

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Allgemeine Angaben (Gruppe A) –
Teil 100: Prüfung auf Grenzwertverletzung unter Berücksichtigung der
Messunsicherheit mittels statistischer und empirischer Methoden (A 100)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
General information (group A) –
Part 100: Testing for threshold violation, taking into account the measurement uncertainty
using statistical and empirical methods (A 100)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des
boues –
Informations générales (groupe A) –
Partie 100: Test pour violation de seuil, en tenant compte de l'incertitude de mesure utilisant
des méthodes statistiques et empiriques (A 100)

Zur Erstellung einer DIN SPEC können verschiedene Verfahrensweisen herangezogen werden:
Das vorliegende Dokument wurde nach den Verfahrensregeln einer Vornorm erstellt.

Gesamtumfang 47 Seiten

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	8
2 Begriffe	8
3 Symbole und Abkürzungen	10
4 Statistisches Konzept zur Grenzwertprüfung	11
4.1 Allgemeines	11
4.2 Fallbeispiele	15
4.2.1 Fallbeispiel 1	15
4.2.2 Fallbeispiel 2a	16
4.2.3 Fallbeispiel 2b	18
4.2.4 Fallbeispiel 3	19
4.3 Bestimmung von g und δ aus Kalibrierdaten	20
4.4 Grenzwertprüfung von Analyseergebnissen in räumlicher und/oder zeitlicher Auflösung	21
5 Empirische Konzepte zur Grenzwertprüfung	22
5.1 Allgemeines	22
5.2 Einzelwertkonzept	23
5.3 Mittelwertkonzept	24
5.4 Maximalwertkonzept	25
5.5 Perzentilkonzept	27
5.6 Das 4-von-5-Konzept	28
Anhang A (informativ) Möglichkeiten der Perzentilberechnung	31
Anhang B (informativ) Beispiele zur Berechnung eines Summenwertes	32
B.1 BEISPIEL 1	32
B.2 BEISPIEL 2	32
Anhang C (informativ) Statistisches Konzept zur Grenzwertprüfung	33
C.1 Das Problem der Messunsicherheit	33
C.2 Entscheidungen auf Grund von Hypothesentests	34
C.2.1 Allgemeines	34
C.2.2 Erläuterung zu Tabelle C.1	34
C.2.3 Fehler erster und zweiter Art	35
C.2.4 Entscheidungsregeln und erfassbare Grenzwertabweichung	35
C.3 Parameter zur Charakterisierung von Analysenverfahren und Interpretation von Analyseergebnissen	37
C.3.1 Kritischer Konzentrations- bzw. Gehaltswert	37
C.3.2 Empirisches Signifikanzniveau (p -Wert)	39
C.3.3 Auswirkungen des Fehlers zweiter Art	39
C.3.4 Erfassbare Grenzwertabweichung	41
C.4 Optimierung einer Analysenmethode und Berichtsumfang	44
Literaturhinweise	46

Vorwort

Eine DIN SPEC nach dem Vornorm-Verfahren ist das Ergebnis einer Normungsarbeit, das wegen bestimmter Vorbehalte zum Inhalt oder wegen des gegenüber einer Norm abweichenden Aufstellungsverfahrens von DIN noch nicht als Norm herausgegeben wird.

Erfahrungen mit dieser DIN SPEC sind erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an naw@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-01-04 AK „Chemometrie“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Dokument Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung dieses Dokuments ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Das vorliegende Dokument enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) — gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Prüfung auf Grenzwertverletzung unter Berücksichtigung der Messunsicherheit
mittels statistischer und empirischer Methoden (A 100).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Telefon 030 2601-2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Einleitung

Zum Schutz des Menschen und der Umwelt gibt es zahlreiche Rechtsnormen, in denen maximal zulässige Emissionen und Immissionen festgelegt sind. Dabei kann es sich um Stoffe, Stoffgemische, Energien und Krankheitserreger handeln.

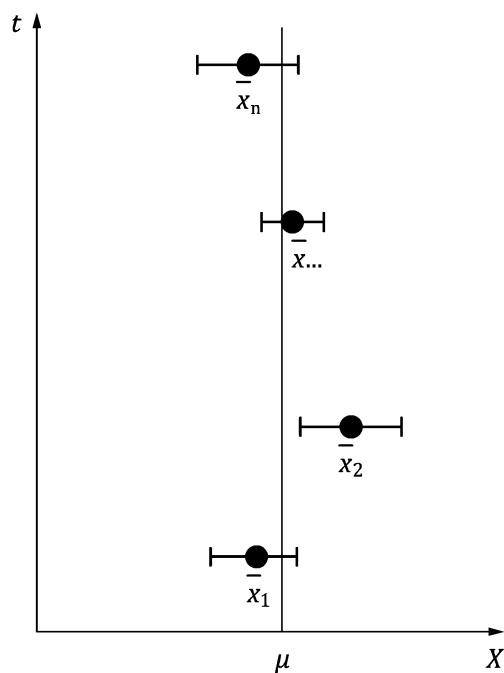
Für die einzuhaltenden Werte (Mindest- oder Höchstwerte) werden in den Rechtsnormen sowie der Literatur verschiedene Begriffe wie z. B. Grenz-, Richt-, Soll-, Ziel-, Qualitätsziel-, Leit-, Unbedenklichkeits-, Referenz-, Hintergrund-, Vorsorge-, Toleranz-, Gefahrenabwehr-, Toxizitäts-, Schwellen-, Prüf-, Höchst-, Eingreif-, Handlungs-, Belastungs-, Sanierungspflicht-, Interventions-, Alarmwert, Umweltqualitätsnorm usw. verwendet. In diesem Dokument wird in diesem Zusammenhang allgemein von Grenzwerten gesprochen. Die Festlegung von Grenzwerten beruht auf unterschiedlichen Grundlagen, z. B. naturwissenschaftlichen, medizinisch-toxikologischen, technischen oder politischen.

Bei einer Begutachtung zieht die Nichteinhaltung von Grenzwerten in abgestufter Weise Handlungsbedarf bzw. Konsequenzen nach sich.

Zur Prüfung der Einhaltung eines Grenzwertes bedarf es, je nach Vorschrift, eines oder mehrerer Analysenergebnisse. Dabei ist festzulegen, wie diese zu ermitteln sind und wie die Prüfung vorzunehmen ist. Dafür kann ein Messverfahren vorgegeben sein. Alternativ kann auch festgelegt sein, welche Leistungskriterien (z. B. Richtigkeit, Präzision, Bestimmungsgrenze, usw.) zu erfüllen sind. Da Messungen kontinuierlich oder an Stich- bzw. Mischproben vorgenommen werden können, ist das entsprechende Vorgehen für einen einzuhaltenden Grenzwert vorzugeben.

Aufgrund der Tatsache, dass Analysenergebnisse prinzipiell mit einer Messunsicherheit behaftet sind, ist diese Messunsicherheit bei der Beurteilung, ob Grenzwerte eingehalten sind oder nicht, zu berücksichtigen.

Der wahre Wert entspricht bei einer normalverteilten Grundgesamtheit deren Mittelwert μ und wird aus einer Stichprobe geschätzt (Bild 1). Für eine unendliche Anzahl von Stichproben konvergiert der Anteil der Stichproben, die mit ihrem durch die erweiterte Messunsicherheit definierten Vertrauensbereich den wahren Wert nicht einschließen, gegen α (Irrtumswahrscheinlichkeit).



Legende

t Abfolge der untersuchten Stichproben

X Analysenergebnis

μ Mittelwert der Grundgesamtheit (wahrer Wert)

Mittelwerte und erweiterte Messunsicherheit

$\bar{x}_1$ untersuchte Stichprobe 1

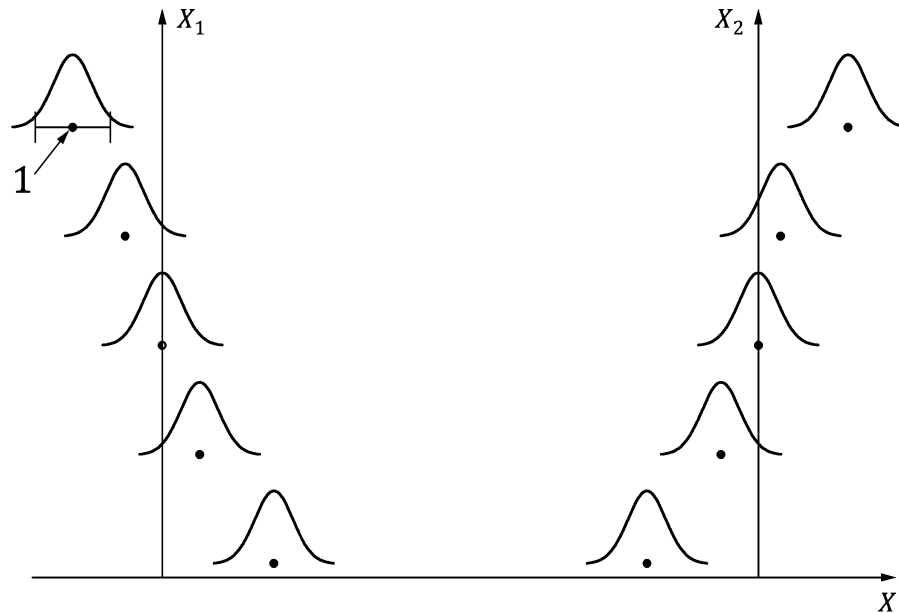
$\bar{x}_2$ untersuchte Stichprobe 2

$\bar{x}_{...}$ untersuchte Stichprobe ...

$\bar{x}_n$ untersuchte Stichprobe n

Bild 1 — Zusammenhang zwischen Analysenergebnissen, erweiterter Messunsicherheit und wahrem Wert

Ergebnisangaben in Grenzwertnähe ohne Angabe der Messunsicherheit erlauben keine sichere Entscheidung über die Einhaltung des Grenzwertes.



Legende

- X_1 unterer Grenzwert
- X_2 oberer Grenzwert
- X Gehalt
- 1 Analysenergebnis mit erweiterter Messunsicherheit

Bild 2 — Unterschiedliche Lagen von Analysenergebnissen mit ihren erweiterten Messunsicherheiten zu einem unteren und oberen Grenzwert

Bild 2 zeigt verschiedene Möglichkeiten für die Lage von Analysenergebnissen zu einem unteren bzw. oberen Grenzwert. Insbesondere dann, wenn das Analysenergebnis in der Nähe des Grenzwertes liegt, müssen eindeutige Regeln aufgestellt werden, wann ein Grenzwert als signifikant unter- bzw. überschritten gelten soll.

Neben der rein statistischen Betrachtung der Messunsicherheit wird im Rahmen der Beurteilung von Grenzwertverletzungen in diesem Dokument zusätzlich auf empirische Regeln eingegangen, die auch die räumliche und zeitliche Variabilität berücksichtigen. Diese resultiert aus natürlichen und/oder technischen Prozessen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument gibt Leitlinien zur Prüfung der Einhaltung von Grenzwerten, wenn die zu bestimmenden Parameter mindestens näherungsweise als stetig quantifizierbar angesehen werden können. Dies ist in der Regel u. a. bei chemischen, physikalischen und physikalisch-chemischen Parametern der Fall.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokumentes gelten die folgenden Begriffe.

2.1

Grenzwert

(en: limit value)

zulässiger Mindest- oder Höchstwert eines quantitativen Merkmals, der zur Unterscheidung des zulässigen und unzulässigen Werte- bzw. Konzentrationsbereiches dient

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein Grenzwert ist ein vorgegebener Wert, der keine Unschärfe besitzt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Anzahl der signifikanten Stellen des Grenzwertes bestimmt die Anzahl der zu berücksichtigenden signifikanten Stellen des zu vergleichenden Analysenergebnisses, sofern keine andere Festlegungen getroffen wurden.

2.2

Messunsicherheit

(en: measurement uncertainty)

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Üblicherweise verwendete Parameter sind die Standardunsicherheit u oder die erweiterte Messunsicherheit U .

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Standardunsicherheit u entspricht bei normalverteilten Größen einem Vertrauensbereich von etwa 68 %. Um ein Intervall zu erhalten, das den „wahren“ Wert mit einer größeren Wahrscheinlichkeit enthält, wird die Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k multipliziert und die erweiterte Messunsicherheit U erhalten. Mit dem bei Umweltuntersuchungen meistens verwendeten Faktor $k = 2$ erhält man einen Vertrauensbereich von etwa 95 %.

Anmerkung 3 zum Begriff: Die DIN EN ISO/IEC 17025 und die DIN 38402-1 fordern explizit die Angabe der Messunsicherheit im Analysenergebnis, wenn die Unsicherheit die Einhaltung von vorgegebenen Grenzwerten in Frage stellt. In Rechtsnormen kann die Angabe und Berücksichtigung der Messunsicherheit festgelegt sein.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [1], 2.26, modifiziert — ergänzt wurden die Anmerkungen 1 bis 3 zum Begriff]

2.3

Grundgesamtheit

(en: population, ensemble, universe)

sachlich, räumlich oder zeitlich zu definierende Menge, die es zu charakterisieren gilt

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Grundgesamtheit bezieht sich im Allgemeinen auf das zu untersuchende Kompartiment.

2.4

Stichprobe

(en: sample)

<im statistischen Sinn> Teilmenge der Grundgesamtheit, die nach bestimmten Kriterien ausgewählt wurde und anhand derer die Grundgesamtheit charakterisiert werden soll

Anmerkung 1 zum Begriff: Im analytischen Sinn ist die Stichprobe eine Einzelprobe; eine qualifizierte Stichprobe ist eine Mischprobe aus fünf Einzelproben.

2.5

Entscheidungsgrenze

x_{krit}

(en: decision limit)

Wert, oberhalb bzw. unterhalb dessen ein Grenzwert als signifikant überschritten bzw. unterschritten gilt

2.6

Wächterband

(en: guard band)

Bereich vom Grenzwert bis zur Entscheidungsgrenze

2.7

Konformitätszone

(en: acceptance zone)

Bereich, in dem der Grenzwert als eingehalten gilt

3 Symbole und Abkürzungen

f	Wahrscheinlichkeitsdichte
g	kritische Grenzwertabweichung; Breite des Wächterbandes
H_0	Nullhypothese
H_1	Alternativhypothese
i	Indizierungsvariable
J	Gesamtintervall bei der Mischprobenstrategie
J_i	Teilintervall, in dem eine Mischprobe gebildet wird
k	Erweiterungsfaktor
n	Anzahl der Einzelmessungen bzw. Anzahl der Stichproben
P	Wahrscheinlichkeit
p	beobachtetes Signifikanzniveau
Q_p	Quantil (Perzentil) der Ordnung p : Wert einer Verteilung, der von einem Anteil p aller Fälle der Merkmalswerte unterschritten wird
s_x	Standardabweichung der Stichprobe
$t_{n-1, 1-\alpha}$	Wert der t -Verteilung für $n-1$ Freiheitsgrade und das Konfidenzniveau $1-\alpha$
U	erweiterte Messunsicherheit
u	Standardunsicherheit (einfache Messunsicherheit)
X	Gehalt bzw. Konzentration als Zufallsvariable
$\bar{X}$	Mittelwert (aus n Einzelmessungen) des Gehalts bzw. Konzentration als Zufallsvariable
x	Analysenergebnis als Realisierung der Zufallsvariablen X
$\bar{x}$	Analysenergebnis als Realisierung der Zufallsvariablen $\bar{X}$
x_{krit}	kritischer Gehaltswert (Entscheidungsgrenze)
$z_{1-\alpha}$	einseitiges Quantil einer Standardnormalverteilung für ein gegebenes α
$z_{1-\beta_0}$	einseitiges Quantil einer Standardnormalverteilung für ein gegebenes β_0
α	Irrtumswahrscheinlichkeit bzw. vorgegebenes Signifikanzniveau
β	Wahrscheinlichkeit für einen Fehler zweiter Art
β_0	vorgegebener maximal zulässiger Fehler zweiter Art
$(1 - \beta)$	Teststärke (Power, Gütefunktion, Trennschärfe)
ΔX^+	Grenzwertüberschreitung
ΔX^-	Grenzwertunterschreitung
δ	erfassbare Grenzwertabweichung geringste Grenzwertabweichung, die mit einer Wahrscheinlichkeit von $(1 - \beta_0)$ noch erkannt werden kann
δ/σ_x	Effektgrößenindex (standardisierte erfassbare Grenzwertabweichung)
μ	wahrer Wert, Mittelwert einer Grundgesamtheit
μ_0	Grenzwert
μ_X	Mittelwert der Grundgesamtheit der Zufallsvariablen X (wahrer Gehalt)
σ_x	Standardabweichung der Grundgesamtheit

4 Statistisches Konzept zur Grenzwertprüfung

4.1 Allgemeines

Statistische Konzepte zur Grenzwertprüfung beruhen im Allgemeinen darauf, dass die Messunsicherheit in diese Prüfung einbezogen wird. Im vorliegenden Abschnitt wird ein derartiges Verfahren basierend auf einem einseitigen Hypothesentest (siehe Anhang C) vorgestellt. Zusätzlich werden praktische Beispiele erörtert, aus denen Handlungsempfehlungen abgeleitet werden können.

Für die Beurteilung eines Analysenergebnisses, ob eine Grenzwertverletzung vorliegt oder nicht, wird eine Entscheidungsgrenze festgelegt, Gleichungen (1) und (2). Diese entspricht dem in C.3.1 hergeleiteten kritischen Gehaltswert

$$x_{\text{krit}} = \mu_0 + z_{1-\alpha} \frac{u}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

für Prüfung auf signifikante Überschreitung bzw.

$$x_{\text{krit}} = \mu_0 - z_{1-\alpha} \frac{u}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

für Prüfung auf signifikante Unterschreitung des Grenzwertes μ_0 .

Der Betrag der Differenz $x_{\text{krit}} - \mu_0$ kann daher als die „kritische Grenzwertabweichung“ betrachtet werden und wird im Folgenden mit g bezeichnet, Gleichung (3):

$$g = z_{1-\alpha} \cdot \frac{u}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Dabei ist

- α ein vorgegebenes Signifikanzniveau, auch Fehler erster Art genannt; oft wird $\alpha = 0,05$ gewählt, bei erhöhtem Sicherheitsbedürfnis auch kleinere Werte wie z. B. $\alpha = 0,01$;
- $z_{1-\alpha}$ einseitiges Quantil einer Standardnormalverteilung für ein gegebenes α (1,64 bei $\alpha = 0,05$; 2,33 bei $\alpha = 0,01$);
- n $n = 1$ entspricht einer Einzelmessung, $n > 1$ einer Mehrfachmessung; bei einer Mehrfachmessung wird das Analysenergebnis als Mittelwert aus n Einzelmessungen berechnet;
- u Standardunsicherheit einer Einzelmessung.

Die kritische Grenzwertabweichung g entspricht der Breite des im EURACHEM/CITAC-Leitfadens [2] eingeführten Wächterbandes („guard band“). Wie in ISO/IEC Guide 98-4 in 8.3 („Decision rules based on guard bands“) dargelegt, besteht der Sinn des Wächterbandes darin, die Entscheidungsgrenze nicht mit dem Grenzwert zusammenzulegen, sondern in einem gewissen Sicherheitsabstand g von diesem zu errichten, um dadurch das Risiko falscher Entscheidungen zu senken. Um welche Risiken es sich hierbei je nach Art der Grenzwertüberprüfung handelt, wird in diesem Abschnitt an Hand von Beispielen näher erläutert.

Analog zu DIN ISO 11843-1 werden die im Folgenden beschriebenen Tests auf signifikante Überschreitung bzw. Unterschreitung eines Grenzwertes μ_0 mit ΔX durchgeführt. Eine gemessene Grenzwertüberschreitung $\Delta X^+ = X - \mu_0$ bzw. Grenzwertunterschreitung $\Delta X^- = \mu_0 - X$ ist bei einer normalverteilten Grundgesamtheit dann als signifikant anzusehen, wenn sie mindestens g beträgt.

Die Beurteilung einer Grenzwertverletzung ist nach den in Tabelle 1 und 2 dargestellten Situationen möglich.

ANMERKUNG Ein Excel-Arbeitsblatt zur Berechnung und Dokumentation steht auf der Homepage der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V. (GDCh) — zum Download zur Verfügung.

Dabei gibt es für die Prüfung auf Einhaltung eines oberen oder unteren Grenzwertes jeweils zwei Möglichkeiten für die Festlegung des Konformitätskriteriums.

Die zur Ermittlung des kritischen Gehaltswertes x_{krit} zum Grenzwert μ_0 addierte bzw. von diesem subtrahierte kritische Grenzwertabweichung g begünstigt entweder den Verursacher oder das Schutzgut.

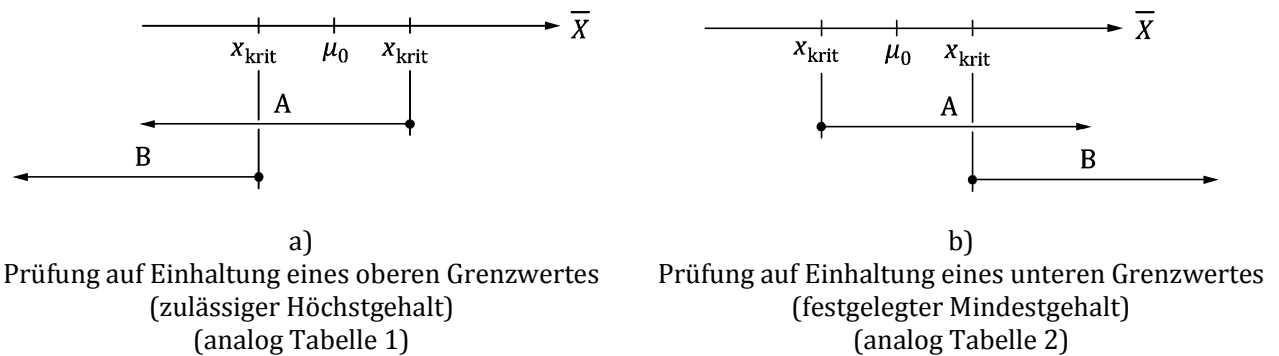
Tabelle 1 — Prüfung auf Einhaltung eines oberen Grenzwertes

Konformitätskriterium (alternativ A oder B)	Konsequenzen für	
	Verursacher	Schutzgut
Keine signifikante Grenzwertüberschreitung (A) liegt vor wenn $0 \leq \Delta X^+ < g$ oder $\Delta X^- > 0$ Dies ist gleichbedeutend mit $\bar{X} < x_{\text{krit}}$ wobei $x_{\text{krit}} = \mu_0 + g$ [Fallbeispiel 1 (siehe 4.2.1)]	günstig	ungünstig
Signifikante Grenzwertunterschreitung (B) liegt vor wenn $\Delta X^- \geq g$ Dies ist gleichbedeutend mit $\bar{X} \leq x_{\text{krit}}$ wobei $x_{\text{krit}} = \mu_0 - g$ [Fallbeispiel 3 (siehe 4.2.4)]	ungünstig	günstig

Tabelle 2 — Prüfung auf Einhaltung eines unteren Grenzwertes

Konformitätskriterium (alternativ A oder B)	Konsequenzen für	
	Verursacher	Schutzgut
Keine signifikante Grenzwertunterschreitung (A) liegt vor wenn $0 \leq \Delta X^- < g$ oder $\Delta X^+ > 0$ Dies ist gleichbedeutend mit $\bar{X} > x_{\text{krit}}$ wobei $x_{\text{krit}} = \mu_0 - g$ [Fallbeispiel 2a (siehe 4.2.2)]	günstig	ungünstig
Signifikante Grenzwertüberschreitung (B) liegt vor wenn $\Delta X^+ \geq g$ Dies ist gleichbedeutend mit $\bar{X} \geq x_{\text{krit}}$ wobei $x_{\text{krit}} = \mu_0 + g$ [Fallbeispiel 2b (siehe 4.2.3)]	ungünstig	günstig

Je nach dem aus Tabelle 1 oder Tabelle 2 angewendeten Verfahren ergeben sich unterschiedliche Bereiche, für die ein gemessener Gehaltswert als konform gilt. Diese „Konformitätszonen“ sind in Bild 3 zusammenfassend dargestellt.



Legende

A, B Konformitätszone

Bild 3 — Schematische Darstellung unterschiedlicher Möglichkeiten der Festlegung von Konformitätszonen möglicher Ergebnisse bei der Prüfung auf Einhaltung eines Grenzwertes

Welches Verfahren im Einzelfall bei der Prüfung auf Einhaltung eines oberen oder unteren Grenzwertes angewendet wird, hängt von Vorschriften ab, die entweder gesetzlich vorgegeben oder ansonsten zwischen Kunde und Prüfeinrichtung vereinbart sind. Das angewendete Verfahren ist stets zu dokumentieren.

So kann z. B. für den Nachweis der Einhaltung eines oberen Grenzwertes (Tabelle 1) entweder die Feststellung einer nichtsignifikanten Grenzwertüberschreitung oder einer signifikanten Grenzwertunterschreitung gefordert werden.

In manchen Fällen [3] wird auch ein kombiniertes Verfahren angewendet, bei dem der Überwachte den Nachweis zu erbringen hat, dass ein Grenzwert signifikant unterschritten ist. Maßnahmen werden jedoch erst bei einer signifikanten Grenzwertüberschreitung eingeleitet.

Durch die Einführung der im Anhang C hergeleiteten „erfassbaren Grenzwertabweichung“, Gleichung (4)

$$\delta = (z_{1-\alpha} + z_{1-\beta_0}) \cdot \frac{u}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

hat man die Möglichkeit, die Güte der Analysenmethode hinsichtlich ihrer Trennschärfe am Grenzwert zu beurteilen.

Dabei ist

β_0 vorgegebener maximal zulässiger Fehler zweiter Art, $(1 - \beta_0)$ ist die zugehörige Teststärke (Power).

Oft wird $\alpha = \beta_0$ gesetzt.

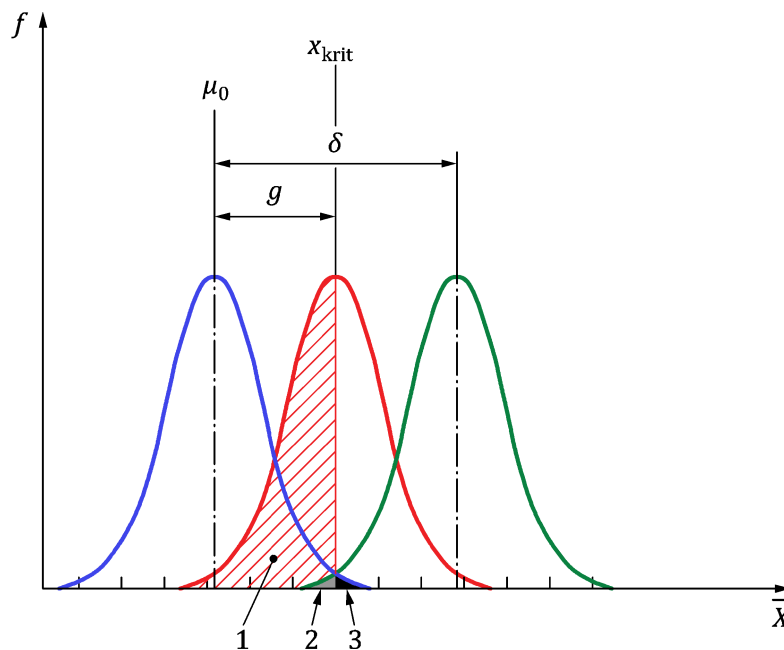
Unter dieser Bedingung gilt nach Gleichung (5):

$$\delta = 2 \cdot g \quad (5)$$

δ ist die geringste Grenzwertabweichung, die mit einer bestimmten Analysenmethode mit einer Wahrscheinlichkeit von $(1 - \beta_0)$ noch erkannt werden kann. Eine Verminderung von δ ermöglicht eine schärfere Erkennung von Grenzwertabweichungen. Nur wenn die erfassbare Grenzwertabweichung δ kleiner als die geringste Grenzwertabweichung ist, deren Nachweis noch verlangt oder gewünscht wird, eignet sich das Analysenverfahren.

Bei einer gegebenen Messunsicherheit u hat man nach Gleichung (4) durch die Wahl der Größen α , β_0 und n die Möglichkeit, die erfassbare Grenzwertabweichung zu beeinflussen. Bezüglich der Anzahl n der Einzelmessungen kann ein stufenweises Vorgehen in Abhängigkeit vom ersten Analysenergebnis sinnvoll sein. Denn wenn dieses im Verhältnis zur Messunsicherheit bereits weit entfernt vom Grenzwert liegt, sind keine Mehrfachmessungen notwendig.

Bild 4 stellt den Zusammenhang der hier beschriebenen Größen nach Tabelle 1 Fall A dar.



Legende

- f Wahrscheinlichkeitsdichte
- $\bar{X}$ Gehalt (als Mittelwert aus n Einzelmessungen)
- x_{krit} Entscheidungsgrenze
- μ_0 oberer Grenzwert
- δ erfassbare Grenzwertüberschreitung
- g kritische Grenzwertüberschreitung
- 1 Falls der wahre Gehalt gleich x_{krit} ist, werden 50 % der Werte irrtümlich als Nichtüberschreitung interpretiert ($\beta = 0,5$).
- 2 Falls der wahre Gehalt gleich $\mu_0 + \delta$ ist, werden 5 % der Werte irrtümlich als Nichtüberschreitung ($\beta_0 = 0,05$) und damit 95 % der Werte richtigerweise als Überschreitung ($1 - \beta_0 = 0,95$) interpretiert.
- 3 Falls der wahre Wert gleich dem Grenzwert ist, werden 5 % der Werte irrtümlich als Überschreitung interpretiert ($\alpha = 0,05$).

Bild 4 — Schematische Darstellung der eingeführten Größen am Beispiel der Prüfung auf Einhaltung eines oberen Grenzwertes

Im Folgenden werden vier Fallbeispiele diskutiert, die den vier möglichen Konstellationen bei der Prüfung auf Einhaltung bzw. Verletzung von Grenzwerten nach Tabelle 1 entsprechen.

4.2 Fallbeispiele

4.2.1 Fallbeispiel 1

Der Betreiber einer Schlammverbrennungsanlage hat die behördliche Auflage, die zu verbrennenden Schlämme hinsichtlich unterschiedlicher Substanzen untersuchen zu lassen und nur bei Einhaltung vorgegebener Grenzwerte zu verbrennen. Für das Schwermetall Chrom ist als oberer Grenzwert $\mu_0 = 1\,000\text{ mg/kg}$ bezogen auf den Trockenrückstand festgesetzt. Ein Analysenverfahren ist nicht vorgeschrieben. Das untersuchende Labor verwendet für die Messung die DIN EN ISO 11885 (ICP-OES) und gibt als erweiterte Messunsicherheit $U = 45\text{ mg/kg}$ ($k = 2$) an. Die Standardunsicherheit beträgt $u = U/2 = 22,5\text{ mg/kg}$. Es bestehen keine behördlichen Vorschriften für die Art der Grenzwertüberprüfung. Der Betreiber wählt die für ihn günstigste Durchführungsart, die darin besteht zu prüfen, ob sein aus einer Einzelmessung ($n = 1$) ermittelter Wert signifikant größer ist als der Grenzwert. Wenn nicht, ist aus seiner Sicht die Probe konform. Diese Art der Prüfung entspricht dem Kriterium A der Tabelle 1. Es wird $\alpha = 0,05$ gesetzt.

Dann erhält man für die kritische Grenzwertüberschreitung nach Gleichung (3):

$$g = z_{1-\alpha} \cdot \frac{u}{\sqrt{n}} = 1,64 \times 22,5\text{ mg/kg} = 37\text{ mg/kg}$$

und die erfassbare Grenzwertüberschreitung für $\beta_0 = \alpha$ nach Gleichung (5):

$$\delta = 2g = 74\text{ mg/kg}$$

D. h. ab einer Differenz von 74 mg/kg zwischen wahrer Konzentration μ_x und dem Grenzwert 1 000 mg/kg wird eine Grenzwertüberschreitung mit einer Wahrscheinlichkeit von $(1 - \beta_0) = 95\%$ als solche erkannt.