

Für Mensch & Umwelt

Umwelt 
Bundesamt

Fortbildungstagung für Wasserfachleute
WaBoLu-Wasserkurs, Berlin, 6. bis 8. November 2018

Fachgespräch

Messunsicherheit und Grenzwerte

Jörg Wellmitz
Abteilung II 2 – Wasser und Boden
Fachgebiet II 2.5 – Labor für Wasseranalytik

Gliederung

1 EINFÜHRUNG: WANN IST EIN GRENZWERT EINGEHALTEN?

2 DEFINITION DER MESSUNSICHERHEIT

3 ERMITTLUNG DER MESSUNSICHERHEIT

3.1 Zwei grundsätzliche Verfahren: Bottom-up und Top-down

3.2 Ermittlung der Messunsicherheit nach DIN ISO 11352

3.3 Praktische Hilfsmittel bei der Ermittlung der Messunsicherheit nach DIN ISO 11352

3.4 Relative Messunsicherheit und Analytkonzentration

4 MESSUNSICHERHEIT UND EINHALTUNG VON GRENZWERTEN

4.1 Das Konzept der Messunsicherheit

4.2 Messunsicherheit und Grenzwert

4.3 Akzeptanzzonen für ein oberes Limit

4.4 Sichere Einhaltung eines Grenzwerts

4.5 Sichere Überschreitung eines Grenzwerts

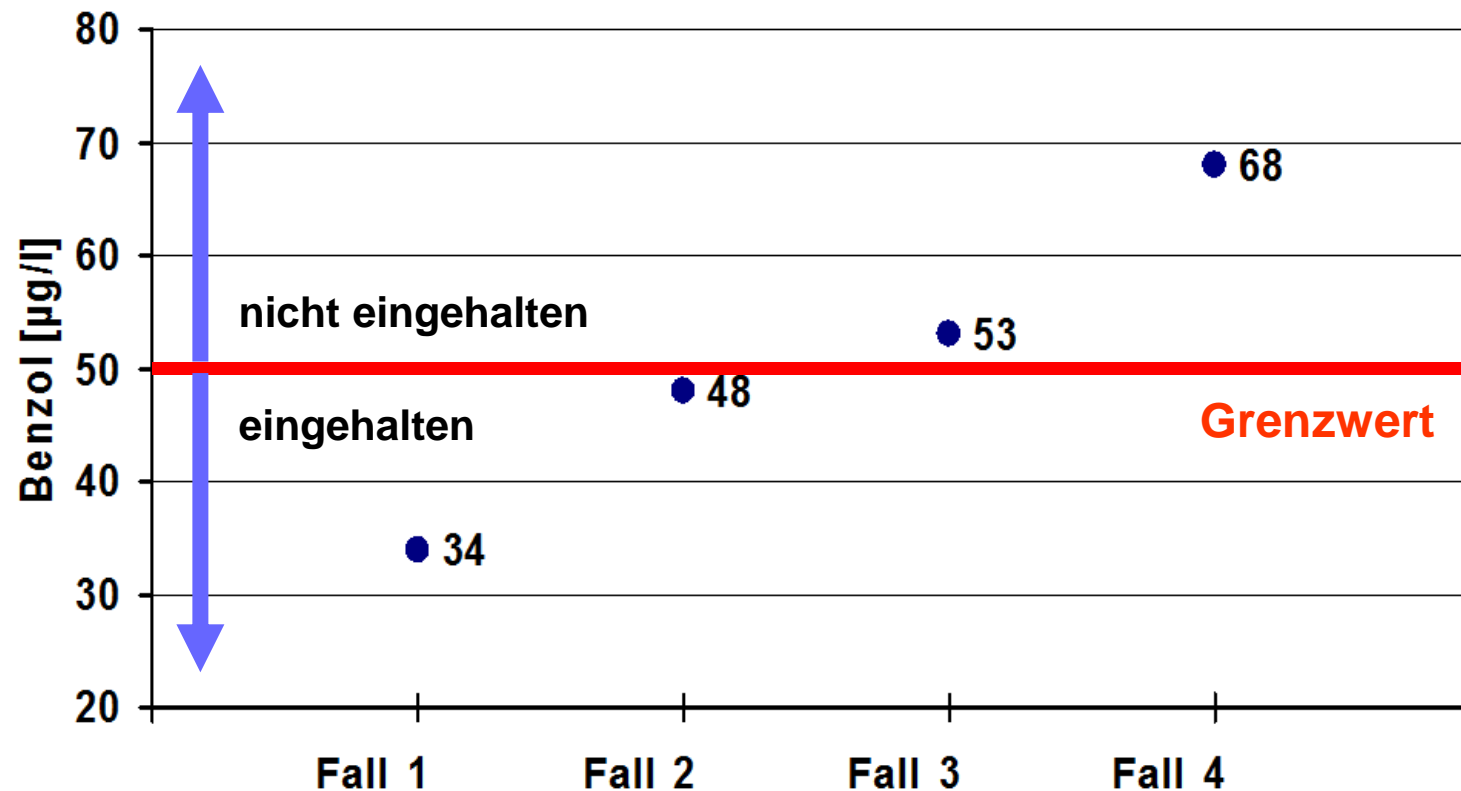
4.6 Geteiltes Risiko

4.7 Bewertungsmöglichkeiten in Grenzwertnähe

5 EINHALTUNG VON GRENZWERTEN IN RECHTLICHEN REGELUNGEN

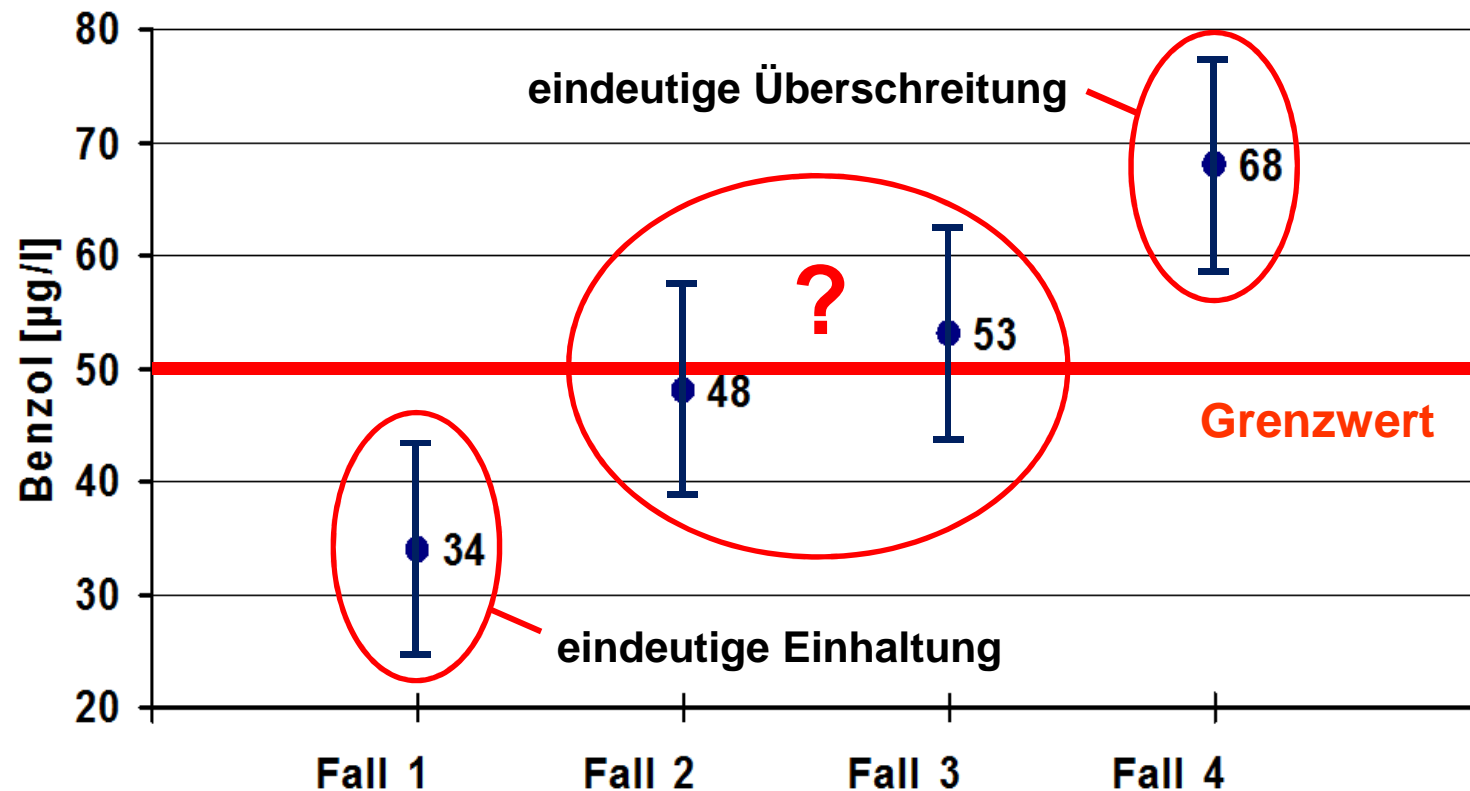
Einführung: Wann ist ein Grenzwert eingehalten?

FRÜHER WAR ALLES EINDEUTIG!?



Einführung: Wann ist ein Grenzwert eingehalten?

DIE MESSUNSICHERHEIT MACHT ALLES KOMPLIZIERTER!?



Definition der Messunsicherheit

MESSUNSICHERHEIT – DEFINITION

„nichtnegativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist“

aus DIN ISO 11352:2013-03 basierend auf ISO/IEC Guide 99:2007 “International vocabulary of metrology (VIM)”

Die Messunsicherheit kann z.B. als **Standardabweichung** (oder als ein Vielfaches davon) oder als **Konfidenzintervall** ausgedrückt werden.

Ziel ist die Angabe eines Intervalls um das Ergebnis der Messung, das mit hoher Wahrscheinlichkeit den „wahren Wert“ des Parameters beinhaltet.

Beispiel:

Phosphat-Gehalt: $10,0 \pm 1,5 \mu\text{mol/l}$ (Erweiterte Messunsicherheit mit **k=2**)



Der tatsächliche Phosphat-Gehalt in der Probe liegt mit 95%-iger Wahrscheinlichkeit zwischen 8,5 und 11,5 $\mu\text{mol/l}$.

Standardmessunsicherheit $u(x_i)$:
Unsicherheit des Ergebnisses einer Messung, ausgedrückt als Standardabweichung

Erweiterte Messunsicherheit U :
 $U = k \cdot u(x_i)$ – in der Regel mit **k=2** für ein Vertrauensniveau von 95%

Ermittlung der Messunsicherheit

ZWEI GRUNDSÄTZLICHE VERFAHREN: BOTTOM-UP- UND TOP-DOWN-ANSATZ

• „Bottom-up“-Ansatz

- Erstellung eines kompletten **Messunsicherheitsbudgets**, d.h. rechnerische Verknüpfung aller relevanten Einflussgrößen (bzw. unsicherheitsbehafteten Einzelschritte) auf das Messergebnis, z.B. Toleranz von verwendeten Pipetten, volumetrischen Gefäßen oder Waagen, Reinheit von Chemikalien, Konfidenzintervall der Kalibrierfunktion, Schwankung von Umgebungsbedingungen, Drift des Messsignals usw.
- Beschrieben z.B. im „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) und im EURACHEM/CITAC Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“

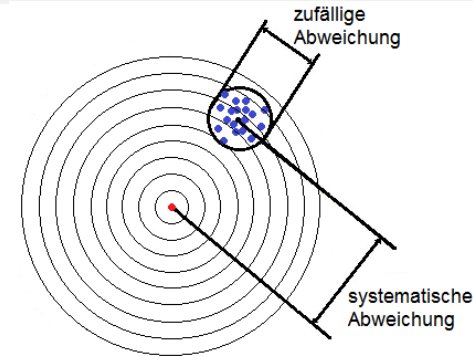
• „Top-down“-Ansatz

- Abschätzung der Messunsicherheit aus **realen Analyseergebnissen**, z.B. aus der laborinternen Validierung oder Qualitätskontrolle
- Beschrieben z.B. im NORDTEST Report TR 537 „Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories“ und in **DIN ISO 11352:2013-03** „Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten“
- Für die chemische Analytik in der Regel der empfehlenswertere Ansatz

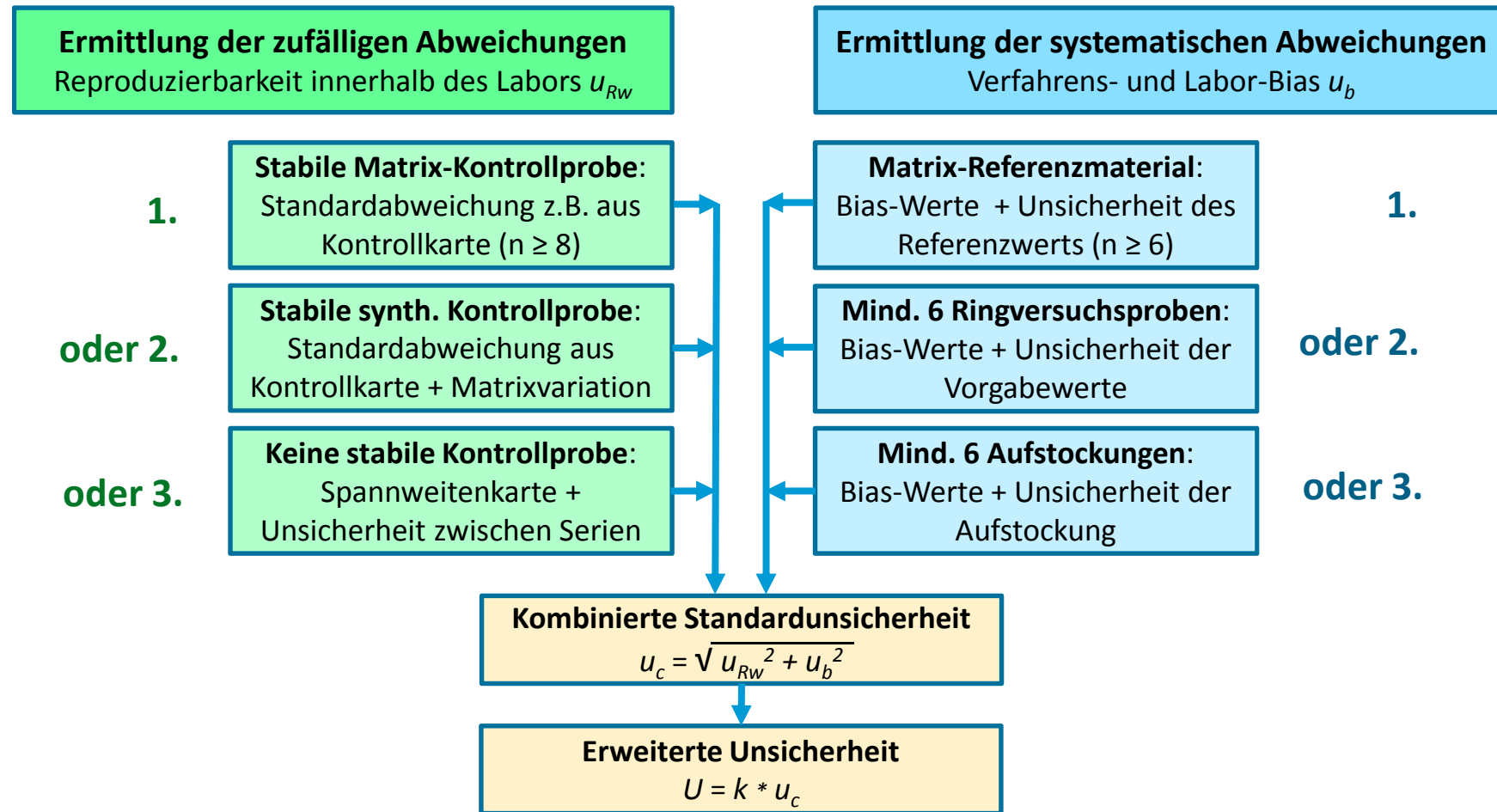
Die Erstellung des Messunsicherheitsbudgets beruht auf dem **Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz** („Fehlerfortpflanzungsgesetz“).

Beim „**Top-down**“-Ansatz werden die Unsicherheitskomponenten nicht einzeln, sondern zusammengefasst ermittelt, auf Grundlage von Wiederholmessungen an geeigneten Materialien.

Ermittlung der Messunsicherheit



ERMITTLUNG DER MESSUNSICHERHEIT NACH DIN ISO 11352



Praktische Hilfsmittel bei der Ermittlung der Messunsicherheit nach DIN ISO 11352

UBA-TOOL MESSUNSICHERHEIT

Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien											
Beispiel: ortho-Phosphat in Meerwasserproben [$\mu\text{mol/l}$] (Beispiel 1 aus Anhang B der DIN ISO 11352)											
Analyseergebnisse der Referenzmaterialmessungen											
2.16	2.4	2.31	2.33	2.36	2.27	2.37	2.27	2.27	2.1	2.26	2.58
2.23	2.47	2.37	2.39	2.3	2.26	2.42	2.67	2.36	2.37	2.36	2.3
2.5	2.17	2.43	2.35	2.16	2.3						
											Ergebnis:
n_M	\bar{c}	S_{Rw}	C_{ref}	U_{Cref}	$U_{Cref,rel}$	$U_{Rw,rel}$	b_{rel}	$u_{b,rel}$	$u_{c,rel}$	U_{rel}	U_{rel}
30	2.33633	0.12175	2.43	0.137	0.056	0.052	-0.039	0.069	0.086	0.173	$\pm 17.3\%$
Eingaben nur in gelb unterlegte Felder!											
Die Berechnungen basieren auf der Norm DIN ISO 11352:2013-03											

Das Excel-Tool des UBA deckt ausschließlich die Ermittlung der Messunsicherheit aus Referenzmaterialmessungen ab (jeweils Möglichkeit 1 zur Ermittlung der zufälligen und systematischen Abweichungen).

<https://www.umweltbundesamt.de/dokument/excel-tool-zur-ermittlung-messunsicherheit>

AQS BADEN-WÜRTTEMBERG

Zwei Excel-Dateien zur Berechnung der absoluten oder relativen Messunsicherheit aus Validierungsdaten:

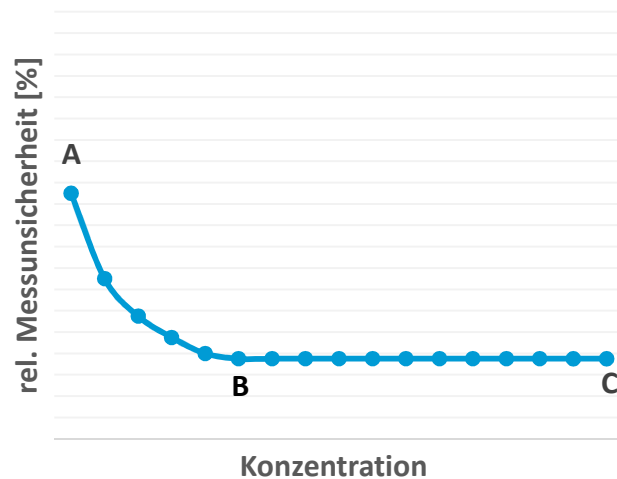
<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/download/freeware.html>

Die Excel-Dateien vom AQS Baden-Württemberg beinhalten die verschiedenen Möglichkeiten der DIN ISO 11352.

Relative Messunsicherheit und Analytkonzentration

KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER RELATIVEN MESSUNSICHERHEIT

- Die relative Messunsicherheit nimmt allgemein mit abnehmender Konzentration zu (Vergleich: Horwitz-Funktion)
- Weit genug oberhalb der Bestimmungsgrenze ist die relative Messunsicherheit aber häufig über einen größeren Konzentrationsbereich recht konstant

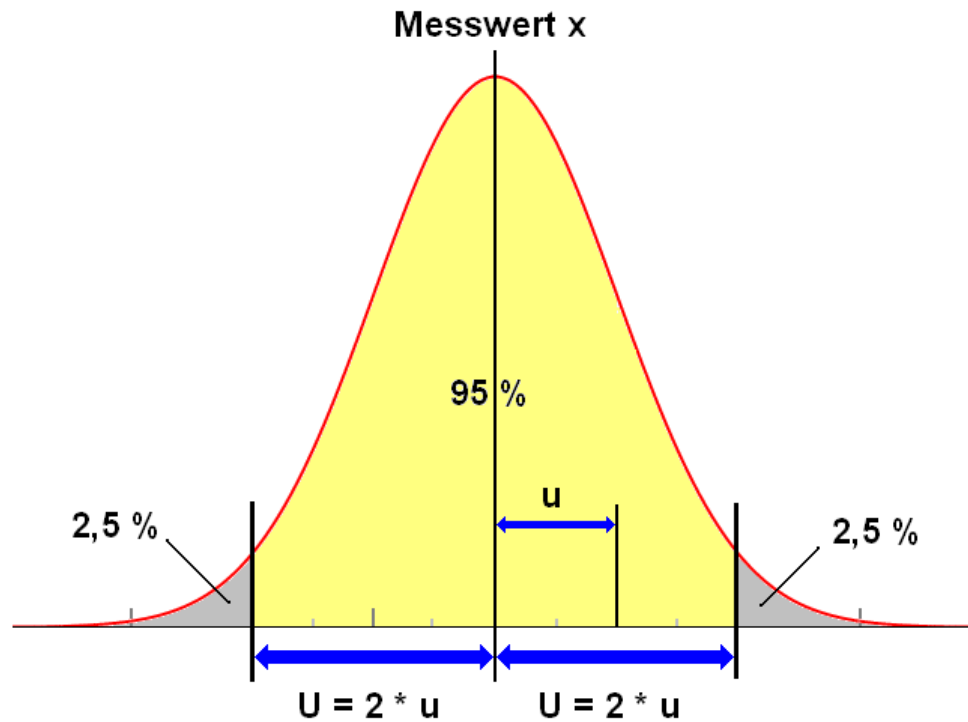


Im Beispiel kann die relative Messunsicherheit zwischen den Konzentrationen B und C als konstant angesehen werden.

- Gegebenenfalls ist dies durch Ermittlung der Messunsicherheit bei verschiedenen Analytkonzentrationen innerhalb des Arbeitsbereichs zu belegen

Messunsicherheit bei normalverteilten Messwerten

DAS KONZEPT DER MESSUNSICHERHEIT

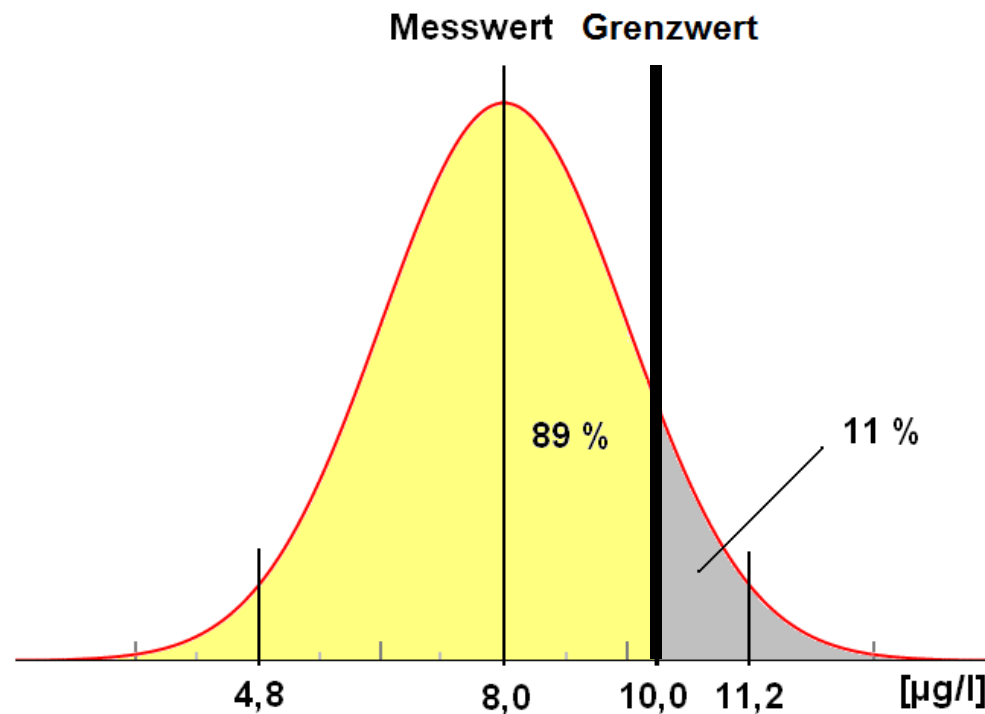


Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der **Standardnormalverteilung** einer Messgröße, normiert mit der Standardunsicherheit u .

Mit $k=2$ ist im Bereich $x \pm U$ der wahre Wert der Analysenprobe mit 95%iger Wahrscheinlichkeit enthalten.

Messunsicherheit und Einhaltung von Grenzwerten

MESSUNSICHERHEIT UND GRENZWERT



Darstellung der Wahrscheinlichkeiten für Einhaltung (gelb) und Überschreitung (grau) eines Grenzwerts durch einen Messwert bei gegebener Messunsicherheit $U = 40\%$ ($\cong 3,2 \mu\text{g/l}$).

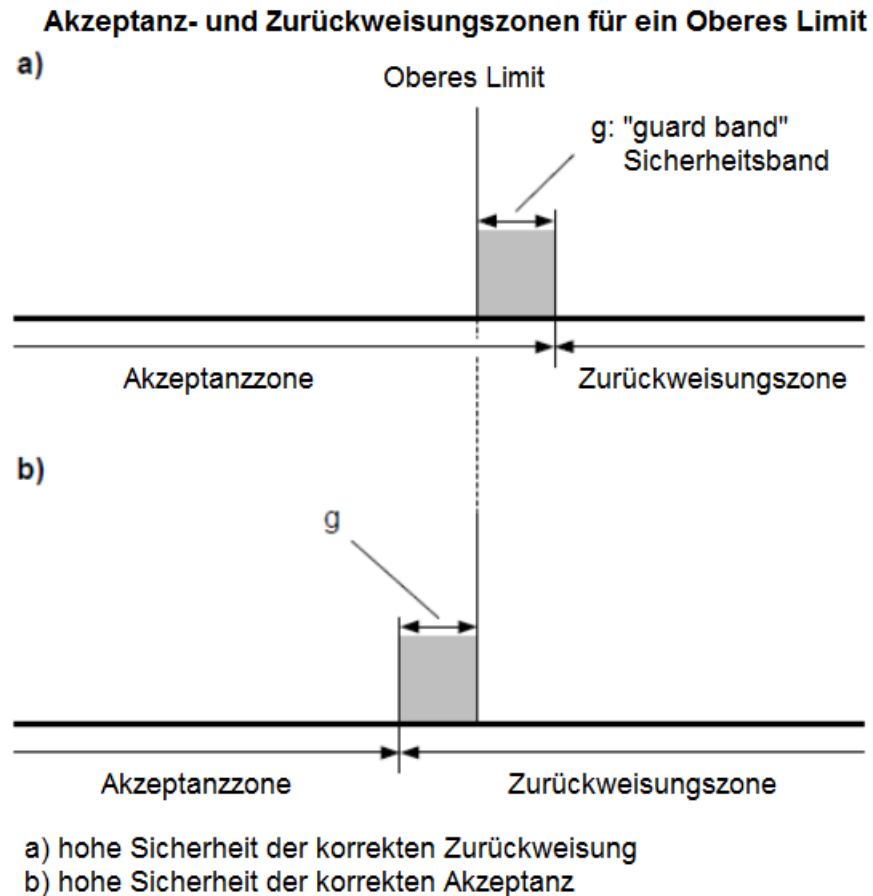
Aus der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Standardnormalverteilung lässt sich für jeden Messwert in Grenzwertnähe bei gegebener Messunsicherheit die **Wahrscheinlichkeit für Einhaltung und Überschreitung** berechnen (**einseitige Betrachtung**).

$$z = (10,0 - 8,0) / 1,6 = 1,25$$
$$\Rightarrow F(z) = 0,8944 \text{ bzw. } 0,1056$$

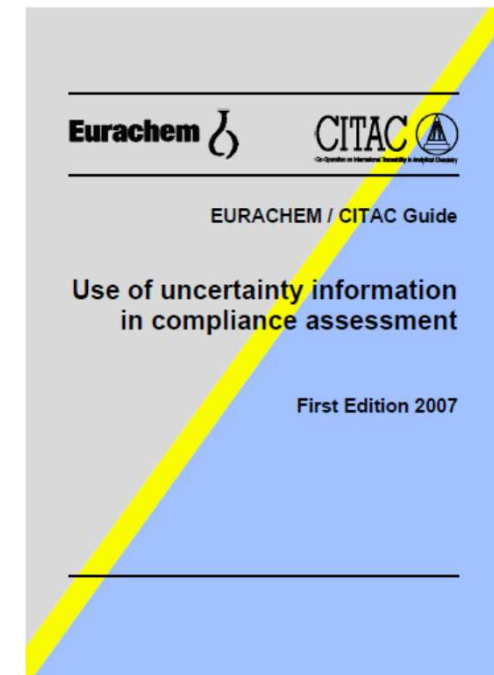
Bei Akzeptanz (Grenzwert gilt als eingehalten) liegt das Risiko einer **Fehlbewertung** im Beispiel bei 11%.

Messunsicherheit und Einhaltung von Grenzwerten

AKZEPTANZZONEN FÜR EIN OBERES LIMIT (EURACHEM/CITAC GUIDE)

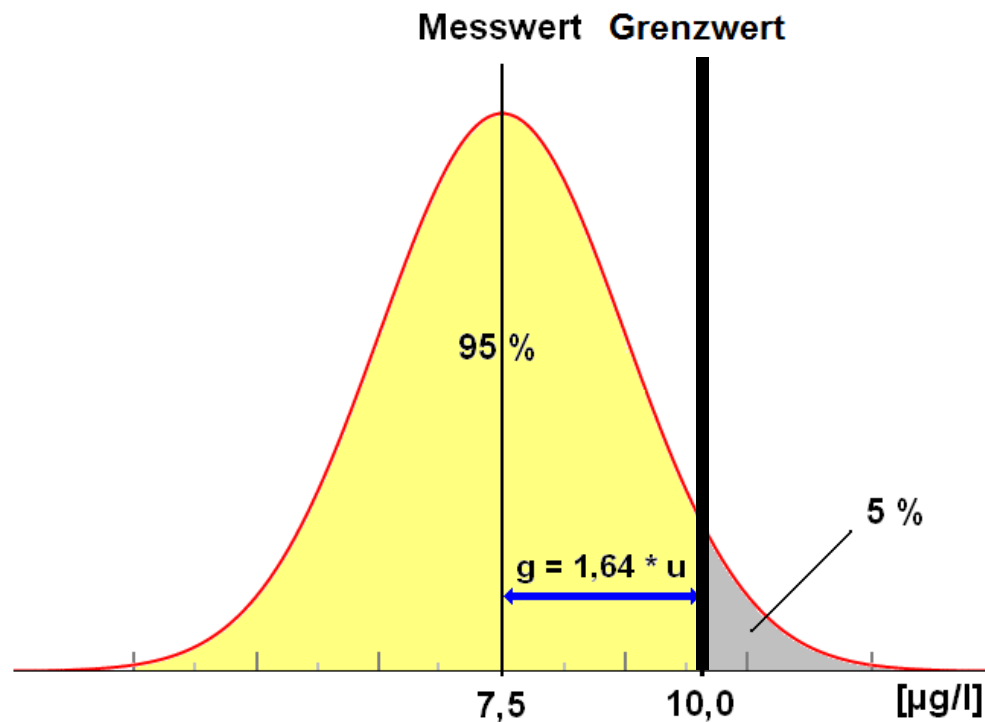


Der „EURACHEM/CITAC Guide“ beschreibt die Berechnung von Bändern, die **Akzeptanz oder Zurückweisung am Grenzwert** mit einer festgelegten Sicherheit ermöglichen.



Messunsicherheit und Einhaltung von Grenzwerten

SICHERE EINHALTUNG EINES GRENZWERTS



Bei einer geforderten Wahrscheinlichkeit der Einhaltung des Grenzwerts von mindestens 95% muss der Messwert um den Betrag $1,64 \cdot u$ unterhalb des Grenzwerts liegen.

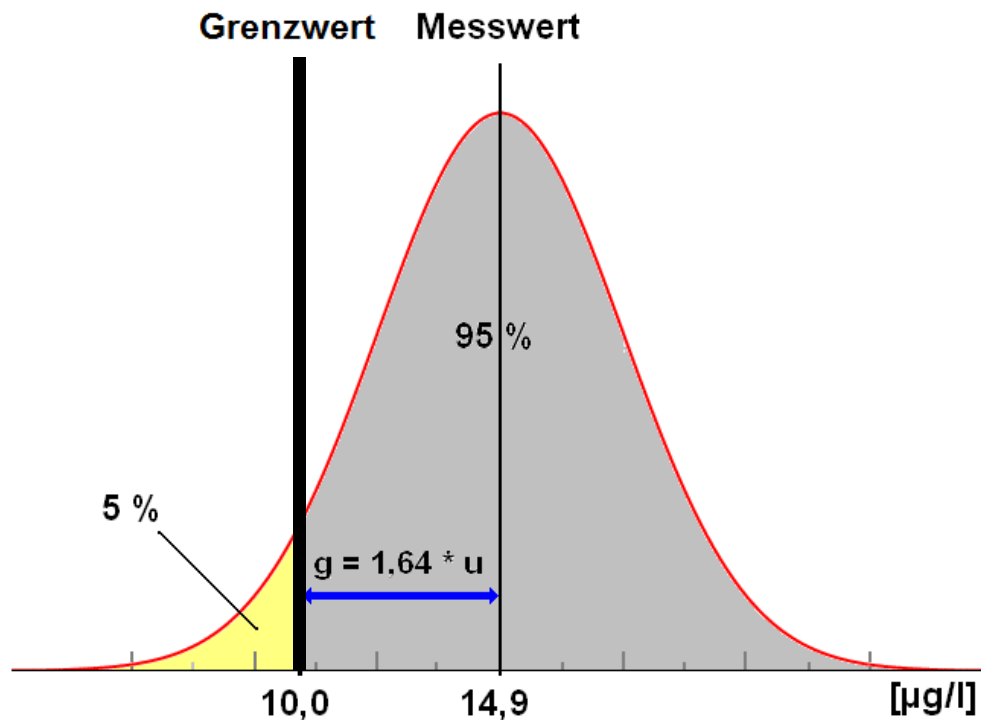
Nachweis der sicheren Einhaltung eines Grenzwerts: „**Produzentenrisiko**“: Beweispflicht bzw. Risiko beim Überwachen, d.h. Zurückweisung am Grenzwert, obwohl der Grenzwert vielleicht doch noch eingehalten ist

Beispiel: Messwert = 7,5 µg/l,
U = 40%, u = 1,5 µg/l
 $g = 1,64 \cdot 1,5 \approx 2,5 \mu\text{g/l}$

Berechnungsformel:
 $g = L \cdot k_{\alpha} \cdot u_{\text{rel}} / (1 + k_{\alpha} \cdot u_{\text{rel}})$
 $g = 10 \cdot 1,64 \cdot 0,2 / (1 + 1,64 \cdot 0,2)$
 $g = 2,5 \mu\text{g/l}$

Messunsicherheit und Einhaltung von Grenzwerten

SICHERE ÜBERSCHREITUNG EINES GRENZWERTS



Bei einer geforderten Wahrscheinlichkeit der Überschreitung des Grenzwerts von mindestens 95% muss der Messwert um den Betrag $1,64 * u$ oberhalb des Grenzwerts liegen.

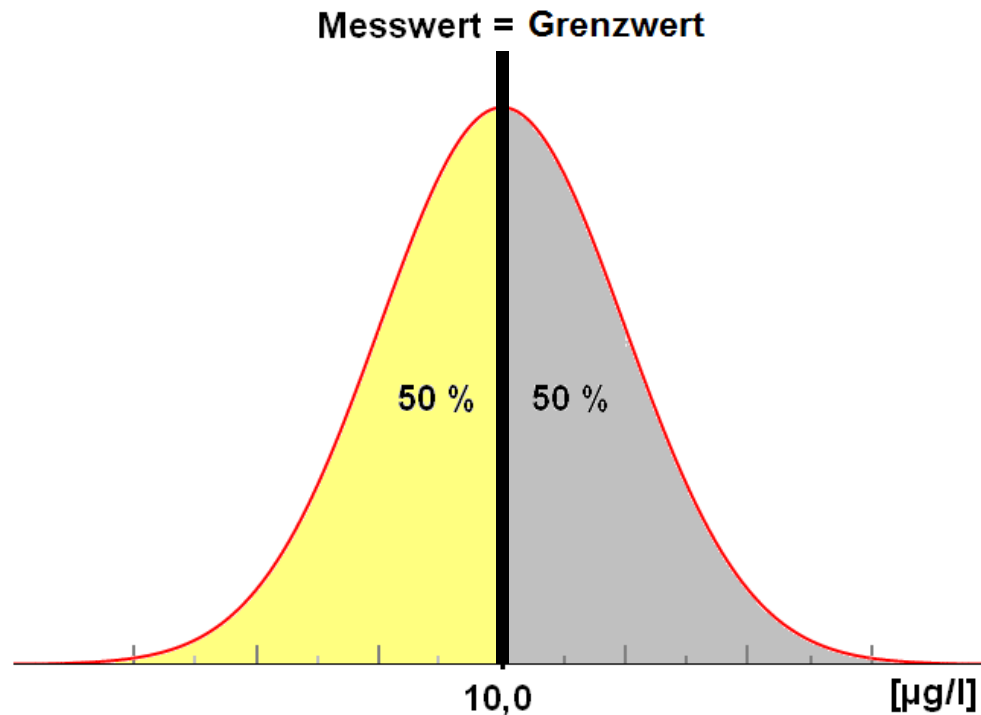
Nachweis der sicheren Überschreitung eines Grenzwerts: „Konsumentenrisiko“:
Beweispflicht bzw. Risiko beim Überwacher, d.h. Akzeptanz am Grenzwert, obwohl der Grenzwert vielleicht doch schon überschritten ist

Beispiel: Messwert = 14,9 µg/l,
 $U = 40\%$, $u = 3,0$ µg/l
 $g = 1,64 * 3,0 \approx 4,9$ µg/l

Berechnungsformel:
 $g = L * k_{\alpha} * u_{rel} / (1 - k_{\alpha} * u_{rel})$
 $g = 10 * 1,64 * 0,2 / (1 - 1,64 * 0,2)$
 $g = 4,9$ µg/l

Messunsicherheit und Einhaltung von Grenzwerten

GETEILTES RISIKO



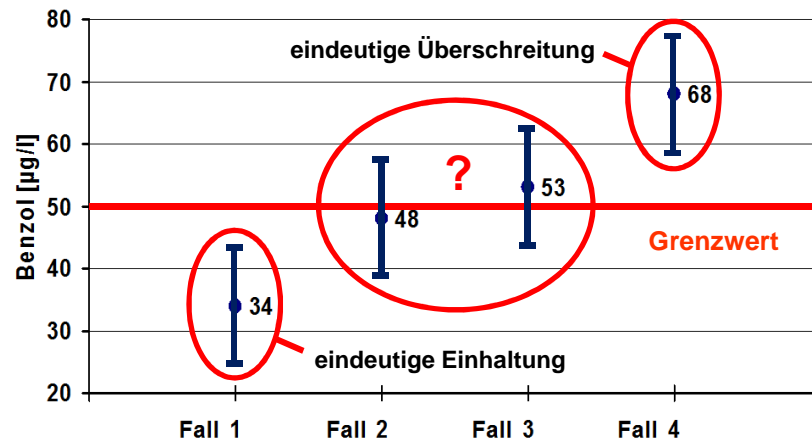
Bei einem Messwert von genau der Größe des Grenzwerts liegt die Wahrscheinlichkeit der Einhaltung bei 50% („Geteiltes Risiko“).

Beim **Geteilten Risiko** spielt die Größe der Messunsicherheit für die 50%-Aussage keine Rolle: Ein Messwert unterhalb des Grenzwerts hält den Grenzwert immer mit mindestens 50%-iger Wahrscheinlichkeit ein, egal wie groß die Messunsicherheit ist.

Das Konzept des Geteilten Risikos ist daher auch bei **unbekannter Messunsicherheit** anwendbar.

Wann ist ein Grenzwert eingehalten?

BEWERTUNGSMÖGLICHKEITEN IN GRENZWERTNÄHE



	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Sichere Einhaltung	✓	✗	✗	✗
Geteiltes Risiko	✓	✓	✗	✗
Sichere Überschreitung	✓	✓	✓	✗

Die Entscheidung, ob ein Messwert einen Grenzwert noch einhält oder bereits überschreitet, hängt in Grenzwertnähe von der zugrunde gelegten **Risikobewertung** (akzeptiertes Risiko einer Fehlbewertung) ab.

„Sicher“ = mindestens 95% Wahrscheinlichkeit

✓ = akzeptiert (Grenzw. eingehalten) ✗ = zurückgewiesen (Grenzw. überschritten)

Einhaltung von Grenzwerten in rechtlichen Regelungen

TRINKWASSERVERORDNUNG 2018 (TrinkwV)

„Teil II
Chemische Parameter, deren Konzentration
im Verteilungsnetz einschließlich der Trinkwasser-Installation ansteigen kann

Laufende Nummer	Parameter	Grenzwert* mg/l	Bemerkungen
1	Antimon	0,0050	
2	Arsen	0,010	
3	Benzo-(a)-pyren	0,000010	
4	Blei	0,010	Grundlage ist eine für die durchschnittliche wöchentliche Trinkwasseraufnahme durch Verbraucher reprä-

Da laut TrinkwV die Grenzwerte bereits die Messunsicherheiten der Verfahren berücksichtigen, kann die Überprüfung der Einhaltung anhand des Messwerts erfolgen (wie beim **Geteilten Risiko**).

* Die festgelegten Werte berücksichtigen die Messunsicherheiten der Analysen- und Probennahmeverfahren.“

Laufende Nummer	Parameter (Anmerkung 1)	Messunsicherheit in % des Grenzwertes	Bemerkungen
1	Acrylamid		Anhand der Produktspezifikation zu kontrollieren
2	Aluminium	25	
3	Ammonium	40	
4	Antimon	40	
5	Arsen	30	

Die Messverfahren müssen zwar eine **Anforderung an die Messunsicherheit** erfüllen, diese muss aber bei der Beurteilung einer Überschreitung nicht berücksichtigt werden.

Einhaltung von Grenzwerten in rechtlichen Regelungen

OBERFLÄCHENGEWÄSSERVERORDNUNG 2016 (OGewV)

1. Anforderungen an Analysemethoden für die Überwachung der Einhaltung von Umweltqualitätsnormen

- 1.2 Die erweiterte Messunsicherheit (mit $k = 2$) der Analysemethoden beträgt höchstens 50 Prozent, ermittelt bei einer Konzentration im Bereich der jeweiligen Umweltqualitätsnorm.
- 3.2 Einhaltung von Umweltqualitätsnormen
 - 3.2.1 Umweltqualitätsnormen für die Stoffe der Anlagen 6 und 8, jeweils ausgedrückt als zulässige Höchstkonzentrationen (ZHK-UQN), gelten als eingehalten, wenn die Konzentration bei jeder Einzelmessung an jeder repräsentativen Überwachungsstelle in dem Oberflächenwasserkörper kleiner oder gleich der ZHK-UQN ist.
 - 3.2.2 Umweltqualitätsnormen für die Stoffe der Anlagen 6 und 8, jeweils ausgedrückt als Jahresdurchschnittswerte (JD-UQN), gelten als eingehalten, wenn das arithmetische Mittel der zu unterschiedlichen Zeiten im Zeitraum von einem Jahr an jeder repräsentativen Überwachungsstelle in dem Oberflächenwasserkörper gemessenen Konzentrationen kleiner oder gleich der Umweltqualitätsnorm ist.

Die verwendeten Methoden müssen eine **Anforderung an die Messunsicherheit** erfüllen.

Die Überprüfung der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen erfolgt nach der Methode des **Geteilten Risikos**, ohne Berücksichtigung der Messunsicherheit.

ABWASSERVERORDNUNG 2018 (AbwV)

§ 6 Einhaltung der Anforderungen

- (1) „vier von fünf“-Regel
- (2) Die in den Anhängen festgelegten Werte berücksichtigen die Messunsicherheiten der Analyse- und Probenahmeverfahren.

Geteiltes Risiko (gelockert)

ALTÖLVERORDNUNG 2012 (AltöIV)

- 2.4 Überschreitung des Grenzwertes
Bei einem berechneten Gehalt von 28,5 mg PCB/kg Altöl gilt der nach § 3 einzuhaltende Grenzwert von 20 mg PCB/kg Altöl als überschritten. Gemäß den Präzisionsangaben der DIN EN 12 766 Teil 2, Ausgabe Dezember 2001, ist bei diesem Wert eine Überschreitung des Grenzwertes mit einer statistischen Sicherheit von 95% gegeben.

Der Grenzwert für PCB in Altöl bezieht sich auf ein konkretes Messverfahren (DIN EN 12766).

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Jörg Wellmitz

Umweltbundesamt

Fachgebiet II 2.5 – Labor für Wasseranalytik

joerg.wellmitz@uba.de