

Ringversuche - ein Beitrag zur analytischen Qualitätssicherung

BERNHARD RUCHTI

Qualitätsmanagement und analytische Qualitätssicherung gewinnen für alle analytischen Laboratorien, auch solche, die hauptsächlich im Bereich der Eigenüberwachung oder im industriellen Bereich tätig sind, zunehmend an Bedeutung. Ein wichtiger Bestandteil jedes Qualitätsmanagement-Systems ist die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen. Sie ermöglicht es einem Labor, die eigene Leistungsfähigkeit zu überprüfen und mit anderen Laboratorien zu vergleichen. Im folgenden Beitrag werden die Ergebnisse einiger Ringversuche zur Elementbestimmung in Abwasser, Klärschlamm und Boden sowie ihre Auswirkung auf die Arbeit der teilnehmenden Laboratorien dargestellt. Weitergehende Informationen sind für interessierte Leser unter der Kennziffer XXX oder im Internet unter www.r-concept.de erhältlich.

Die Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel, Quecksilber und Zink sind im Umwelt- und Lebensmittelbereich sowie in vielen anderen Bereichen wegen ihrer teilweise ambivalenten Eigenschaften als essentielle bzw. toxische Stoffe von großem Interesse. In einer ganzen Reihe von gesetzlichen Regelwerken sind für diese Elemente deshalb auch Grenzwerte vorgeschrieben. Dies wiederum bedeutet, daß die Analytik dieser Elemente meist die Grundlage für weitreichende und nicht selten kostenintensive Entscheidungen darstellt. Aus diesem Grund sollten die notwendigen Analysen nur von Laboratorien durchgeführt werden, die die entsprechende Kompetenz besitzen und diese auch nachweisen können. Als eine Möglichkeit, diesen Kompetenznachweis zu erbringen bzw. die eigene Kompetenz zu überprüfen, wird in der ISO-Norm 17025 [1] die „Teilnahme an Programmen von Vergleichen zwischen Laboratorien oder von Eigenungsprüfungen“ (Ringversuchen) genannt. Seit Anfang 1999 bietet r-concept deshalb unter anderem Ringversuche zur Bestimmung dieser Elemente in den Matrices Wasser, Abwasser, Klärschlamm und Boden an.

Konzept

Das Ziel der Ringversuche ist es den Teilnehmern Kenndaten darüber zu liefern, inwieweit die eigenen Analysenergebnisse mit den Ergebnissen anderer Laboratorien vergleichbar sind. Besonders wichtig ist dabei, daß diese Informationen den Teilnehmern möglichst schnell nach Abgabe der Analysenergebnisse vorliegen und daß mit dem Ergebnis des Ringversuchs keine existenziellen Interessen verbunden sind, wie es bei Überwachungsringversuchen im Rahmen von Zulassungs- oder Akkreditierungsverfahren der Fall ist.

Nach Kontrolluntersuchungen zur Homogenität und Stabilität des Probenmaterials erhalten die Laboratorien, die sich für den Ringversuch angemeldet haben, jeweils ein Set aus fünf verschiedenen Proben. Mit diesen Proben können die Laboratorien die entsprechenden Analysen durchführen. Dabei ist den einzelnen Teilnehmern freigestellt, welche

Proben bzw. Parameter sie untersuchen wollen, und sie können (und sollen) auch das Analysenverfahren frei wählen. Zwei Wochen nach dem Probeneingang teilen die Laboratorien dem Ringversuchsveranstalter ihre Analysenergebnisse mit, die diese dann statistisch auswertet. Zwei bis drei Wochen nach der Abgabe der Analysenergebnisse erhalten die Teilnehmer einen detaillierten Bericht über die Ringversuchsergebnisse, der neben einer individuellen Ergebnisbewertung auch eine ausführliche tabellarische und graphische (Abb. 1) Darstellung aller Einzelwerte sowie der daraus ermittelten Kenndaten enthält. Zur Bewertung der Analysenergebnisse wird nach dem im ISO-Guide 43-1 [2] geschilderten Verfahren aus den Labormittelwerten, dem Gesamtmittelwert und der Vergleichsstandardabweichung ein Prüfwert („z-Score“) berechnet. Alle Ergebnisse, die einen Prüfwert zwischen -2,00 und 2,00 aufweisen (Bereich zwischen den gestrichelten Linien in Abb. 1), werden als akzeptabel beurteilt. Damit die Teilnahme am Ringversuch insgesamt als erfolgreich beurteilt werden kann, müssen mehr als 80 % der abgegebenen Analysenergebnisse in diesem Bereich liegen.

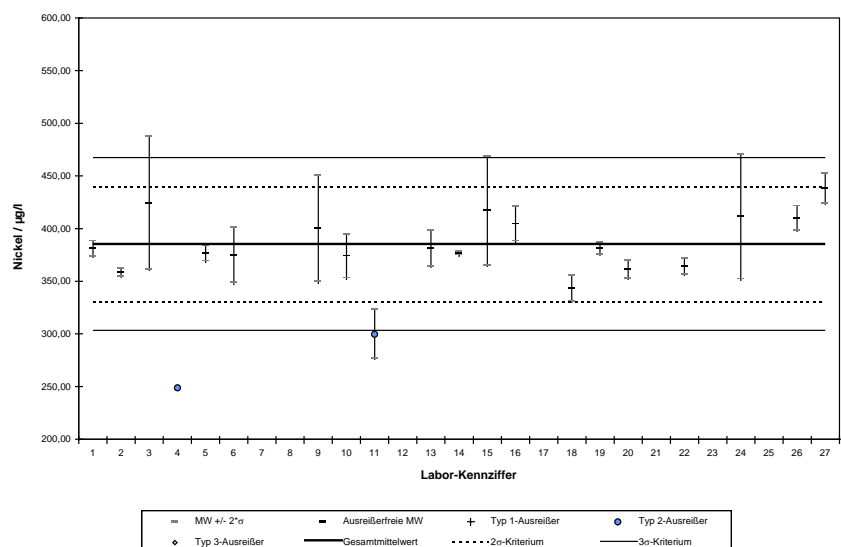


Abb. 1: Graphische Darstellung aller Einzelwerte, des Gesamtmittelwertes und der Ausschlußgrenzen

Ergebnisse

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse wurden bei drei Ringversuchen im Mai 1999, im Oktober 1999 und im April 2000 erzielt. An den einzelnen Ringversuchen haben jeweils zwischen 20 und 30 Laboratorien teilgenommen, wobei das Spektrum der Teilnehmer von staatlichen Umweltforschungseinrichtungen über Industrielaboratorien bis zu privaten Dienstleistungslaboratorien reichte. Neben deutschen Laboratorien waren auch solche aus der Schweiz und Österreich beteiligt.

Der Anteil der Laboratorien, die die Ringversuche erfolgreich abgeschlossen haben, lag bei den drei Ringversuchen zwischen 80 und 84 Prozent. Von den insgesamt 45 Laboratorien, die an den Ringversuchen teilgenommen haben, nahmen zwölf Labors an zwei Ringversuchen und vier Labors an allen drei Ringversuchen teil. Fast alle diese Laboratorien konnten bei den Wiederholungen den Anteil an guten oder zufriedenstellenden Ergebnissen steigern oder auf dem hohen Niveau der ersten Teilnahme halten (Abb. 2). Ein gutes Beispiel hierfür ist das Labor mit der Kennziffer 06, das bei der ersten Teilnahme nur einen Anteil von 71,4 % an guten bzw. zufriedenstellenden Ergebnissen erzielen konnte und den Ringversuch nicht mit Erfolg abgeschlossen hatte. Bei den beiden folgenden Ringversuchen konnte das Labor seine Erfolgsquote durch Verbesserungen zunächst bei den Parametern Arsen und Blei auf 80,8 % und dann bei den Parametern Cadmium und Eisen schließlich auf 96,3 % steigern.

Lediglich zwei der Laboratorien, die zwei Ringversuchen teilgenommen haben, erzielten bei der zweiten Teilnahme ein deutlich schlechteres Ergebnis als bei der ersten Teilnahme. Die Ursachen für das schlechtere Abschneiden sind dabei aber weniger Probleme mit den Analysenverfahren, vielmehr kamen hier falsche Ergebnisangaben (0,586 µg/l statt 586 µg/l), Rechenfehler bei Verdünnungen und Probenverwechslungen zum Tragen. Auf diese drei Fehlerquellen sind auch ganz allgemein ca. 25 % der fragwürdigen Ergebnisse bei den Ringversuchen zu-

Tab. 1: Wiederfindungsraten Standardlösung und Bodenprobe RV 99/04/E

Probe	Element	Einheit	Gesamtmittelwert	Soll- oder Referenzwert	Wiederfindungsrate [%]
Standardlsg.	As	µg/l	45,46	46,0	98,8
	Pb	µg/l	37,26	36,0	103,5
	Cd	µg/l	4,143	3,80	109,0
	Cr	µg/l	69,34	68,0	102,0
	Fe	µg/l	284,0	280	101,4
	Cu	µg/l	123,5	120	102,9
	Mn	µg/l	95,26	94,0	101,3
	Ni	µg/l	176,6	170	103,9
	Hg	µg/l	3,002	2,80	107,2
	Zn	µg/l	187,7	190	98,8
Boden	As	mg/kg TS	17,96	18,9	95,0
	Pb	mg/kg TS	64,63	64,2	100,7
	Cd	mg/kg TS	1,373	1,20	114,5
	Cr	mg/kg TS	72,79	67,5	107,8
	Fe	mg/kg TS	32750	32,5	10100
	Cu	mg/kg TS	115,3	120	96,1
	Mn	mg/kg TS	757,9	754	100,5
	Ni	mg/kg TS	45,22	45,1	100,3
	Hg	mg/kg TS	0,1309	0,110	119,0
	Zn	mg/kg TS	366,2	370	99,0

rückzuführen. Das heißt, durch verstärkte Plausibilitätskontrollen und Veränderungen im Probenmanagement läßt sich in vielen Fällen eine deutliche Qualitätssteigerung erzielen.

Die durchschnittliche Streuung der Analysenwerte um den jeweiligen Gesamtmittelwert, gekennzeichnet durch den Vergleichsvariationskoeffizienten, ist für die verschiedenen Elemente stark unterschiedlich und hängt zusätzlich von der Matrix sowie dem Analytgehalt ab. Besonders hohe Vergleichsvariationskoeffizienten von 20 % und mehr weisen die Bestimmungen der Elemente Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber auf. Bei diesen Elementen sollten deshalb die Teilnehmer ihre Analysenverfahren überprüfen und durch weitere Validierungsmaßnahmen wie z.B. die Bestimmung von Referenzmaterialien oder weitere Ringversuchsteilnahmen versuchen, die Analysenqualität zu verbessern.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers im Abwasser sind vor allem unterschiedliche Analysenverfahren die Ursache für die hohen Vergleichsvariationskoeffizienten. So haben im September 1999 die Laboratorien, die die Abwasserprobe aufgeschlossen haben, im Mittel einen Quecksilber-Gehalt von 27 µg/l gefunden, während die Mehrzahl der Laboratorien, die ohne Aufschluß gearbeitet haben, nur um 16 µg/l gefunden hat. Dies macht deutlich, daß der in der Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift geforderte Aufschluß bei Abwässern unbedingt angewendet werden sollte, da sonst deutliche Minderbefunde drohen.

Für die übrigen Elemente liegen die Streuungen dagegen mit Vergleichsvariationskoeffizienten von deutlich unter 10 % bei den flüssigen Proben bzw. zwischen 10 und 15 % bei den Klärschlämmen und Böden in einem akzeptablen Bereich.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der von den Teilnehmern ermittelten Analysenergebnisse sind in den Probensets immer wieder Proben mit einem bekannten Gehalt enthalten. Dabei wurde bisher in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen den bei den Ringversuchen erzielten Gesamtmittelwerten und den Soll- bzw. Referenzwerten festgestellt. So wurden im Mai 1999 als Wasserprobe eine Standardlösung, hergestellt aus demineralisiertem Wasser und kommerziellen Standards, sowie als Bodenprobe ein zertifiziertes Referenzmaterial verwendet. In Tabelle 1 sind die aus den Gesamtmittelwerten und den Referenzwerten berechneten Wiederfindungsraten für diese Proben dargestellt. Bis auf die Wiederfindungsraten für Cadmium, Eisen und Quecksilber bei der Bodenprobe liegen alle Werte im Bereich zwischen 90 und 110 %. Die außergewöhnlich hohe Abweichung beim Eisen ist auf eine falsche Einheitsangabe im Zertifikat des Referenzmaterials zurückzuführen. Wie sich inzwischen

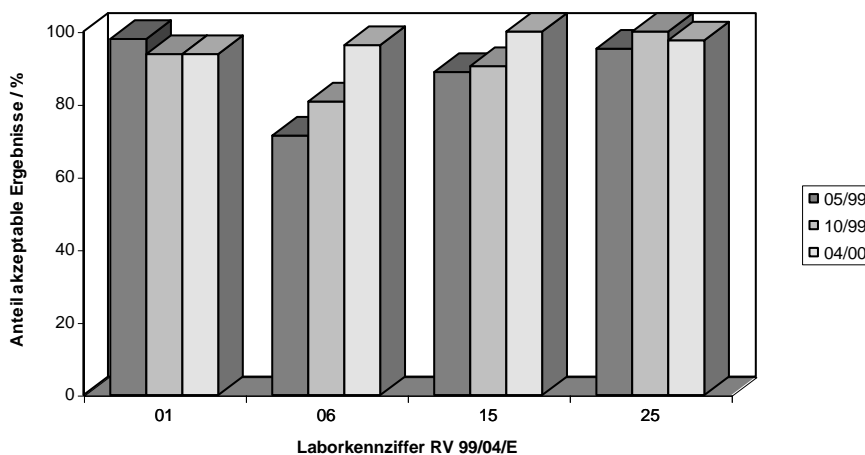


Abb. 2: Anteil an akzeptablen Ergebnissen ($z\text{-Score} \leq 2$) bei den Laboratorien, die an allen drei Ringversuchen teilgenommen haben

herausgestellt hat, ist hier bei der Erstellung des Analysenzertifikates für das Referenzmaterial ein Fehler unterlaufen, der durch unseren Ringversuch aufgedeckt wurde und nun vom Hersteller korrigiert wird.

Fazit

Wie die dargestellten Ergebnisse zeigen, können Laboratorien durch die Teilnahme an Ringversuchen Informationen erhalten, die die Basis für eine kontinuierliche Überwachung und Verbesserung der eigenen Fähigkeiten bilden. Eine regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen stellt damit eine sinnvolle und notwendige Ergänzung der internen Qualitätssicherungsmaßnahmen durch ein externes Audit der Fähigkeiten dar. Dies gilt sowohl für Laboratorien, die im Rahmen von Akkreditierungs- oder Zulassungsverfahren einer externen Überwachung unterliegen, als auch für alle anderen Laboratorien. Daß diese Bedeutung der Ringversuche zunehmend akzeptiert wird, zeigt auch eine kürzlich veröffentlichte britische Studie [3], bei der mehr als 360 Laboratorien unter anderem gefragt wurden, aus welchen Gründen sie an Ringversuchen teilnehmen. Dabei gaben 90 % der Laboratorien an, daß Ringversuchsteilnahmen integraler Bestandteil ihres Qualitätsmanagement-Systems seien, obwohl nur ca. 70 % der befragten Laboratorien einer externen Überwachung unterlagen.

Damit die teilnehmenden Laboratorien das gesamte Potential der Ringversuche für ihr Qualitätsmanagement nutzen können, muß das Ringversuchskonzept eine praxisnahe Probenauswahl, eine Freistellung der Analysenmethode sowie einen engen Zeitrahmen mit einer schnellen Auswertung beinhalten und die Ringversuchsproben müssen von den Teilnehmern in den Routinebetrieb eingebunden werden. Sind diese Grundvoraussetzungen erfüllt, erhalten die Teilnehmer ein realistisches Bild der eigenen Leistungsfähigkeit und die Möglichkeit, auf Probleme frühzeitig reagieren zu können.

*Dr. Bernhard Ruchti, r-concept,
Leibnizstrasse 22, D- 88471 Laupheim
Tel.: +49-7392-163574, Fax: +49-7392-163575
e-Mail: mail@r-concept.de
Internet: <http://www.r-concept.de>*

Literaturhinweise:

- [1] EN ISO/IEC 17025 : 2000, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*
- [2] ISO/IEC Guide 43-1, Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes*
- [3] King B, Boley N, Kannan G (1999) Accred Qual Assur 4:280-291*