	Information Probenahme aus Haufwerken; Konzept zur Datenaufnahme für die Berechnung des Unsicherheitsbudgets	ID-Code: entfällt Seite: 1 von 3
--	--	--

Erstellt:	Lars Alpers, 26.06.2020; aktualisiert 05.05.2023 (Link zu Ranova)
-----------	---

1. Thema

Es soll im Folgenden ein grundsätzliches Konzept für die Aufnahme erforderlicher Daten für die Berechnung des Ergebnisunsicherheitsbudgets der Probenahme aus Haufwerken beschrieben werden. Die Beschreibung ist so verfasst, dass sie im Prinzip – ggf. nach geeigneter Modifikation – auch auf andere Arten von Proben angewendet werden kann.

Hinweis: Es handelt sich hier nicht um ein genormtes Verfahren, sondern um ein Konzept des ISWA, namentlich Hr. Dr. Michael Koch.

Download des Konzeptes: https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/trinkw_rv/pdf/jahrestagung2020/07_Mesunsicherheit_Probenahme_AQS_BW_Koch.pdf

2. Begriffe

Wiederholbedingungen: (DIN 5725-1:97-11, 3.14): „Bedingungen bei der Gewinnung von voneinander unabhängigen Ermittlungsergebnissen, bestehend in der Anwendung desselben Verfahrens am identischen Untersuchungsobjekt im selben Labor durch denselben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen“

3. Zusammenfassung des Konzepts

Es sind mehrere, gleichartige Haufwerke mehrfach nach demselben Verfahren zu beproben und die erhaltenen Laborproben jeweils in Mehrfachbestimmung hinsichtlich der fraglichen Analyten zu prüfen. Die erhaltenen Prüfergebnisse werden anschließend auf ihre Streuung hin untersucht, wobei mathematisch unterschieden werden soll, zwischen jenem Unsicherheitsbudget, welches aus der Laboranalytik entstammt und jenem Unsicherheitsbudget, welches aus der Probenahme entstammt. Diese Unterscheidung erfolgt durch geeignete Differenzbildung. Die hierzu erforderlichen Berechnungen sollen über die Excel-Arbeitsmappe „Ranova 2“ von „The Royal Society of Chemistry“ erfolgen.

Download: <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/join-scientific-networks/subject-communities/analytical-science-community/amc/software/>

Abbildung 1 (siehe 6.) zeigt ein grundsätzliches Ablaufschema zur beabsichtigten Durchführung von Probenahme und Probenaufteilung.

Wichtige Hinweise:

Ein zu ermittelndes Unsicherheitsbudget wird sich immer auf einen konkreten Analyten kombiniert mit der konkreten Probenmatrix und dem konkreten Verfahren der vorangegangenen Probenahme beziehen. Eine diesbezügliche Verallgemeinerung bzw. Zusammenfassung wird nach aktuellem Kenntnisstand, bis auf weiteres, fachlich nicht als sinnvoll angesehen.

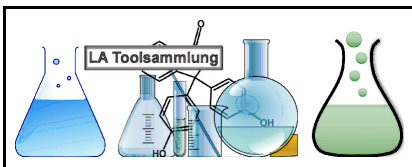
Für ein plausibles Ergebnis ist es erforderlich, dass jede Probenahme und jede nachfolgende Prüfung nach demselben Verfahren und soweit wie möglich unter Wiederholbedingungen (siehe 2.) erfolgt. Im Prinzip gilt hierbei „je mehr Daten, desto besser“, denn die Anzahlen an Proben und an Prüfungen jedes Analyten, sind entscheidend für die Robustheit der anschließend hieraus berechneten Unsicherheit. Diesbezügliche Mindestwartungen sind im Folgenden genannt.

4. Probenahme

Es sind wenigstens 8 gleichartige Haufwerke zu beproben. Gleichartig bedeutet hier insbesondere eine ausreichende fachliche Gleichartigkeit hinsichtlich

- der Matrix sowie
- des Ausmaßes der vermuteten Homogenität (*z.B. Partikelgröße, aus denen das Haufwerk besteht*).

Wichtig: Damit die Beprobung eines Haufwerkes für die Ermittlung von deren Unsicherheit nutzbar ist, muss sie



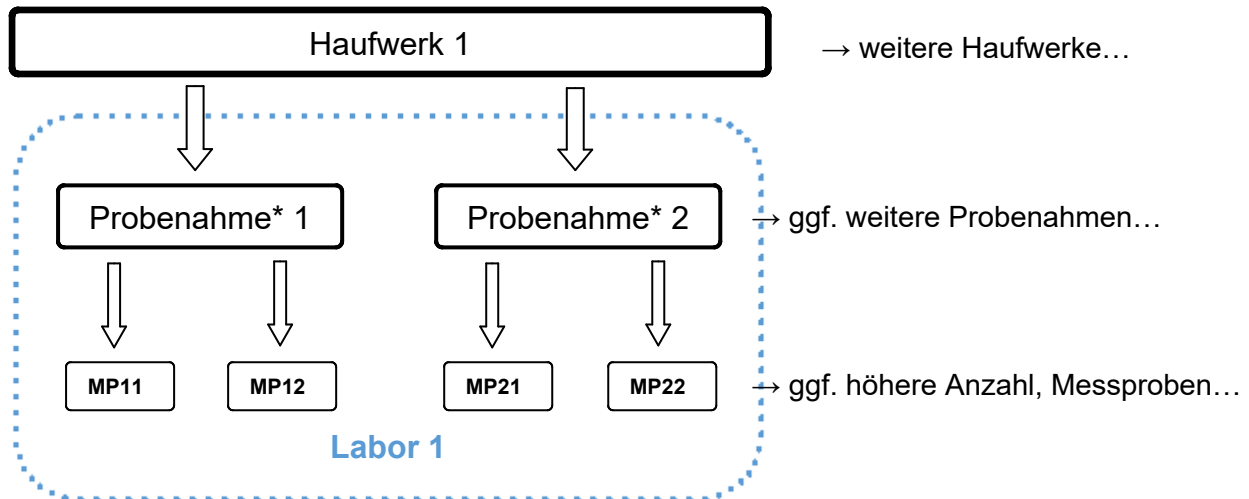
- bezüglich aller wesentlichen Fakten, Begleitumstände und Wahrnehmungen vor Ort, so gut wie möglich beschrieben werden (erforderlich für die spätere Zuordnung) sowie
- wenigstens doppelt und so gut wie möglich unter Wiederholbedingungen (siehe 2.) erfolgen. Hinweis: hierfür muss das Haufwerk nach jeder vollständigen Probenahme so gut wie möglich in seinen Urzustand versetzt werden, bevor die nächste Probenahme erfolgt.

5. Laboranalytik

Es ist von jeder einzelnen der aus den Probenahmen erhaltenen Laborproben wenigstens eine Doppelbestimmung durchzuführen. Hierbei muss jede der Bestimmungen den gesamten Arbeitsvorgang, inclusive der vollständigen Probenaufarbeitung enthalten.

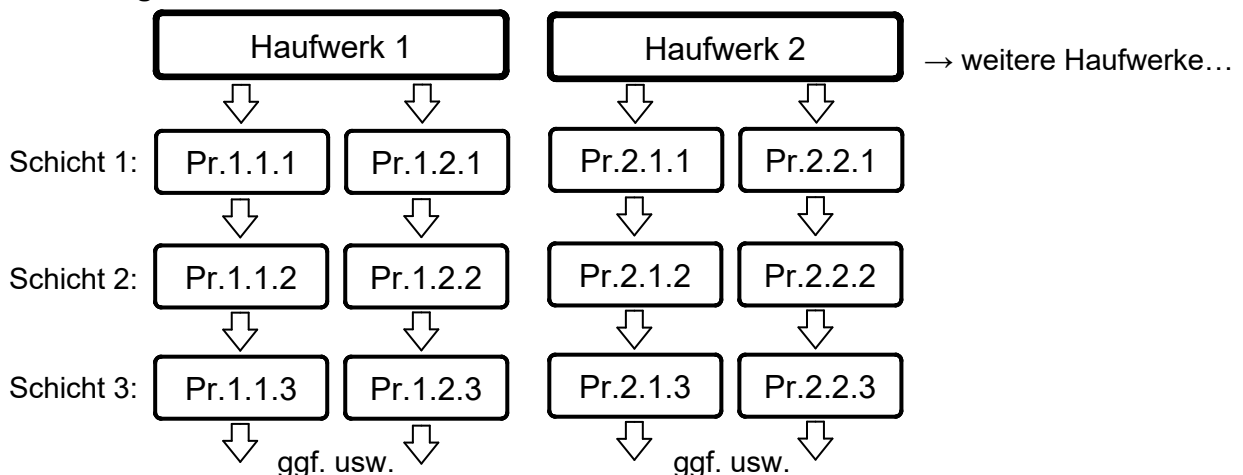
Wichtig: Alle Mehrfachbestimmungen von den Laborproben eines Haufwerkes müssen im selben Labor und so gut wie möglich unter Wiederholbedingungen (siehe 2.) durchgeführt werden, damit die Unsicherheit der zu den einzelnen Haufwerken zuzuordnenden Laboranalytik so präzise wie möglich erfasst werden kann. Die Analytik unterschiedlicher Haufwerke kann demzufolge, sofern gewünscht, in verschiedenen Laboren erfolgen.


6. Abbildung 1



* Ist es erforderlich, dass in einer einzelnen Probenahme-Aktion, gemäß Vorschrift, mehrere Proben zu entnehmen und von jeder einzelnen Probe auch Prüfergebnisse zu berichten (also vor den Analysen keine Mischproben zu erstellen), so empfehle ich, die einzelnen Proben für die Statistik durchzunummerieren und deren Prüfergebnisse in entsprechend viele „Schichten“ über die Haufwerke aufzuteilen (Beispiel, siehe Abbildung 2).

Abbildung 2



	Information Probenahme aus Haufwerken; Konzept zur Datenaufnahme für die Berechnung des Unsicherheitsbudgets	ID-Code: entfällt Seite: 3 von 3
---	--	--

Nummerierung der Proben: Haufwerk . Probenahme-Aktion . Probe(bzw. Schichtnummer)

Auf diese Weise kann nach dem vorliegenden Konzept von jeder Schicht ein konkretes Unsicherheitsbudget berechnet werden, welches den einzelnen Prüfergebnissen zuzuordnen ist. Für die nötige Robustheit kann später der Mittelwert der berechneten Unsicherheitsbudget der einzelnen Schichten gezogen und als einheitliches Unsicherheitsbudget einer jeden Schicht angewendet werden.

Wichtig: Die Analysen der einzelnen, entnommenen Proben sollen, wie unter Punkt 5 beschrieben, jeweils in Doppelbestimmung erfolgen.

Beispiel: Für 8 Haufwerke und, gemäß Vorschrift, 3 Proben (*also für die Statistik, 3 Schichten*) je Probenahme-Aktion, würden sich $8 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 2 = 96$ Prüfergebnisse bzw. 32 Prüfergebnisse je Schicht ergeben.

7. Ausblick

Das beschriebene Konzept setzt voraus, dass die bei der Probenahme angewendeten Methoden keinen signifikanten, systematischen Einfluss auf die entnommenen Proben haben. Diese Annahme ist grundsätzlich plausibel, da es ein geforderter Bestandteil eines qualifizierten Auswahlverfahrens ist, schon im Vorwege auszuschließen, dass die Probenahme die zu entnehmenden Proben systematisch beeinflussen wird.

Muss jedoch dennoch davon ausgegangen werden, dass ein systematischer Einfluss besteht, so muss dieser ebenfalls ermittelt und in die Berechnung der Gesamt-Unsicherheit einbezogen werden.

Prinzipiell denkbare, systematische Einflüsse sind:

- Eine nicht vermeidbare, systematische Probenkontamination → Mehrbefunde
- Eine nicht vermeidbare, systematische Elimination von Analyten → Minderbefunde

Um einen systematischen Einfluss der Probenahme sicher quantifizieren zu können, bedarf es eines abgesicherten Nennwertes des zu beprobenden Materials.

Eine vermutete Kontamination durch die Probenahme, kann eventuell in hinreichender Weise durch Entnahme von gleichartigen Feldblindproben (→ *Nennwert* = 0) erfolgen.

Eine vermutete Elimination von Analyten kann jedoch nur quantifiziert werden, wenn als zu beprobendes Material ein abgesicherter Standard in geeigneter Form und Menge verfügbar ist. Alternativ kann eine qualifizierte Abschätzung erwogen werden. Es ist hier jedoch zu bedenken, dass diese nicht als vollwertiger Ersatz angesehen werden darf. Aufgrund dessen ist bezüglich einer solchen Abschätzung stets auch eine qualifizierte Risikobewertung erforderlich.

Die unter 3. genannte Anwendung „RANOVA 2“ ist nicht dafür vorbereitet, systematische Unsicherheitsbudgets zu berücksichtigen. Es wird aufgrund dessen empfohlen, systematische Unsicherheitsbudgets nicht in die Berechnungen einzubeziehen, bis hierfür eine geeignete Rechenhilfe zur Auswertung robuster Messunsicherheiten der Probenahme verfügbar ist.

8. Mitgeltende Dokumente

- Kurzanleitung – RANOVA 2
- Vergleich von klassischer und robuste Varianzanalyse

RANOVA 2.xlsm, Excel-Arbeitsmappe zur robusten Varianzanalyse für die Berechnung von Unsicherheitsbudgets bei der Probenahme. © September 2015 by Peter Rostron.

-