

PRAXISBERICHT

LABORANALYTIK & PROZESS-MESSTECHNIK
ANALYTISCHE QUALITÄTSSICHERUNG



Anerkannte Messergebnisse durch Analytische Qualitätssicherung

Qualitätssicherung und Analytik sind untrennbar miteinander verbunden. Nicht allein die Art des → *Analysenverfahrens* (Norm-/Betriebsanalytik), sondern vielmehr die Sorgfalt bei den einzelnen Arbeitsschritten und die eingesetzten Maßnahmen zur → *Qualitätssicherung* entscheiden über die Güte der Messergebnisse. Ein wesentlicher Teil der Qualitätssicherungsmaßnahmen wird für den Anwender von LANGE Küvetten-Tests bereits vom Hersteller geleistet.

So sind entsprechende → *Qualitäts- und Chargenzertifikate* stets verfügbar, z. B. im Internet unter www.hach-lange.com. Auch für die Durchführung einzelner Qualitätskontroll-Maßnahmen erhält der Anwender Unterstützung: Mit den → *ADDISTA* Lösungen stehen Mittel für die wesentlichen Punkte der AQS zur Verfügung.

Autorin:

Petra Pütz

- Dipl.-Ing. Chemie
- Applikation Labor-Produkte
HACH LANGE



LANGE 

UNITED FOR WATER QUALITY

Qualitätskontrolle in der Analytik – notwendig?

Die Qualität von Waren und Dienstleistungen ist heutzutage von entscheidender Bedeutung. Käufer und Nutzer erwarten von den Anbietern bzw. Herstellern einen hohen Qualitätsstandard. Aus diesem Grund wird die Qualität der angebotenen Leistungen und Produkte mehrfach geprüft und dokumentiert (z.B. nach ISO 9001:2000). Auch Analyseergebnisse sind im übertragenen Sinne Waren, die eine nachweisbare Qualität besitzen müssen, damit sie verwertbar und vergleichbar sind. Die Verantwortung für die ermittelten Daten trägt der „Produzent“, d. h. der Anwender selbst bzw. dessen Vorgesetzter. Beide haften somit auch für eventuelle Fehlinterpretationen und -entscheidungen aufgrund falscher Analyseergebnisse. Sind entsprechende Qualitätskontrollen an den relevanten Stellen in den Analyseprozess

Produktqualität
+ Anwendungsqualität
+ Qualitätssicherungsmaßnahmen
= Ergebnisqualität

Ergebnisqualität nach Schmidt

eingebaut, sorgen diese für analytische Sicherheit und reduzieren das Haftungsrisiko auf ein Minimum.

Organisation der Qualitätssicherung im Betriebslabor

Mit dem Aufbau und der Durchführung der Analytischen Qualitätssicherung in Labors befassen sich verschiedene internationale und nationale Normen,

z.B. EN 45 001, ISO CD 13 530 sowie in Deutschland die LAWA Arbeitsblätter und das DWA Arbeitsblatt A 704.

Die Kernpunkte sind:

- Festlegung der durchzuführenden Maßnahmen
- Interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen
- Analysensystem (Kontrolle und Wartung)
- Laborpersonal (Qualifikation und Fortbildung)
- Dokumentation der durchgeführten Maßnahmen

Hauptziel ist es, einheitliche Qualitätsanforderungen für betriebsanalytische Messergebnisse zu definieren. Es werden grundsätzliche Anforderungen an die Betriebsmethoden selbst, die Hersteller von Geräten und Reagenzien und an die Anwender gestellt. Die Anforderungen gelten übergreifend für Kläranlagen und industrielle Abwasseranlagen.

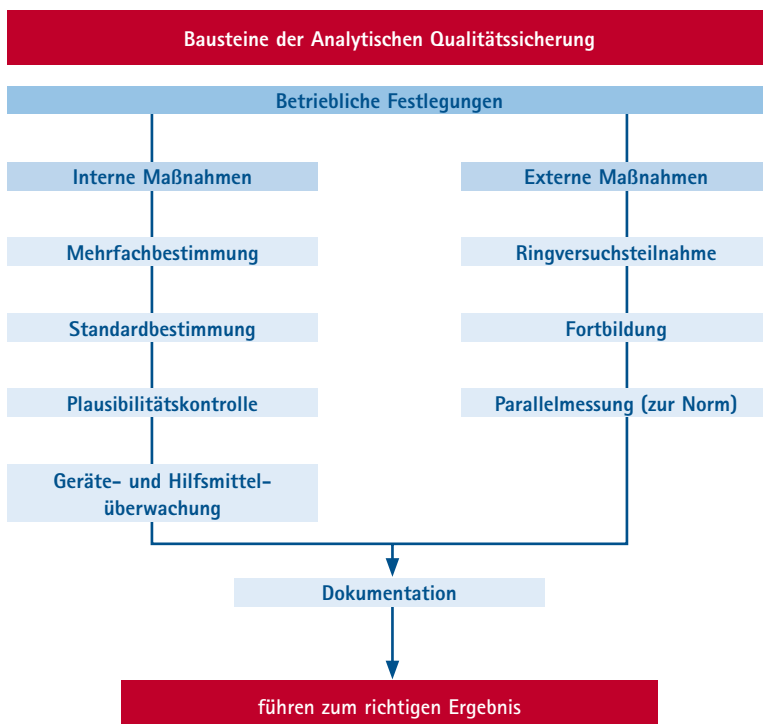


Abb. 1: Interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen

Bausteine der Qualitätskontrolle

Die AQS lässt sich in zwei Bereiche aufteilen:

1. Interne Qualitätssicherung

Wird vom Anwender vor Ort selbst durchgeführt.

2. Externe Qualitätssicherung

Entsteht z.B. in Zusammenarbeit zwischen Anwender und Hersteller oder auch zwischen verschiedenen (Betriebs-)Laboratorien.

Die Betrieblichen Festlegungen (Festlegung von Maßnahmen, Häufigkeit und Qualitätskontrollzielen) dienen dazu, Einzelmaßnahmen auf die Belange des jeweiligen Betriebes zuzuschneiden.

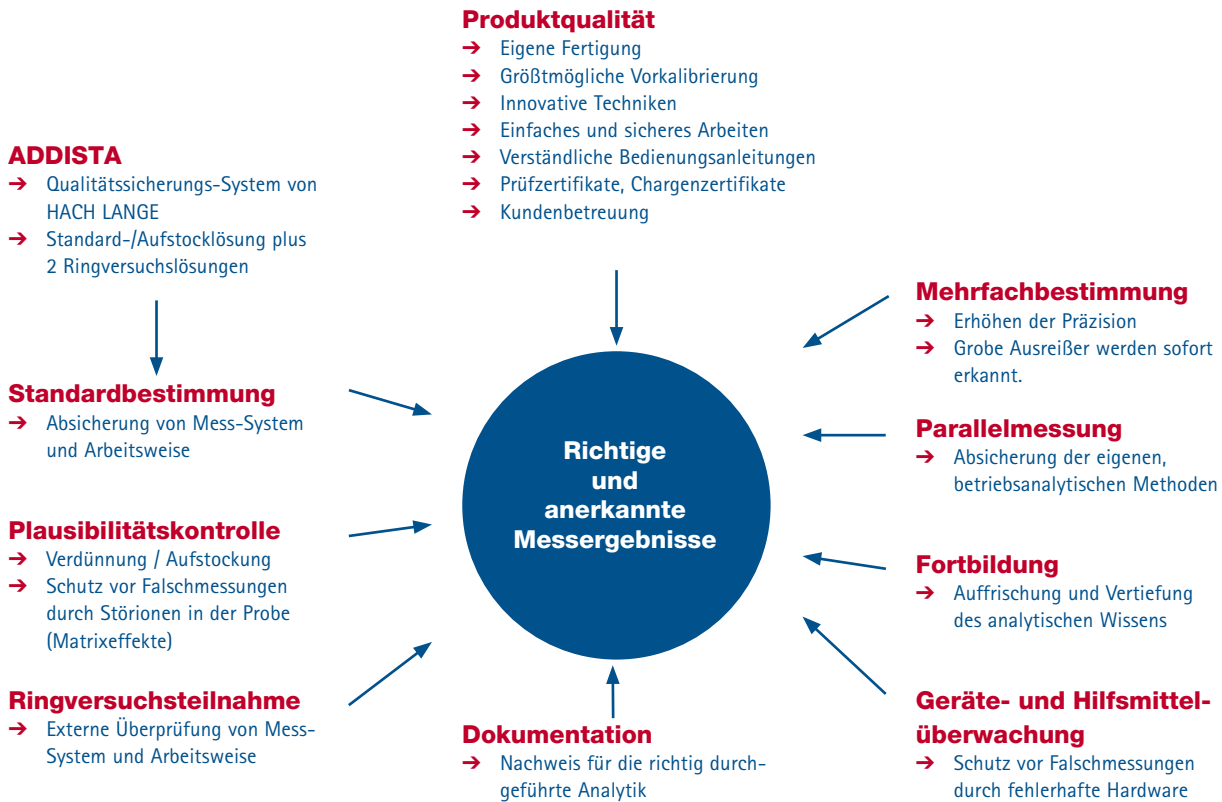


Abb. 2: Die verschiedenen Qualitätssicherungsmaßnahmen und ihr Nutzen

ADDISTA

Die einzelnen Bausteine der Analytischen Qualitätssicherung hat HACH LANGE in einem für die Betriebsanalytik praxisgerechten System zusammengeführt. Mit den ADDISTA Lösungen können die wesentlichen Maßnahmen der Analytischen Qualitätssicherung durchgeführt werden. Für die LANGE Küvetten-Tests enthält ADDISTA eine Standard/Aufstocklösung, sowie zwei Ringversuchslösungen. Für den Bereich der Nährstoff-Prozessanalytik je eine Standard- und Ringversuchslösung.

Standardbestimmung

Die regelmäßige Analyse einer Standardlösung bildet das Grundgerüst jeder

Analytischen Qualitätssicherung. Dazu werden Lösungen mit bekanntem Gehalt analysiert, und die Messwerte auf einer Standardkontrollkarte dokumentiert. Liegen die ermittelten Messwerte in einem vorgegebenen Vertrauensbereich (zulässige Streuung um den Sollwert), wird sichergestellt, dass die eingesetzten Arbeitsmittel wie Photometer, Küvetten-Test, Pipetten usw. einwandfrei arbeiten und die Analyse ordnungsgemäß durchgeführt wurde.

Plausibilitätskontrolle

Trotz richtiger Arbeitsweise und Arbeitsmittel können Proben Inhaltsstoffe enthalten, die eine Analyse verfälschen (z.B. hohe CSB-Konzentrationen bei

der Nitrat-Bestimmung). Diese können durch eine Verdünnung oder eine Aufstockung erkannt werden.

Verdünnung

Die Probe wird z. B. 1:10, d.h. 1 ml Probe + 9 ml dest. Wasser, verdünnt und dann wie gewohnt nach Arbeitsvorschrift analysiert. Das ermittelte Ergebnis muss nach Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors mit dem Messergebnis der Originalprobe vergleichbar sein. Wichtig bei der Wahl der Verdünnungsstufe ist die Einhaltung der angegebenen Messbereichsgrenzen. Liegt das Messergebnis der Originalprobe bereits im unteren Messbereich des Küvetten-Tests, sollte eine Aufstockung der Probe durchgeführt werden.

Ringversuche – seit mehr als 20 Jahren



ADDISTA für die Laboranalytik mit Ringversuchslösung A+B und Standard-/Aufstocklösung



ADDISTA für die Prozess-Messgeräte AMTAX, NITRATAX und PHOSPHAX

Aufstockung

Hierbei wird die Probe mit der Aufstocklösung gemischt und anschließend mit dem entsprechenden Küvetten-Test gemessen (E1). Parallel dazu wird die Probe ohne Aufstocklösung vermessen (E2). Die Aufstockrate berechnet sich dann wie folgt:

$$\text{Aufstockrate} = E1 - E2/2$$

Die so ermittelte Aufstockrate sollte jetzt in einem vorgegebenen Vertrauensbereich (auf der Rückseite der jeweiligen ADDISTA Packung angegeben) liegen. Liegt der Wert außerhalb, sind Störionen in der Probe vorhanden und es muss eine geeignete Probenvorbereitung (Verdünnung, Aufschluss o. ä., abhängig von der Probenart) erarbeitet werden. Ein einfaches Mittel, Störungen zu beseitigen, ist oftmals eine Probenverdünnung, da störende Inhaltsstoffe hierbei in ihrer Konzentration ebenfalls verringert werden.

Ringversuchsteilnahme

Ein wichtiges Element der externen Qualitätssicherung ist der Ringversuch. Das Prinzip besteht darin, dass identische Proben von mehreren Teilnehmern unabhängig voneinander unter vergleichbaren Randbedingungen analysiert werden. Anhand der individuellen Einzelergebnisse kann die Arbeit des einzelnen Teilnehmers bewertet werden. Zusätzlich erhält man Informationen über Präzision und Richtigkeit des Analyseverfahrens. Für staatlich anerkannte Laboratorien ist die Teilnahme an regelmäßig durchgeführten Ringversuchen Pflicht, um die Qualität der zugelassenen Laboratorien jederzeit überprüfen zu können. Auch für die Anerkennung der Gleichwertigkeit betriebsanalytischer Verfahren ist eine Ringversuchs-Teilnahme oftmals Voraussetzung.

Bei erfolgreicher Teilnahme am HACH LANGE Ringversuch erhält der Teilnehmer eine vollständige Ringversuchsauswertung plus Zertifikat:

Mehrfachbestimmung

Mehrfachbestimmungen von einer Probe oder die Wiederholung einzelner Analysenschritte (z.B. Probenahme) erhöhen die Sicherheit für das einzelne Messergebnis. Durch Mehrfachbestimmungen werden grobe Ausreißer sofort erkannt und durch Mittelwertbildung wird die Präzision der Ergebnisse deutlich verbessert. Doppelbestimmungen gehören zum normalen analytischen Alltag, unabhängig vom eingesetzten Analyseverfahren.

Parallelmessung

Obwohl die betriebsanalytischen Verfahren für fast alle üblichen Probenmatrices vergleichbare Ergebnisse zu den Normverfahren liefern, steht für die Anwender die Frage nach der Vergleichbarkeit der Ergebnisse zum Referenzverfahren im Vordergrund. Deshalb ist es bei der behördlichen Überwachung immer



Zertifikat über bestandene Ringversuchsteilnahme

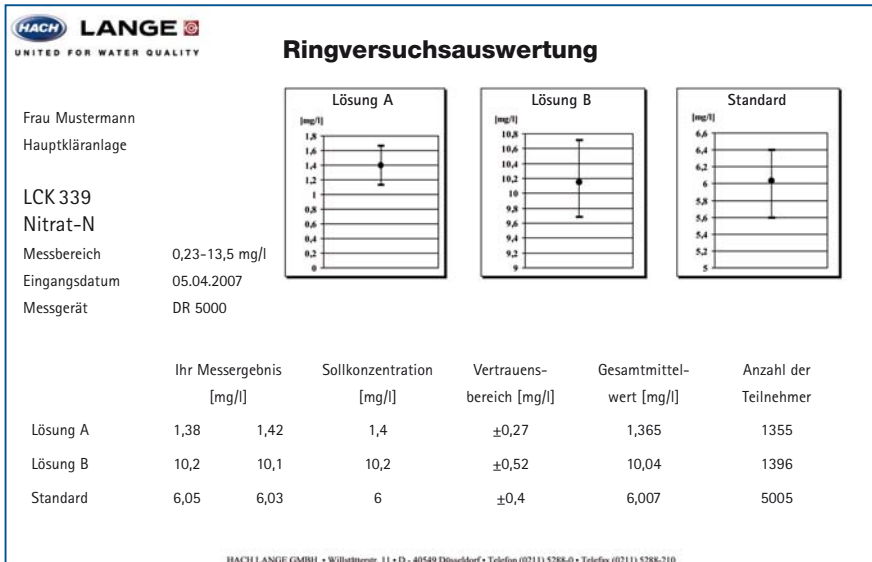


Abb. 3: Ringversuchsauswertung am Beispiel des Parameters Nitrat-Stickstoff. Angegeben werden jeweils die ermittelten Einzelergebnisse des Anwenders plus Sollkonzentration, Vertrauensbereich, Gesamtmittelwert sowie die Anzahl aller Ringversuchsteilnehmer.

empfehlenswert, die Probe teilen zu lassen, und sie selbst parallel mit dem Küvetten-Test zu analysieren, inklusive der erforderlichen Qualitätssicherungsmaßnahmen.

Fortbildung

Durch die regelmäßige Teilnahme an Fortbildungs-Seminaren (z. B. einmal jährlich) bleibt das analytische Wissen aktuell und wird fachspezifisch aufgefrischt bzw. vertieft. Gerade das Verstehen analytischer Zusammenhänge, das Erkennen möglicher Fehlerquellen sowie das praktische Arbeiten in der Gruppe erhöhen die Fähigkeit, die Betriebsanalytik optimal zu nutzen und Messergebnisse richtig zu bewerten.

Geräte- und Hilfsmittelüberwachung

Für HACH LANGE Photometer stehen Prüffiltersätze zur Überprüfung des

Streulichts und der photometrischen Richtigkeit zur Verfügung. Diese ermöglichen es dem Anwender, sein Gerät schnell und unkompliziert selbst zu überprüfen. Die ermittelten Daten werden in ein Prüfprotokoll eingetragen.

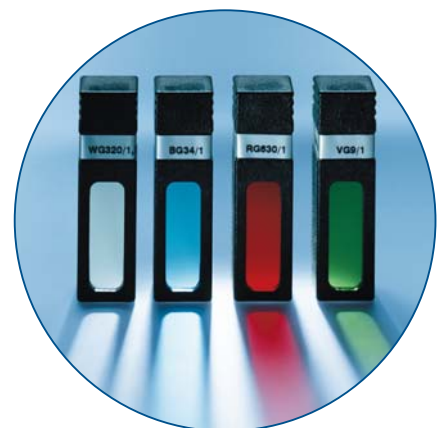
Eine weitere, externe Möglichkeit, Photometer oder Prozess-Messgerät überprüfen zu lassen, ist der Abschluss eines HACH LANGE Service-Pakets (ehemals Wartungsvertrag). Nähere Informationen unter www.hach-lange.com > Dienstleistungen > Technischer Kundenservice.

Eine häufige Fehlerursache sind falsch dosierte Volumina, z. B. durch eine verstellte Pipette oder eine verkehrte Handhabung der Pipette. Durch die regelmäßige Überprüfung mit dem Pipetten-Prüfsatz LCA 722 kann diese Fehlerquelle frühzeitig erkannt und behoben werden. Ein Auswiegen mit der Laborwaage ist hierbei nicht erforderlich!



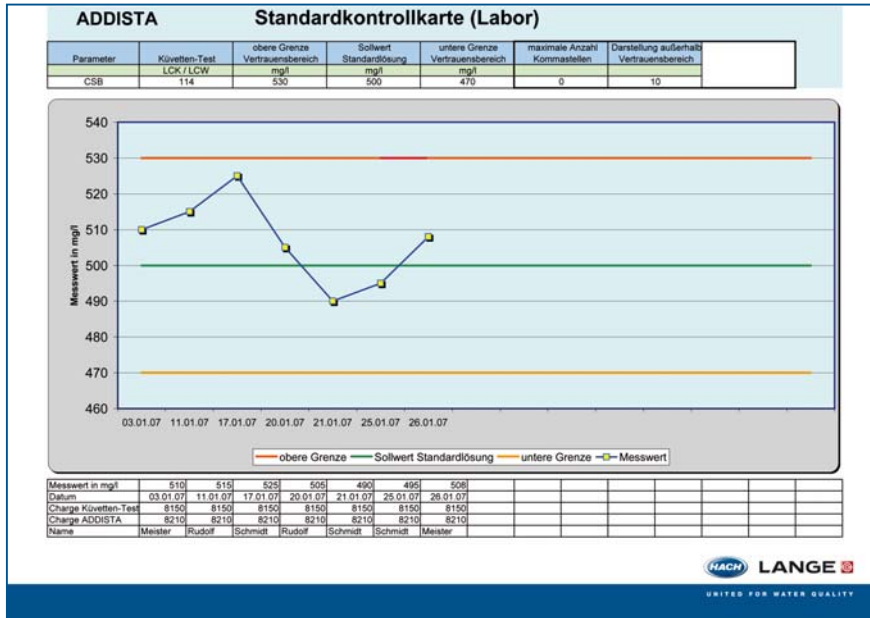
„Seit über 20 Jahren bewährt sich unser kostenloser Ringversuch in Europa. Die große Akzeptanz dieses einfachen und beliebten Mittels zur externen Qualitätskontrolle zeigt sich in den jährlich steigenden Teilnehmerzahlen. Die hohe Erfolgsquote von 90,5 % bestandener Ringversuche ist ein Beweis für die gute analytische Arbeit der HACH LANGE Anwender.“

Sabine Kater, Produktmanager,
HACH LANGE Düsseldorf



Prüffiltersatz zur Überprüfung der photometrischen Richtigkeit

AQS-Maßnahmen richtig dokumentieren



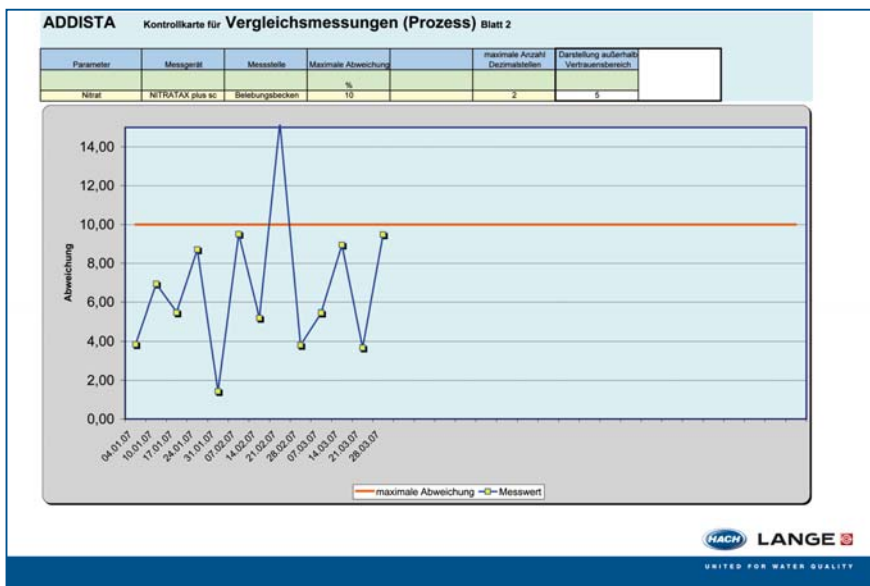
Kontrollkarte Laboranalytik: Standardkontrollkarte

Dokumentation

Die analytische Qualitätssicherung dient der Nachweisführung und belegt den ordnungsgemäßen Zustand des Messsystems und eine fehlerfreie Analytik. Sie beginnt bei der Probenahme mit einem Probenahmeprotokoll und schließt mit einem Analysenbericht im Laborjournal bzw. Betriebstagebuch ab. Die Dokumentation muss vollständig und übersichtlich sein. Es muss erkennbar sein, wer wann welche Analysendaten ermittelt hat!

Kontrollkarten

Alle Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahmen sollten in entsprechende Kontrollkarten (In Deutschland z. B. die HACH LANGE Qualitätskontrollblöcke bzw. die Excel-Version auf CD-Rom) eingetragen werden. Als Bewertungshilfe ist zu jedem Küvetten-Test ein Vertrauensbereich angegeben.



Kontrollkarte Prozess-Messtechnik: Vergleichsmessungen mit dem Betriebslabor

Was ist dabei zu beachten?

- Alle Messergebnisse sollten im Vertrauensbereich liegen
- Verbesserung der Arbeitsweise durch engeren Vertrauensbereich anstreben
- Trends beobachten

Die Excel-Version des Qualitätskontrollblocks vereinfacht die ganze Vorgehensweise noch. Der Anwender gibt seine Daten im Computer ein und das Programm errechnet automatisch, ob das gewünschte Ziel erreicht wurde (z. B. ob die Ergebnisse innerhalb des Vertrauensbereiches liegen). Je nach Maßnahme können die Ergebnisse auch grafisch dargestellt werden.

AQS – Empfehlungen zu Häufigkeit und Qualitätsziele

MASSNAHME	ZIEL	NUTZEN	HÄUFIGKEIT	QUALITÄTSZIEL
Mehrfachbestimmung	Erhöhen der Präzision	Erkennen von Ausreißern	1x pro Monat, zusätzlich bei wichtigen Untersuchungen, personen- und matrixbezogen	Differenz $\leq 10\%$ *
Standardmessung	Interne Systemkontrolle	Absicherung der Arbeitsweise	Mit jeder 10. Probe, jedoch mindestens 1x pro Monat; personenbezogen	Einhaltung des Vertrauensbereiches
Aufstockung / Verdünnung	Plausibilitätskontrolle	Schutz vor matrixbezogenen Falschmessungen	Bei unplausiblen Messergebnissen, bei Matrixveränderungen; jedoch mindestens alle 3 Monate	Abweichung $\leq 20\%$ *
Ringversuchsteilnahme	Externe Bestätigung der guten Analysenqualität	Erkennen von Streubreiten, Erfolgsnachweis	1-2x pro Jahr, personenbezogen	Abweichung $\leq 20\%$ *
Parallelmessung	Absicherung der Betriebsmethode	Eignungsnachweis des Küvetten-Tests für die eigene Probe	1x pro Jahr je Küvetten-Test und bei unplausiblen Messergebnissen (regelmäßige Probenteilung bei der behördlichen Überwachung)	Abweichung $\leq 20\%$ *
Dokumentation	Transparente Analytik und Nachweis	Nachvollziehbarkeit der Labortätigkeiten	Immer	

Tab. 1: Ziel, Nutzen und Häufigkeit verschiedener AQS-Maßnahmen

* Die prozentualen Grenzen gelten für den 20 – 80 % Intervall des Messbereichs. Bei sehr geringen Konzentrationen kann es daher sinnvoller sein, das Qualitätsziel in mg/l anzugeben.

Außerdem sind die eigenen Erfahrungswerte ein wichtiger Bestandteil zur Beurteilung der Ergebnisse. Veränderungen in der Konzentration der zu untersuchenden Parameter sind von verschiedenen Faktoren wie Gesamtwassermenge, Verweildauer in der Anlage, pH-Wert etc. abhängig. Analysenwerte und Erfahrungswerte müssen zusammenpassen! Beispiel: Sichttiefe = 50 cm und CSB = 38 mg/l O₂ => unplausibel.

Fazit

Durch regelmäßige Anwendung der Analytischen Qualitätssicherung

- sind die Analysenergebnisse nachvollziehbar,
- ist das Analysensystem zu jeder Zeit nachweisbar in Ordnung,
- werden Handhabungsfehler sofort erkannt,
- ist ein Vergleich von Messergebnissen möglich,
- werden Analysenergebnisse anerkannt!



Für viele Parameter inkl. Trübung sind Multi- und Einzelstandardlösungen erhältlich



Lückenlose Dokumentation der Analysenqualität

Hilfsmittel für die AQS

ADDISTA	KÜVETTEN-TEST
LCA 700	LCK 238 LATON LCK 304 Ammonium LCK 311 Chlorid LCK 328 Kalium LCK 348 P-ortho LCK 414 CSB
LCA 701	LCK 306 Blei LCK 321 Eisen LCK 329 Kupfer LCK 337 Nickel LCK 353 Sulfat LCK 360 Zink
LCA 702	LCK 301 Aluminium LCK 308 Cadmium LCK 313 Chrom (VI), ges. LCK 353 Sulfat
LCA 703	LCK 049 ortho-Phosphat LCK 114 CSB LCK 303 Ammonium LCK 311 Chlorid LCK 339 Nitrat LCK 350 P-ortho LCK 353 Sulfat LCK 386 TOC
LCA 704	LCK 153 Sulfat LCK 305 Ammonium LCK 311 Chlorid LCK 314 CSB LCK 340 Nitrat LCK 349 P-ortho LCK 385 TOC

ADDISTA	KÜVETTEN-TEST
LCA 705	LCK 014 CSB LCK 302 Ammonium LCK 311 Chlorid LCK 387 TOC
LCA 706	LCK 521 Eisen LCK 529 Kupfer LCK 537 Nickel LCW 032 Mangan
LCA 707	LCK 341 Nitrit LCK 348 Pges. LCK 614 CSB
LCA 708	LCK 338 LATON LCK 350 Pges. LCK 514 CSB
LCA 709	LCK 138 LATON LCK 342 Nitrit LCK 349 Pges. LCK 614 CSB
LCA 310*	LCK 310 Freies Chlor
LCA 333*	LCK 333 Nichtionische Tenside
LCA 390*	LCK 390 AOX
LCA 555*	LCK 555 BSB
LCA 753**	ADDISTA Prozess für Ammonium (AMTAX) Nitrat (NITRATAX) Phosphat (PHOSPHAX)
LCA 754**	ADDISTA Prozess für TOC (TOCTAX)

* Monostandard ohne Ringversuchslösungen

** Nur Standard- und Ringversuchslösung

HACH LANGE Services



Der kurze Draht für Bestellungen, Informationen und Beratung:
D: 0800 208 15 97 A: 02747 7412
CH: 044 9 45 66 10



Unterstützung vor Ort durch technisch versierten Außendienst.



Seminare und Workshops: Weiterbildung und Erfahrungsaustausch für die Praxis.



Qualitätssicherung komplett mit Standards, Geräte-Checks und Prüfungen.



Sicherer Betrieb für alle Messgeräte durch flexiblen Service und Wartungsverträge.



www.hach-lange.com
aktuell und sicher mit Downloads, Informationen und Shop.

Prüfmittel

LZP 310	Prüffiltersatz zur Überprüfung des Streulichts und der photometrischen Richtigkeit für CADAS und XION
LZV 537	Prüffiltersatz zur Überprüfung des Streulichts und der photometrischen Richtigkeit für DR 2800/5000
LCA 722	Pipettenprüfsatz zur Überprüfung der HACH LANGE Kolbenhub-Pipetten
LZP 181	Prüflösungssatz zur Überprüfung der photometrischen Richtigkeit
LZV 086	Holmiumperchloratlösung zur Überprüfung der Wellenlängenrichtigkeit (in QS-Küvette verschmolzen)

Dokumentation

DOC082.72.00654	Qualitätskontrollblock zur Dokumentation von AQS-Maßnahmen für Laboranalytik und Prozess-Messtechnik; Excel-Version auf CD-Rom
------------------------	---

Änderungen vorbehalten.

HACH LANGE GMBH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel. +49 (0)2 11 52 88-320
Fax +49 (0)2 11 52 88-210
info@hach-lange.de
www.hach-lange.de

DR. BRUNO LANGE GES. MBH
Industriestraße 12
A-3200 Obergrafendorf
Tel. +43 (0)27 47 74 12
Fax +43 (0)27 47 42 18
info@hach-lange.at
www.hach-lange.at

DR. BRUNO LANGE AG
Juchstrasse 1
CH-8604 Hegnau
Tel. +41 (0)44 945 66 10
Fax +41 (0)44 945 66 76
info@hach-lange.ch
www.hach-lange.ch

