



Ermittlung der Bestimmungsgrenze bei Untersuchungen von Feststoffproben im Abfall- und Altlastenbereich

4. Januar 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Teil	3
1.1	Ausgangslage und Zielsetzung	3
1.2	Qualitative und quantitative Kriterien.....	3
1.3	Berechnung der Präzision	4
2	Praktischer Teil	5
2.1	Ermittlung der Bestimmungsgrenze	5
3	Glossar	7
4	Literatur	9
	Anhang	10

Stellenwert dieses Dokuments

Wenn für zusätzliche Stoffe neue AltIV¹-Konzentrationswerte oder VVEA²-Feststoff-Grenzwerte hergeleitet werden, ist u.U. auch die Bestimmungsgrenze zu ermitteln. Die BAFU-Vollzugshilfe „Herleitung von Konzentrationswerten und Feststoff-Grenzwerten“³ spricht in dem Zusammenhang von einer so genannten „robusten Bestimmungsgrenze“ und führt dazu aus: *„Die [...] Bestimmungsgrenze soll robust sein, muss also mit einer anerkannten Methode und mit dem jeweiligen Probematerial von vergleichbaren Analyselabors im In- und Ausland erreichbar sein.“* (S. 15). Im Hinblick auf einen harmonisierten Vollzug ist es unerlässlich, dass trotz laborspezifischer Unterschiede die Festlegung dieser Bestimmungsgrenze anhand vergleichbarer Grundsätze erfolgt.

Die Sektionen „Bauabfälle und Deponien“ und „Altlasten“ des BAFU haben verschiedentlich festgestellt, dass in der Praxis grosse Unklarheiten darüber bestehen, nach welcher Methodik diese „robuste Bestimmungsgrenze“ ermittelt werden soll. Deshalb hat das BAFU in Zusammenarbeit mit der Firma Bachema AG dieses Dokument erarbeitet, welches das aus Sicht des BAFU korrekte Vorgehen erläutert.

Das Dokument ist keine Vollzugshilfe des BAFU als Aufsichtsbehörde und hat damit auch keinen rechtlich bindenden Charakter. Insbesondere stellt es auch keine Vorschrift für die Labors dar, wie sie die Bestimmungsgrenze in Einzelfall festzulegen haben. Es umschreibt lediglich, was das BAFU unter dem Begriff „robuste Bestimmungsgrenze“ versteht und ermöglicht es damit den Labors und den Kantonen zu prüfen, ob die von ihnen definierte Bestimmungsgrenze einem vergleichbaren Standard entspricht.

¹ Verordnung vom 26. August 1998 über die Sanierung von belasteten Standorten (Altlasten-Verordnung, AltIV, SR 814.680).

² Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen vom 4. Dezember 2015 (Abfallverordnung, VVEA, SR 814.600).

³ BAFU 2013: Herleitung von Konzentrationswerten und Feststoff-Grenzwerten. UV-1333-D.
<http://www.bafu.admin.ch/uv-1333-d>

1 Theoretischer Teil

1.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Jedes analytische Messverfahren ist in seinem Nachweisvermögen begrenzt. Die Grenze des quantitativen Nachweises wird im Messwesen **Bestimmungsgrenze** – BG (Engl. Limit of quantitation: LOQ) genannt. Bereits bei der Definition dieser Grösse gehen die Meinungen der Fachautoren auseinander. Die wesentlichen Unterschiede in den gängigen Publikationen betreffen die qualitativen Forderungen an die Bestimmungsgrenze. So fordern die einen für die Bestimmungsgrenze eine minimale Präzision bzw. maximale zufällige Ergebnisunsicherheit (s. [1], [2] und [7]). Andere fordern eine akzeptable Genauigkeit, welche zusätzlich zur Präzision auch die Richtigkeit beinhaltet ([3] und [4]). Einigkeit in der Fachliteratur besteht jedoch darin, dass eine Bestimmungsgrenze stets **mit einer definierten Qualität bezüglich Präzision oder zusätzlich Richtigkeit** verbunden ist. Noch grössere Unterschiede resultieren bei der **Ermittlung der Bestimmungsgrenze**. Ein häufig referenziertes Verfahren nach DIN [7], bei welchem für die experimentelle Ermittlung ausschliesslich mit den für die Gerätekalibration eingesetzten Standards operiert wird, ist vor allem für wässrige Proben ohne aufwändige Probenvorbereitung geeignet. Ein anderes weit verbreitetes Verfahren ist, die Bestimmungsgrenze anhand der Messung von Blindwerten oder Leerwert-Proben zu ermitteln. Sowohl die unterschiedlichen qualitativen Forderungen, wie auch die unterschiedlichen praktischen Ermittlungen führen dazu, dass Bestimmungsgrenzen verschiedener Labors kaum vergleichbar sind.

Solange Prüfergebnisse weit über der Bestimmungsgrenze des zugrundeliegenden Prüfverfahrens liegen, ist die Angabe und Art der Ermittlung der Bestimmungsgrenze für ein analytisches Ergebnis von untergeordneter Bedeutung. Ganz anders ist die Situation bei Prüfergebnissen nahe bei den ausgewiesenen Bestimmungsgrenzen oder wenn ein Grenz-, Richt- oder Orientierungswert im Bereich der Bestimmungsgrenze des Prüfverfahrens liegt.

Die Bestimmungsgrenze wird auch dazu verwendet, um Grenzwerte für Substanzen festzulegen, bei deren Herleitung auf Grund von tox-basierten Werten Konzentrationen unterhalb des Nachweisvermögens „bei gebräuchlichen“ Analyseverfahren resultieren würden (gemäss Vollzug Umwelt: Herleitung von Konzentrationswerten und Feststoff-Grenzwerten [8]). In diesen Fällen entspricht der Grenzwert der Bestimmungsgrenze.

Um sicherzustellen, dass **Prüfergebnisse bei der Bestimmungsgrenze vergleichbar** sind, muss die vom Labor kommunizierte Bestimmungsgrenze sowohl qualitative wie quantitative Kriterien erfüllen.

1.2 Qualitative und quantitative Kriterien

Für eine zuverlässige Vergleichbarkeit von Bestimmungsgrenzen und insbesondere von Prüfergebnissen im Bereich der Bestimmungsgrenzen sind folgende Kriterien wichtig und zielführend:

1. Die Bestimmungsgrenze ist eine diskrete **numerische Grösse** mit der für das Prüfverfahren typischen Masseinheit: z. B. 50 mg/kg
2. Das Ergebnis bei der Bestimmungsgrenze hat eine definierte **Präzision**. Als Präzisions- bzw. Streuungsmass wird die Standardabweichung oder die relative Standardabweichung verwendet. Letztere ist identisch mit dem **Variationskoeffizienten**. (siehe 1.3).

3. Messungen bei der Bestimmungsgrenze sollten einen **maximalen Variationskoeffizienten von 20%** ausweisen (bei mindestens 6 Messwiederholungen).
4. Die Bestimmungsgrenze sollte nach Möglichkeit mindestens einen **Faktor 2 kleiner als der kleinste Grenz-, Richt- oder Orientierungswert** sein⁴. Eine Ausnahme dazu bilden Werte, welche tox-basiert hergeleitet wurden und mit der Bestimmungsgrenze gleichgesetzt sind [8].
5. Die Bestimmungsgrenze hat eine **maximale Unrichtigkeit**. Diese Grösse wird üblicherweise auch in der Einheit Prozent [%] ausgedrückt und ist für alle Prüfverfahren relevant, welche auch sogenannten „richtig“ sein müssen. Die Unrichtigkeit sollte in allen Fällen maximal **40%** betragen (siehe 2.1).
6. Die Messergebnisse, welche für die rechnerische Ermittlung der Bestimmungsgrenze verwendet werden, beinhalten sämtliche Schritte **des gesamten Verfahrens** (Mechanische, chemische, physikalische und biologische Probenvorbereitung, Verdünnungen, Überführungen, Kalibration, Messung, Auswertung).
7. Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze unter **Wiederholbarkeits-Bedingungen** [5] ist in der Regel ausreichend.
8. Für das Prüfverfahren liegt eine **Arbeitsvorschrift** vor, durch welche eine Beurteilung der Wiederholbarkeit (bzw. Reproduzierbarkeit wo relevant) der Messung mit den ausgewiesenen Kriterien (Variationskoeffizient, Vertrauensintervall) ermöglicht wird.

1.3 Berechnung der Präzision

Die Präzision wird ausgedrückt als Variationskoeffizient. Die Berechnung des Variationskoeffizienten (V) erfolgt anhand einer Messreihe mit n Proben gleicher Konzentration an der Bestimmungsgrenze. Für die Messreihe werden der Mittelwert (\bar{x}) und die empirische Standardabweichung (s) ermittelt. Der Variationskoeffizient (V) ist die Standardabweichung (s) bezogen auf den Mittelwert (\bar{x}) und wird in Prozent [%] ausgedrückt:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

⁴ Der „Sicherheitsabstand“ von Faktor 2 dient dazu, den Wert mit einer ausreichenden statistischen Wahrscheinlichkeit vom Grenzwert unterscheiden zu können (siehe [2], [3] und [9]).

2 Praktischer Teil

2.1 Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Wir schlagen hier ein zweistufiges Vorgehen für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze für eine Analysenmethode vor: A: Erstschätzung und B: Verifizierung der Erstschätzung. Das Verfahren wurde bereits in den 90-er Jahren in vergleichbarer Form von der amerikanischen Umweltbehörde EPA beschrieben [6].

A. Erstschätzung mit Leerwertprobe:

Probe	Für die Erstschätzung der Bestimmungsgrenze werden im Idealfall Leerwertproben eingesetzt. Eine Leerwertprobe ist ein Probenmaterial, welches in der Zusammensetzung einer realen Probe entspricht, die zu analysierenden Stoffe jedoch nicht enthält.
Analyse	Die Leerwertprobe wird gemäss Analysenvorschrift analysiert. Falls das Analysenverfahren mit einem System-Blindwert (z.B. Reagenzien-Verunreinigung) behaftet ist, wird dieser bestimmt. Die Leerwertprobe wird für die statistische Berechnung der Erstschätzung n mal über das gesamte Verfahren (n ist mindestens 5) analysiert.
Berechnung	Aus den n Ergebnissen wird nun eine einfache Standardabweichung (gemäss 1.3) berechnet und dieser Wert mit einem Faktor 10 multipliziert. Die 10-fache Standardabweichung der Analyse einer Leerwertprobe entspricht der Erstschätzung der Bestimmungsgrenze.

B. Verifizierung nach der Erstschätzung mit Probe und Analyt:

Probe	Für die Verifizierung werden Proben mit Analyt-Gehalten verwendet, welche der Bestimmungsgrenze der Erstschätzung entsprechen. Am geeignetsten sind Referenzproben mit entsprechendem Analyt-Gehalt. Möglicherweise muss die Probe mit geeigneter unbelasteter Matrix verdünnt werden, oder/und der Analyt muss noch in der benötigten Menge zugefügt werden.
Analyse	Die Probe wird wieder wie in Schritt A mehrfach (mindestens 6-mal) analysiert.
Berechnung: Präzision	Für die n Ergebnisse wird die Standardabweichung s und der Variationskoeffizient V berechnet. (siehe Beispiel im Anhang).
Bewertung: Präzision	Die Bewertung des berechneten Variationskoeffizienten erfolgt nun gemäss Abschnitt 1.2, Punkt 3 und 4. Überschreitet der Variationskoeffizient den Maximalwert von 20% nicht, entspricht die Bestimmungsgrenze des Verfahrens der Erstschätzung. Liegt der Variationskoeffizient über den Anforderungen, muss das Verfahren mit Proben höheren Gehaltes wiederholt werden, bis die Anforderungen erfüllt sind. Sollte der Variationskoeffizient mehr als Faktor 2

	<p>unter den Anforderungen liegen, kann der Vorgang mit einer Probe von tieferem Analyt-Gehalt wiederholt werden und bei entsprechendem Ergebnis eine geringere Bestimmungsgrenze angegeben werden.</p>
<p>Berechnung: Richtigkeit</p>	<p>Erst wenn die Anforderungen bezüglich des Variationskoeffizienten erfüllt sind, wird die Einhaltung der Bedingung für die Richtigkeit beziehungsweise Unrichtigkeit überprüft. Dazu wird vom erhaltenen Mittelwert der n Analysen der Soll-Wert subtrahiert, mit 100% multipliziert und durch den Sollwert dividiert.</p>
<p>Bewertung: Richtigkeit</p>	<p>Wird der Maximalwert von 40% nicht überschritten (gemäss 1.2, Punkt 5), entspricht die Bestimmungsgrenze den Anforderungen und die Ermittlung ist abgeschlossen.</p> <p>Wird der Maximalwert von 40% überschritten, muss das Verfahren mit Proben höheren Gehaltes wiederholt werden, bis die Anforderungen erfüllt sind. Nötigenfalls ist im Analysebericht zu begründen, warum die Anforderungen an die Bestimmungsgrenze nicht erfüllt werden können (Matrixgründe etc.).</p>

3 Glossar

Bestimmungsgrenze	Die Bestimmungsgrenze (BG) ist die kleinste Konzentration, die mit einer festgelegten Präzision quantitativ ermittelt werden kann.
Blindwert	In der quantitativen Analytischen Chemie versteht man unter Blindprobe eine Probe, die mutmaßlich frei vom zu bestimmenden Stoff (dem Analyten) ist. In der Praxis kann aber ein Messsignal durch Störeinflüsse (Matrixeffekte, Interferenzen) hervorgerufen werden. Der so erhaltene Wert heißt Blindwert. Blindwerte begrenzen das Nachweisvermögen eines Analyseverfahrens. Die Analyse einer Blindwertprobe beinhaltet die Durchführung des gesamten Analyseverfahrens, jedoch ohne Probematerial (inklusive aller Geräte, Materialien, Chemikalien).
Genauigkeit	Die Genauigkeit ist ein Mass für die „Güte“ eines Ergebnisses. Die Genauigkeit setzt sich aus den beiden Grössen Richtigkeit und Präzision zusammen [5].
Leerwertprobe	Die Leerwertprobe ist unter Idealbedingungen eine Probe, welche den nachzuweisenden oder den zu bestimmenden Bestandteil nicht enthält, sonst aber mit der Analysenprobe übereinstimmt.
Präzision	Die Präzision ist die allgemeine Bezeichnung der zufälligen Variation eines Ergebnisses [5]. Man spricht synonym auch von der natürlichen Streuung. Die Präzision wird typischerweise als Standardabweichung oder Variationskoeffizient ausgedrückt.
Referenzprobe	Eine Referenzprobe ist ein homogenisiertes Umweltmaterial, zu welchem für den interessierenden Analyten quantitative Ergebnisse vorliegen. Typischerweise werden entsprechende Ergebnisse aus Ringversuchen erhoben. Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse hängen in diesem Fall von der Qualifizierung der eingesetzten Analysemethoden und der beteiligten Laboratorien ab. Der höchste Grad der Zuverlässigkeit wird mit zertifizierten Referenzmaterialien erreicht, welche von besonders qualifizierten Prüfeinrichtungen mittels Primärmethoden untersucht wurden.
Reproduzierbarkeitsbedingungen	Reproduzierbarkeitsbedingungen sind Bedingungen, unter denen Testergebnisse mit derselben Methode, identischem Testmaterial, in verschiedenen Laboratorien, durch verschiedene Untersucher und mit unterschiedlicher Ausrüstung erzielt werden [9].
Richtigkeit	„Richtigkeit“ ist die allgemeine Bezeichnung einer systematischen Verschiebung eines Ergebnisses [5]. Die Richtigkeit wird typischerweise als Wiederfindung in % ausgedrückt.

Unrichtigkeit	Die Unrichtigkeit ergibt sich rechnerisch aus der Richtigkeit: Die Subtraktion der Richtigkeit mit 100% ergibt die Unrichtigkeit. Man spricht hier auch von bias (englisch: Tendenz).
Variationskoeffizient	Der Variationskoeffizient entspricht der relativen Standardabweichung in [%]: Die Standardabweichung wird dabei durch den Mittelwert geteilt und der resultierende Quotient mit 100% multipliziert.
Wiederholbarkeitsbedingungen	Wiederholbarkeitsbedingungen sind Bedingungen, unter denen voneinander unabhängige Testergebnisse mit derselben Methode, identischem Testmaterial, in demselben Labor, durch denselben Untersucher und mit derselben Ausrüstung erzielt werden [5].

4 Literatur

- [1]: W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH 1992
- [2]: S. Kromidas: Handbuch Validierung in der Analytik, WILEY VCH 2011
- [3]: Richtlinie 2000/60/EG: Technische Spezifikationen für die chemische Analytik, vom 31.07.2009
- [4]: Leitfaden zur Validierung chemisch-physikalischer Prüfverfahren und Abschätzung der Messunsicherheit, Schweizerische Akkreditierungsstelle SAS 324d, Ausgabe Februar 2013, Rev. 02
- [5]: DIN ISO 5725: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, 1994 und ff
- [6]: EPA: SW 846; Guidance for Methods Development and Methods Validation for the RCRA Program (<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/methdev.pdf>).
- [7]: DIN 32645; Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung; 2008.
- [8]: BAFU 2013: Herleitung von Konzentrationswerten und Feststoff-Grenzwerten, Vollzugshilfe zur Altlasten-Verordnung und zur Technischen Verordnung über Abfälle. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Vollzug Nr. 1333: 21 S.
(<http://www.bafu.admin.ch/uv-1333-d>).
- [9]: 2002/657/EG: Entscheidung der Kommission vom 12. August 2002 zur Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG des Rates betreffend die Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen
(<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32002D0657>).

Anhang

Berechnungsbeispiel: Bestimmung von Substanz X in Feststoff

A. Erstschtätzung:

Probe	Blindprobe (Setzt sich aus den eingesetzten Chemikalien zusammen)
Analyse	10-facher Ansatz der Blindprobe (n=10)
Berechnung	Standardabweichung für die 10-Fachbestimmung: 0.001 mg/kg Erstschtätzung entspricht der 10-fachen Standardabweichung: 0.01 mg/kg

B. Verifizierung:

Probe	Aushubmaterial ohne Substanz X (Leerwertprobe) addiert mit 0.01 mg Substanz X/kg
Analyse	8 Wiederholungen - Einzelwerte in mg/kg: 0.0109, 0.0097, 0.0105, 0.0096, 0.0103, 0.0104, 0.0115, 0.0115)
Berechnung: Präzision	Mittelwert: 0.0106 mg/kg / Standardabweichung: 0.00072 mg/kg Variationskoeffizient für die 8 Wiederholungen: 6.8 %
Bewertung: Präzision	Die mit der Realprobe ermittelte Präzision erfüllt die Bedingung von maximal 20%!
Berechnung: Richtigkeit	Mittelwert aus den 8 Wiederholungen: 0.0106 mg/kg Durch Addition erzeugter Sollwert: 0.010 mg/kg Wiederfindung: 106% Unrichtigkeit: 6 % (=106% - 100%)
Bewertung: Richtigkeit	Die mit der Realprobe ermittelte Unrichtigkeit erfüllt die Bedingung von maximal 40%.