

DIN 19698-2

ICS 13.030.10

Einsprüche bis 2016-03-20

Entwurf

**Untersuchung von Feststoffen –
Probenahme von festen und stichfesten Materialien –
Teil 2: Anleitung für die Entnahme von Proben zur integralen
Charakterisierung von Haufwerken**

Characterization of solids –
Sampling of solid and semi-solid materials –
Part 2: Guidance for taking samples of stockpiles for integral characterisation

Caractérisation des matières solides –
Échantillonnage de matériaux solides et semi-solides –
Partie 2: Guide pour l'échantillonnage

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-11-20 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 29 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	6
5 Grundlagen	8
6 Probenahmestrategie	9
6.1 Allgemeines	9
6.2 Probenahmeplan	10
6.3 Mindestanzahl an Einzel- und Laborproben	10
6.3.1 Mindestzahl der Einzel- und Laborproben für den Fall bekannter Streuungen	10
6.3.2 Mindestzahl der Einzel- und Laborproben für den Fall unbekannter Streuungen	12
6.4 Mindestgröße der Einzel- und Laborproben	14
6.5 Probenahme bei einer Korngröße > 120 mm	14
7 Durchführung der Probenahme	15
7.1 Allgemeines	15
7.2 Volumen-/Massenbestimmung	15
7.3 Ermittlung des Größtkorns	15
7.4 Vorgehensweise bei der Probenahme	15
7.4.1 Allgemeines	15
7.4.2 Probenahme aus Haufwerken	16
Anhang A (informativ) Theoretischer Hintergrund für das Verfahren mit bekannten Streuungen	17
Anhang B (informativ) Theoretischer Hintergrund für das Verfahren bei unbekannten Streuungen	19
Anhang C (informativ) Erläuterungen zu den Repräsentativitätskriterien	21
Anhang D (informativ) Praktischer Nachweis der repräsentativen Probenahme	25
D.1 Allgemeines	25
D.2 Beispiel der Berechnung auf Repräsentativität der Probenahme	27
Literaturhinweise	29

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-02-01-03 AK „PEN“ des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V. 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.

Feststoffe können in der Regel nicht in ihrer gesamten Grundmenge auf physikalische, chemische und biologische Parameter untersucht werden. Daher geht notwendigerweise jeweils eine Probenahme voraus, die zu einer Massenreduktion führt. Die Proben sollen die originale Zusammensetzung der Grundmenge so exakt wie möglich abbilden.

Die Teile 1 und 2 behandeln die Probenahme aus Haufwerken. Die darin dargestellten statistischen Modelle können auch auf die anderen Teile der Normenreihe angewandt werden.

Weitere Teile für die Probenahme, z. B. die Hot-Spot-Beprobung, Beprobung von Stoffströmen (z. B. Probenahme aus bewegten Materialien), aus Behältern oder Big Bags, aus Transportfahrzeugen, In-situ-Beprobung (z. B. Linienbauwerke), sind in Vorbereitung.

Einleitung

Dieser Teil der Normenreihe DIN 19698 beschreibt eine Strategie zur Probenahme aus Haufwerken, bei der die Kenntnis einer durchschnittlichen stofflichen Zusammensetzung für eine Beurteilung ausreichend ist. Wesentliches Merkmal der hier beschriebenen Strategie ist die Bildung einer homogenisierten „Gesamtmischprobe“, die das gesamte Haufwerk repräsentiert. Aus dieser werden anschließend die Laborproben entnommen. Diese Vorgehensweise wird als „integrale Charakterisierung“ bezeichnet.

Hierzu werden statistische Verfahren aus der Probenahmetheorie [5 bis 8] angewendet, die auch zur praktischen Überprüfung der Repräsentativität der Probenahme geeignet sind. Resultate sind die Vorgabe der Zahl der zu entnehmenden Einzelproben und der Zahl der zu untersuchenden Laborproben.

Je nach vorliegenden Informationen werden zwei verschiedene Vorgehensweisen beschrieben.

- a) Sind die Streuungen der Probenahme und der Analyse bekannt und wird eine angemessene, tolerierbare Unsicherheit gewählt, dann kann die Anzahl sowohl der zu entnehmenden Einzelproben als auch der zu untersuchenden Laborproben berechnet und damit ein statistisch eingegrenzter Gesamtmittelwert des interessierenden Merkmals ermittelt werden.
- b) Sind diese Streuungen nicht bekannt, wird anhand eines konventionell vorgegebenen (Heterogenitäts-) Verhältnisses von Probenahmestreuung zur Analysenstreuung die Anzahl der Einzelproben als auch der zu untersuchenden Laborproben berechnet. Bei diesem Ansatz kann eine tolerierbare Unsicherheit nicht vorgegeben werden

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der Norm hat die Zielsetzung, Proben zu gewinnen, die die Durchschnittseigenschaften der Grundmenge repräsentativ charakterisieren (integrale Charakterisierung) und behandelt die auf statistischen Grundlagen gegründete Herangehensweise.

Dieses Dokument wird zur Entnahme von Proben von Feststoffen (von festen und stichfesten Materialien) aus Haufwerken zur Bestimmung des repräsentativen Mittelwertes angewendet, wenn die Durchschnittseigenschaft der Grundmenge, nicht aber die räumliche Verteilung eines Merkmals in der Grundmenge interessiert. Es wird z. B. bei vorseparierten Haufwerken oder bei Haufwerken, über die bereits Informationen (wie z. B. gleiche Körnungsverteilung, gleiche Herkunft) vorliegen, angewendet. Beispielhaft zu nennen sind Erdaushub, Hochofenschlacke, Gießereialsand, aufbereitete RC-Baustoffe sowie Gesteinskörnungen.

Für die Untersuchung von Feststoffproben auf leichtflüchtige Substanzen sind zusätzlich die Vorgaben der DIN 19747, 6.3.2 zu beachten.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 4124, *Baugruben und Gräben — Böschungen, Verbau, Arbeitsraumbreiten*

DIN 19698-1:2014-05, *Untersuchung von Feststoffen — Probenahme von festen und stichfesten Materialien — Teil 1: Anleitung für die segmentorientierte Entnahme von Proben aus Haufwerken*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 19698-1 und die folgenden Begriffe.

3.1

Analysenprobe

aus der Prüfprobe gewonnene Teilprobe für die chemische oder physikalische Untersuchung

[Quelle: DIN 19747:2009, 3.1]

3.2

Gesamtmischprobe

Probe, die durch Vereinigung und Vermischung aller aus der Grundmenge entnommenen Einzelproben oder Mischproben entsteht und damit den Charakter einer Durchschnittsprobe hat

3.3

Probenahmestreuung

Streuung die durch materialbedingte Variabilität der Merkmale und den Probenahmefehler verursacht wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Einfluss der materialbedingten Variabilität kann z. B. durch Erhöhung der Anzahl der Einzelproben minimiert werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Fehler durch falsche Probenahme z. B. durch falsche Geometrie der Probenahmegeräte, Nicht-Einhaltung der Mindestvolumina der Einzel- oder Laborproben. Der Probenahmefehler wird im Folgenden nicht weiter betrachtet.

3.4

Prüfprobe

aus der Laborprobe hergestellte Probe, von der für die Prüfung oder Analyse Prüfmengen entnommen werden

[Quelle: DIN 19747:2009, 3.14]

3.5

repräsentative Probe

Probe, deren Eigenschaften weitestgehend den interessierenden Durchschnittseigenschaften der Gesamtmenge des Prüfgutes entsprechen

[Quelle: LAGA PN 98, S. 42] [4]

3.6

repräsentative Probenahme

Probenahme, bei der in der Probe die interessierenden Merkmale mit einer Unsicherheit vorliegen, die für die Zielstellung noch tolerierbar ist oder bei der die Probenahmestreuung keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtstreuung besitzt

3.7

Repräsentativität

Grad der Übereinstimmung von aus einer Probe mit tolerierbarer Unsicherheit U_{tol} ermittelten Eigenschaften mit denen der Grundmenge

3.8.

Heterogenitätsverhältnis H

Verhältnis von Probenahmestreuung (räumliche Variabilität) zur Analysen- und Probenvorbereitungsstreuung

Anmerkung 1 zum Begriff: Kenngröße für die Heterogenität der Grundmenge.

4 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten folgende Symbole und Abkürzungen:

$\bar{a}$	Mittelwert der Abweichungen (= Verzerrung)
a_i	relative Differenz zwischen dem wahren Wert c_{wi} einer Probe i und dem wahren Wert des Gehaltes μ in der Grundmenge
c_{wi}	wahrer Wert einer Probe i
d_j	Differenz der Analysenergebnisse an der j -ten Laborprobe
D_{95}	Durchmesser des 95-Perzentils der Korngrößenverteilung, wird als Maß für das Größtkorn benutzt
E	Erwartungswert
H	Heterogenitätsverhältnis für die gesamte Grundmenge
H_0	Heterogenitätsverhältnis der Basisgröße von 30 m ³
k	Erweiterungsfaktor zur Berechnung der erweiterten Unsicherheit aus der Standardunsicherheit u (in dieser Norm wird stets $k = 2$ gewählt, was einer ca. 95 % Wahrscheinlichkeit entspricht)

MSE	mittlere quadratische Abweichung (en: mean square error), Maß für die Güte der Schätzfunktion
m	Zahl der zu untersuchenden Laborproben
n	Zahl der Einzelproben
n_A	Mehrfachbestimmungen
P	statistische Sicherheit
r^2	mittleres Quadrat der Abweichung
r_{tol}^2	tolerierbares mittleres Quadrat der Abweichung
s_A	Analysenstreuung (inkl. der Probevorbereitungsstreuung)
$s_{\bar{A}}$	Analysenstreuung des Mittelwertes
s_A^2	Analysenvarianz (als Varianz wird das Quadrat der Streuung bezeichnet)
s_{ges}	Gesamtstreuung von Probenahme und Analytik
s_{ges}^2	Gesamtvarianz der Gesamtmischprobe
s_i	die Streuung innerhalb der Proben, identisch mit der Analysenstreuung s_A
s_p	Probenahmestreuung
$s_{\bar{p}}$	Probenahmestreuung des Mittelwertes;
s_p^2	Probenahmevarianz
$s_{\bar{x}}$	Gesamtstreuung des Mittelwertes
$s_{\bar{x}}^2$	Gesamtvarianz des Mittelwertes aller m Laborproben
$s_{\bar{x}_j}$	Streuung der Gruppenmittelwerte
U	erweiterte Unsicherheit ($U = k \times u$)
u	Standardunsicherheit
U_{MW}	Mittelwert der erweiterten Unsicherheit
U_{tol}	vorgegebene, maximal tolerierbare Unsicherheit
$U_{tol-fikt}$	fiktive maximal tolerierbare Unsicherheit
V	Volumen der Grundmenge
V_H	Volumenvergrößerungsfaktor
V_0	Basisgröße mit einem Volumen von 30 m ³ (entspricht in etwa dem Transportvolumen eines LKW für Schüttgüter)
$\bar{x}_j$	Mittelwert der j -ten Laborprobe
$\bar{\bar{x}}$	Gesamtmittelwert
μ	wahrer, unbekannter Wert des Gehaltes in der Grundmenge
σ	Streuung der Grundgesamtheit

5 Grundlagen

Auf der Grundlage von statistischen Methoden der Probenahmetheorie (s. [5] bis [8]) werden für repräsentative Proben im Sinne dieser Norm, die die Durchschnittseigenschaften widerspiegeln sollen, die Zahl der Einzelproben n (die auch aus Segmenten stammen können), die zu einer Gesamtmischprobe zusammengeführt werden, und die Zahl m der zu untersuchenden Laborproben für die Analytik festgelegt. Die Laborproben können mehrfach n_A untersucht werden (Mehrfachbestimmungen aus Parallelproben). Mehrfachbestimmungen reduzieren die Analysenstreuung des Mittelwertes. Nach abgeschlossener Probenahme ist dies die einzige Möglichkeit, die Unsicherheit noch zu verringern.

Voraussetzung für eine repräsentative Probenahme ist, dass jedes Teilchen der zu untersuchenden Grundmenge die gleiche Chance hat, in die Analysenprobe zu gelangen.

ANMERKUNG 1 Das bedeutet jedoch nicht, dass auch jedes Teilchen zwingend in die Analysenprobe gelangt.

Die Probenahme ist repräsentativ, wenn die Probenahmestreuung keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtstreuung ausübt [6]. Eine ausreichende Repräsentativität ist gegeben wenn, nachgewiesen werden kann, dass die mittlere Unsicherheit kleiner gleich der maximalen tolerierbaren Unsicherheit ($\frac{U}{\sqrt{m}} \leq U_{\text{tol}}$) ist (s. Gleichung (A.3)) oder wenn die Probenahmestreuung in der Gesamtmischprobe kleiner ist als das Dreifache der Analysenstreuung ($s_p \leq 3 s_A$) [9].

Zur Erfüllung der Repräsentativität existieren durch die Wahl von n , n_A und m viele Varianten. Mit dem Repräsentativitätstest (s. Anhang D) existiert eine Möglichkeit die Güte von Probenahme und Analytik nachzuweisen, vorausgesetzt die Analysenstreuung ist bekannt oder wird durch Mehrfachbestimmung ermittelt.

Ausgangspunkt für diese beiden statistischen Betrachtungen sind nachfolgende Überlegungen:

- Die Gesamtstreuung s_{ges} der Untersuchung setzt sich zusammen aus der Probenahmestreuung s_p und der Analysenstreuung (inkl. der Streuung der Probenvorbereitung) s_A . Die Probenahmestreuung lässt sich durch die Entnahme mehrerer Einzelproben n für eine Mischprobe, die Analysenstreuung durch Mehrfachbestimmungen n_A und die Gesamtstreuung durch die Untersuchung mehrerer Laborproben m verringern.
- Die Gesamtstreuung muss die Anforderungen an die Repräsentativitätsbedingungen erfüllen. Da die Gesamtstreuung durch verschiedene Möglichkeiten reduziert werden kann, ist es möglich, bei Kenntnis des ungefähren Verhältnisses von Probenahme- und Analysenkosten, auch die wirtschaftlichste Variante abzuleiten. Die vorgegebene Probenahmestrategie ermöglicht das Erreichen sowohl der Repräsentanz als auch der Wirtschaftlichkeit [12].

Da selten die Zahl n_A vorher bekannt ist, wird in diesem Dokument für die allgemeinen Ableitungen stets $n_A = 1$ angenommen.

Das der Probenahme zugrundeliegende „statistische Modell“ (Anhang A) erfordert die Berücksichtigung der Analysenstreuung und der Probenahmestreuung. Bei Vorgabe einer einzuhaltenden tolerierbaren Unsicherheit U_{tol} können entweder die Zahl der Einzelproben n oder die Zahl der zu untersuchenden Laborproben m ermittelt werden.

Liegen jedoch keine Kenntnisse über die Streuungen vor, kann ersatzweise mit zwei empirischen Verhältniszahlen verfahren werden:

- dem tolerierbaren maximalen Verhältnis zwischen Probenahmestreuung und Analysenstreuung der Gesamtmischprobe (abgeleitet nach Doerffel [9]); und
- dem Verhältnis zwischen Probenahmestreuung und Analysenstreuung der Grundmenge, dem Heterogenitätsverhältnis H (Anhang B).

Die Vorgabe einer realen im Einzelfall tolerierbaren Unsicherheit U_{tol} ist bei diesem Ansatz nicht möglich.

6 Probenahmestrategie

6.1 Allgemeines

Bei der Probenahme zur integralen Charakterisierung wird aus der Grundmenge eine möglichst repräsentative Gesamtmischprobe aus n Einzelproben hergestellt, die die Durchschnittseigenschaften abbildet. Aus der Gesamtmischprobe wird eine Anzahl m an Laborproben für die Untersuchung entnommen.

Die verwendeten statistischen Ansätze ermöglichen eine Beprobung der Grundmenge, bei der die Repräsentativität durch die Variation mehrerer voneinander abhängiger Einflussgrößen (n , n_A , m) erreicht werden kann.

Die Vorgehensweise zur Integralen Charakterisierung wird in Bild 1 schematisch dargestellt.

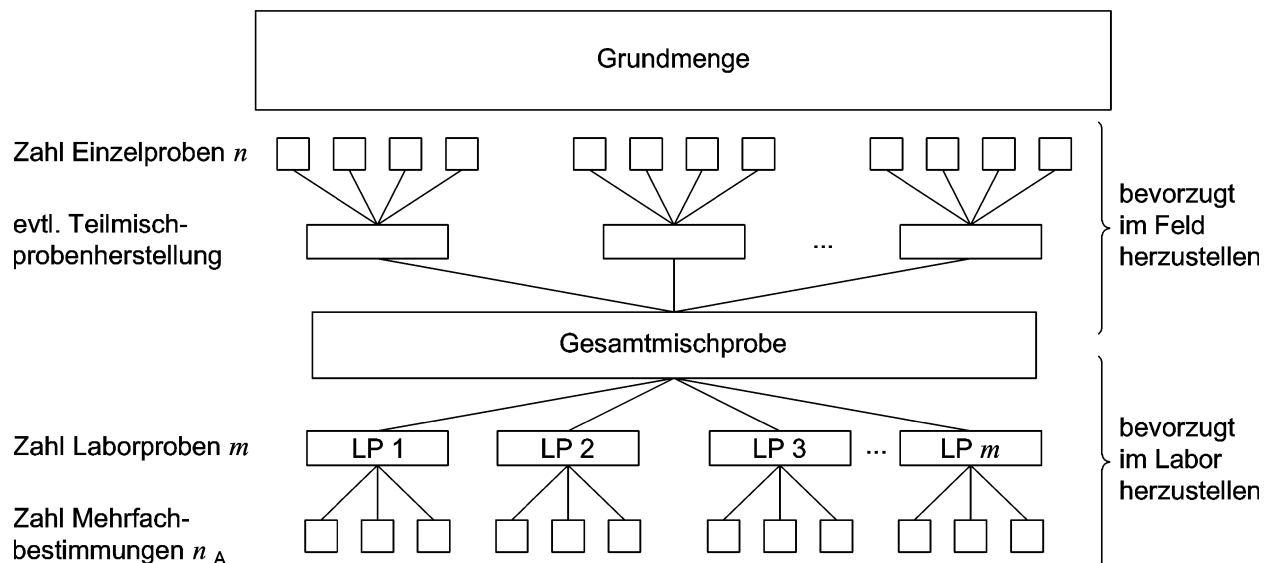


Bild 1 — Schematische Darstellung des Probenahmekonzeptes zur integralen Charakterisierung einer Grundmenge

Für die Erzeugung repräsentativer Proben gibt es zwei Wege:

- 1) Wenn aus Voruntersuchungen die Streuungen der Probenahme s_p und der Analyse s_A bekannt sind und die tolerierbare Unsicherheit U_{tol} vorgegeben ist, kann entweder die Zahl der Einzelproben n für die Gesamtmischprobe oder die Zahl der aus dieser Gesamtmischprobe zu entnehmenden und zu untersuchenden Laborproben m nach Gleichung (3) bzw. (A.7) ermittelt werden. Dieses Vorgehen führt immer zu ausreichend repräsentativen Proben.
- 2) Für die Fälle, bei denen die einzelnen Streuungen nicht bekannt sind, wird ausgehend vom geschätzten Heterogenitätsverhältnis H_0 die Probenahme so durchgeführt, dass die unbekannte Probenahmestreuung durch die Zahl der Einzelproben n nach Gleichung (6) derart reduziert wird, dass sie keinen signifikanten Einfluss mehr auf das Gesamtergebnis hat.

Obwohl bei zufällig zusammengesetzten Haufwerken die Varianzen unabhängig von der Größe der Grundmenge sind, wird in der hier beschriebenen Vorgehensweise der aus geostatistischen Überlegungen abgeleitete Volumenvergrößerungsfaktor V_H [4] für die Probenahmestreuung verwendet, was letztendlich zu einer höheren Anzahl von Einzelproben führt.

Die Entnahme der Einzelproben kann wahrscheinlichkeitsbasiert oder systematisch erfolgen. Bei der wahrscheinlichkeitsbasierten Entnahme der Einzelproben sind die Probenahmestellen zufällig über die gesamte Grundmenge verteilt. Bei der systematischen Probenahme kann z.B. nach DIN 19698-1 die Grundmenge in Segmente eingeteilt und aus jedem Segment eine gleiche Anzahl von Einzelproben entnommen werden.