

Qualitätsziele für das Führen von Mittelwertkontrollkarten der anorganischen Parameter und der Summenparameter in Wasser

1 Arbeitsgrundlagen

- Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie,
W. Funk, V. Damman, G. Donnevert,
Verlag Chemie, Weinheim 1992
- Praktische Qualitätssicherung in der Analytik
V. Neitzel, K. Middeke,
Verlag Chemie, Weinheim 1994
- Qualität im analytischen Labor
Herausgeber: S. Kromidas,
Verlag Chemie, Weinheim 1995
- AQS-Merkblätter
für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

2 Einleitung

Mittelwertkontrollkarten dienen der Überwachung der Richtigkeit und der Präzision der Ergebnisse von Analysenverfahren und werden mit Proben konstanten Substanzgehaltes geführt.

Die Warn- und Kontrollgrenzen der Mittelwertkontrollkarte sind nach der bisherigen Verfahrensweise jeweils ein Vielfaches der Standardabweichung s_M des Mittelwertes \bar{X} einer Messwertreihe von Kontrollwerten aus einer definierten Kontrollperiode.

Für die Qualitätsziele sind, nach allgemeiner statistischer Verfahrensweise, folgende Grenzen definiert:

$\bar{X} \pm 2s_M$ als Warngrenzen, innerhalb derer 95,5% der Messwerte \bar{X} erwartet werden.

$\bar{X} \pm 3s_M$ als Kontrollgrenzen, innerhalb derer 99,7% der Messwerte \bar{X} erwartet werden.

Das allgemeine Problem dieser Qualitätsziele liegt darin, dass die Daten verfahrens- und vor allem auch messplatzbezogen sind.

3 Ziel

Ausschlussgrenzen erlauben allein die Bewertung des zu überwachenden Analysenverfahrens, jedoch nicht die Formulierung von allgemeingültigen Qualitätsanforderungen. Standardabweichungen von Kontrollkarten unterschiedlicher Arbeitsbereiche sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da die Standardabweichung eine konzentrationsabhängige Größe ist.

Die Betrachtung einer konzentrationsunabhängigen Größe, z.B. des Variationskoeffizienten, ermöglicht den Vergleich von Kontrollkarten unterschiedlicher Konzentrationsbereiche, mit Ausnahme des Ultraspu-
renbereiches, und damit auch die Festlegung allgemeingültiger Qualitätsziele.

Das Ziel dieses Merkblattes besteht darin, Mindestanforderungen bezüglich der jeweils zulässigen Variationskoeffizienten, d.h. Mindestanforderungen für die zulässigen Standardabweichungen der einzelnen Parameter in Bezug auf ihren Mittelwert, festzulegen.

Die in den Tabellen in Anhang 1 - Qualitätsziele für Mittelwertkontrollkarten - aufgeführten Zahlenwerte gestatten eine Akzeptanzprüfung der statistisch berechneten Grenzen der Mittelwertkontrollkarten.

4 Erläuterung statistischer Grundlagen der tabellierten Werte

Die Zahlenwerte der Tabellen basieren auf der Auswertung von Mittelwertkontrollkarten staatlicher Laboratorien der Bundesländer.

Die Auswertung erfolgte ausschließlich für Analysenverfahren der in den Deutschen Einheitsverfahren (DEV) enthaltenen Normen.

Für die Auswertung wurden die Arbeitsbereiche und die Matrices berücksichtigt (nach Prüfung des umfangreichen, repräsentativen Datenmaterials), für welche die entsprechende Kontrollkarte geführt wurde. Für die in den Tabellen aufgeführten Parameter können, innerhalb der angegebenen Arbeitsbereiche, die ermittelten Qualitätsziele als matrix- und verfahrensunabhängig bezeichnet werden. In die Auswertung wurden nur Kontrollkarten mit einer Mindestanzahl von 12 Kontrollwerten einbezogen.

Aus den Mittelwerten und den Standardabweichungen der Kontrollkarten sind die Variationskoeffizienten (v) und mit dem Ausreißertest nach Grubbs die oberen Ausreißergrenzen der mittleren Variationskoeffizienten (v_{A0} , hier bezeichnet als A) berechnet worden. Ein Rechenbeispiel zur Ermittlung des mittleren Variationskoeffizienten \bar{v} (%) und dessen oberer Ausreißergrenze A (%) ist als Anhang 2 zusammengestellt.

5 Anwendung der tabellierten Werte

Der mittlere Variationskoeffizient und die Ausreißergrenze gelten als parameterspezifische und methodenunabhängige Qualitätsziele für die Führung von Mittelwertkontrollkarten. Eine entsprechende Zusammenstellung für Anionen, Metalle und Summenparameter enthalten die Tabellen 1 u. 2 im Anhang 1.

Zur Anwendung der tabellierten Werte sind folgende Verfahrensschritte durchzuführen:

Bei einem Analysenverfahren ist nach den Vorgaben des Merkblattes A-2 eine Mittelwertkontrollkarte bis zum Abschluss der Vorperiode zu führen.

Aus dieser Vorperiode werden der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Zur weiteren Verfahrensweise sind die hier tabellierten Werte der Ausreißergrenzen A zu verwenden.

Die Standardabweichung s der betreffenden Vorperiode mit dem Mittelwert \bar{X} muss der Bedingung $s < 0,01A \cdot \bar{X}$ entsprechen. Ist dies nicht der Fall, so ist die Vorperiode entsprechend zu verlängern oder die Durchführung des angewandten Analysenverfahrens zu prüfen. Ist die Bedingung erfüllt, wird der Variationskoeffizient v ($v = s/\bar{X} \cdot 100\%$) errechnet. Dieses v ist mit dem tabellierten Wert zu vergleichen. Falls dieses v kleiner als der tabellierte Wert ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Verfahren bereits nach der ersten Vorperiode in Kontrolle ist.

Liegen die eigenen Laborwerte zwischen v und A , kann die Kontrollkarte weitergeführt werden. Diese Situation deutet aber darauf hin, dass die Durchführung des angewandten Analysenverfahrens einer Prüfung und Verbesserung bedarf.

Anschließend sind die tabellierten Werte für v in nachstehender Weise anzuwenden:

Aus der Vorperiode bzw. der vorhergehenden Kontrollperiode wird \bar{X} bestimmt. Die Warn- und Kontrollgrenzen (WO = Warnober-, WU = Warnuntergrenze, KO = Kontrollober-, KU = Kontrolluntergrenze) ergeben sich dann als:

$$WO = \bar{X} + 0,02v \cdot \bar{X} \quad \text{bzw.} \quad WO = \bar{X} (1 + 0,02v)$$

$$WU = \bar{X} - 0,02v \cdot \bar{X} \quad \text{bzw.} \quad WU = \bar{X} (1 - 0,02v)$$

$$KO = \bar{X} + 0,03v \cdot \bar{X} \quad \text{bzw.} \quad KO = \bar{X} (1 + 0,03v)$$

$$KU = \bar{X} - 0,03v \cdot \bar{X} \quad \text{bzw.} \quad KU = \bar{X} (1 - 0,03v)$$

Mit den nach vorstehenden Formeln berechneten Warn- und Kontrollgrenzen sind nunmehr die Mittelwertkontrollkarten zu führen.

Für vier Parameter wurde ein Methodenvergleich für die Auswertung von Vorperioden der Mittelwertkontrollkarten durchgeführt. Dieser Vergleich ist als Anhang 3 zusammengestellt.

Anhang 1

Qualitätsziele für Mittelwertkontrollkarten

Tabelle 1: Einzelparameter

Parameter	v in %	A in %	Konzentrationsbereiche für \bar{X}	Einheit
Ammonium-N	5	7	0,1 – 4,5	mg/l
Chlorid	3	5	5,0 – 120	mg/l
Sulfat	2	6	3,0 – 250	mg/l
Fluorid	5	12	0,05 – 10	mg/l
Nitrat-N	4	9	0,25 – 15	mg/l
Nitrit-N	6	11	0,004 – 1,2	mg/l
o-Phosphat-P	6	10	0,005 – 0,5	mg/l
Na	3	6	0,5 – 50	mg/l
K	4	7	0,5 – 50	mg/l
Ca	2	5	2 – 100	mg/l
Mg	2	5	2 – 50	mg/l
Fe	3	7	0,1 – 10	mg/l
Sr	1	2	50 – 250	µg/l
Ba	2	4	50 – 500	µg/l
Ag	5	8	0,5 – 100	µg/l
Al	6	11	25 – 1000	µg/l
As	3	7	0,5 – 100	µg/l
Be	6	8	0,5 – 10	µg/l
Cd	7	18	0,2 – 10	µg/l
Co	4	7	0,5 – 500	µg/l
Cr	5	12	0,2 – 50	µg/l
Cu	5	12	0,2 – 30	µg/l
Hg	6	13	0,1 – 2	µg/l
Mn	4	9	1 – 250	µg/l
Ni	4	8	5 – 1000	µg/l
Pb	4	11	1 – 2000	µg/l
Zn	4	7	5 – 1000	µg/l

Tabelle 2: Summenparameter

Parameter	v in %	A in %	Konzentrationsbereiche für \bar{X}	Einheit
ges. P	3	8	0,025 – 2,0	mg/l
ges. N	4	9	0,01 – 20	mg/l
CSB	3	7	5 – 300	mg/l
AOX	4	12	5 – 300	µg/l
DOC/TOC	3	11	0,1 – 100	mg/l

Anhang 2

Beispiel zur Berechnung des mittleren Variationskoeffizienten und dessen oberer Ausreißergrenze

Beispiel : Zink

1. Datensatz mit verfahrensspezifischen Ergebnissen aus n = 15 Mittelwertkontrollkarten (N = Anzahl der Einzelwerte je Kontrollkarte)

Verfahren	\bar{X} μg/l	s μg/l	N	v %
E 8-1	978	47	20	4,8
	316	16	12	5,1
	505	11	16	2,2
E 22	24,0	1,0	12	4,2
	68,6	0,90	12	1,3
	66,3	1,8	12	2,7
	1005	20	33	2,0
	11,0	0,29	30	2,6
	826	37	30	4,5
	250	8,0	20	3,2
E 29	15,5	0,52	12	3,4
	15,2	0,52	12	3,4
	23,5	0,70	12	3,0
	21,9	1,0	12	4,6
E 16	4,83	0,29	38	6,0

2. Berechnung des mittleren parameterspezifischen Variationskoeffizienten $\bar{v} = 3,5$
3. Berechnung der Standardabweichung des mittleren Variationskoeffizienten $s_{\bar{v}} = 1,30$
4. Durchführung eines Grubbs-Testes für den mittleren Variationskoeffizienten zur Ermittlung der oberen Ausreißergrenze

$$PG = \frac{\bar{v}_A - \bar{v}}{s_{\bar{v}}} \quad \Rightarrow \quad \bar{v}_A = PG \cdot s_{\bar{v}} + \bar{v}$$

Ermittlung Tabellenwert für PG (N = 15 und 95%) $PG = 2,409$

5. Berechnung der oberen Ausreißergrenze des mittleren Variationskoeffizienten \bar{v}_A

$$\bar{v}_{A_0} = 6,632$$

Für den Parameter Zink ergeben sich somit nachfolgende Angaben:

- mittlerer Variationskoeffizient \bar{v} : 4 %
- Ausreißergrenze A (entspr. \bar{v}_{A_0}) : 7 %
- Gültigkeitsbereich für Kartenmittelwerte \bar{X} : 5 bis 1000 μg/l

Anhang 3

Methodenvergleich für die Auswertung von Vorperioden von
Mittelwertkontrollkarten

Parameter	Kenngrößen	berechnet nach		Kenngrößen	
		AQS-Merkblatt A-2	AQS-Merkblatt A-6/1		
Chlorid DIN 38405 D19 Ausschluss nach P-11 : AO/AU=15%	Anzahl Einzelwerte	14	14	Anzahl Einzelwerte	
	Arbeitsbereich Min. [mg/l]	8	8	Arbeitsbereich Min. [mg/l]	
	Arbeitsbereich Max. [mg/l]	80	80	Arbeitsbereich Max. [mg/l]	
	Mittelwert [mg/l]	40,23	40,23	Mittelwert [mg/l]	
	s	0,48	0,48	s	
	v [%]	1,2	3	Tabellenwert v	
			5	Tabellenwert A	
			ja	$s < 0,01A \cdot \bar{x}$	
		WO	41,19	42,64	WO
		WU	39,27	37,81	WU
		KO	41,67	43,85	KO
		KU	38,79	36,61	KU
Nitrat DIN 38405 D19 Ausschluss nach P-11 : AO/AU=10%	Anzahl Einzelwerte	14	14	Anzahl Einzelwerte	
	Arbeitsbereich Min. [mg/l]	5	5	Arbeitsbereich Min. [mg/l]	
	Arbeitsbereich Max. [mg/l]	50	50	Arbeitsbereich Max. [mg/l]	
	Mittelwert [mg/l]	25,48	25,48	Mittelwert [mg/l]	
	s	0,34	0,34	S	
	v [%]	1,3	4	Tabellenwert v	
			9	Tabellenwert A	
			ja	$s < 0,01A \cdot \bar{x}$	
		WO	26,16	27,51	WO
		WU	24,80	23,44	WU
		KO	26,50	28,54	KO
		KU	24,46	22,42	KU
Zink DIN 38406 E8-1	Anzahl Einzelwerte	20	20	Anzahl Einzelwerte	
	Arbeitsbereich Min. [µg/l]	200	200	Arbeitsbereich Min. [µg/l]	
	Arbeitsbereich Max. [µg/l]	2000	2000	Arbeitsbereich Max. [µg/l]	
	Mittelwert [µg/l]	978	978	Mittelwert [µg/l]	
	s	47	47	s	
	v [%]	4,8	4	Tabellenwert v	
			7	Tabellenwert A	
			ja	$s < 0,01A \cdot \bar{x}$	
		WO	1072	1056	WO
		WU	884	900	WU
		KO	1119	1095	KO
		KU	837	861	KU
Blei DIN 38406 E6-2	Anzahl Einzelwerte	60	60	Anzahl Einzelwerte	
	Arbeitsbereich Min. [µg/l]	3	3	Arbeitsbereich Min. [µg/l]	
	Arbeitsbereich Max. [µg/l]	30	30	Arbeitsbereich Max. [µg/l]	
	Mittelwert [µg/l]	12,6	12,6	Mittelwert [µg/l]	
	s	0,17	0,17	s	
	v [%]	1,4	4	Tabellenwert v	
			11	Tabellenwert A	
			ja	$s < 0,01A \cdot \bar{x}$	
		WO	12,9	13,6	WO
		WU	12,2	11,6	WU
		KO	13,1	14,1	KO
		KU	12,0	11,0	KU