

Ringversuche – ein kosteneffizientes QM-Instrument

Analytische Laboratorien sind einem zunehmenden Kostendruck bei gleichzeitig wachsenden Qualitätsansprüchen ausgesetzt. Eine kosteneffiziente Möglichkeit die eigene Leistungsfähigkeit zu überprüfen und zu dokumentieren, bietet die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen. Gleichzeitig können damit die mit unterschiedlichen Methoden erzielten Ergebnisse verglichen werden.



Dr. Bernhard Ruchti
 1982-90 Chemiestudium an der Universität
 Ulm; 1990-93 Promotion in der Abteilung
 Analytische Chemie an der Philipps-Universität
 Marburg; 1993-99 Leiter in verschiedenen
 Umweltlaboratorien in Thüringen, Brandenburg
 und Niedersachsen; seit 1998 anerkannter
 Fachbegutachter der Deutsches Akkreditie-
 rungssystem Prüfwesen GmbH; seit 1999
 freiberuflicher Chemiker (QM-Begutachtung
 und -Beratung, Veranstaltung von
 Ringversuchen)

r-concept
 Leibnizstrasse 22
 88471 Laupheim
 BernhardRuchti@aol.com

Die Resultate von Laboruntersuchungen nehmen in vielen Bereichen des täglichen Lebens, sei es bei der Durchführung von Überwachungen im gesetzlich geregelten Bereich, bei der Warenkontrolle im Handel oder bei betriebsinternen Qualitätskontrollen, einen immer höheren Stellenwert ein. Da diese Resultate oft die Grundlage von weitreichenden wirtschaftlichen Entscheidungen darstellen, fordern die einschlägigen nationalen und internationalen Regelungen [1, 2] von den Laboratorien zur Absicherung der Analysenergebnisse eine ganze Reihe von qualitätssichernden Maßnahmen. Dazu gehört neben den verschiedenen internen Qualitätssicherungsmaßnahmen die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen, die es den Laboratorien ermöglicht, festzustellen, ob die eigenen Ergebnisse mit denen anderer Laboratorien vergleichbar sind.

Am Beispiel von zwei Ringversuchen zu Parametern aus der Abwasseranalytik wird im folgenden dargestellt, welche Informationen die teilnehmenden Laboratorien aus den Ringversuchsergebnissen für ihr Qualitätsmanagement ziehen können und wie sich die Ergebnisse auf die Arbeit der Laboratorien auswirken. Bei diesen Ringversuchen waren von den Teilnehmern jeweils eine Abwasserprobe und eine Standardlösung auf die Parameter Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Gesamtphosphor, gesamter gebundener Stickstoff, Ammonium, Nitrat und Nitrit zu untersuchen.

Organisation und Konzept

Der Ablauf der Ringversuche kann in die vier Phasen vorbereitende Organisation, Analytik, statistische Auswertung und Ergebnisanalyse eingeteilt werden (Abb. 1). Während der ersten Phase trifft der Ringversuchsveranstalter, eventuell bereits in Kooperation mit interessierten Laboratorien, die Matrix- und Parameterauswahl und sorgt für die fachgerechte Herstellung sowie Aufteilung der Ringversuchsproben.

Nachdem an Kontrollproben die Homogenität des Probenmaterials nachgewiesen wurde, werden die Ringversuchsproben an die Laboratorien verschickt, die dann etwa drei Wochen Zeit für die Analytik haben. Damit die teilnehmenden Laboratorien das gesamte Potential der Ringversuche für ihre Zwecke nutzen können, müssen die Ringversuchsproben in den Routinebetrieb eingebunden werden und dürfen keine Sonderbehandlung erfahren. Dies führt auch zu einer deutlichen Reduzierung der internen Kosten. Bei Ringversuchen, mit denen existenzielle Interessen des Labors verbunden sind, übersteigen diese internen Kosten die Teilnahmegebühr nicht selten um ein Vielfaches.

Die statistische Auswertung und die anschließende Bewertung der abgegebenen Analysenergebnisse erfolgt nach den Vorgaben der DIN 38402 A 42 und des ISO-Guides 43-1. Dabei werden zunächst stark von den übrigen Daten abweichende Analysenergebnisse mit Hilfe des

Grubbs-Tests bzw. des F-Tests als Ausreißer identifiziert und aus dem Datensatz eliminiert. Mit dem verbliebenen Datenmaterial werden dann die Kenndaten für die einzelnen Parameter, wie Gesamtmittelwert, Vergleichsstandardabweichung und Wiederholstandardabweichung berechnet. Mit Hilfe dieser Kenndaten wird abschließend ein Prüfwert („z-Score“) berechnet, der zur Bewertung der Laboratorien herangezogen wird. Weisen mehr als 80% der abgegebenen Analysenergebnisse eines Laboratoriums einen Prüfwert zwischen -2,00 und 2,00 auf, dann kann die Teilnahme am Ringversuch insgesamt als erfolgreich beurteilt werden.

Vor der Veröffentlichung des Abschlußberichtes etwa drei Wochen nach der Abgabe der Analysenergebnisse wird der gesamte Ablauf des Ringversuchs nochmals intern überprüft und bewertet. Der Abschlußbericht enthält zu jedem Parameter eine ausführliche tabellarische und graphische Darstellung aller Einzelwerte, so dass die Teilnehmer sofort erkennen können, wie ihre eigenen Ergebnisse im Vergleich zu den Ergebnissen der anderen Laboratorien liegen. Außerdem erhält jedes Labor eine individuelle Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse. Diese Ergebnisse sollten von den Laboratorien auf jeden Fall, auch bei einer erfolgreichen Teilnahme, intern analysiert und bewertet werden. Falls bei einem Parameter ein nicht akzeptables Ergebnis erzielt wurde, sollten die Ursachen erforscht und entsprechende Verbesserungsmaßnahmen eingeleitet werden.

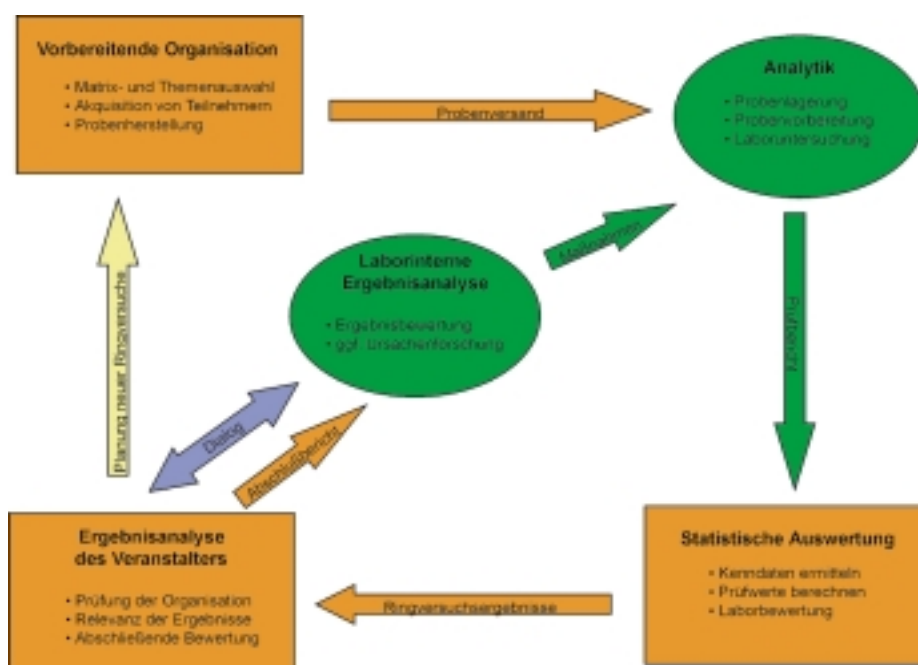


Abb. 1: Schematischer Ablauf der Ringversuche

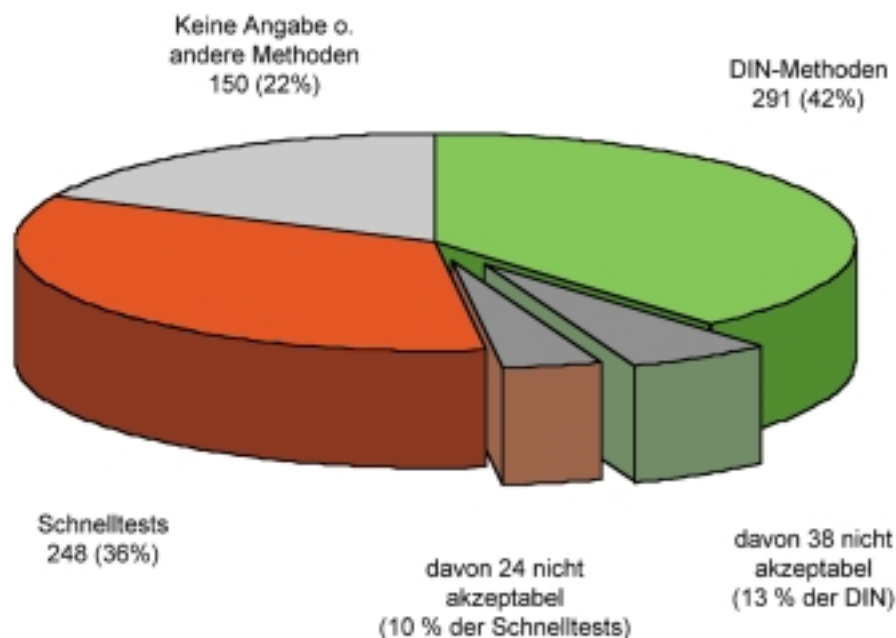


Abb. 2: Ausreißeranteil bei den verschiedenen Methoden

Ringversuchsergebnisse

An den beiden Ringversuchen im Juli 1999 und im Mai 2000 haben jeweils 31 Laboratorien teilgenommen, wobei drei der Teilnehmer aus Österreich und die übrigen aus Deutschland stammten. Zwölf Laboratorien haben an beiden Ringversuchen teilgenommen. Bei den Teilnehmern handelte es sich um Laboratorien von Ver- und Entsorgungsunternehmen, von Industrieunternehmen, von staatlichen Umweltforschungseinrichtungen und um private Dienstleistungslaboratorien.

Den ersten Ringversuch haben 80,6% und den zweiten 61,3% der Teilnehmer mit Erfolg abgeschlossen. Die schlechte Erfolgsquote beim zweiten Ringversuch ist hauptsächlich auf zwei Ursachen, eine falsche Ergebnisangabe oder systematische Fehler zurückzuführen. So hat etwa ein Drittel der Laboratorien, die den Ringversuch nicht mit Erfolg abgeschlossen haben, nicht, wie gefordert und in der Abwasseranalytik üblich, die Elementgehalte sondern die Gehalte an Sauerstoff- bzw. Wasserstoffverbindun-

gen (Nitrat statt Nitrat-Stickstoff) angegeben. Ein Viertel der Ausreißerwerte ist auf Verfahrensfehler zurückzuführen, die in den meisten Fällen anhand des Ringversuchsergebnisses identifiziert und dadurch von den betroffenen Laboratorien abgestellt werden konnten.

Bei den zwölf Laboratorien, die an beiden Ringversuchen teilgenommen haben, war der Anteil an akzeptablen Ergebnissen mit durchschnittlich 87% deutlich größer als im gesamten Datensatz (76%). Von diesen Laboratorien haben auch nur zwei den zweiten Ringversuch nicht mit Erfolg abgeschlossen, wobei in einem Labor ein Mitarbeiterwechsel stattgefunden hat und eine falsche Ergebnisangabe die Ursache für das schlechte Abschneiden war. Die übrigen Laboratorien dieser Gruppe konnten den Anteil an akzeptablen Ergebnissen entweder auf dem bereits hohen Niveau der ersten Teilnahme halten oder sogar aufgrund der dabei gewonnenen Erkenntnisse noch steigern.

Da den Teilnehmern zur Bestimmung der verschiedenen Parameter keine Analysenmethode vorgeschrieben war, wur-

den von den Teilnehmern erwartungsgemäß sehr unterschiedliche Verfahren eingesetzt, wobei sich jeweils etwa 40 % der Laboratorien der in der Abwasserverordnung [5] vorgeschriebenen DIN-Verfahren bzw. der verschiedenen Küvetten- oder Schnelltests bediente (Abb. 2). Der Ausreißeranteil ist bei den mittels DIN-Methoden bzw. mittels Schnelltests ermittelten Analysenergebnissen mit 13 bzw. 10 Prozent etwa gleich groß.

Wie die methodenbezogene Auswertung der Analysenergebnisse zeigt (Tab. 1), sind die mit den verschiedenen Methoden erzielten Gesamtmittelwerte bei fast allen Parametern vergleichbar. Lediglich bei der Nitrat-Bestimmung im Abwasser ist ein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen der Ionenchromatographie und des Schnelltests nachzuweisen, der vermutlich auf die bei der Photometrie störende Eigenfärbung der Matrix zurückzuführen ist. Die Vergleichsstandardabweichung als Maß für die Präzision der Analysenverfahren ist bei den Schnelltests teilweise sogar deutlich niedriger als bei den entsprechenden DIN-Verfahren.

Es ist also möglich, mit den hauptsächlich im Bereich der Eigenüberwachung eingesetzten Küvetten- und Schnelltests Ergebnisse zu erzielen, die mit denen der DIN-Methoden vergleichbar sind. Voraussetzung dafür ist allerdings eine fachgerechte Anwendung dieser Tests, was wiederum entsprechend geschultes Personal und eine funktionierende Qualitätskontrolle voraussetzt.

Fazit und Ausblick

Durch eine regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen können Laboratorien Informationen über die Leistungsfähigkeit des Laborpersonals und der eingesetzten Methoden erhalten, die mit internen Qualitätssicherungsmaßnahmen entweder gar nicht oder nur unter sehr großem Aufwand zu erhalten sind. Die Teilnahme an Ringversuchen bildet deshalb zusammen mit einem funktionierenden internen Qualitätsmanagement-System die Basis für eine kontinuierliche Überwachung und Verbesserung der eigenen Fähigkeiten.

Das hier beschriebene Ringversuchskonzept hat sich in dieser Form auch bei der Bestimmung verschiedener Elemente in den Matrices Wasser, Abwasser, Klärschlamm und Boden [6] sowie der Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden bewährt. Durch einen ständigen Dialog mit den Teilnehmern und anderen interessierten Kreisen wird das Konzept laufend überprüft und optimiert. So wird die

Tab. 1: Kenndaten der methodenbezogenen Auswertung (Daten vom Mai 2000)

| Parameter | Gesamtmittelwert [mg/l] | | WDF-Rate* [%] Schnelltest | Vergleichsstandardabw. [mg/l] | |
|-------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|-------------------------------|-------------|
| | DIN-Meth. | Schnelltest | | DIN-Meth. | Schnelltest |
| CSB | 91,3 | 85,1 | 93,2 | 6,06 | 3,11 |
| P _{ges.} | 7,71 | 7,74 | 100,4 | 0,803 | 0,088 |
| o-Phosphat | 5,73 | 5,72 | 99,8 | 0,189 | 0,120 |
| Nitrat-N | 1,62 | 1,96 | 121,0 | 0,123 | 0,227 |
| Nitrit-N | 1,14 | 1,17 | 102,6 | 0,102 | 0,126 |

* Wiederfindungsrate gegenüber der DIN-Methode

Auswertung inzwischen nicht mehr nach der DIN 38402 A 42 sondern mit robusten Verfahren durchgeführt, mit denen der Einsatz von Ausreißertests vermieden wird. Außerdem werden durch den laufenden Kontakt mit den Kunden immer wieder neue Anwendungsgebiete, wie z.B. die Rohstoffanalytik der Keramik- und Glasindustrie, erschlossen. Eine aktuelle Themenübersicht ist im Internet unter der Adresse <http://www.r-concept.de> zu finden.

Literatur

- [1] EN ISO/IEC 17025 : 2000, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [2] Merkblatt ATV – M 704, Betriebsmethoden zur Selbstüberwachung von Abwasseranlagen, Abwassertechnische Vereinigung e.V., 1997
- [3] DIN 38402 Teil 42, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Ringversuche, Auswertung; Deutsches Institut für Normung (DIN), Mai 1984
- [4] ISO/IEC Guide 43-1:1997, Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes,
- [5] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, BGBl. 1997 Teil I S. 566
- [6] Ruchti, B.; WLB Wasser, Luft und Boden 9/2000, 46-47