

Kontrollkarten

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN ENV ISO 13560 (A 60); Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik, (Oktober 1999)
- Anwendung statistischer Methoden zur Beurteilung von Analysenergebnissen in der Wasseranalytik DEV, 8. Lieferung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979
- Strategien für die Wasseranalytik: Verfahrensentwicklung, Validierung und Qualitätssicherung in der Routine DEV, 39. Lieferung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1997
- AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 9

Hinweis: Die Regelungen in diesem Merkblatt sind auch auf alle Merkblätter der parameterbezogenen Merkblätter (P-Serie) anzuwenden. Dies gilt insbesondere für die Anwendung der Zielkarten gemäß Abschnitt 5 dieses Merkblattes.

2 Einleitung

Für die Sicherung der Qualität von Analysenergebnissen ist es notwendig, die Genauigkeit für einzuführende Verfahren abzuschätzen und in der Routine zu überwachen. Die Genauigkeit als Gesamtheit von zufälligen Fehlern (Präzision) und systematischen Fehlern (Richtigkeit) kann mit verschiedenen Mitteln abgeschätzt werden: arbeitstägliche Mehrpunktkalibrierung und Überprüfung mit Referenzproben, Mehrfachbestimmungen, Standardadditionsverfahren, Teilnahme an Ringversuchen oder Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial. Die Auswahl der Mittel ist vom spezifischen analytischen Verfahren, der Häufigkeit seiner Anwendung und anderen Faktoren abhängig. Ein sehr effizientes Mittel für die Genauigkeitsüberwachung in der Routineanalytik ist das Führen von Kontrollkarten, synonym auch als Regelkarten bezeichnet. Dieses Merkblatt gibt eine Übersicht über die Arten häufig angewendeter Kontrollkarten sowie Empfehlungen für ihre Anwendung.

Generell können Kontrollkarten auf der Basis der Normalverteilung der Werte geführt und damit statistisch beschreibbare Kenngrößen abgeleitet werden. Beispiele sind die Shewhart-Karte als Mittelwert-, Blindwert- oder Wiederfindungsratenkontrollkarte sowie die Spannweitenkontrollkarte.

Eine andere Möglichkeit ist das Führen von Kontrollkarten an Hand von empirisch abgeleiteten oder gesetzlich vorgegebenen Rahmendaten. Hierfür sind die Zielkarten geeignet, die mit Mittelwerten, Blindwerten, Wiederfindungsraten oder auch mit Spannweiten geführt werden können.

Für die Kontrolle der Richtigkeit und der Präzision sind für jedes angewendete Verfahren die jeweils geeigneten Kartentypen auszuwählen.

Die Unempfindlichkeit eines Analysenverfahrens gegenüber Matrixeinflüssen kann durch Kontrollkartenföhrung mit matrixbehafteten Kontrollproben, nachgewiesen werden. Das ist stets dann notwendig, wenn eine matrixfreie Kalibrierung den Ergebnissen zu Grunde gelegt wird.

3 Begriffe

- Kontrollprobe** : Probenmaterial, dessen Analysenergebnisse zur Führung parameterbezogener Kontrollkarten verwendet werden, z.B. Standardlösungen, reale Proben, Blindproben
- Kontrollwert** : Wert, der in die Kontrollkarte eingetragen wird. In Abhängigkeit vom jeweiligen Kontrollkartentyp:
- ein Informationswert (Blindwertkontrollkarte)
 - das Analysenergebnis der Kontrollprobe
 - aus einem Einzelwert oder Mittelwert mehrerer Analysenergebnisse der Kontrollprobe bzw. aus Analysenergebnissen der Kontroll- und Originalprobe nach einer Rechenvorschrift abgeleitete Größe (Wiederfindungsraten- und Spannweitenkontrollkarte)
- Kontrollperiode** : Zeitraum, über den eine Kontrollkarte geführt wird
- Vorperiode** : Zeitraum, in dem zur Festlegung der Warn- und Kontrollgrenzen einer Kontrollkarte die erforderliche Mindestzahl an ausreißerfreien Informationswerten ermittelt wird
- Informationswert** : anhand einer Messvorschrift aus der Messprobe bzw. der Messlösung erhaltene Größe, z.B. Extinktion
- Analysenergebnis** : anhand einer Kalibrier- und Auswertevorschrift aus einem Informationswert abgeleiteter Gehalt (Konzentration bzw. Masse) eines Parameters in einer Probe
- Warngrenze** : aus der zweifachen Standardabweichung der Kontrollwerte der Vorperiode bzw. der Kontrollperiode abgeleitete Kenngröße
- Kontrollgrenze** : aus der dreifachen Standardabweichung der Kontrollwerte der Vorperiode bzw. der Kontrollperiode abgeleitete Kenngröße
- Ausschlussgrenze** : vorgegebene Kenngröße zur Festlegung eines Qualitätszieles

4 Kontrollkarten mit statistisch ermittelten Kenngrößen

4.1 Mittelwertkontrollkarte

Die Mittelwertkontrollkarte dient zur Überprüfung der an einem bestimmten Messplatz erzielten Richtigkeit und Präzision eines Analysenverfahrens.

4.1.1 Herstellung der Kontrollprobe

Die Auswahl bzw. Herstellung der Kontrollprobe ist in den jeweiligen parameterbezogenen AQS-Merkblättern festgelegt. Die Konzentration des zu bestimmenden Parameters soll in der Mitte des jeweils kalibrierten Arbeitsbereiches liegen. Wenn gleichzeitig auch die Kalibrierung überprüft werden soll, sind zwei Kontrollproben zu wählen, deren Konzentrationen jeweils im oberen und unteren Drittel des Arbeitsbereiches liegen.

Als Kontrollprobe eignet sich :

- eine reale Probe, wie z.B. eine Abwasser-, Oberflächengewässer- bzw. Deponiesickerwasserprobe. Im Falle von ungeeigneten Konzentrationen sind die Proben zu verdünnen, bzw. mit dem zu untersuchenden Analyten aufzustocken.
- ein synthetischer Standard, der unabhängig von den verwendeten Kalibrierstandards hergestellt sein muss.
- ein (zertifizierter) Referenzstandard

Das Kontrollprobenmaterial muss in ausreichender Menge vorhanden und mindestens über die Dauer einer Kontrollperiode stabil sein. In Ausnahmefällen kann für Analyten, die über eine geringe Stabilität verfügen, auf arbeitstäglich angesetzte Standards zurückgegriffen werden.

4.1.2 Vorperiode

Für die Vorperiode werden entsprechend DIN ENV ISO 13530 zwanzig Kontrollwerte empfohlen. Hierzu wird die Kontrollprobe nach 4.1.1 an mindestens zehn Arbeitstagen zu jeweils zwei Untersuchungen pro Tag analysiert.

Aus den erhaltenen Kontrollwerten x_i ($N \geq 20$) werden die statistischen Kenngrößen

- Mittelwert (\bar{x})
- Standardabweichung (s)
- Warnobergrenze und Warnuntergrenze (WO, WU)
- Kontrollobergrenze und Kontrolluntergrenze (KO, KU)

nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

$$WO = \bar{x} + 2 \cdot s \quad (3)$$

$$WU = \bar{x} - 2 \cdot s \quad (4)$$

$$KO = \bar{x} + 3 \cdot s \quad (5)$$

$$KU = \bar{x} - 3 \cdot s \quad (6)$$

Zur Festlegung der Güte der Kontrollgrenzen (KO und KU) können parameterbezogen Zielgrößen, sogenannte Ausschlussgrenzen (AO und AU) definiert werden.

$$AO = x_{\text{Soll}} + \left(y \cdot \frac{x_{\text{Soll}}}{100} \right) \quad (7)$$

$$AU = x_{\text{Soll}} - \left(y \cdot \frac{x_{\text{Soll}}}{100} \right) \quad (8)$$

Der Wert x_{Soll} entspricht dem bekannten Wert des verwendeten (zertifizierten) Standards. Bei realen Proben mit unbekanntem x_{Soll} kann hilfsweise der Wert an Hand von wenigen Bestimmungen geschätzt werden.

Der Zahlenwert für y ist dem jeweiligen parameterbezogenen AQS-Merkblatt zu entnehmen (y ist hier in Prozent angegeben) oder kann laborintern festgelegt werden. Im Merkblatt A-6/1 werden darüber hinaus für das Führen von Mittelwertkontrollkarten für anorganische Parameter und Summenparameter Hinweise gegeben.

Überschreitet die Kontrollober- bzw. Kontrolluntergrenze die vorgegebene Ausschlussober- bzw. Ausschlussuntergrenze, so wird die Vorperiode so lange fortgeführt, bis die Zahlenwerte für die Kontrollgrenzen innerhalb der Ausschlussgrenzen liegen.

Für die Erstellung der Mittelwertkontrollkarte wird ein Koordinatensystem konstruiert mit "Konzentration" als Ordinate und "Analysendatum" und/oder "Seriennummer" als Abszisse. Die Zahlenwerte für Mittelwert, Warn- und Kontrollgrenzen und ggf. Ausschlussgrenzen werden auf der Ordinate markiert und als parallele Linien zur Abszisse in die Kontrollkarte eingezeichnet.

In diese Karte werden die Kontrollwerte der Vorperiode eingetragen und entsprechend Abschnitt 4.1.4 auf Außer-Kontroll-Situationen hin untersucht. Die Feststellung einer Außer-Kontroll-Situation bereits in der

Vorperiode weist auf dringend erforderliche korrigierende Maßnahmen hin und die Vorperiode muss wiederholt werden, bis keine Außer-Kontroll-Situation mehr vorliegt.

4.1.3 Kontrollperiode

Die Kontrollprobe wird in jeder Analysenserie, mindestens jedoch einmal pro Arbeitstag, analysiert. Die erhaltenen Analysenergebnisse der Kontrollprobe werden vor der Freigabe der Analysenwerte in die Kontrollkarte eingetragen und auf Außer-Kontroll-Situationen hin überprüft (siehe 4.1.4 und 4.1.5).

Gebräuchliche Kontrollkarten umfassen Kontrollperioden von 30 - 50 Analysenserien.

Ein Beispiel für die Führung einer Mittelwertkontrollkarte ist in Abschnitt 7.1 gegeben.

4.1.4 Außer-Kontroll-Situationen

Das Analysenverfahren ist statistisch außer Kontrolle, wenn in einer laufenden Kontrollperiode

- ein Kontrollwert außerhalb der Kontrollgrenzen (KO, KU) liegt,
- wenn zwei aufeinanderfolgende Werte außerhalb der Warngrenzen (WO, WU) liegen,
- zehn von elf aufeinanderfolgende Kontrollwerte auf der gleichen Seite (oberhalb/unterhalb) bezüglich der \bar{x} -Linie liegen,
- sieben aufeinanderfolgende Kontrollwerte eine aufsteigende oder abfallende Tendenz aufweisen.

4.1.5 Maßnahmen bei Außer-Kontroll-Situationen

Im Falle einer Außer-Kontroll-Situation wird die letzte Analyse der Kontrollprobe wiederholt, wobei das Analysenverfahren strikt eingehalten wird und mögliche grobe Fehler vermieden werden. Befindet sich das Analysenverfahren erneut außer Kontrolle, liegt wahrscheinlich ein systematischer Fehler vor. Die Ursache dieses systematischen Fehlers muß ergründet und beseitigt werden. Anschließend wird die Kontrollprobe erneut analysiert. Liegt wiederum eine Außer-Kontroll-Situation vor, muss die Fehlersuche fortgesetzt werden. In schwerwiegenden Fällen (bei dauerhafter oder häufig vorkommender Außer-Kontroll-Situation) ist es erforderlich, die laufende Kontrollkartenführung abzubrechen und erneut bei Abschnitt 4.1.2 zu beginnen.

Die Dokumentation der ergriffenen Maßnahmen ist erforderlich.

Befindet sich das Analysenverfahren wieder unter Kontrolle, wird mit der Kontrollkartenführung fortgefahren. Die Kontrollwerte aus Außer-Kontroll-Situationen bleiben für die folgenden Berechnungen unberücksichtigt.

Analysenergebnisse von Proben dürfen nur dann weiter verwendet werden, wenn keine Außer-Kontroll-Situationen mehr vorliegen.

4.1.6 Langfristige Änderungen der Analysenqualität

Langfristige Änderungen der Präzision lassen sich mit den beiden folgenden Methoden erkennen:

4.1.6.1 Revision der letzten 60 Datenpunkte

Die Revision der letzten 60 Datenpunkte entsprechend Pkt. 9.6.2.1.2.1 der DIN ENV ISO 13530 bzw. Pkt. 6.1.1 der Strategien in der Wasseranalytik stellt eine Möglichkeit dar, um Veränderungen der Analysenqualität festzustellen. Bei Anwendung dieser Methoden werden unbegrenzt lange Kontrollkarten geführt.

Diese Methode wird insbesondere dann empfohlen, wenn mit der Kontrollkartenführung neu begonnen wurde oder wenn die Kontrollkarten in elektronischer Form geführt werden.

Nach Abschnitt 9.6.2.1.2.1, letzter Absatz, der ENV ISO 13530 – A60 wird die Datenrevision der letzten 60 Datenpunkte alle 20 Tage durchgeführt, auch wenn Mittelwert und Standardabweichung zwischenzeitlich neu berechnet werden mussten.

4.1.6.2 Vergleich aufeinander folgender Kontrollperioden

Am Ende einer Kontrollperiode werden aus den Analysenergebnissen erneut die Kenngrößen nach Abschnitt 4.1.2 (Gleichungen 1 bis 8) berechnet. Die Kenngrößen erhalten den Index "1": x_1 , WO_1 , WU_1 , KO_1 , KU_1 , AO_1 , AU_1 , und die entsprechenden Zahlenwerte werden in die 2. Kontrollkarte eingetragen, die wiederum nach Abschnitt 4.1.2 konstruiert wird. Damit beginnt die 2. Kontrollperiode. Diese Vorgehensweise wird ununterbrochen weitergeführt, solange sich die Verfahrensvorschrift nicht ändert. Dabei dient eine jeweils abgelaufene Kontrollperiode als Vorperiode der nachfolgenden Kontrollkarte.

Die errechneten Kenngrößen erhalten fortlaufende Indices, z.B. \bar{x}_0 (Vorperiode), \bar{x}_1 (1. Kontrollperiode) usw.

Nach Abschluss jeder Kontrollperiode sind folgende statistische Prüfverfahren (Tests) durchzuführen:

- Varianzhomogenitätstests (F-Test) zwischen den s-Werten zweier aufeinanderfolgender Perioden.
- Mittelwert-t-Test zwischen den \bar{x} -Werten zweier aufeinanderfolgender Perioden,

Wenn die Tests signifikante Unterschiede zwischen zwei aufeinanderfolgenden Perioden aufzeigen, bedeutet dies eine Änderung der Analysenqualität (besser oder schlechter).

Für die entsprechenden Berechnungen und Entscheidungsregeln hierzu wird auf die Arbeitsgrundlage "Anwendung statistischer Methoden zur Beurteilung von Analysenergebnissen" verwiesen (s. Abschnitt 1).

Bei einer kontinuierlichen Verbesserung der Analysenqualität mit zunehmend engeren Grenzen besteht die Möglichkeit, an Stelle der Kontrollgrenzen Ausschlussgrenzen zu setzen.

Bei einer kontinuierlichen Verschlechterung der Analysenqualität ist das Verfahren zu überprüfen.

Die Methode des Vergleiches aufeinander folgender Kontrollperioden wird empfohlen, sofern bereits damit gearbeitet wurde.

4.1.7 Blindwert-Kontrollkarte

Eine Sonderform der Mittelwertkontrollkarte ist die Blindwertkontrollkarte. Sie dient zur Qualitätskontrolle der verwendeten Messgeräte und Reagenzien. Diese Kontrollkarte ist nur auf diejenigen Analyseverfahren anwendbar, bei denen für den Blindwert ein normalverteiltes Messsignal erhalten wird (z.B. AOX-, BSB-, CSB-Bestimmung und spezielle photometrische Verfahren).

Als Kontrollprobe wird hierbei die für das jeweilige Analyseverfahren angewandte Blindprobe verwendet.

Die Führung der Blindwertkontrollkarte wird wie in der unter Abschnitt 4.1.1 - 4.1.6 beschriebenen Weise vorgenommen. Im Unterschied zur oben beschriebenen Mittelwertkontrollkarte wird der bei dem jeweiligen Analyseverfahren erhaltene Informationswert (Extinktion, Peakhöhe bzw. Peakfläche) als Kontrollwert verwendet (siehe Abschnitt 3).

Für den ständigen praktischen Einsatz wird empfohlen, nur die obere Warngrenze (WO) und die Kontrollgrenze (KO) zu berechnen und gegebenenfalls eine obere Ausschlussgrenze (AO) festzulegen.

4.2 Wiederfindungsraten-Kontrollkarte (WFR-Kontrollkarte)

Die Wiederfindungsraten-Kontrollkarte dient zur Überprüfung eines Analyseverfahrens hinsichtlich vorhandener Matrixeinflüsse. Sie erlaubt die Überprüfung der Richtigkeit und Präzision.

4.2.1 Herstellung der Kontrollprobe

Reale Proben aus dem täglichen Analysenprogramm mit unterschiedlichen Matrices werden direkt mit einer Festsubstanz bzw. mit einer konzentrierten Standardlösung aufgestockt.

Die Aufstockmasse soll der Masse in der Originalprobe annähernd entsprechen. Die Analysenergebnisse der Originalprobe und der aufgestockten Probe müssen im selben Arbeitsbereich des Analyseverfahrens liegen.

4.2.2 Vorperiode

Für die Vorperiode werden 20 Kontrollwerte empfohlen.

Kontrollwert ist die Wiederfindungsrate WFR:

$$\text{WFR} = \frac{x_a - x_o}{c_a} \cdot 100 (\%) \quad (9)$$

Mit x_a = Analysenergebnis (z.B. Konzentration) des Analyten in der aufgestockten Probe

x_o = Analysenergebnis des Analyten in der Originalprobe

c_a = Konzentration bzw. Masse des aufgestockten Analyten

Nach Abschluss der Vorperiode werden aus den Wiederfindungsraten WFR_i ($N \geq 20$) die statistischen Kenngrößen

- mittlere Wiederfindungsrate ($\overline{\text{WFR}}$)
- Standardabweichung der mittleren Wiederfindungsrate ($s_{\overline{\text{WFR}}}$)
- Warnobergrenze und Warnuntergrenze (WO, WU)
- Kontrollobergrenze und Kontrolluntergrenze (KO, KU)
- und ggf. Ausschlussobergrenze und Ausschlussuntergrenze (AO, AU) zwecks Qualitätskontrolle während der Vorperiode (siehe auch 4.1.2)

nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\overline{\text{WFR}} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \text{WFR}_i \quad (\%) \quad (10)$$

$$s_{\overline{\text{WFR}}} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (\text{WFR}_i - \overline{\text{WFR}})^2} \quad (\%) \quad (11)$$

$$\text{WO} = \overline{\text{WFR}} + 2 \cdot s_{\overline{\text{WFR}}} \quad (\%) \quad (12)$$

$$\text{WU} = \overline{\text{WFR}} - 2 \cdot s_{\overline{\text{WFR}}} \quad (\%) \quad (13)$$

$$\text{KO} = \overline{\text{WFR}} + 3 \cdot s_{\overline{\text{WFR}}} \quad (\%) \quad (14)$$

$$\text{KU} = \overline{\text{WFR}} - 3 \cdot s_{\overline{\text{WFR}}} \quad (\%) \quad (15)$$

$$\text{AO} = \text{WFR}_{\text{Soll}} + y \quad (\%) \quad (16)$$

$$\text{AU} = \text{WFR}_{\text{Soll}} - y \quad (\%) \quad (17)$$

Dabei ist $\text{WFR}_{\text{Soll}} = 100\%$ zu setzen oder aus Validierungsdaten abzuschätzen.

4.2.3 Weitere Vorgehensweise

Die Führung der Wiederfindungsraten-Kontrollkarte erfolgt analog zu den Ausführungen in den Abschnitten 4.1.1 – 4.1.6. Bei der Berechnung der statistischen Kenngrößen ist dabei für \bar{x} und s entsprechend $\overline{\text{WFR}}$ und $s_{\overline{\text{WFR}}}$ einzusetzen.

4.2.4 Außer-Kontroll-Situationen

Die bei einer Wiederfindungsraten-Kontrollkarte möglichen Außer-Kontroll-Situationen entsprechen denjenigen der Mittelwertkontrollkarte (s. Abschnitt 4.1.4).

4.2.5 WFR-Kontrollkarte mit Hilfe zertifizierter Standards

Zur Führung der WFR-Kontrollkarte können auch zertifizierte Standards herangezogen werden. In diesem Fall sind neben der Ermittlung der Präzision auch Aussagen über die Richtigkeit der Ergebnisse möglich.

4.3 Spannweitenkontrollkarte

Die Spannweitenkontrollkarte dient zur Kontrolle der Präzision eines Analysenverfahrens.

Für diesen Kontrollkartentyp existieren mehrere Modelle zur Berechnung von Kontroll- und Warngrenzen. Für den ständigen praktischen Einsatz wird empfohlen, nur die obere Kontrollgrenze (KO) zu berechnen und ggf. eine obere Ausschlussgrenze (AO) festzulegen. Die untere Kontrollgrenze (KU) ist bei Durchführung von Mehrfachbestimmungen für die Doppel- bis Sechsfachbestimmung identisch mit der Abszisse (Null-Linie). Warngrenzen werden in dem hier vorgestellten Modell nicht definiert.

Anmerkung: *Spannweitenkontrollkarten können auch mit absoluten Spannweiten geführt werden, sofern die Varianzhomogenität des Arbeitsbereiches festgestellt wurde.*

4.3.1 Kontrollprobe

Für die Spannweitenkontrollkarte wird keine gesonderte Kontrollprobe benötigt, es werden jeweils das größte und kleinste Analyseergebnis einer beliebig mehrfach bestimmten realen Probe aus der Routineanalytik verwendet.

Es sollte bei der Auswahl der Probe darauf geachtet werden, dass sowohl die Konzentration als auch die Probenmatrix das gesamte Spektrum der routinemäßig untersuchten Proben abdecken. Zweckmäßigerweise werden Matrixtypen (z.B. nach erzielbarer Präzision) unterschieden, für die separate Spannweitenkontrollkarten geführt werden.

Die Probenauswahl erfolgt vor der Analyse nach Zufallskriterien.

4.3.2 Vorperiode

Für die Vorperiode werden 20 Kontrollwerte empfohlen.

Kontrollwert ist die relative Spannweite R_{rel} :

$$R_{rel} = \frac{x_{max} - x_{min}}{\bar{x}} \cdot 100 (\%) \quad (18)$$

$$\text{mit } \bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (19)$$

x_i = Einzelanalysenergebnis der jeweiligen Kontrollprobe

n = Anzahl der Mehrfachbestimmungen der jeweiligen Kontrollprobe.

Nach Abschluss der Vorperiode werden aus den relativen Spannweiten R_{relj} ($N \geq 20$) die statistischen Kenngrößen

- mittlere relative Spannweite (\bar{R}_{rel}) und
- Kontrollobergrenze (KO)

nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\bar{R}_{rel} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N R_{relj} \quad (\%) \quad (20)$$

$$KO = \bar{R}_{rel} \cdot D_{KO} \quad (\%) \quad (21)$$

Die Ausschlussobergrenze (AO) kann während der Vorperiode abgeschätzt werden nach:

$$AO = y \quad (\%) \quad (22)$$

Der Zahlenwert für y ist dem jeweiligen parameterbezogenen Merkblatt zu entnehmen bzw. laborintern einzusetzen.

Die Zahlenwerte für die Faktoren D_{KO} ($P = 99,7\%$) für die Doppel- bis Fünffachbestimmung lauten:

	Doppelbest.	Dreifachbest.	Vierfachbest.	Fünffachbest.
D_{KO}	3,267	2,575	2,282	2,115

Weitere Zahlenwerte für D_{KO} siehe [2].

4.3.3 Weitere Vorgehensweise

Die Führung der Spannweitenkontrollkarte erfolgt analog zu den Ausführungen in den Abschnitten 4.1.1 - 4.1.6.

4.3.4 Außer-Kontroll-Situationen

Das Analysenverfahren ist statistisch außer Kontrolle, wenn in einer laufenden Kontrollperiode

- ein R_{rel} -Wert oberhalb der Kontrollobergrenze (KO) liegt,
- sieben aufeinanderfolgende R_{rel} -Werte oberhalb der R_{rel} -Linie liegen,
- sieben aufeinanderfolgende R_{rel} -Werte eine aufsteigende oder abfallende Tendenz aufweisen.

5 Kontrollkarten mit vorgegebenen Kenngrößen

Im Unterschied zu den unter Punkt 4 beschriebenen Kontrollkarten werden Zielkarten nicht mit statistisch ermittelten Kenngrößen geführt, sondern mit vorgegebenen Ausschlussgrenzen. Eine Zielkarte (Mittelwertzielkarte, Sollwertzielkarte, Blindwertzielkarte, Wiederfindungsratenzielkarte, Spannweitenzielkarte) ist zweckmäßigerweise dann anzuwenden, wenn

- keine Gaußverteilung für die Analysenwerte der Kontrollprobe vorliegt (z.B. Blindwerte) oder
- für die Ermittlung der statistischen Kenngrößen keine ausreichende Datengrundlage verfügbar ist oder
- durch die Vorgabe einer einzuhaltenden Ausschlussgrenze eine bestimmte Qualität der Analysenergebnisse sichergestellt werden soll.

5.1 Kontrollprobe

Die Herstellung der Kontrollprobe erfolgt wie unter 4.1.1, 4.2.1 bzw. unter 4.3.1 beschrieben.

Bei Verwendung realer Proben für Mittelwert-Zielkarten muss der Mittelwert der Konzentration des Analyten in der Probe im Vorwege abgeschätzt worden sein.

5.2 Festlegung der Ausschlussgrenzen

Die Ausschlussgrenzen ergeben sich aus

- gesetzlichen Vorgaben
- parameterbezogenen Normen und AQS-Merkblättern
- der (mindestens) sicherzustellenden laborspezifischen Präzision und Richtigkeit für eine Messgröße
- der Bewertung von laborinternen Datenreihen (z.B. gemäß 4.1)

Die Karte wird konstruiert mit Hilfe von Ausschlussobergrenze bzw. Ausschlussuntergrenze, eine Vorperiode entfällt. Im Falle der Spannweitenkarte wird nur eine Ausschlussobergrenze festgelegt. Ein Beispiel für eine Mittelwertzielkarte ist in Abschnitt 7.2 gegeben.

5.3 Außer-Kontroll-Situationen

Das Analysenverfahren befindet sich außer Kontrolle, wenn die festgelegten Ausschlussgrenzen über- bzw. unterschritten werden.

5.4 Maßnahmen bei Außer-Kontroll-Situationen

siehe unter Punkt 4.1.5

5.5 Erkennung der Veränderung der Analysenqualität

Auch wenn sich das Verfahren definitionsgemäß erst außer Kontrolle befindet, wenn die Ausschlussgrenzen über- bzw. unterschritten werden, ist es erforderlich, Trends zu erkennen und gegebenenfalls Maßnahmen zu ergreifen, um ihnen frühzeitig entgegenzusteuern. Hilfreich sind hierfür die unter 4.1.4 bzw. 4.1.6 genannten Hinweise.

6 Auswahl geeigneter Kontrollkarten

Der kontinuierliche Nachweis von Richtigkeit und Präzision unter Berücksichtigung der Probenmatrix muss für jedes einzelne analytische Verfahren geführt werden. Die Auswahl der geeigneten Methodik ist vom Verfahren und der Häufigkeit seiner Anwendung abhängig.

Die nachfolgende Tabelle 1 stellt Kontrollkarten mit statistisch abgeleiteten Kenngrößen und Zielkarten mit vorgegebenen Kenngrößen gegenüber:

Kontrollkarten	mit statistisch abgeleiteten Kenngrößen	mit vorgegebenen Kenngrößen
	Shewhart-Kontrollkarten <ul style="list-style-type: none"> – Blindwert-Kontrollkarten – Mittelwert-Kontrollkarten – Wiederfindungs-Kontrollkarten Spannweiten-Kontrollkarten	Zielkarten <ul style="list-style-type: none"> – Blindwert-Zielkarten – Mittelwert-Zielkarten – Wiederfindungs-Zielkarten – Spannweiten-Zielkarten
Voraussetzungen	Normalverteilung der Werte erforderlich	Normalverteilung der Werte nicht erforderlich
Herstellung einer Kontrollprobe	entsprechend der Aufgabenstellung (Blindwert, laborinterne oder zertifizierte Standardmaterialien oder reale Materialien)	entsprechend der Aufgabenstellung (Blindwert, laborinterne oder zertifizierte Standardmaterialien oder reale Materialien)
Vorperiode	20 Kontrollwerte ohne Außer-Kontroll-Situation	entfällt
Ermittlung der Kontrollgrenzen	Auswertung der Vorperiode	vorgegeben durch: <ul style="list-style-type: none"> – gesetzliche Vorgaben – parameterbezogene Normen und AQS-Merkblätter – der mindestens sicherzustellenden laborspezifischen Präzision und Richtigkeit für eine Messgröße – der Bewertung von laborinternen Datenreihen
Außerkontrollsituation	gemäß Abschnitt 4.1.4 bzw. 4.3.4	Kontrollwert außerhalb von AU oder AO

Tabelle 1: Gegenüberstellung von Kontrollkarten mit statistisch abgeleiteten Kenngrößen und Zielkarten mit vorgegebenen Kenngrößen

In der nachfolgenden Tabelle 2 ist zusammengefasst, welche Kontrollproben für die Überwachung von Richtigkeit und Präzision geeignet sind. Ersichtlich wird, dass beispielsweise das Führen einer Mittelwert-Kontrollkarte bzw. Mittelwert-Zielkarte, sofern eine zertifizierte reale Probe als Kontrollprobe eingesetzt wird, beide Nachweise erbringen kann.

Kontrollkartentyp	Richtigkeit	Präzision*)
Mittelwertkontrollkarte/-zielkarte (Standardlösungen)	eingeschränkt	ja
Mittelwertkontrollkarte/-zielkarte (zertifiziertes reales Material)	ja	ja
Blindwertkontrollkarte/-zielkarte	eingeschränkt	
Wiederfindungskontrollkarte/-zielkarte (reale Probe)	ja	ja
Spannweitenkontrollkarte/-zielkarte		ja

*) Nur bei annähernd normal verteilten Werten lässt sich die Präzision durch die Berechnung der Standardabweichung abschätzen.

Tabelle 2: Zusammenstellung der Aussagekraft der verschiedenen Kontrollkarten und Zielkarten

Nachfolgend werden Empfehlungen zum Führen von Kontrollkarten gegeben. Eine Kontrollkarte sollte das empfindlichste Kriterium eines Verfahrens überwachen, um möglichst leicht eine Außer-Kontroll-Situation festzustellen.

6.1 Kontrollkarten für die Bestimmung von Summenparametern

- Relative Spannweitenkontrollkarte oder –zielkarte für den gesamten Anwendungsbereich einer Methode, wobei mit wechselnden Matrices und Konzentrationen gearbeitet werden sollte.
- Blindwertkontrollkarte sofern eine (annähernde) Normalverteilung der Blindwerte erreicht werden kann.
- Blindwertzielkarte sofern eine (annähernde) Normalverteilung nicht erreicht werden kann.

6.2 Kontrollkarten für die Bestimmung von Einzelparametern

- Mittelwertkontrollkarte oder -zielkarte für jeden Arbeitsbereich, der routinemäßig bearbeitet wird. Die Konzentration des verwendeten Standards sollte in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereiches liegen.
- Blindwertkontrollkarte sofern eine (annähernde) Normalverteilung der Blindwerte erzielt werden kann.
- Blindwertzielkarte sofern eine (annähernde) Normalverteilung der Blindwerte nicht erzielt werden kann

6.3 Kontrollkarten für Multiparameterverfahren

Die Auswahl geeigneter Kontrollkarten für Multiparameterverfahren wie Gaschromatographie und Optische Emissionsspektrometrie sollte sich daran orientieren, ob die auszuwählende Messgröße besonders problematisch, repräsentativ oder relevant ist.

7 Beispiele für das Führen von Kontrollkarten

7.1 Beispiel für das Führen einer Mittelwertkontrollkarte (Shewhart)

7.1.1 Kontrollprobe, Parameter, Analysenverfahren

Kontrollprobe : Oberflächenwasser

Parameter : Zink

Analysenverfahren : ICP-OES im Arbeitsbereich von 20 bis 200 µg/l

7.1.2 Vorperiode

Folgende Kontrollwerte wurden ermittelt:

Nr.	Datum	Kontrollwert µg/l
1	07.01.02	108
2	07.01.02	110
3	09.01.02	112
4	09.01.02	115
5	10.01.02	109
6	10.01.02	115
7	14.01.02	110
8	14.01.02	108
9	17.01.02	111
10	17.01.02	110
11	28.01.02	112
12	28.01.02	117
13	29.01.02	113
14	29.01.02	115
15	30.01.02	109
16	05.02.02	112
17	05.02.02	116
18	06.02.02	117
19	06.02.02	114
20	08.02.02	110

Tabelle 3: Kontrollwerte für eine Vorperiode

Aus den Kontrollwerten (N = 20) werden folgende statistische Kenngrößen berechnet:

- Mittelwert : \bar{x} = 112 µg/l
- Standardabweichung : s = 2,94 µg/l
- Warnobergrenze : WO = 118 µg/l
- Warnuntergrenze : WU = 106 µg/l
- Kontrollobergrenze : KO = 121 µg/l
- Kontrolluntergrenze : KU = 103 µg/l

Für die Berechnung der Ausschlussgrenzen wird die Variable y auf 15% festgelegt, damit ergibt sich entsprechend den Gleichungen (7) und (8):

- Ausschlussobergrenze : AO = 112 + 17 = 129 µg/l
- Ausschlussuntergrenze : AU = 112 – 17 = 95 µg/l

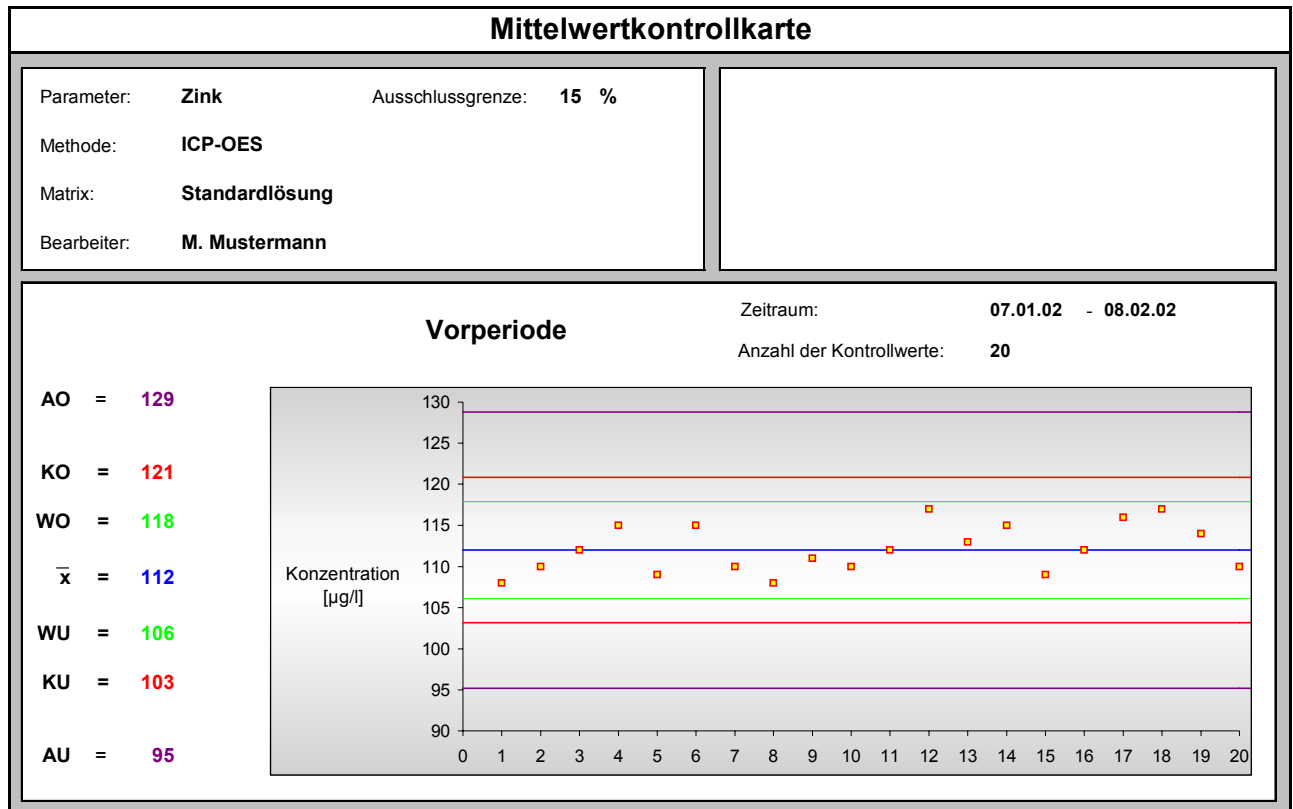


Abb. 1: Beispiel für die grafische Auswertung der Vorperiode

Da die Kontrollgrenzen die Ausschlussgrenzen nicht überschreiten und keine Außer-Kontroll-Situation festgestellt werden kann, ist die Vorperiode abgeschlossen.

Die Zahlenwerte für die Kenngrößen \bar{x} , KO, KU, WO, WU, AO und AU werden in eine geeignete Kontrollkarte eingetragen (s. Abb. 1).

7.1.3 Kontrollperiode

In 40 aufeinanderfolgenden Analysenserien wurden die nachstehenden Kontrollwerte (KW) erhalten und in die nach 7.1.2 konstruierte Kontrollkarte eingezeichnet:

Zink			Kontrollperiode Nr. 1		
Nr.	Datum	Kontrollwert µg/l	Außerkontroll- situationen	Maßnahme	Durchgeführte Maßnahme / Bemerkung
1	11.02.02	113			
2	12.02.02	107			
3	13.02.02	109			
4	14.02.02	110			
5	20.02.02	113			
6	22.02.02	114			
7	25.02.02	117			
8	26.02.02	118 *	Steigende Tendenz	Analyse wiederholen!	
9	27.02.02	111			
10	28.02.02	108			
11	01.03.02	113			
12	05.03.02	109			
13	07.03.02	113			
14	08.03.02	100 *	KW < KU – Grober Fehler!	Analyse wiederholen!	
15	08.03.02	101 *	KW < KU – Grober Fehler!	System. Fehler suchen!	Schläuche gewechselt.
16	08.03.02	100 *	KW < KU – Grober Fehler!	Zufälligen Fehler suchen!	Kontrollprobe neu angesetzt.
17	08.03.02	108			
18	11.03.02	109			
19	12.03.02	107			
20	13.03.02	110			
21	14.03.02	114			
22	15.03.02	110			
23	18.03.02	112			
24	19.03.02	108			
25	20.03.02	117			
26	21.03.02	118			
27	22.03.02	109			
28	08.04.02	113			
29	09.04.02	114			
30	10.04.02	115			
31	11.04.02	113			
32	12.04.02	117			
33	15.04.02	113			
34	16.04.02	114			
35	17.04.02	115 *	10 KWe von 11 > M	Analyse wiederholen!	
36	19.04.02	112			
37	22.04.02	114			
38	24.04.02	113			
39	25.04.02	114			
40	29.04.02	115			

Tabelle 4: Kontrollwerte für eine Kontrollperiode

7.1.4 Bewertung der laufenden Kontrollperiode

Die Überprüfung auf Außer-Kontroll-Situationen nach Abschnitt 4.1.4 führt zu nachfolgendem tabellarisch dargestelltem Ergebnis:

Kriterium	Kontrollwert	Maßnahme
Sieben aufeinanderfolgende Kontrollwerte haben steigender oder fallender Tendenz.	Wert 8	Analyse wiederholt
Ein Kontrollwert liegt außerhalb von KO bzw. KU.	Wert 14 Wert 15 Wert 16	Analyse wiederholt Schläuche gewechselt Kontrollprobe neu angesetzt
Zehn von elf aufeinanderfolgenden Kontrollwerten befinden sich oberhalb des Mittelwertes.	Wert 35	Analyse wiederholt

Tabelle 5: Zusammenstellung der AKS-Werte und der eingeleiteten Maßnahmen

Die Revision der letzten 60 Datenpunkte entsprechend Abschnitt 4.1.6.1 hat das folgende Ergebnis:

Kontrollwert 8 und 26 liegen oberhalb der Warnobergrenze. Damit ist das Kriterium, dass ein bis sechs Werte oberhalb oder unterhalb der Warnober- bzw. Warnuntergrenze liegen dürfen erfüllt. Eine Neuberechnung der Kenndaten ist nicht erforderlich.

Der Vergleich der Vorperiode mit der Kontrollperiode entsprechend Abschnitt 4.1.6.2 hat unter Vernachlässigung der Werte in Außer-Kontroll-Situationen das folgende Ergebnis:

Die Varianzen der Vorperiode und der Kontrollperiode weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

Der Mittelwert-t-Test zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen dem Mittelwert der Vorperiode und der Kontrollperiode auf.

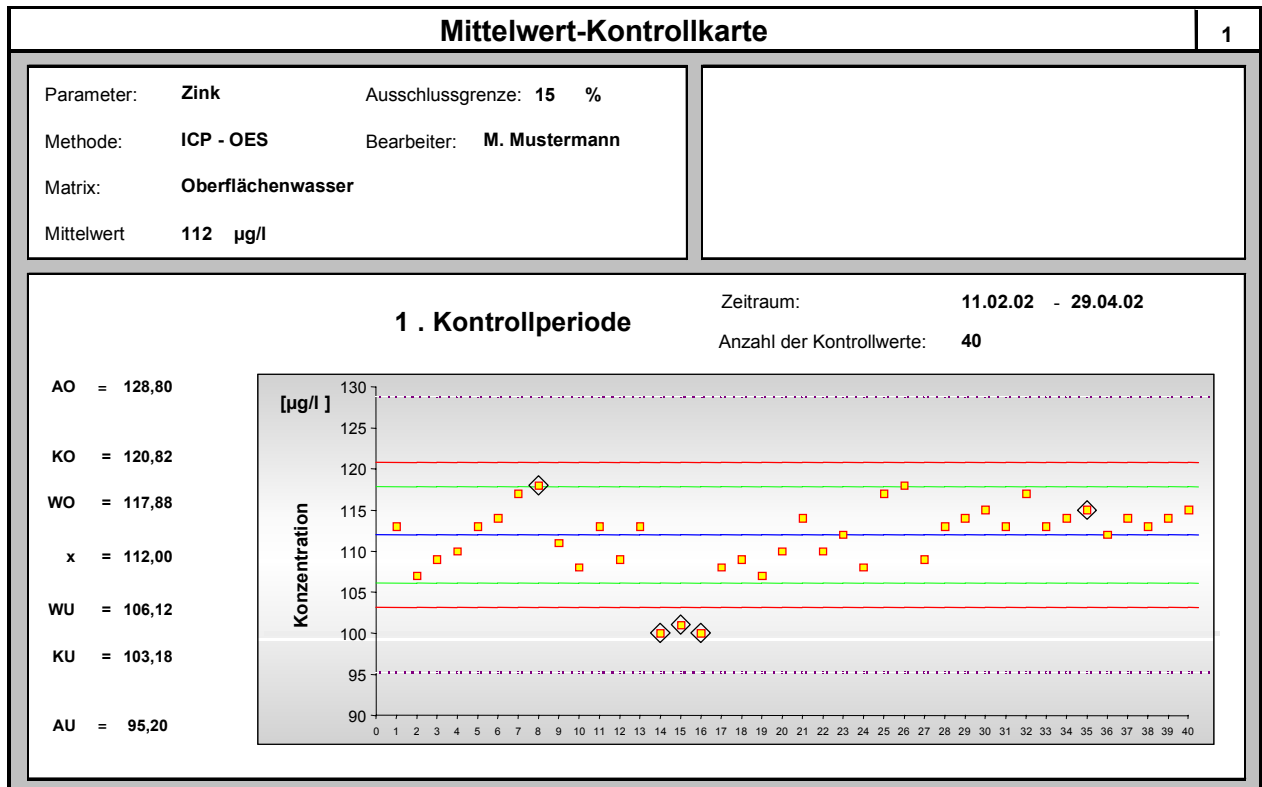


Abb. 2: Beispiel für eine Mittelwertkontrollkarte

7.2 Beispiel für das Führen einer Mittelwertzielkarte

7.2.1 Kontrollprobe, Parameter, Analysenverfahren

Kontrollprobe : Kaliumhydrogenphthalat in Wasser

Parameter : CSB nach DIN 38 409 Teil 41

Analysenverfahren: Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs im Bereich über 15 mg/l (H41)

7.2.2 Abschätzung der Ausschlussgrenzen

Entsprechend Punkt 5.7 der DIN 38 409 Teil 41 ist der Chemische Sauerstoffbedarf einer Lösung von 170 mg Kaliumhydrogenphthalat in 1000 mg/l Wasser CSB = 200 mg/l. Das Analysenergebnis für diese Kontrollprobe soll zwischen 192 (96 %) und 208 mg/l (104 %) liegen. Diese Werte stellen in der Mittelwertzielkarte die Ausschlussgrenzen dar.

7.2.3 Kontrollperiode

In 30 aufeinanderfolgenden Analysenserien wurden die nachstehenden Kontrollwerte erhalten und in die nach 7.2.2 konstruierte Mittelwertzielkarte eingetragen.

CSB			1. Kontrollperiode		
Nr.	Datum	Kontrollwert µg/l	Außerkontroll- Situationen	Maßnahme	Durchgeführte Maßnahme / Bemerkung
1	28.06.02	199,7			
2	01.07.02	195,9			
3	02.07.02	197,7			
4	16.07.02	203,1			
5	17.07.02	201,3			
6	18.07.02	199,4			
7	25.07.02	202,1			
8	29.07.02	196,4			
9	30.07.02	201,2			
10	31.07.02	202,2			
11	01.08.02	200,2			
12	05.08.02	202,8			
13	06.08.02	198,1			
14	07.08.02	199,0			
15	08.08.02	198,3			
16	09.08.02	202,1			
17	12.08.02	203,9			
18	13.08.02	200,9			
19	15.08.02	200,1			
20	16.08.02	192,6			
21	20.08.02	201,5			
22	22.08.02	197,3			
23	23.08.02	196,8			
24	26.08.02	198,3			
25	27.08.02	198,8			
26	28.08.02	200,3			
27	29.08.02	199,1			
28	30.08.02	202,8			
29	02.09.02	202,2			
30	03.09.02	199,0			

Tabelle 6: Kontrollwerte einer Kontrollperiode

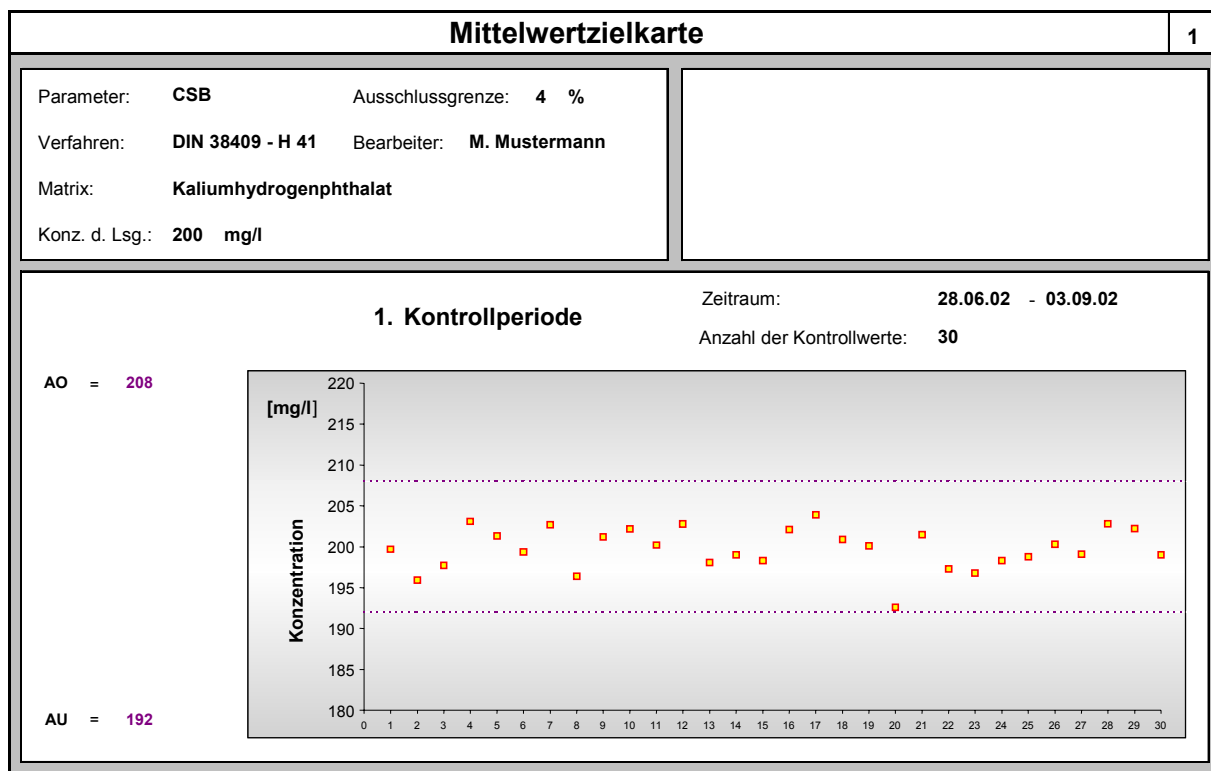


Abb. 3: Beispiel für eine Mittelwertzielkarte

7.2.4 Bewertung der laufenden Kontrollperiode

Die Überprüfung auf Außer-Kontroll-Situationen nach Abschnitt 5.3 ergibt, dass keine Außer-Kontroll-Situation vorliegt: kein Kontrollwert lag außerhalb der vorgegebenen Ausschlussgrenzen.

8 Weitere Anwendungsgebiete für Kontrollkarten

Neben der Möglichkeit mit Hilfe von Kontrollkarten Richtigkeit und Präzision eines Analysenverfahrens abzuschätzen, können Kontrollkarten für folgende Zwecke eingesetzt werden:

- Verifizierung der Kalibrierung
durch Führen von zwei Konzentrationsniveaus im oberen und unteren Arbeitsbereich
- Überwachung von Gerätefunktionen
z.B. an Hand von Signalintensitäten
- Ermittlung der Messunsicherheit

9 Literatur

- [1] W. Funk, V. Dammann, C. Vonderheid und G. Oehlmann
Statistische Methoden in der Wasseranalytik
Verlag Chemie, Weinheim 1985
- [2] W. Funk, V. Damman, G. Donnevert,
Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim 1992
- [3] K. Doerffel
Statistik in der analytischen Chemie
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig 1990
- [4] V. Neitzel, K. Middeke,
Praktische Qualitätssicherung in der Analytik
Verlag Chemie, Weinheim 1994