

## Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik

### Abschätzung, Größenordnung, Bedeutung

#### Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft  
 der Universität Stuttgart  
 Arbeitsbereich Hydrochemie und Analytische Qualitätssicherung  
 Bandtäle 2  
 D-70569 Stuttgart  
 Tel.: 0711 685 65444 / Fax: 0711 685 55444  
 E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de

## Messunsicherheit in der chemischen Analytik

- Wurde erstmals breit diskutiert mit der Einführung der Akkreditierung
- DIN EN 45001:1990, Kapitel 5.4.3 Prüfberichte:
  - „... Quantitative Ergebnisse sind mit der errechneten oder geschätzten Messunsicherheit anzugeben..“
- Relativierung durch ein „(falls erforderlich)“
- Mit der Einführung der DIN EN ISO/IEC 17025 und der Evaluierung der Akkreditierungsstellen wurde es aber erstmals ernst

## Messunsicherheitsabschätzung

- Zunächst wurde die Abschätzung nach GUM propagiert (meist von den Metrologen der PTB und BAM)
- GUM: „Guide to expression of uncertainty in measurement“
  - Erstmals publiziert 1995
  - Basierend auf einer Empfehlung des Internationalen Komitees für Maß und Gewicht

3

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015

## Alternative Ansätze

- Waren notwendig, weil der Modellansatz des GUM für chemische Analytik weitgehend unpraktikabel ist
- Nordtest Mai 2003
  - „Handbook for Calculation of Measurement Uncertainties in Environmental Laboratories“
- In den DEV 2006 umgesetzt
  - „A0-4 Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten“
- Und schließlich 2013
  - „DIN ISO 11352 – Wasserbeschaffenheit – Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten“

4

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015

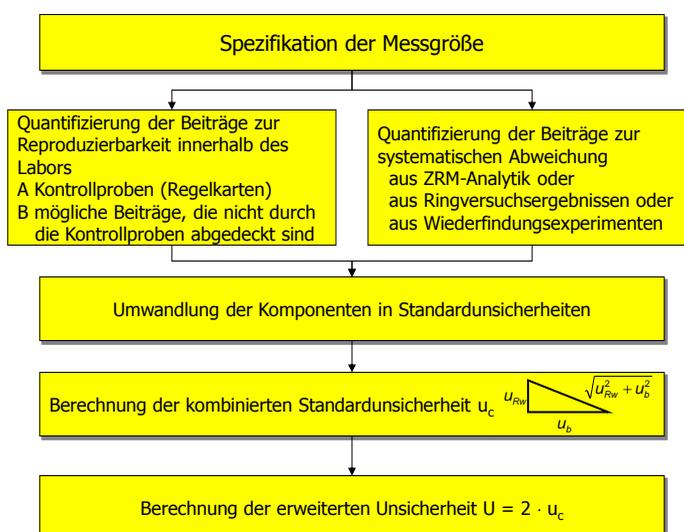
## Abschätzungsprinzip

- Aus Validierungs- und Qualitätskontrolldaten werden summarisch Kenndaten abgeleitet für
  - Präzision (unter Zwischenbedingungen)
  - Richtigkeit (Methoden- und Laborbias)
- Durch die summarische Erfassung
  - Wird die Abschätzung erheblich vereinfacht
  - Kann kein Messunsicherheitsbeitrag vergessen werden

5

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015

## Fließschema zur Abschätzung nach ISO 11352



6

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015

## Alternative grobe Abschätzung

- Aus der Vergleichsstandardabweichung in Ringversuchen
- Diese wird gleich der Standardmessunsicherheit gesetzt
- Damit ist die erweiterte Messunsicherheit (95%) doppelt so groß
- Ergibt in der Regel etwas zu hohe Schätzwerte
- Aber geeignet zur Abschätzung der Größenordnung

7

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015

## Verschiedene systematische Abweichungen (bias)

- Run-spezifisch
  - Systematisch innerhalb eines runs
  - Zufällig über langen Zeitraum
  - Daher in der Präzision unter Zwischenbedingungen mit erfasst
- Labor-spezifisch
  - Systematisch innerhalb eines Labors
  - Zufällig im Ringversuch
  - Daher in der Vergleichspräzision (Ringversuch) mit erfasst
- Methodenspezifisch

8

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015



## Typische Standardmessunsicherheiten

- Sollten in der Regel etwas unterhalb der Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  liegen
- Nehmen wir für die Abschätzung der Größenordnung einen Faktor 0,8 an
- Dann liegt eine typische erweiterte Messunsicherheit bei  $1,6 \cdot s_R$

9

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015



## Vergleichsstandardabweichungen in Trinkwasser-Ringversuchen

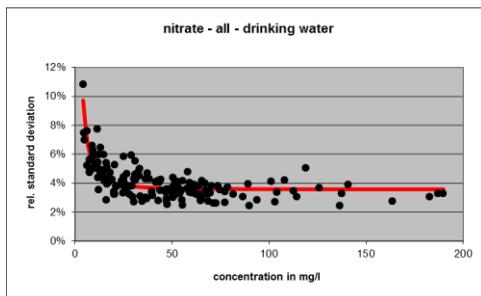
- Interessant sind die mittleren Standardabweichungen am Trinkwassergrenzwert
- Aufgrund von Schwankungen über verschiedene Ringversuche ist die Verwendung einer Ausgleichsfunktion durch die Daten verschiedener Ringversuche sinnvoll

10

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015



## Charakteristische Funktion Beispiel Nitrat



- Ausgleichsfunktion  $\hat{y} = \sqrt{\left(\frac{0,370}{x}\right)^2 + 0,0357^2}$
- Vergleichsstandardabweichung am Grenzwert 50 mg/l: 3,65%
- Typische erweiterte Messunsicherheit (95%): 5,84%



## Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der chemischen Parameter der TrinkwV 2011 – Teil 1

Nr	Parameter	Grenzwert mg/l	$\bar{S}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
1	Acrylamid	0,00010	52 % (wenig Daten)	84 %
2	Benzol	0,0010	22,4 %	35,8 %
3	Bor	1,0	6,4 %	10,2 %
4	Bromat	0,010	34,7 %	55,4 %
5	Chrom	0,050	7,6 %	12,2 %
6	Cyanid	0,050	18,5 %	29,6 %
7	1,2-Dichlorethan	0,0030	20,5 %	32,8 %
8	Fluorid	1,5	6,7 %	10,6 %
9	Nitrat	50	3,7 %	5,8 %



### Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der chemischen Parameter der TrinkwV 2011 – Teil 1

Nr	Parameter	Grenzwert mg/l	$\bar{s}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
10	2,4-D	0,00010	25,0 %	39,9 %
	2,4-DB	0,00010	28,2 %	45,1 %
	2,4,5-T	0,00010	24,4 %	39,1 %
	$\alpha$ -Endosulfan	0,00010	19,6 %	31,4 %
	$\alpha$ -HCH	0,00010	22,3 %	35,7 %
	Aldrin	0,00010	25,4 %	40,7 %
	Atrazin	0,00010	16,7 %	26,8 %
	$\beta$ -Endosulfan	0,00010	20,0 %	32,0 %
	Bentazon	0,00010	25,6 %	41,0 %
	Bromoxynil	0,00010	27,7 %	44,3 %

min

13

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015



### Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der chemischen Parameter der TrinkwV 2011 – Teil 1

Nr	Parameter	Grenzwert mg/l	$\bar{s}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
10	Chlortoluron	0,00010	18,0 %	28,7 %
	Desethylatrazin	0,00010	20,6 %	33,0 %
	Desisopropylatrazin	0,00010	39,6 %	63,3 %
	$\delta$ -HCH	0,00010	27,7 %	44,3 %
	Dichlorprop	0,00010	21,6 %	34,5 %
	Dieldrin	0,00010	21,7 %	34,7 %
	Dimethoat	0,00010	43,1 %	69,0 %
	Diuron	0,00010	20,0 %	32,0 %
	Endrin	0,00010	27,0 %	43,2 %
	Fenoprop	0,00010	23,4 %	37,4 %

max

14

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015

### Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der chemischen Parameter der TrinkwV 2011 – Teil 1

Nr	Parameter	Grenzwert mg/l	$\bar{s}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
10	$\gamma$ -HCH	0,00010	22,3 %	35,7 %
	HCB	0,00010	25,7 %	41,1 %
	Heptachlor	0,00010	30,1 %	48,2 %
	toxynil	0,00010	32,9 %	52,7 %
	Isoproturon	0,00010	20,6 %	33,0 %
	Linuron	0,00010	36,3 %	58,0 %
	MCPA	0,00010	25,7 %	41,1 %
	MCPB	0,00010	22,9 %	36,6 %
	Mecoprop	0,00010	22,6 %	36,1 %
	Metazachlor	0,00010	39,9 %	63,8 %

### Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der chemischen Parameter der TrinkwV 2011 – Teil 1

Nr	Parameter	Grenzwert mg/l	$\bar{s}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
10	Metobromuron	0,00010	18,5 %	29,7 %
	Metolachlor	0,00010	24,0 %	38,5 %
	Metribuzin	0,00010	23,7 %	37,9 %
	Parathion-ethyl	0,00010	36,9 %	59,0 %
	p,p'-DDD	0,00010	24,3 %	38,9 %
	p,p'-DDE	0,00010	23,4 %	37,5 %
	p,p'-DDT	0,00010	29,4 %	47,1 %
	Propazin	0,00010	21,2 %	33,8 %
	Simazin	0,00010	20,6 %	32,9 %
	Terbutylazin	0,00010	17,8 %	28,5 %



## Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der chemischen Parameter der TrinkwV 2011 – Teil 1

Nr	Parameter	Grenzwert mg/l	$\bar{s}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
12	Quecksilber	0,0010	15,2 %	24,3 %
13	Selen	0,010	15,1 %	24,2 %
14	Tetrachlorethen	0,010/2	19,7 %	31,5 %
	Trichlorethen	0,010/2	19,5 %	31,1 %
	Summe Tri und Per	0,010		44,3 %
15	Uran	0,010	6,5 %	10,4 %

17

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015



## Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der chemischen Parameter der TrinkwV 2011 – Teil 2

Nr	Parameter	Grenzwert mg/l	$\bar{s}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
1	Antimon	0,0050	17,5 %	28,0 %
2	Arsen	0,010	14,3 %	22,8 %
3	Benzo-(a)-pyren	0,000010	28,9 %	46,3 %
4	Blei	0,010	12,1 %	19,3 %
5	Cadmium	0,0030	8,9 %	14,3 %
6	Epichlorhydrin	0,00010	61,3 %	98,0 %
7	Kupfer	2,0	5,3 %	8,5 %
8	Nickel	0,020	8,1 %	13,0 %
9	Nitrit	0,50	4,8 %	7,7 %

18

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015



## Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der chemischen Parameter der TrinkwV 2011 – Teil 2

Nr	Parameter	Grenzwert mg/l	$\bar{s}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
10	Benzo-(b)-fluoranthen	0,00010/4	18,8 %	30,2 %
	Benzo-(k)-fluoranthen	0,00010/4	20,3 %	32,4 %
	Benzo-(ghi)-perylen	0,00010/4	27,5 %	44,1 %
	Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	0,00010/4	27,2 %	43,5 %
	Summe PAK	0,00010		76,2 %
11	Trichlormethan	0,050/4	16,3 %	26,1 %
	Bromdichlormethan	0,050/4	15,0 %	24,1 %
	Dibromchlormethan	0,050/4	15,8 %	25,3 %
	Tribrommethan	0,050/4	16,2 %	26,0 %
	Summe Haloforme	0,050		50,8 %



## Typische erweiterte Messunsicherheiten (95%) der Indikatorparameter der TrinkwV 2011

Nr	Parameter	Grenzwert	$\bar{s}_{R,GW}$	$U_{k=2}$
1	Aluminium	0,2 mg/l	10,1 %	16,1 %
2	Ammonium	0,5 mg/l	6,4 %	10,2 %
3	Chlorid	250 mg/l	2,9 %	4,7 %
6	Eisen	0,2 mg/l	6,8 %	10,8 %
7	Färbung	0,5 1/m	11,9 %	19 %
12	Leitfähigkeit bei 25°C	2790 $\mu$ S/cm	1,3 %	2,0 %
13	Mangan	0,05 mg/l	7,3 %	11,7 %
14	Natrium	200 mg/l	4,0 %	6,4 %
16	Oxidierbarkeit	5 mg/l O <sub>2</sub>	8,6 %	13,7 %
17	Sulfat	250 mg/l	3,4 %	5,4 %
18	Trübung	1,0 NTU	12,6 %	20,1 %



## Wie umgehen mit der Messunsicherheit?

- TrinkwV 2011:  
„Die festgelegten Werte berücksichtigen die Messunsicherheiten der Analyse- **und** **Probennahmeverfahren**“

- D.h.:



- Wussten die Verantwortlichen, was sie tun?



## Bedeutung der Messunsicherheit

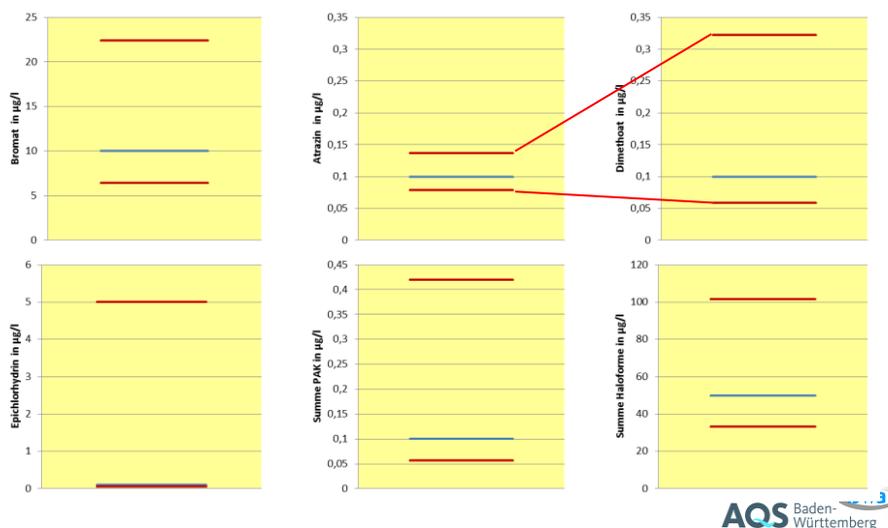
- Beispiel Nitrat
  - Grenzwert: 50 mg/l
  - Typische erw. MU: 5,8%
- Grenze für Wahrscheinlichkeit < 5% für Falsch-negativ-Befund  

$$x + 0,058 \times x = 50 \text{ mg/l}, \quad x = \frac{50 \text{ mg}}{1+0,058} = 47,3 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$
- Grenze für Wahrscheinlichkeit < 5% für Falsch-positiv-Befund  

$$x - 0,058 \times x = 50 \text{ mg/l}, \quad x = \frac{50 \text{ mg}}{1-0,058} = 53,1 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$
- Wir nehmen dabei an, dass die relative erweiterte Messunsicherheit konzentrationsunabhängig ist



## Andere Beispiele

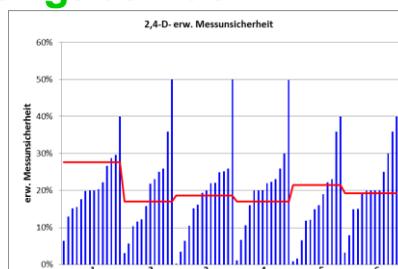


23

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015

## Messunsicherheitsangaben der Laboratorien

- Freiwillige Angaben im Ringversuch 4/14 der AQS Baden-Württemberg
- Angegebene erw. Messunsicherheiten schwanken zwischen 0,3%(!) und 50%
- 92% der angegebenen Messunsicherheiten liegen unterhalb der oben berechneten typischen erweiterten Messunsicherheit von 39,9%
- Höhere Messunsicherheiten werden aus Angst vor dem Verlust von Aufträgen häufig nicht angegeben



24

M. Koch: Messunsicherheit in der Trinkwasseranalytik – AQS-Jahrestagung 2014/15, 12.3.2015

## Resümee

- Messunsicherheiten sind häufig größer als allgemein angenommen
- Glücklicherweise sind die Bereiche möglicher Fehlbefunde nach unten schmaler als nach oben (Schutz des Verbrauchers)
- Die Qualitätsanforderungen für die Analytik in der TrinkwV müssen dringend überarbeitet werden
- Bei der Festlegung von Konsequenzen aus Grenzwertüberschreitungen sollte man die Messunsicherheit im Hinterkopf haben
- Angegebene Messunsicherheiten sollten kein Vergabekriterium sein, solange die notwendigen Qualitätsanforderungen an die Analytik erfüllt sind

**Messergebnisse sind Informationen.  
Ohne Wissen über ihr Zustandekommen und Ihre  
Unsicherheit sind es jedoch Gerüchte!**

Albert Weckenmann

Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit