ringversuche, sollte möglichst mit der robusten Statistik erfolgt sein (DIN 38402-45: 2003-09)

- Ableitung der im Vollzug der BBodSchV zu erwartenden Größenordnung der Messunsicherheit.
- Parameter-spezifische Angabe der Messunsicherheit zum Messergebnis, die bei einer Bewertung von Messergebnissen zu berücksichtigen ist.
- Angabe der Messunsicherheit als zweifache Vergleichsstandardabweichung ist aus der Sicht des Vollzuges praktikabel und nachvollziehbar.
- Laborindividuelle Messunsicherheit sollte im Rahmen der Akkreditierung geregelt werden.

- 1. Auswertung der Ringversuchsdaten über den gesamten Gehaltsbereich der Ringversuchsproben**
- 2. Gruppierung der Gehaltsbereiche der Ringversuchsproben für Elemente in Königswasser vorliegen:**
  - Gehaltsbereich der Vorsorgewerte
  - Gehaltsbereich der Prüf- und Maßnahmenwerte

→ Bestimmung der Parameter-Messunsicherheiten aus den Mittelwerten

Vorsorgewerte (15-70 mg/kg TM), Prüfwerte (70-900 mg/kg TM).

Maßnahmenwerte (1900 mg/kg TM):

**MU für Ni:** 22% (Mittelwert), 20% (Median) ~ 20 %

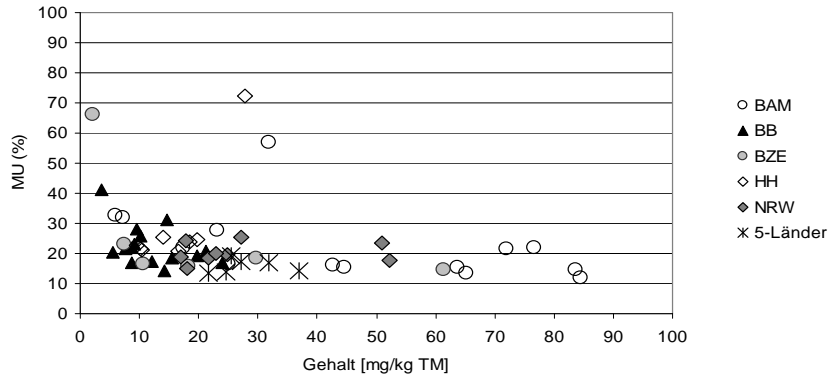


Abb. Parameter-Messunsicherheit für Nickel über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben.

Vorsorgewerte (0,4-1,5 mg/kg TM)

**MU für Cd:** 43% (Mittelwert), 36% (Median) ~ 40%

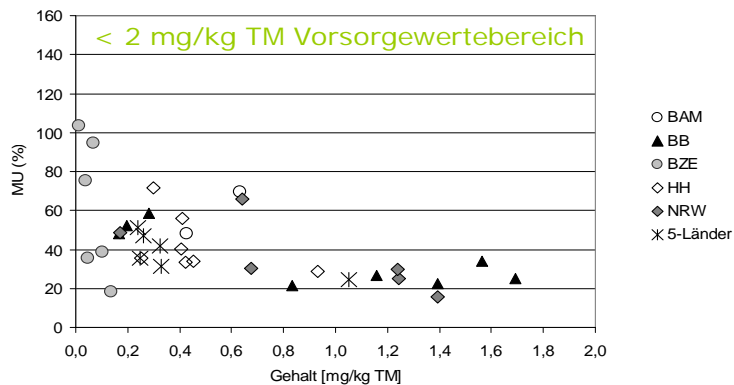


Abb. Parameter-Messunsicherheit MU für Cadmium über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben.

Vorsorgewerte (3-10 mg/kg TM)

MU für PAK<sub>16</sub>: 39% (Mittelwert), 36% (Median) ~ 40 %

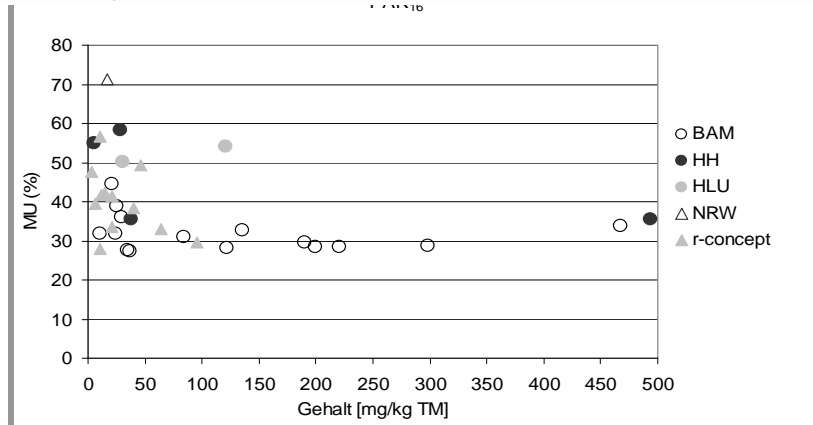


Abb. Parameter-Messunsicherheit MU für die PAK<sub>16</sub> über die Gehalte der Ringversuchsbodenproben.

Tab. Parameter-Messunsicherheit Anorganika

Parameter des Anhang 2 BBodSchV	PU in (%)
Elemente, Königswasserextrakt	20 40*
Elemente, Ammoniumnitratextrakt	30 50 für As, Pb
Cyanide	40

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

**Tab. Parameter-Messunsicherheit Organika**

Parameter des Anhang 2 BBodSchV	<i>PU</i> in (%)
Summe PAK <sub>16</sub>	40
Benzo(a)pyren	50
Organochlorpestizide*	60
Pentachlorphenol	70
PCB6	60
Dioxine und Furane	60

**\*DDT, Hexachlor-cyclohexan, Hexachlorbenzol**

**Anwendung:**

- Angabe mit dem Analysenergebnis im Vollzug der BBodSchV
- Berücksichtigung bei einer Bewertung von Messergebnissen
- Ggf. sind weitere Unsicherheitsquellen zu quantifizieren
- Voraussetzung entsprechend der ISO/TS 21748: 2004-03 müssen erfüllt sein.
- Ersetzt nicht die Bestimmung der laborindividuellen Messunsicherheit wie sie nach DIN EN ISO/IEC 17025: 2005-08 gefordert wird
- Messtechnische Rückführung der Messergebnisse auf Referenzmaterialien

1. Einleitung
2. Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV
3. Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen
4. Laborindividuelle Messunsicherheit
5. Zusammenfassung

Unsicherheit der  
Reproduzierbarkeit  
innerhalb des  
Laboratoriums

$$u(R_w) = s_{R_w}$$

Unsicherheit der  
systematische Messabweichung aus der  
Messung zertifizierter Referenzmaterialien

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

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2 + u(Probe)^2} \quad \text{binierte Unsicherheit}$$

$$U = 2 \cdot u_c \quad \text{Erweiterte Messunsicherheit}$$

mit

$$u(Probe) = \frac{s_{probe}}{\sqrt{n}}$$

Quelle:  
NORDTEST, 2004

### Bestimmung bei 30% des Gehalts der Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte

#### Aus Qualitätssicherungsdaten (NORDTEST, 2004):

Methodenpräzision aus Kontrollkarten oder der Mehrfachbestimmung von Bodenproben.

Unsicherheit der systematischen Messabweichung der Messung zertifizierter Referenzmaterialien oder der Teilnahme an Ringversuchen.

#### Optional Ergänzung durch weitere Unsicherheitsquellen, je nach Anforderungen:

Unsicherheit der Bodenproben

Unsicherheit der Kalibrierung, wenn keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung stehen.

**Fachbeirat UBA/BMU/FBU Verfahren und Methoden für Bodenuntersuchungen (2008): Beispiele zur Berechnung von laborindividuellen Messunsicherheiten bei chemischen Bodenuntersuchungen. FBU Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“. Umweltbundesamt Dessau-Roßlau, März 2008**  
([www.umweltbundesamt.de/fbu](http://www.umweltbundesamt.de/fbu))

1. Einleitung
2. Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV
3. Parameter-Messunsicherheit aus Ringversuchen
4. Laborindividuelle Messunsicherheit
- 5. Zusammenfassung**

- Angabe und Berücksichtigung der Parameter-Messunsicherheit bei einer Bewertung von Messergebnissen im Vollzug der BBodSchV
- Ggf. sind weitere Unsicherheitsquellen zu quantifizieren
- Voraussetzung entsprechend der ISO/TS 21748: 2004-03 müssen erfüllt sein.
- Angabe der Parameter-Messunsicherheit im Vollzug der BBodSchV ersetzt nicht die Bestimmung der laborinternen Messunsicherheit nach DIN EN ISO/IEC 17025 Norm
- Messtechnische Rückführung der Messergebnisse auf Referenzmaterialien

**Tab. Parameter-Messunsicherheit (PU)**

Parameter des Anhang 2 BBodSchV	PU (%)
Elementbestimmung im Königswasserextrakt	20 40 für Vorsorgewerte von Cd, Hg
Elementbestimmung im Ammoniumnitratextrakt	30 50 für As und Pb
Cyanide	40
PAK16	40
Benzo(a)pyren	50
Organochlorpestizide (DDT, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol)	60
Pentachlorphenol	70
PCB <sub>6</sub>	50
Dioxine und Furane	60

- Europäische Bodenschutzstrategie / EU-Bodenrahmenrichtlinie/ Bodenmonitoring: Angabe der Messunsicherheit notwendig, da ansonsten Messergebnisse nicht untereinandervergleichbar sind.
- Integration der Unsicherheit der Probennahme, so dass die Unsicherheitsquellen der Probennahme und der Analytik zusammengefasst werden.
- Zertifizierte Referenzmaterialien sind für alle Schadstoffe/-gruppen, die die Variabilität der Bodeneigenschaften abdecken, zur Bestimmung der systematischen Messabweichung/ Kalibrierfaktoren notwendig.

**Vielen Dank fuer  
Ihre  
Aufmerksamkeit!**



**In die Gesamtauswertung wurden die folgenden Ringversuchsdaten einbezogen:**

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

BBODSCHV (1999): BBodSchV - Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Vom 12. Juli 1999 (BGBl. I 1999 S. 1554).

Fachbeirat UBA/BMU/FBU Verfahren und Methoden für Bodenuntersuchungen (2008): 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 ([www.umweltbundesamt.de/fbu](http://www.umweltbundesamt.de/fbu))

Nestler, A. (2007): Bestimmung der Messunsicherheit für die Verfahren und Methoden zur Bodenanalytik des Anhanges 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften ([www.diss.fu-berlin.de](http://www.diss.fu-berlin.de))