

Plausibilitätskontrolle

1 Arbeitsgrundlagen

- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV). Herausgegeben von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gemeinschaft mit dem Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN. Deutsches Institut für Normung e.V. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1989
- AQS-Analytische Qualitätssicherung
Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1989

Weitere Literatur siehe Abschnitt 13

2 Einleitung

Dieses Merkblatt ist auf alle Analysenverfahren anzuwenden, für die die Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen Gültigkeit haben.

Das Instrumentarium der analytischen Qualitätssicherung umfaßt - neben der Überprüfung bestimmter Voraussetzungen für eine einwandfreie Analytik und neben der Qualitätskontrolle mit den Mitteln der Statistik - als wesentliches Element die Plausibilitätskontrolle. Da im Bereich umweltanalytischer Aufgabenstellungen statistische Methoden sehr häufig nicht in dem wünschenswerten Umfang eingesetzt werden können, kommt der Plausibilitätskontrolle eine besondere Bedeutung zu.

Mit diesem Merkblatt wird die Plausibilitätskontrolle in kurzgefaßter Form als notwendiger Bestandteil einer qualifizierten analytischen Qualitätssicherung beschrieben und erläutert.

3 Begriffe

Plausibilität:

Plausibilität ist sowohl das Maß der Annäherung des an einer Probe gewonnenen Meßwertes an den Erwartungswert als auch generell das Maß der Übereinstimmung von Beobachtungen mit Erwartungen.

Plausibilitätskontrolle:

Plausibilitätskontrolle (PK) ist die Prüfung der Plausibilität von Sachverhalten im Ablauf von Untersuchungsverfahren auf Richtigkeit mit Hilfe logischer Überlegungen oder Prüfoperationen. Diese Kontrolle ist grundsätzlich auf das gesamte Untersuchungsprojekt anzuwenden.

Untersuchung(sprojekt):

Unter Untersuchung(sprojekt) wird das gesamte Analysenverfahren unter Einschluß von Meßplanung, Probenahme, Probenvorbereitung, Messung und Ergebnisbewertung verstanden.

Untersuchungsstelle:

Unter Untersuchungsstelle wird die für die(das) Untersuchung(sprojekt) verantwortliche Stelle (z.B. Labor) verstanden.

4 Verfahrensübersicht

Eine wirkungsvolle Plausibilitätskontrolle kann nur erfolgen, wenn für ihre Durchführung geeignete Vorgaben/Informationen zur Verfügung stehen. Das Verfahren der Plausibilitätskontrolle gliedert sich daher in einen Informations- und in einen Durchführungsbereich, wobei die Durchführung selbst wiederum verschiedene Prüfbereiche umfaßt. Dies ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.

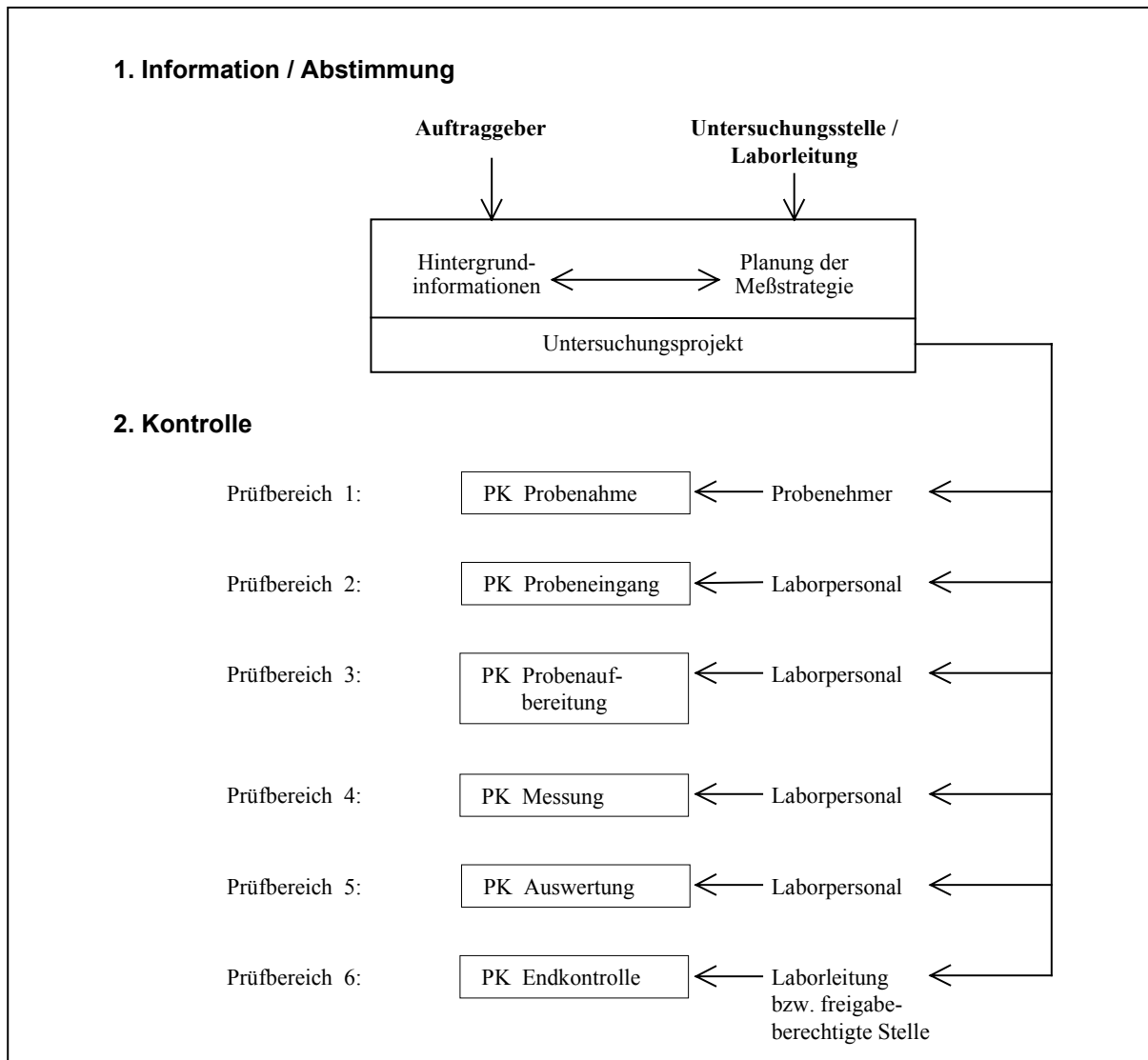


Abb. 1: Ablaufschema der Plausibilitätskontrolle (PK)

Für eine sinnvolle und effektive Bearbeitung eines Untersuchungsprojektes ist es unbedingt erforderlich, daß die Untersuchungsstelle über Ziel und Zweck der Untersuchung informiert ist. Diese Informationen sind vom Auftraggeber zu liefern.

Die Meßstrategie sollte gemeinsam vom Auftraggeber und von der Untersuchungsstelle festgelegt werden. Probenahme, Analytik und fachliche Bewertung der Analysenergebnisse sollten in der Hand der Untersuchungsstelle liegen (s. Abb. 1).

Jeder einzelne Verfahrensschritt von der Probenahme bis zum Ergebnis unterliegt bestimmten Überprüfungen, die vom jeweils verantwortlichen Probennehmer oder Labormitarbeiter selbst oder hierfür besonders beauftragten Fachkräften durchgeführt werden. Vor der Datenfreigabe muß von der Laborleitung bzw. freigabeberechtigten Stelle die Endkontrolle durchgeführt werden.

5 Ausgangsinformationen zum Untersuchungsprojekt

Die häufig vorherrschende Praxis, Proben nur mit einer Nummer zu versehen und mit einem Katalog der zu untersuchenden Parameter an ein Labor zu verschicken, kann erfahrungsgemäß zur Anwendung von ungeeigneten Analyseverfahren und zu unsinnigen Ergebnissen führen, da dem Analytiker die Fragestellung nicht bekannt ist und er nicht in der Lage ist, eine Plausibilitätskontrolle anhand der Hintergrundinformationen und Probenkenndaten durchzuführen.

5.1 Hintergrundinformation

Der Auftraggeber hat der Untersuchungsstelle Hintergrundinformationen zum Untersuchungsprojekt zu liefern, damit die Meßstrategie und die Qualitätskontrollmaßnahmen festgelegt werden können. Dazu gehören u.a.:

– **Informationen über den Anlaß der Untersuchung,**

z.B. Routinebeprobung gem. Programm XY, Störfall, besondere Fragestellung, etc.

– **Informationen zur Herkunft der Proben**

z.B. bei Abwasserproben:

Art des zu überprüfenden Betriebes, Herstellungsprozesse, Namen von Betrieb und fachkompetenten Ansprechpartnern, Art und Mengen der untersuchungsrelevanten Rohstoffe, Produkte, Lagersubstanzen, etc (unter Wahrung des Datenschutzes).

z.B. bei Oberflächenwasserproben: Beschreibung von Gewässer und Ort der Probenahme, Hinweise auf mögliche Beeinflussung durch Direkteinleiter oder z.B. auf Sickerwassereinleitungen von Ablagerungen bzw. Deponien.

Ferner müssen der Untersuchungsstelle zu beachtende, vorgegebene Werte (z.B. Grenzwerte Richtwerte) und analytische Qualitätsziele mitgeteilt werden, da ohne diese Kenntnisse Methode und Untersuchungsaufwand dem jeweiligen Problem nicht angepaßt werden können.

5.2 Probenkenndaten

Als Voraussetzung für die Plausibilitätskontrolle sind ausführliche, konkrete Probenkenndaten erforderlich (vergl. auch Probenahmnormen), wie z. B.:

- Lage der Meßstellen, Probenahmestelle,
- Art der Einleitung (direkt / indirekt),
- Art der Probenahme (Stichprobe, Mischprobe, abflußproportionale Probe, etc.),
- Auffälligkeiten bei der Probenahme,
- Probenvorbehandlung (Homogenisieren, Absetzen, etc.),
- Probenkonservierung,
- Ergebnisse der vor-Ort-Messungen (pH, Lf, O₂, Temperatur, etc.),
- Schnelltestergebnisse.

Wird die Probenahme in Ausnahmefällen von Seiten eines externen Auftraggebers und nicht von der Untersuchungsstelle selbst durchgeführt, so ist es unbedingt erforderlich, die Probenkenndaten bei der Einlieferung an diese weiterzugehen.

6 Einzelschritte der Plausibilitätskontrolle

Grundsätzlich müssen die Einzelschritte der Plausibilitätskontrolle in direktem zeitlichen Zusammenhang mit der Durchführung der jeweiligen Schritte des Untersuchungsprojektes stehen.

6.1 Prüfbereich 1 (Probenahme)

Der erste Teilschritt einer effektiven PK beginnt bereits bei der Probenahme. Hier ist vor allem die Frage zu beantworten, inwieweit die Verhältnisse vor Ort mit den Vorinformationen und mit der geplanten Meßstrategie übereinstimmen. Das ordnungsgemäße Funktionieren der Probenahmeeinrichtungen ist mit Hilfe von geeigneten Plausibilitätskontrollen vor Ort zu überwachen, z. B. hinsichtlich Fördermengen oder Probenveränderungen. Ansonsten gelten die Probenahmnormen.

6.2 Prüfbereich 2 (Probeneingang)

Ein Schwerpunkt der Plausibilitätskontrolle beim Probeneingang muß ein Vergleich der Angaben des Einlieferers und ggf. weiterer Vorgaben mit dem Einlieferungszustand der Probe sein. Auffälligkeiten sind sofort im Labortagebuch bzw. im Analysenprotokoll zu vermerken. Darüber hinaus ist für eine verwechslungsfreie Übernahme, Registrierung und Weitergabe der Proben zu sorgen. Dafür ist die Probe mit einer eindeutigen Tagebuchnummer / Codierung zu versehen. Jede Probenübergabe sollte in geeigneter Weise dokumentiert werden.

6.3 Prüfbereich 3 (Probenaufbereitung)

Auch bei der Probenaufbereitung ist auf Besonderheiten bzw. Plausibilitäten bezüglich des Verhaltens der Probe zu achten, z.B. Schäumen beim Aufschluß oder ungewöhnliche Verfärbungen nach Reagenzugabe.

Z.B. sind folgende Plausibilitäten zu prüfen / prüfbar:

- gleiches Verhalten von Probe und Standardprobe
- gleiches Verhalten von Parallelproben
- unerwartetes Verhalten von Einzelproben

6.4 Prüfbereich 4 (Messung)

Üblicherweise stehen bei der Messung bestimmte methodische und statistische Überprüfungen im Vordergrund (Kontrollkarten, Streuung bei Mehrfachmessungen, Kontrolle der Wiederfindungsrate). Dessen ungeachtet ist es erforderlich, mit Hilfe von Plausibilitätskontrollen das ordnungsgemäße Funktionieren von instrumentellen Einrichtungen und den ordnungsgemäßen Ablauf der Verfahren zu überwachen (z. B. die Überprüfung des regelmäßigen Erreichens bestimmter Extinktionswerte bei AAS-Messungen im Verlauf einer Meßreihe).

Als wertvolle Hilfe der Qualitätssicherung in diesem Prüfbereich kann sich auch der Vergleich vorliegender statistischer Daten erweisen (z.B. Vergleich der Streuungen von Blindwert- und Mittelwertkontrollkarten).

6.5 Prüfbereich 5 (Auswertung)

Bei der Bewertung von Analyseergebnissen läßt sich vor allein eine parameterbezogene PK durchführen. Ein wesentlicher Aspekt ist die Überprüfung der Stoffbilanzen, z.B.:

- Stickstoffbilanz,
- Phosphorbilanz,
- Kohlenstoffbilanz,
- Gesamtionenbilanz.

Außerdem ist das Verhältnis verschiedener Parameter zueinander zu betrachten, z.B.:

- CSB / BSB5
- Cr-gesamt / Cr(VI),
- Fe-gesamt / Fe(II),
- Leitfähigkeit / Summe der Anionen,
- UV-Extinktion / DOC / CSB.

6.6 Prüfbereich 6 (Endkontrolle)

Vor der Datenfreigabe muß von der Laborleitung bzw. der freigabeberechtigten Stelle eine Endkontrolle durchgeführt werden. Diese wird anhand der vom Auftraggeber gelieferten Hintergrundinformationen sowie der Probenkenndaten durchgeführt. Ggf. sind auch statistische Hilfen zum Erkennen von Ausreißern im Rahmen der PK einsetzbar [1], [2].

Diese Art der PK macht den Zugriff auf umfangreiche Daten erforderlich. Es wird deshalb empfohlen, "Kundenkarteien" (zweckmäßigerweise EDV-gestützt) zu führen.

Folgende Punkte sind z.B. zu prüfen:

- Sind Schadstoffmuster und Schadstofffracht typisch für den überwachten Betrieb?
- Passen die Analysendaten zu früheren Befunden?
- Wo liegen die Erwartungswerte?

7 Ursachenermittlung im Falle eines unplausiblen Ergebnisses

Im Falle eines unplausiblen Meßergebnisses ist die Ursache unter Einbeziehung der vorliegenden statistischen Daten zu ermitteln und der Verantwortliche für AQS einzuschalten. U.a. kommen folgende Fehlerquellen in Betracht:

- unkorrekte Probenahme,
- Verwechslung von Proben,
- Übertragungsfehler,
- Rechen- und Auswertefehler,
- Kontaminationen von Probenahme- und Laborgeräten,
- methodische Schwierigkeiten aufgrund der Matrixzusammensetzung,
- Fehler beim Analysenverfahren,
- Fehler bei der Kalibrierung.

8 Maßnahmen und Konsequenzen aus der PK

Läßt sich der Fehler nicht ermitteln und korrigieren, ist eine Wiederholung der Analyse notwendig. Wenn möglich, wird zusätzlich eine zweite unabhängige Analysenmethode angewandt.

Werden unplausible Ergebnisse (im Sinne von Prüfbereich 6) bestätigt, so muß zusammen mit dem Auftraggeber die Ursache abgeklärt werden.

9 Plausibilitätskontrollplan

Bezogen auf die jeweiligen Untersuchungsprojekte und die jeweiligen Prüfbereiche wird empfohlen, vor der Durchführung von Untersuchungen die notwendigen Plausibilitätskontrollmaßnahmen in einem Plausibilitätskontrollplan zusammenzustellen und abzustimmen. Dieser Plan kann in Form einer Checkliste erstellt werden und sollte in die Prüfbereiche gegliedert sein.

10 Dokumentation

Die Durchführung der Plausibilitätskontrolle ist bezüglich aller Prüfbereiche zu dokumentieren.

11 Notwendige Hilfsmittel im Labor

Für die Prüfbereiche 4, 5 und 6 ist sowohl die Anwendung komplizierter Auswertemethoden als auch der schnelle Zugriff auf Daten und Informationen notwendig. Es wird ein Labordatensystem auf PC-Basis empfohlen. Benötigt werden u.a. Programme zur statistischen AQS, zur Kontrollkartenführung und zur Bilanzierung von Meßergebnissen (z.B. Ionenbilanz). Insbesondere der Prüfbereich 6 macht den Aufbau einer Datenbank notwendig (Kundendateien, Grenz- bzw. Regelwertdateien, etc.

12 Personelle Voraussetzungen

Eine effektive Qualitätssicherung und Plausibilitätskontrolle läßt sich nur durch entsprechend erfahrenes Personal sicherstellen. Eine ständige Schulung und umfassende Information der Mitarbeiter ist unumgänglich.

13 Literatur

- [1] E. Plate, A. Pfaud, H. Hiessl
Statistische Verfahren zur Plausibilitätskontrolle von Grundwassergütedaten
Institut für Hydrologie und Wasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH) Hy 85/11,
Karlsruhe 1986
- [2] W. Feuerstein, J. Grimm-Strele
Plausibilitätstests für eine routinemäßige Erfassung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten
Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg
Vom Wasser, Band 73, 1989