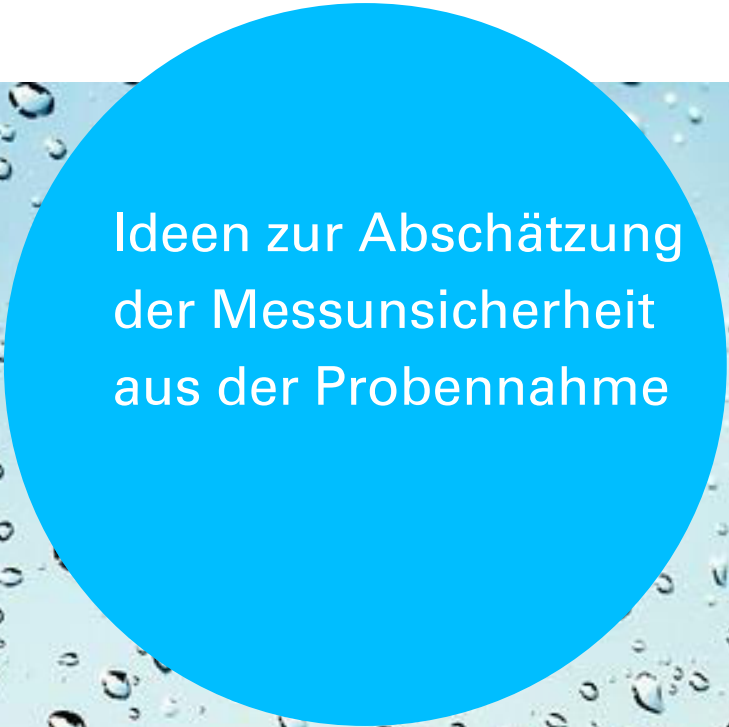




**Universität Stuttgart**

Institut für Siedlungswasserbau,  
Wassergüte- und Abfallwirtschaft  
AQS Baden-Württemberg



# Ideen zur Abschätzung der Messunsicherheit aus der Probennahme

Dr.-Ing. Michael Koch

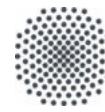
Wasserhygienetage 2024, Bad Elster



# Was sagt die DIN EN ISO/IEC 17025?

**7.6.1** Laboratorien müssen die Beiträge zur Messunsicherheit ermitteln. 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. Angemessene Auswertungsverfahren sind zu verwenden.

**Also kennen alle akkreditierten Laboratorien inzwischen die Unsicherheit aus der Probennahme?**

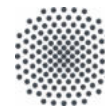


# Was sagt die TrinkwV?

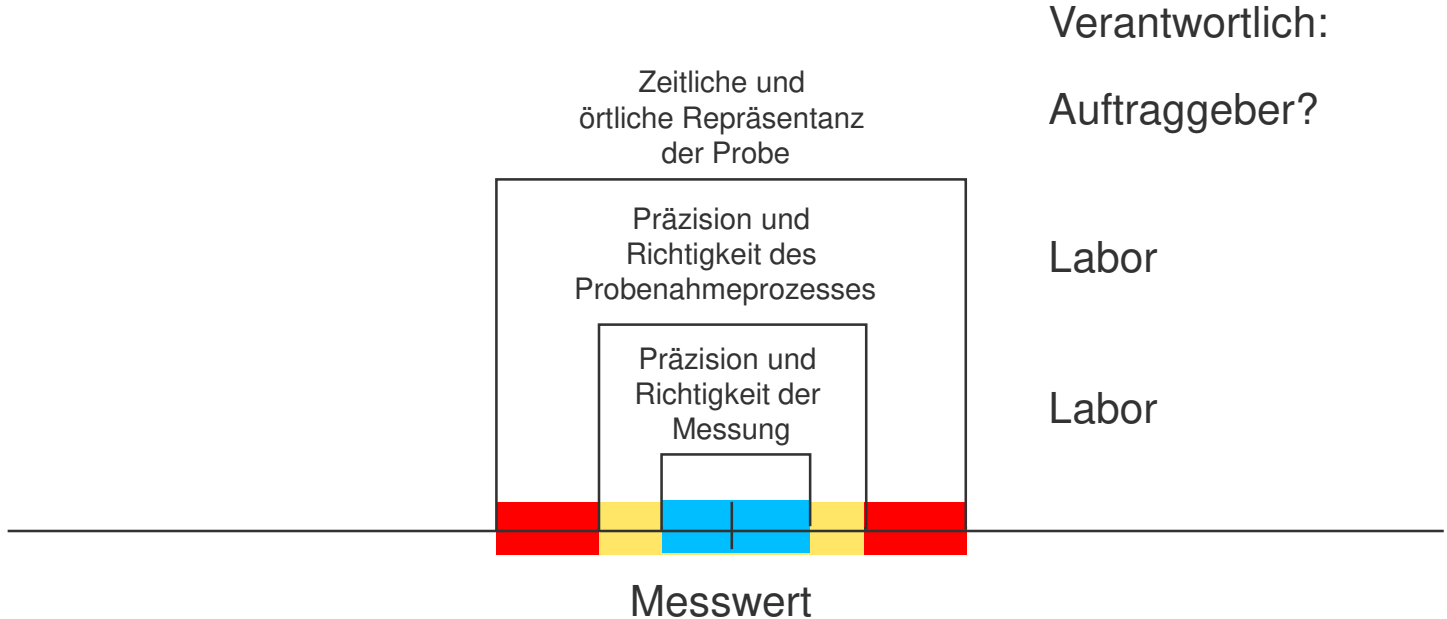
Fußnote zu allen Grenzwerten:




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

**Also kannten ja zumindest die Autoren der TrinkwV bereits die Unsicherheit aus der Probennahme?**

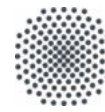


# Unsicherheit eines Messwerts



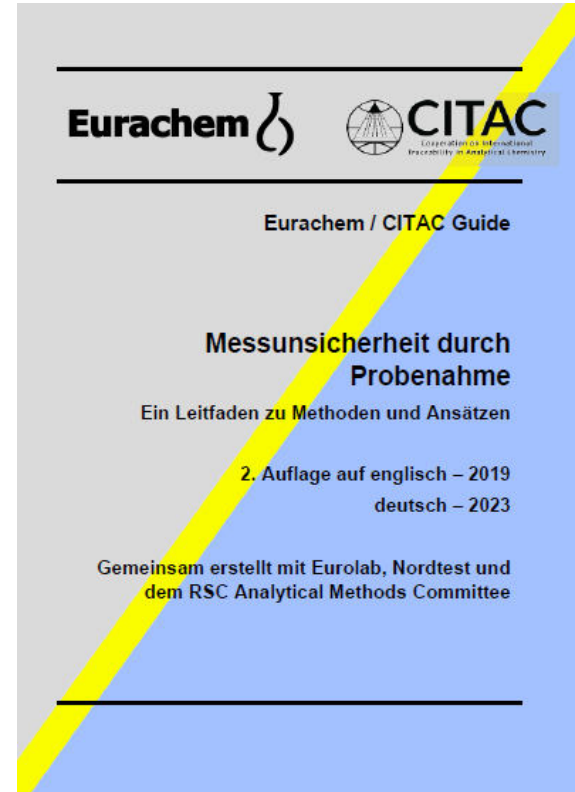
-  Messunsicherheit
-  Probenahmeunsicherheit im engeren Sinne
-  Probenahmeunsicherheit im weiteren Sinne

\* Größenangaben sind nicht repräsentativ

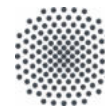


# Wo können wir Hilfe finden?

- Hier sind wichtige Ansätze beschrieben
- erhältlich unter [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)
- Empirischer Ansatz
  - Doppelprobenahme (entspricht 11.2 in DIN EN ISO 5667-14\*)
  - Probenahmevergleichsuntersuchung
  - Probenahmeringversuch
- Modellansatz
  - Wirkungs-Effekt-Modellierung
  - Probenahmetheorie von Pierre Gy



\*DIN EN ISO 5667-14:2016 (DEV A25) Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 14: Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben



# Wo können wir Hilfe finden?

- Basiert auf dem Eurachem-Guide
- erhältlich unter [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info)
- Enthält einige Beispiele mehr
- Revidierte Fassung 2020

NORDTEST

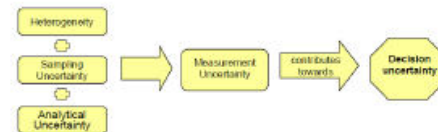
NT TR 604 ed2

2020

## UNCERTAINTY FROM SAMPLING

- A NORDTEST HANDBOOK FOR SAMPLING PLANNERS ON SAMPLING QUALITY ASSURANCE AND UNCERTAINTY ESTIMATION

Based on the *Eurachem Guide Measurement uncertainty arising from sampling*  
- A guide to methods and approaches



By

Bertil Magnusson, Mikael Krysell,  
Eskil Sahlin and Teemu Näykki



# Unsicherheitsquellen beim Probenahmeprozess

- Kontamination (und Analytverluste)
  - Durch Materialien der Probenahmeausrüstung
  - Durch Kreuzkontaminationen zwischen den Proben
  - Bei der Probenkonservierung
  - Unsachgemäße Lagerung und Transport
  - ungeeignete Probenahmegefäße und Probenbehälter



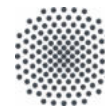
# Unsicherheit bei der Auswahl der Probenahmestelle und des Probenahmezeitpunkts

- Ist meine Probe repräsentativ für mein Untersuchungsobjekt?

## Erste und wichtigste Frage

- Was soll meine Probe repräsentieren?
- Was ist mein Untersuchungsobjekt / mein Probenahmezielobjekt?





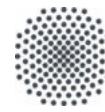
# Beispiele für Probennahmezielobjekte

- Das Trinkwasser in einem bestimmten Versorgungsgebiet
- Das Trinkwasser im Haus Hauptstr. 35
- Das Trinkwasser aus dem Wasserhahn im Badezimmer der Wohnung im 3.OG rechts im Haus Hauptstr. 35
- Das Trinkwasser aus einem zufällig ausgewählten Wasserhahn im Haus Hauptstr. 35



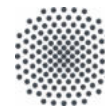
# Was unterscheidet diese Probennahmezielobjekte?

- Der wesentliche Punkt ist die Frage, inwieweit ich in meine Unsicherheitsabschätzung die zeitliche und örtliche Heterogenität einbeziehen muss
- Für die Repräsentativität der Probenahmestelle (Zeit und Ort) ist verantwortlich, wer die Probenahmestelle festlegt
- Bei Trinkwasseruntersuchungen ist das in der Regel wohl das Gesundheitsamt, das den Probenahmeplan festlegt
- Als Labor muss ich diesen Aspekt dann also nicht in meine Unsicherheitsabschätzung im Rahmen der Akkreditierung einbeziehen
- Gleichwohl gibt es diese Unsicherheit natürlich und sie kann erheblich sein!



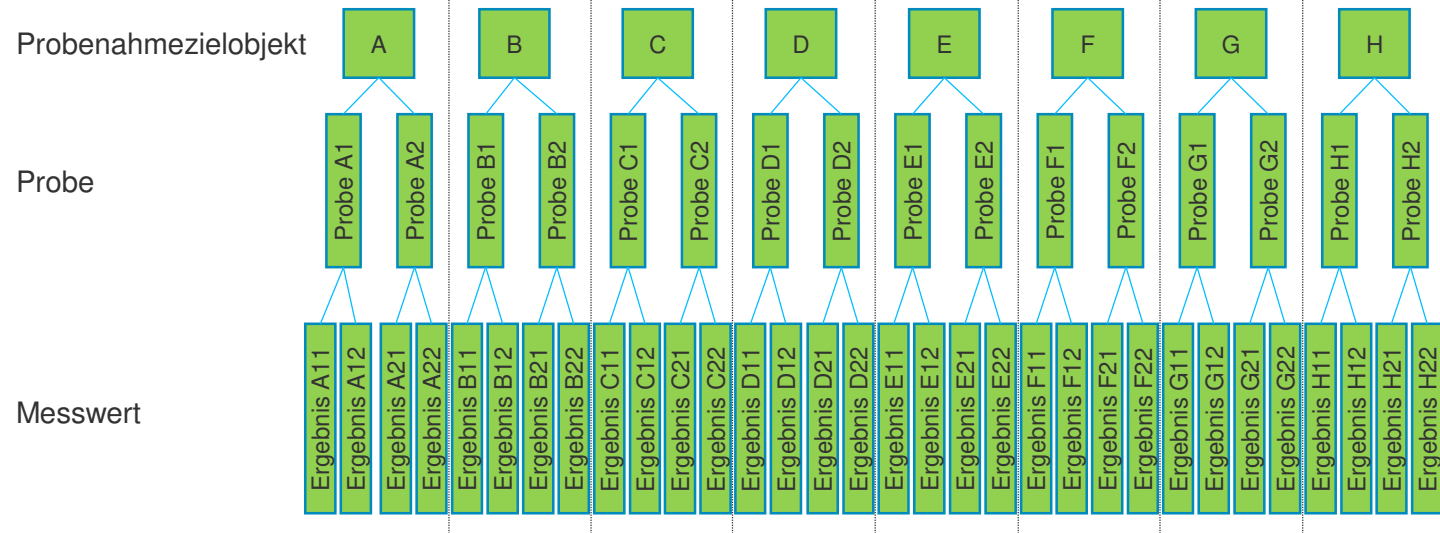
# Unsicherheit des Probenahmeprozesses

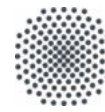
- Für diesen Part ist das Labor/der Probenehmer unmittelbar verantwortlich
- Wir versuchen zunächst, die Präzision einer solchen Probenahme zu ermitteln



# Abschätzung über doppelte Probenahmen

- Einfachster Ansatz:
  - Ein Probenehmer zieht an mind. acht verschiedenen Probenahmestellen jeweils zwei Proben
  - Dabei wird alles variiert, was zulässig ist (PN-Ort innerhalb eines Gebäudes?) und was abgedeckt werden soll
  - Jede Probe wird doppelt unter Wiederholbedingungen analysiert





# Statistik für ein Zielobjekt

- Wir nehmen das folgende, statistische Modell an

$$x = X_{wahr} + \varepsilon_{Probenahme} + \varepsilon_{Analytik}$$

mit

$\varepsilon_{Probenahme}$  = Gesamtfehler aus der Probenahme

$\varepsilon_{Analytik}$  = Gesamtfehler aus der Analytik

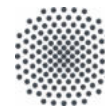
- Wenn die Quellen für die Varianz unabhängig sind, ist die Messvarianz  $\sigma_{Messung}^2$  bei der Untersuchung eines einzelnen Probenahmezielobjekts

$$\sigma_{Messung}^2 = \sigma_{Probenahme}^2 + \sigma_{Analytik}^2$$

mit

$\sigma_{Probenahme}^2$  = Varianz zwischen den Proben aus einem Zielobjekt

$\sigma_{Analytik}^2$  = Varianz zwischen den Analysen an einer Probe



# Statistik für mehrere Zielobjekte

- Wir müssen das Modell erweitern

$$x = X_{\text{wahr}} + \varepsilon_{\text{Zielobjekt}} + \varepsilon_{\text{Probenahme}} + \varepsilon_{\text{Analytik}}$$

- Der zusätzliche Term  $\varepsilon_{\text{Zielobjekt}}$  ist die Variation der Messwerte über die Zielobjekte hinweg und hat die Varianz  $\sigma_{\text{zwischen Zielen}}^2$

- Die Gesamtvarianz ist dann

$$\sigma_{\text{Gesamt}}^2 = \sigma_{\text{zwischen Zielen}}^2 + \sigma_{\text{Probenahme}}^2 + \sigma_{\text{Analytik}}^2$$

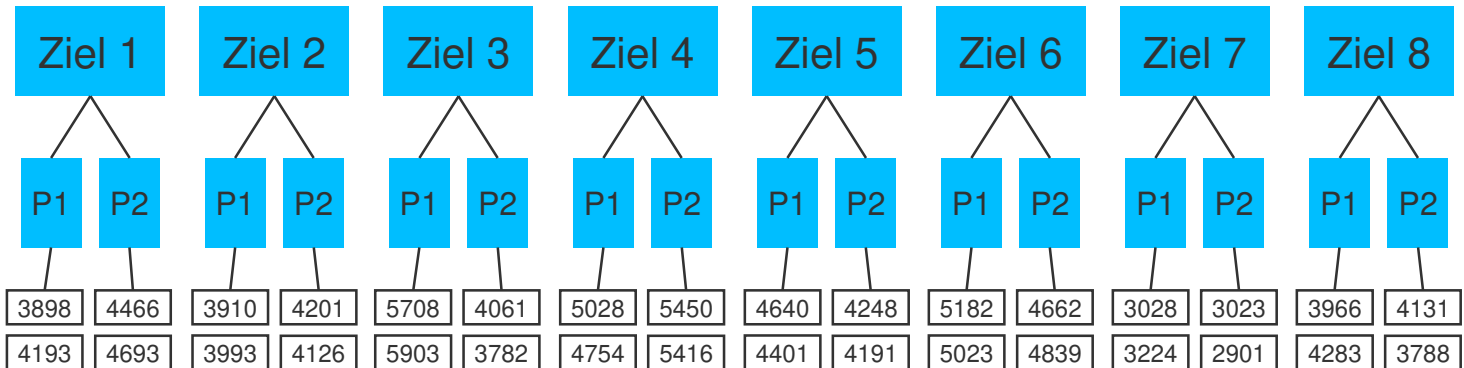
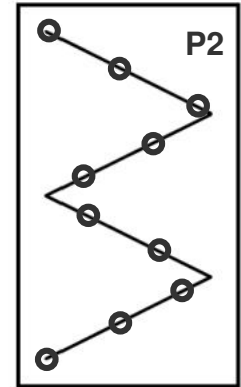
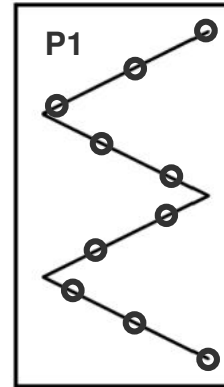
- Eine geeignete Varianzanalyse (geschachtelte ANOVA) generiert Schätzwerte für die Varianzen  $\sigma_{\text{zwischen Zielen}}^2$ ,  $\sigma_{\text{Probenahme}}^2$  und  $\sigma_{\text{Analytik}}^2$

- Für die Schätzwerte  $s^2$  gilt dann ebenso

$$s_{\text{Gesamt}}^2 = s_{\text{zwischen Zielen}}^2 + s_{\text{Probenahme}}^2 + s_{\text{Analytik}}^2$$

# Beispiel aus dem Eurachem-Guide

- Kopfsalat aus Gewächshäusern
- Variation der beiden Probennahmen in jedem Gewächshaus





# Berechnung mit RANOVA

(Analytical Methods Committee - Royal Society of Chemistry)

Data Input area					RANOVA - Robust analysis of variance for balanced and unbalanced experimental designs										
					BALANCED DESIGN					BALANCED DESIGN					HELP!
ID	Sample 1	Sample 2			Classical ANOVA					Robust ANOVA					
(Opt)	Analysis1	Analysis2	Analysis1	Analysis2	Mean	Btn Target	Sampling	Analysis	Measure	Mean	Btn Target	Sampling	Analysis	Measure	
6	1	3898	4139	4466	4093	4345,5625				4408,32373					
7	2	3910	3993	4201	4126	774,529602				670,576172					
8	3	5708	5903	4061	3782	Standard deviation	556,280396	518,160889	148,180634	538,93247	Standard deviation	565,308682	319,046337	167,942065	360,550581
9	4	5028	4754	5450	5438	% of total variance	61,58	44,76	3,66	48,42	% of total variance	71,09	22,64	6,27	28,91
10	5	4640	4401	4248	4191	Expanded relative uncertainty (95%)	23,85	6,82	24,80	Expanded relative uncertainty (95%)	14,47	7,62	16,36		
11	6	5182	5023	4662	4839										
12	7	3028	3224	3023	2501										
13	8	3966	4283	4131	3788										

Classical ANOVA		Robust ANOVA	
	% of total variance Classical ANOVA		% of total variance Robust ANOVA

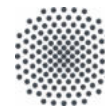
  

<b>Edit existing data</b>	Use this to enter or change data in the data input area. New data can be pasted in from another worksheet, using standard Excel copy/paste functions, or entered manually. Results data will be removed.	<b>Copy results (to clipboard)</b>
<b>Clear and edit data</b>	This button clears all existing data before putting the user into data edit mode (as described above).	<b>Copy results and charts</b>
<b>Import new data</b>	This allows the user to specify a data file to import. Existing data will be cleared. Import data must be contained in a tab-delimited text file. <b>NOT AVAILABLE ON MAC</b> - use the 'Edit existing data' button and type or paste into the Data input area.	
<b>RUN RANOVA</b> (balanced/un-balanced)	Use this command to RUN RANOVA on the data currently displayed in the data input area. First, rows that are completely blank will be removed. The program then automatically detects if the input data is from a balanced or an un-balanced design, depending on whether any of the Analysis columns contain only null values. In order to successfully run RANOVA, a complete dataset must exist comprising 3 (un-balanced) or 4 (balanced) columns of data with no null or non-numeric values. If a valid full balanced design is in the data input area, then successive button pushes will switch to each of four possible un-balanced designs before reverting back to the original balanced design.	

- Robuste ANOVA ist auch dann geeignet, wenn die Daten möglicherweise mit Ausreißern kontaminiert sind
- Erhältlich unter

<https://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/>





# Berechnung mit klassischer ANOVA

- Nur die klassische Berechnung (nicht robust)
- Erhältlich unter <https://www.aqsbw.de>

**Schätzung der Probenahmepräzision** ver. 1.21

für die Bestimmung von \_\_\_\_\_  
bei der Probenahme aus \_\_\_\_\_  
basierend auf der "Duplicate method" in:  
Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling:  
a guide to methods and approaches. [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)

berechnet von: \_\_\_\_\_ Datum: \_\_\_\_\_ Unterschrift: \_\_\_\_\_

PN-Zielobjekt	Probe 1 /Ergebnis 1	Probe 1 /Ergebnis 2	Probe 2 /Ergebnis 1	Probe 2 /Ergebnis 2
1 PN-Stelle 1	3898	4139	4466	4693
2 PN-Stelle 2	3910	3993	4201	4126
3 PN-Stelle 3	5708	5903	4061	3782
4 PN-Stelle 4	5028	4754	5450	5416
5 PN-Stelle 5	4640	4401	4248	4191
6 PN-Stelle 6	5182	5023	4662	4839
7 PN-Stelle 7	3028	3224	3023	2901
8 PN-Stelle 8	3966	4283	4131	3788
9 PN-Stelle 9				
10 PN-Stelle 10				

Standardabweichung, gesamt: 774,5295807 17,82%  
Standardabweichungen zwischen PN-Stellen: 556,2804005 12,80%  
Wiederholstandardabweichung Analytik: 148,1806330 3,41%  
Standardabweichung Probenahme: 518,1608703 11,92%

**Erweiterte Probenahmeunsicherheit (ohne systematische Abweichung; k=2): 23,85%**

Wenn zu erwarten ist, dass die Häufigkeitsverteilungen der Analytik, der Variabilität zwischen und innerhalb der Proben ausreißerbelastet sind, wird empfohlen, robuste Schätzverfahren anzuwenden. Dies ergibt zuverlässigere Schätzungen der Varianzen. Ein Programm zur Berechnung der robusten ANOVA (RANOVA) ist unter <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp> verfügbar.

© 2020, Dr. Michael Koch, Institut für Siedlungswasserbau, Univ. Stuttgart, [www.aqsbw.de](http://www.aqsbw.de)  
Die Benutzung dieses EXCEL-Blatts ist frei, solange der Copyright-Vermerk nicht entfernt wird.



# Beispiel Chlorid in Trinkwasser\*

PN-Zielobjekt	Probe 1 /Ergebnis 1	Probe 1 /Ergebnis 2	Probe 2 /Ergebnis 1	Probe 2 /Ergebnis 2
1 PN-Stelle 1	66,66	66,64	66,66	66,68
2 PN-Stelle 2	66,75	67,32	66,62	66,67
3 PN-Stelle 3	35,87	35,87	35,84	35,88
4 PN-Stelle 4	66,09	66,05	66,03	66,06
5 PN-Stelle 5	66,36	66,36	66,37	66,38
6 PN-Stelle 6	66,22	66,25	66,21	66,21
7 PN-Stelle 7	66,07	66,17	66,15	66,14
8 PN-Stelle 8	66,33	66,29	66,34	66,3
9 PN-Stelle 9				
10 PN-Stelle 10				

Standardabweichung, gesamt:	10,7890778	17,25%
Standardabweichungen zwischen PN-Stellen:	10,7883784	17,25%
Wiederholstandardabweichung Analytik:	0,1040733	0,17%
Standardabweichung Probenahme:	0,0652639	0,10%
<b>Erweiterte Probenahmeunsicherheit (ohne systematische Abweichung; k=2):</b>		<b>0,21%</b>

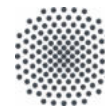
- PN-Unsicherheit (k=2): 0,21%
- Gesamt-MU (k=2) des Labors: 2,6%
- Die Unsicherheit der Probennahme wirkt sich nicht auf die Gesamtunsicherheit aus

\* Herzlicher Dank an die Kollegen vom IWW in Mülheim a.d. Ruhr für die Daten



# Wann kann die doppelte Probennahme nicht angewandt werden?

- Wenn sich die Probenahme nicht ungestört replizieren lässt, z.B. Mikrobiologie (Zweck b und c)
- immer dann, wenn nicht gespült wird
- es sei denn, man variiert die PN-Stelle und bezieht damit eine örtliche Heterogenität mit ein



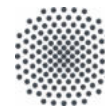
# Was wird mit der doppelten Probenahme abgedeckt?

- Hängt davon ab, unter welchen Bedingungen die Proben genommen wurden und was dabei variiert wurde
  - a) **Ein** Probenehmer, **ein** Verfahren  
→ Präzision des Probenehmers (mit seinen Gerätschaften und seiner QC)
  - b) **Ein** Probenehmer, **ein** Verfahren, Variation von PN-Stellen innerhalb des Probenahmezielobjekts  
→ Präzision des Probenehmers plus örtliche Heterogenität
  - c) **Mehrere (alle)** Probenehmer **eines** Labors, **ein** Verfahren  
→ Präzision des Labors über alle Probenehmer hinweg
  - d) **Verschiedene** Probenehmer aus **verschiedenen** Labors, **ein** Standardverfahren (Probenahmevergleichsuntersuchung)  
→ Präzision des Standardverfahrens
  - e) **Verschiedene** Probenehmer aus **verschiedenen** Labors mit **verschiedenen** Verfahren  
→ Vergleichspräzision der Probenahme



# Was fehlt?

- Bestimmung der Richtigkeit
  - Dazu wäre ein Referenzobjekt mit bekanntem Wert notwendig
  - Das ist in der Regel nicht zu realisieren
  - Hier muss man davon ausgehen, dass bei der Erarbeitung der Probenahmetechnik darauf geachtet wurde, dass systematische Abweichungen minimiert wurden
- Zeitliche und örtliche Heterogenität der Probe
  - Muss über die Probenahmestrategie abgedeckt werden (an welchen Orten, zu welchen Zeiten)
  - Das ist meist nicht Aufgabe des Labors
  - Die daraus resultierende Unsicherheit muss dann der abschätzen, der die PN-Strategie und die PN-Stellen festlegt.



# Danksagung

## Herzlichen Dank

- an die Kollegen aus der Eurachem Sampling Uncertainty Working Group unter Leitung von Mike Ramsey, University of Sussex
- an Ulrich Borchers (IWW) für wertvolle Diskussionen
- an Sie für Ihre Aufmerksamkeit

Ich freue mich auf die Diskussion



**Universität Stuttgart**

## Danke für Ihre Aufmerksamkeit



**Dr.-Ing. Michael Koch**

E-Mail: [Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de](mailto:Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de)

Phone +49 (0) 711 685-65444

Fax +49 (0) 711 685-55444

Universität Stuttgart

Institut für Siedlungswasserbau,  
Wassergüte- und Abfallwirtschaft

AQS Baden-Württemberg

Bandtäle 2

70569 Stuttgart

GERMANY