



## **Analytik von Wasserproben auf leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) Aspekte der Qualitätssicherung in der Analytik**

Die Umweltanalytik und insbesondere die Analytik von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) wird heutzutage vielfach als „Routine“ und „Standard“ angesehen. Chemische Analysen werden jedoch für Entscheidungen benötigt, die oftmals von großer Tragweite sind. Häufig basieren umfangreiche Investitionen auf den Ergebnissen chemischer Analysen. Analytik ist mehr als Zahlen auf einem Stück Papier. Sie ist eine wissenschaftliche Leistung mit dem Anspruch an das erforderliche Maß von Qualität und Präzision. Qualitätsorientierte Analytik ist Grundlage für die fachtechnische Beratung des Auftraggebers zur Lösung seiner individuellen Aufgabenstellung. Mit diesem Vortrag soll auf die Probleme in der Analytik, die Qualitätssicherung, Vertrauensbereiche von Ergebnissen, Interpretationsmöglichkeiten von Ergebnissen und die Schnittstelle und Informationsaustausch zwischen Auftraggeber und Labor eingegangen werden.

**Ein Wegweiser für die bessere Interpretation von Analyseergebnissen und die Bewertung der analytischen Qualität.**

### **Die Situation im Umweltbereich**

Die Anzahl der im Bereich der Umwelt- und Altlastenanalytik tätigen Ingenieurbüros und Laboratorien hat in den vergangenen 10 – 15 Jahren stark zugenommen. Fast „täglich“ gibt es Neugründungen von Ingenieurgeologischen Büros und Dienstleistungsunternehmen im Analytikbereich. Der Markt der Altlastenerkundung und –sanierung wird immer noch als zukunftsreicher Wachstumsmarkt angesehen, die Investitionen zur Gründung eines Ingenieurbüros können als gering eingestuft werden und es bestehen immer noch keine verbindlichen Zulassungsvoraussetzungen für die Tätigkeit in diesem Bereich. Im Laborsektor gab es in den letzten Jahren kaum noch Neugründungen im privatwirtschaftlichen Segment. Die Anfangsinvestitionen für eine Labor-Grundausrüstung von ca. 2 Millionen DM schrecken die meisten Investoren angesichts sinkender Erlöse und einer schlechten Ertragslage letztendlich ab. Hingegen kommt es in letzter Zeit verstärkt zu Ausgründungen (Privatisierung als Tochterunternehmen) von Laboratorien der öffentlichen Hand und der Industrie, die sich als Profit-Center auf dem Markt behaupten müssen.

Da der eigentliche Umweltmarkt für Erkundungen, Überwachungen und Sanierungen und die darin beinhalteten analytischen Leistungen aber aufgrund fehlender Finanzmittel rückläufig ist, bewegen sich immer mehr Unternehmen in einem Terrain mit abnehmendem Volumen.

Die Folge dieser Entwicklung ist ein ruinöser Wettbewerb mit einer eindeutigen Tendenz zur Vernachlässigung der Qualität.

Hierzu einige Zahlen:

Anzahl von Laboratorien im Umweltbereich in <b>Deutschland</b>	ca. 1200 (Quelle VUP)
Nach DIN EN 45001 für Wasseruntersuchungen akkreditiert	273 (Quelle DAR)
Nach OFD/BAM anerkannt	97 (Quelle BAM)
Anzahl von Laboratorien im Umweltbereich in <b>Bayern</b>	ca. 160 (Quelle ALB)
Nach DIN EN 45001 für Wasseruntersuchungen akkreditiert	41 (Quelle DAR)
AQS-Bayern zertifiziert	57 (Quelle LfW)
Nach OFD/BAM anerkannt	15 (Quelle BAM)

Aus diesen Zahlen wird deutlich, daß in Bayern nur ca. 25% der im Umweltbereich tätigen Laboratorien die Kompetenzbestätigung nach DIN EN 45001 haben und nur ca. 36% durch die AQS-Leitstelle für Grund- und Abwasser zertifiziert sind. Die Zahl der Unternehmen, die auch den normalerweise für Umweltuntersuchungen erforderlichen Vollumfang an Untersuchungsmethoden akkreditiert und zertifiziert haben, ist nochmals wesentlich geringer. In absoluten Zahlen dürften dies derzeit nur ca. 15 – 20 Firmen sein, somit max. 12 % !

**Nur 12 % der in Bayern tätigen Laboratorien können dem Auftraggeber ein komplettes Untersuchungspaket für den Umweltbereich anbieten und dies durch Ihre Qualifikation und Zulassungen auch belegen.**

## Die Probenahme

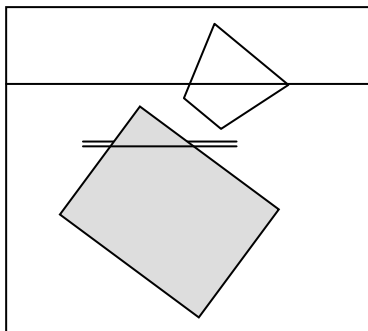
Die Probleme in der Analytik beginnen nicht im Labor sondern bereits viel früher, bei der Aus- und Durchführung der Probenahme im Gelände. Diesem Aspekt wird immer noch viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt, eine Vernachlässigung mit Folgen.

Die häufigsten Fehler bei der Probenahme von Wasserproben für die nachfolgende Bestimmung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) sind:

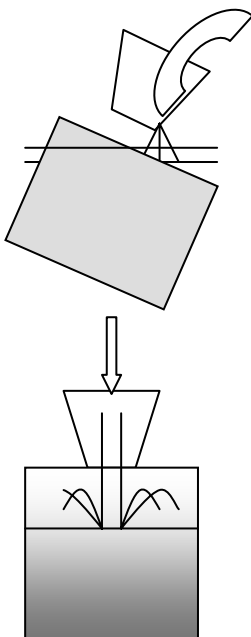
- 1.) Schlecht ausgebildetes Personal
- 2.) Falsches Pumpen- und Fördermaterial
- 3.) Falsche Probengefäße
- 4.) Falsche Probenahmemethode
- 5.) Falsche Probenahmestrategie
- 6.) Keine Kühlung beim Transport
- 7.) Falsche Aufbewahrung bis zur Übergabe an das Labor
- 8.) Mangelnde Dokumentation
- 9.) Probenverwechslung

Die obige Aufzählung nennt die wichtigsten und schwerwiegendsten Fehler bei der Probenahme von Wasserproben für die LCKW-Bestimmung. Abhilfe kann in der Regel durch folgende Maßnahmen geleistet werden:

- 1.) Einsatz von ausgebildetem Personal (Techniker, Laboranten, Ingenieure etc.), das sich zusätzlich durch Schulungsmaßnahmen (Kurse des LfW-Bayern, AQS Baden-Württemberg, LGA etc.) weiter qualifiziert und durch schriftliche Arbeitsanweisungen (SAA`s / SOP`s) eine qualifizierte Vorgehensweise vorgegeben bekommt.
- 2.) Einsatz von geeigneten Pumpen (entsprechende Leistung und Resistenz), die regelmäßig gewartet werden und bei denen die Förderleitung aus PTFE (Teflon), PVDF (Kynar) oder auch PP (Polypropylen) bestehen. Forschungsvorhaben haben gezeigt, daß Hart-PVC (Polyvinylchlorid), Silicon oder Weich-PVC gänzlich ungeeignet ist.
- 3.) Einsatz der nach DIN vorgeschriebenen Braunglasflaschen mit Schliff, die zuvor mit der Öffnung nach unten mindestens 1 h bei 150°C im belüfteten Trockenschrank ausgeheizt wurden.
- 4.) Die Probenahmemethode muß den spezifischen Besonderheiten des zu untersuchenden Parameters angepaßt sein. Bei den LCKW handelt es sich um leichtflüchtige Substanzen, die jeden Fehler hierbei durch Minderbefunde quittieren.

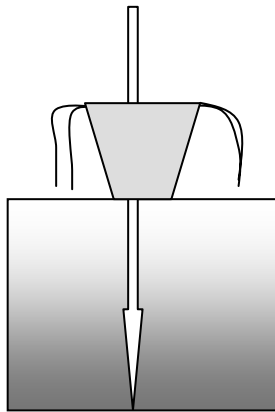


Beim Einlaufenlassen durch Untertauchen werden, auch wenn darauf geachtet wird, daß die Flasche ohne „Herausblubbern“ von Luft gefüllt wird und sämtliche Luft aus der Flasche verdrängt wird, nur zwischen 84 und 92% der tatsächlichen Konzentration erfaßt.



Beim laminaren Einlaufenlassen wird das Auslaufrohr innen an den Schliff der Flasche angelegt, so daß die Probe ohne Wirbel und Blasen am Glas entlang in die Flasche läuft. Hierbei werden ca. 79 bis 90% der tatsächlichen Konzentration erfaßt.

Beim turbulenten Einlaufenlassen, wenn das Wasser in die Flasche plätschert und dabei Spritzer und Blasen an der Oberfläche entstehen, werden nur ca. 72 bis 78% der tatsächlichen Konzentration erfaßt.



Beim Überlaufenlassen mit dem Auslaufrohr am Flaschenboden mindestens ein Flaschenvolumen überlaufen lassen, dann die Flasche langsam von dem Rohr wegziehen und dabei ein ständiges Überlaufen gewährleisten, bringen 100% der tatsächlichen Konzentration.

- 5.) Die richtige Probenahmestrategie spart nicht nur Arbeit sondern hilft auch bei der täglichen Arbeit und gewährleistet eine höhere Qualität. Aufgrund von Vorerkundungen, Lageplänen, Grundwasserfließrichtung etc. sollte die Beprobung von GW-Meßstellen in der Reihenfolge der zu erwartenden Konzentrationen durchgeführt werden (erst die unbelasteten Pegel und zum Schluß die höher- oder hochbelasteten Meßstellen). Das gleiche gilt natürlich auch für Sanierungspegel etc. Dadurch werden Verschleppungen und Querkontaminationen durch das Probenahmeequipment vermieden.
- 6.) Die Kühlung und das lichtgeschützte Aufbewahren beim Transport ist ein sehr wichtiger Faktor. Die Kühlkette sollte nie unterbrochen werden. Es sollte immer eine ausreichende Anzahl von Kühlboxen mit ins Feld genommen werden. Natürlich ist auch, gerade im Sommer, darauf zu achten, das die Probenahmegefäße nicht warm werden und in der prallen Sonne stehen. Die Kühlung schon beim Transport zur Entnahmestelle ist sehr zu empfehlen.
- 7.) Wenn die Proben nicht sofort in das Labor gebracht werden können, ist auch hier auf eine sachgerechte Lagerung der Proben zu achten (dunkel und bei 4°C).
- 8.) Die Dokumentation der Probenahme wird allzuhäufig vernachlässigt. So läßt sich zu einem späteren Zeitpunkt nicht nachvollziehen, in welcher Reihenfolge die Proben entnommen wurden, mit welchem Gerät, bei welcher Witterung, durch welchen Mitarbeiter etc. etc. Hierzu sollten Standard-Probenahmeprotokolle geführt werden, die eine lückenlose Niederschrift aller relevanter Daten (Probenahmestelle, Art der Probenahmestelle, Bezeichnung, Probenahmegerät, Einbautiefe der Pumpe, Zeitpunkt der Probenahme, organoleptische Auffälligkeiten, Art des Probenahmegefäßes, Datum, Uhrzeit, Witterung, Lufttemperatur, Wassertemperatur) zulassen und den Mitarbeiter vor Ort nichts vergessen lassen.
- 9.) Die Probenverwechslung (häufig durch Hektik im Gelände, schlechte Beschriftung, etc.) kann zum Beispiel durch eine Etikettierung der Gefäße schon vor der Fahrt ins Gelände vorsorglich vermieden werden.

## Probleme bei der Analytik

Viele Probleme in der Analytik von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen liegen in technischen Details begründet. Häufig zählen aber auch die sogenannten „Randbedingungen“ zu den möglichen Auslösern von Schwierigkeiten. Ein Teil davon wurde schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt bzw. findet hierin seine Ursache.

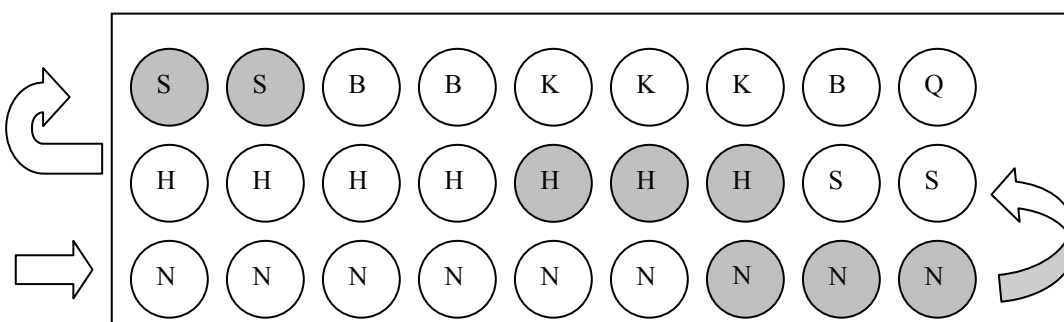
Nachfolgend sollen zwei weitere Möglichkeiten benannt werden:

- 1.) Fehlende oder mangelnde Informationen zu den Proben
- 2.) Zeitdruck

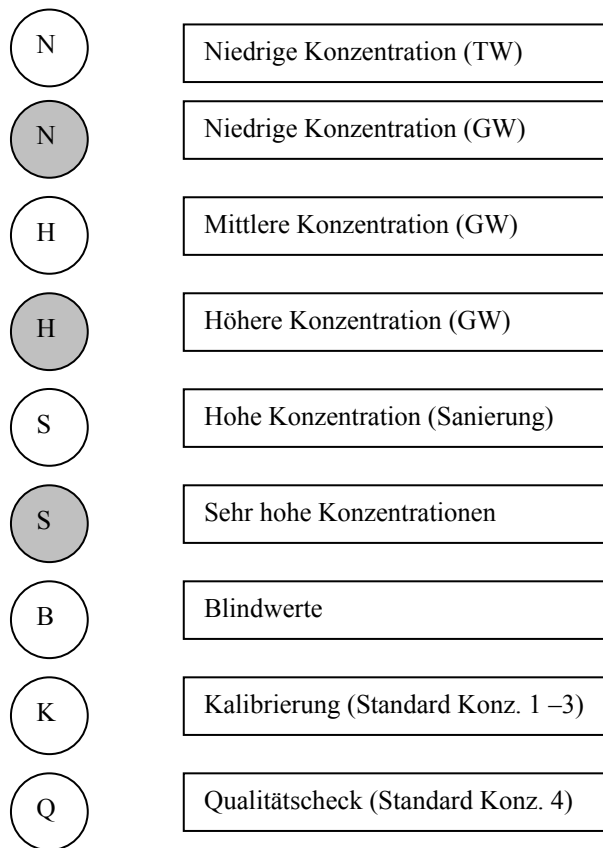
Hinter den fehlenden oder mangelnden Informationen zu den Proben versteckt sich eine Vielzahl von möglichen Problemen, die durch eine verbesserte und detaillierte Beschreibung vermieden werden könnten. Für den Analytiker ist es wichtig zu wissen, um welche Art von Proben es sich handelt. Allein der Hinweis, ob es sich um Trink-, Grund-, Oberflächen- oder Abwasser handelt ist schon einmal ein erster Schritt, ferner ob es sich wahrscheinlich um eine niedrig- oder hochbelastete Probe handelt? Welche LCKW's sind zu erwarten, mit welchen Stoffen wurde in diesem Bereich umgegangen? Ist es ein Altschaden oder handelt es sich um eine Havarie? Woher stammt die Probe allgemein (Anstrompegel, Abstrompegel, Sanierungsanlage vor Reinigung, Sanierungsanlage nach Reinigung, Deponiekontrolle etc.).

- Matrix
- Konzentrationsbereich
- Untersuchungsumfang
- Altschaden oder Havarie
- Ort der Entnahme

Durch diese Angaben kann der Analytiker sein Untersuchungsprogramm optimieren und so mögliche Fehler vermeiden. Anonyme Proben haben ein hohes Potential an möglichen Fehlerquellen. Durch die Angabe von Matrix und Konzentrationsbereich kann erstens die Kalibrierung der Geräte optimal eingestellt werden (eine Kalibrierung hat nur einen gewissen linearen Bereich, z.B. von 0,5 bis 200 µg/l, in der die Ergebnisse mit der bestmöglichen Präzision erstellt werden können) und die Reihenfolge der Proben im automatischen Probenaufgabesystem optimiert werden.

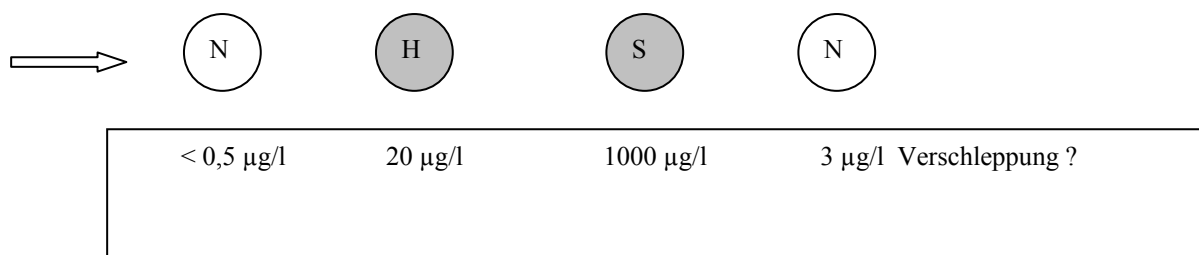


Schematische Darstellung Probengeber



Hintergrund dieses Ablaufschemas bzw. Planung der Reihenfolge ist die Vermeidung durch gerätetechnisch bedingte Verschleppungen. Werden zuerst die nicht oder wenig belasteten Proben gemessen (das Schema des Probengebers setzt voraus, daß der Gaschromatograph in Kopplung mit einem Massenspektrometer, GC-MS (**Anlage 1**), bereits kalibriert ist) und werden dann die Niveaus der Konzentrationen langsam höher, so können Kontaminationen der nächsten Probe mit der vorhergehenden nahezu ausgeschlossen werden. Dies wird durch mehrfache Spülzyklen der entnehmenden Spritze gewährleistet.

Werden Proben jedoch „anonym“ in das Probenaufgabesystem gestellt, so können Verschleppungen nicht ganz ausgeschlossen werden. Versuche haben gezeigt, daß z.B. eine Konzentration im Bereich von 500 bis 1000 µg/l einer Einzelsubstanz leicht eine Konzentration von 0,5 bis 3 µg/l in einer unbelasteten Probe vortäuschen kann. Diese Problematik wird aber immer erst nach einer Messung deutlich, was dann zur Folge hat, daß die eigentlich unbelastete oder vermutlich unbelastete Probe ein zweites mal analysiert werden muß.



Der Zeitdruck ist, nicht nur in unserer Branche, ein Phänomen, das sich ganz erheblich auf die Qualität einer Arbeit bzw. einer Untersuchung auswirken kann! Selbstverständlich ist jedes Laboratorium bemüht, seine Auftraggeber bestens zu bedienen. Auch wird auf jeden Fall die Notwendigkeit seitens des Laboratoriums erkannt, bei Baustellen oder Havarien schnell zu arbeiten, um einen Baustellenstillstand zu vermeiden oder im Sinne einer Gefahrenabwehr zu reagieren. Werden die im vorhergehenden Kapitel genannten Informationen zusammen mit den Proben „geliefert“, so kann ein gut ausgestattetes Laboratorium eine LCKW-Analyse im Regelfall innerhalb einer Stunde liefern und dies mit allen Nebenarbeiten hinsichtlich der Qualitätssicherung. Fehlen jedoch diese wichtigen Informationen, kann es zu den beschriebenen Komplikationen kommen und eine eigentlich notwendige Absicherung kann aufgrund der zeitlichen Vorgaben nicht realisiert werden.

## Die Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung in einem nach DIN EN 45001 akkreditierten Laboratorium beansprucht sehr viel Zeit (ca. + 20% der eigentlichen analytischen Arbeit) und verlangt neben einer gerätetechnischen Ausstattung nach dem aktuellen Stand der Technik auch die entsprechende Qualifikation des mit der Analytik betrauten Personals.

Besteht in einem Laboratorium ein „gelebtes“ (laufende Aktualisierung, Fortschreibung, Anwendung) Qualitätssicherungssystem nach DIN EN 45001, so bedeutet dies, daß folgende Voraussetzungen erfüllt sind (Auswahl):

- Vorhandensein eines Qualitätssicherungshandbuches, in dem der komplette Betrieb und alle dort anfallenden Arbeitsschritte ausführlich beschrieben sind (**Anlage 2**)
- Geräteausstattung nach dem aktuellen Stand der Technik
- Qualifiziertes Personal
- Freiwillige und regelmäßige Kompetenzprüfung durch unabhängige Gutachter
- Transparenz der durchgeführten Arbeiten und Nachvollziehbarkeit
- Alle Rohdaten, die zur Ermittlung eines Ergebnisses geführt haben, werden archiviert
- Es wird nach genormten Verfahren gearbeitet oder nach validierten Hausverfahren
- Es wird mit hohem Kalibrieraufwand gearbeitet und zertifizierte Referenzsubstanzen eingesetzt
- Regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen der staatlichen Kontrollorgane.

Die Qualitätssicherung bei der Analytik von LCKW umfaßt eine Vielzahl von notwendigen Arbeitsschritten bei der Analytik sowie bei der Dokumentation. Die am häufigsten angewandte Norm für die Bestimmung von LCKW in Wasserproben ist die DIN 38407-F5 „Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen LHKW durch gaschromatographische Dampfzuchtanalyse“ (**Anlage 3**). Im Laboratorium werden hierzu sogenannte Standardarbeitsanweisungen (SAA oder SOP) erstellt, die genau vorgeben, wie eine Probe zu behandeln und zu analysieren ist, welche Maßnahmen der Qualitätssicherung beachtet werden müssen und gegebenenfalls welche Abweichungen zur Norm bestehen (**Anlage 4**).

Abweichungen zur Norm dürfen die Vergleichbarkeit von Ergebnissen unterschiedlicher Laboratorien nicht beeinflussen. Sind die Abweichungen gravierend, so muß ein Laboratorium durch eine sehr aufwendige Validierung belegen (gegenüber der Akkreditierungsstelle), daß trotz dieser veränderten Vorgehensweise ein vergleichbares Ergebnis erzielt wird. Diese Vorgehensweise wird dann als „validiertes Hausverfahren“ bezeichnet. Andere Abweichungen zum Beispiel eines anderen Detektionsverfahrens (Norm = Detektion mit Elektroneneinfangdetektor – ECD / Regelung in der SAA des Laboratoriums = Detektion mit Massenspektrometer – MS / **Anlage 5**) ist zulässig, muß aber in der SAA (die der Auftraggeber bei akkreditierten Laboratorien auch jederzeit anfordern kann) vermerkt sein.

Neben der ständigen internen (Überwachung durch den Qualitätssicherungsbeauftragten, Führen von Regelkarten, Prüfung der Verfahrenskenndaten etc.) und externen Überwachung (Prüfung durch Gutachter, Teilnahme an Ringversuchen) der Arbeiten entsprechend den Vorgaben einer SAA muß das GC-MS-Analysensystem auch ständig durch eine Kalibrierung mit verschiedenen Konzentrationsniveaus überwacht werden. Mit der Kalibrierung wird nicht nur die Basis geschaffen, Proben zu quantifizieren, sondern auch den Linearitätsbereich eines Systems zu prüfen, eventuelle gerätetechnische Fehler aufzudecken, Fehler beim Ansatz von Standardlösungen zu erkennen und die Verfahrenskenndaten festzulegen. Auf die Verfahrenskenndaten wird zu einem späteren Zeitpunkt noch genauer eingegangen.

Die Grundkalibrierung (**Anlage 6**) wird für alle in einem Untersuchungsumfang enthaltenen Parameter erstellt. Diese Grundkalibrierung wird im Regelfall mit 8 bis 10 Konzentrationsniveaus je Parameter durchgeführt. Für einen Parameter kann es wiederum mehrere Grundkalibrierungen geben. Verschiedene Grundkalibrierungen für einen Parameter werden notwendig, wenn ein Analysensystem nur einen bestimmten Linearitätsbereich hat (z.B. 0,5 bis 10 µg/l, 10 bis 100 µg/l und 100 bis 1000 µg/l). Es ist selbstverständlich, daß die Grundkalibrierung regelmäßig (mindestens alle 3 Monate) wiederholt werden muß.

Arbeitstäglich wird das System mit drei Standards (= drei Konzentrationsniveaus eines Linearitätsbereiches z.B. niedrig – mittel – hoch) überprüft. Hierbei kann erkannt werden, ob sich wesentliches geändert hat und die Grundkalibrierung des Systems noch stimmt (allein durch Temperaturschwankungen im Labor können Abweichungen auftreten). Zusätzlich wird nach jeder 10-ten Probe ein Kontrollstandard analysiert. Der gemessene Wert des Kontrollstandards wird in die sogenannte Qualitätsregelkarte (**Anlage 7**) übertragen. Hieraus kann der Analytiker sofort erkennen, ob sich das System noch in einem optimalen Zustand befindet, der Standard noch stimmt und der Meßwert innerhalb des Vertrauensbereiches liegt. Die in Anlage 7 angegebenen Bereiche werden wie folgt beschrieben:

SW = Sollwert

WO = Warn-Obergrenze

WU = Warn-Untergrenze

KO = Kontroll-Obergrenze

KU = Kontroll-Untergrenze

Der Sollwert ist der erwartete Wert. Es wird eine definierte Konzentration vorgegeben und diese soll dann auch als gemessener Wert gefunden werden (= optimal). Die Warn-Obergrenze und Warn-Untergrenze (genau wie die Kontroll-Ober und -Untergrenze) leiten sich teilweise aus der Grundkalibrierung und den Verfahrenskennwerten mit Vertrauensbereich ab. Werte innerhalb der Warn-Ober- und Warn-Untergrenze werden als „richtige“ Werte akzeptiert (= gut). Liegt ein Wert über WU oder WO so wird der Wert als Ausreißer behandelt (= Handlungsbedarf). Liegt ein Wert über KO oder unter KU so ist dieser als falsch zu bewerten (= schlecht).

Alle Grenzen, WO, WU, KO und KU, sind keine statischen Größen. Sie sind abhängig vom Zustand des Gerätes (auch z.B. Alterung), der Genauigkeit der Standards etc.. Die Grenzen werden durch die Grundkalibrierung alle drei Monate überprüft und gegebenenfalls neu festgelegt.

Was bedeutet dies für die Analytik und für die Angabe von Ergebnissen? Wie bereits erwähnt, ist die Streuung des Kontrollstandards innerhalb WO und WU legitim und wird als richtig, im Bereich der geräte- und verfahrensspezifischen Grenzen, behandelt. Der Analytiker kann durch die Qualitätsregelkarte auch sofort Trends erkennen („auswandern“ des eigentlichen Sollwertes nach oben oder unten) und kann dieser Tendenz durch eine Nach- oder Neukalibrierung entgegenwirken. Bei Über- oder Unterschreitung von WO und WU muß der Analytiker durch eine Nach-/Neukalibrierung reagieren. Für den normalen Analysenablauf bedeutet dies auch, daß die zehn letzten Ergebnisse (bis zum vorherigen Kontrollstandard der noch innerhalb WO und WU lag) zu verwerfen sind und die Proben nochmals gemessen werden müssen!

**Grundsätzlich ist zu anmerken, daß die Ermittlung der Vertrauensbereiche für ein Prüfverfahren oder einen Parameter eine statistische Methode ist, die in jedem Laboratorium zu unterschiedlichen Grenzen führt!**

Die Vertrauensbereiche für einen Parameter oder eine Prüfmethode sind sehr stark abhängig von gerätespezifischen Einstellungen und dem allgemeinen Umgang mit den Betriebsmitteln und Standards etc. In dem Vertrauensbereich einer Methode spiegelt sich die eigentliche Qualität oder Präzision einer Bestimmung wieder, diese ist jedoch von Laboratorium zu Laboratorium unterschiedlich und wird leider manchmal überhaupt nicht ermittelt! Der Kunde bekommt im Regelfall nur „absolute“ Zahlen auf dem übergebenen Prüfbericht mitgeteilt (siehe auch Kapitel „Vertrauensbereiche von Ergebnissen“).

## **Weitere Maßnahmen der Qualitätssicherung**

Zusätzlich wird im Labor der Orga Lab GmbH jede Probe auf LCKW mit einem internen Standard versetzt (**Anlage 4**). Als interner Standard wird deuteriertes Toluol (Toluol-d8) eingesetzt. Das Toluol-d8 (aromatischer Kohlenwasserstoff) hat bei der Detektion mittels Massenspektrometer keinerlei Interferenzen zu den eigentlich zu analysierenden LCKW (im Gegensatz zu deuterierten LCKW). Durch die Zugabe einer definierten Konzentration eines internen Standards kann für jede Probe ein Korrekturfaktor für die Wiederfindung ermittelt werden. Setzt man z.B. einer Probe einen int. Standard von 20 µg/l Toluol-d8 zu und ermittelt dann bei der Auswertung der Probe nur eine Konzentration von 18 µg/l Toluol-d8, so werden

die Ergebnisse der zu analysierenden LCKW angeglichen, d.h. die Werte werden um 10% erhöht, da die Wiederfindungsrate des Toluol-d8 nur bei 90% lag und davon auszugehen ist, daß die Wiederfindung bei den LCKW auch nicht erschöpfend ist.

Ein weiteres Werkzeug der Qualitätssicherung der Orga Lab GmbH ist die Plausibilitätskontrolle von Ergebnissen. Hinter diesem Wort versteckt sich wiederum eine Vielzahl von Möglichkeiten, die Qualität eines Ergebnisses zu Laborintern zu bewerten. Die Plausibilitätskontrolle ist eigentlich der unwissenschaftlichste Teil einer Analyse, bietet jedoch eine zusätzliche Absicherung.

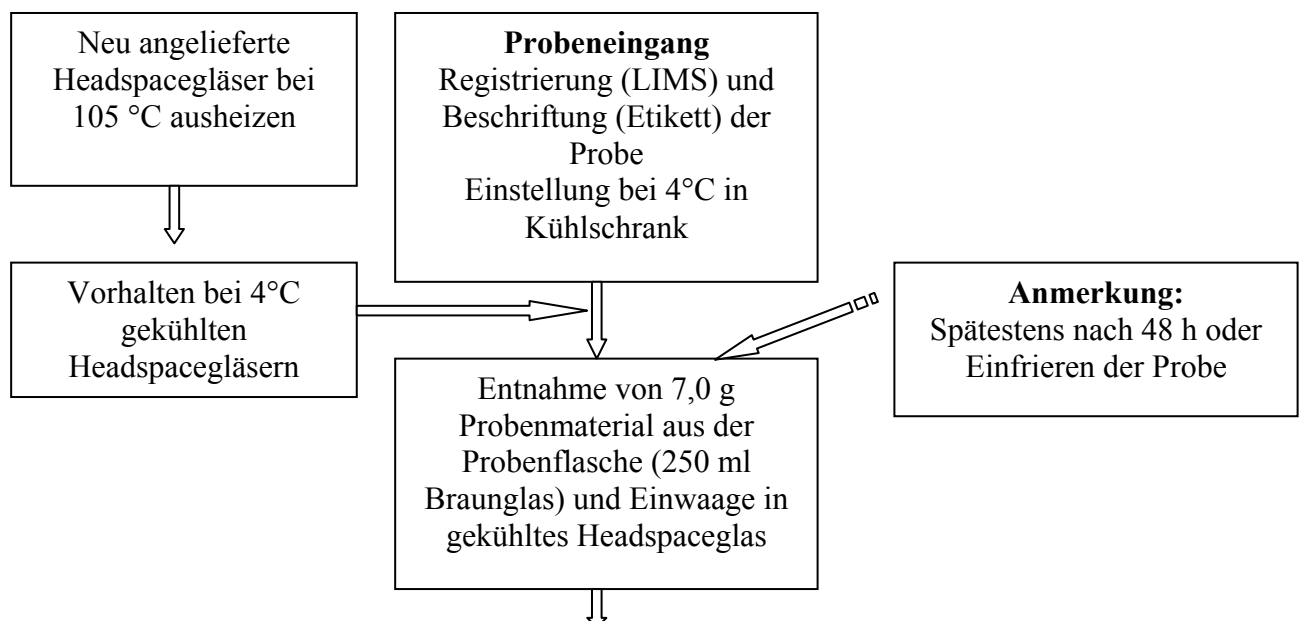
Hierfür benennen wir auszugsweise folgende Stichworte:

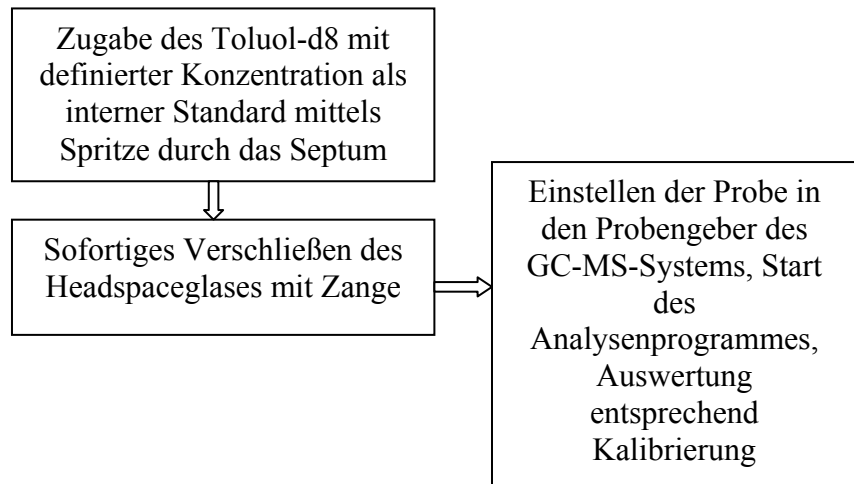
**Erwartungswert** (Probe vor der Stripanlage sollte höher sein wie nach Stripanlage)  
**Frühere Befunde** (ein bisher nicht enthaltener Parameter wird messtechnisch erfaßt)  
**Schadstoffmuster** (die Konzentrationsverteilung ändert sich stark).

Diese Plausibilitätskontrolle kann im „normalen“ Alltag allerdings nur selten durch das Laboratorium oder den Analytiker durchgeführt werden, da meistens die Proben „anonym“ sind und die wünschenswerten Angaben zur Probe vom Auftraggeber nicht geliefert werden. Hier bleibt die Plausibilitätskontrolle dann dem Auftraggeber überlassen.

## Die Arbeitsschritte in der Analytik

Bisher haben wir uns mit der Qualitätssicherung in der Analytik auseinandergesetzt. Nachfolgend möchten wir noch einmal an Hand einer Skizze die einzelnen Schritte der Analytik aufzeichnen (**Anlage 8**).





## Headspaceprobenahme Ja oder Nein ?

Die heutige Umweltanalytik ist, wie bereits erwähnt, geprägt von einem enormen Kosten- und Zeitdruck. In den seltensten Fällen ist der Probenehmer auch Mitarbeiter des analysierenden Laboratoriums. Der Regelfall ist, daß die Probenahme durch ein Ingenieurbüro oder einen Dritten durchgeführt wird und die Proben dann an das Labor übergeben werden. Durch diese Konstellation ist es eigentlich verständlich, daß das mit der Probenahme beauftragte Ingenieurbüro nach einer einfach zu handhabenden Methode für die Probenahme sucht und dies hinsichtlich dem Aspekt Kosten, Platz und Zeit. Die Kosten entstehen durch den Einsatz von teuren 250 ml Braunglasflaschen, wenn diese angeschafft werden müssen, der Platz für die Lagerung von Flaschen im Büro und im Probenahmefahrzeug, das vorherige Konditionieren der Flaschen (1 h bei 105°C), das Vorhalten von vielen Kühlboxen für den Transport und/oder die hohen Frachtkosten bei Versendung, das Handling (Bruchgefahr), die „aufwendigere“ Probenahme an sich und der daraus resultierende Mehraufwand an Zeit.

Deswegen gehen heute Ingenieurbüros dazu über, vor Ort direkt Headspacegläser abzufüllen und mit einer Headspacezange zu verschließen. Die Probleme hierbei wurden schon im Kapitel „Probenahme“ beschrieben. Es wird auf jeden Fall zu Minderbefunden (hinsichtlich der tatsächlichen Konzentration) kommen. Hierfür kann das Laboratorium nicht verantwortlich zeichnen. Probleme treten meistens erst dann auf, wenn eine Parallelprobe durch ein anderes Unternehmen gezogen wird, das nach der beschriebenen Methode des „Überlaufenlassens mit Braungläsern“ arbeitet. Vorausgesetzt, das analysierende Labor ist identisch, so werden sicherlich Unterschiede von 20% auftreten (z.B. Summenkonzentration an LCKW 44 anstatt 55 µg/l)! Dies kann, muß aber nicht, entscheidend für weitere Maßnahmen sein (Sanierung, Überwachung, Richt- und Grenzwertüberschreitungen). Die Probenahme mittels Headspacegläsern kann nicht den tatsächlichen Gehalt an LCKW wiedergeben, selbst wenn das Laboratorium dann 100-%ig analysiert.

Weitere Probleme bei der nachfolgenden Bestimmung der LCKW direkt aus einem Headspaceglas für die Analytik sind:

- Verschiedene Ingenieurbüros verwenden unterschiedliche Größen von Headspacegläsern
- Unterschiedliche Füllstandshöhe (Füllmenge)
- Bestimmung kann nur ein einziges mal durchgeführt werden

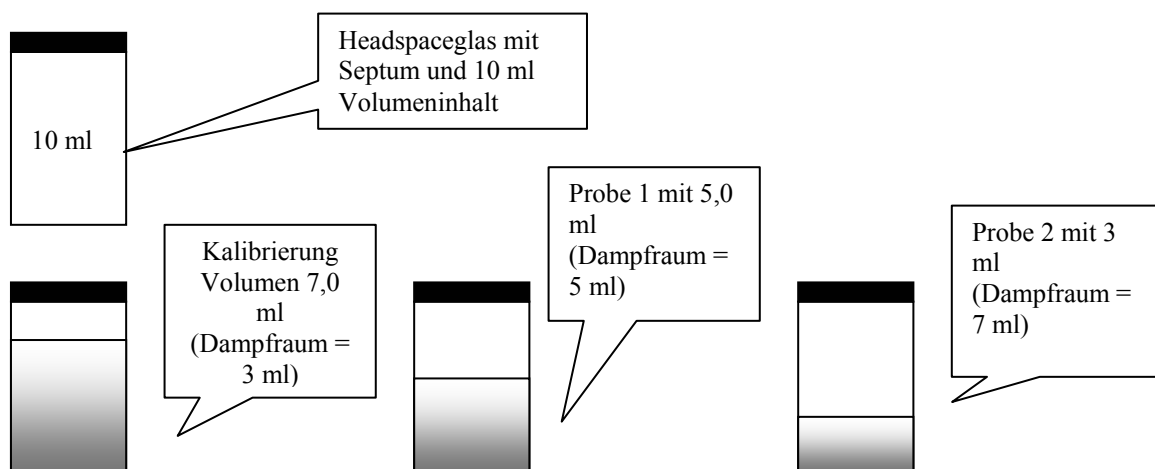
Wird dem Laboratorium eine Headspaceart übergeben, die nicht in den Autosampler des Gerätes paßt (Durchmesser, Höhe, falscher Verschuß – ferromagnetisch / nicht magnetisch), so muß die Probe geöffnet und umgefüllt werden. Dadurch entstehen Verluste an den zu analysierenden Parametern. Eine unterschiedliche Füllstandshöhe bedeutet eine variierende Probenmenge. Sicherlich kann das Headspaceglas zurückgewogen werden, um dann die Probenmenge nach der Bestimmung zu ermitteln, dies ist aufwendig und verursacht einen riesigen Zeitaufwand der im Sinne einer richtigen Analyse jedoch erbracht werden muß! Um hier einen „noch“ akzeptablen Ausgleich zu schaffen, müssen zusätzliche Methoden eingesetzt werden, auf die noch eingegangen wird.

Schließlich bleibt noch das Problem, daß die direkte Bestimmung aus dem Headspaceglas nur ein einziges Mal durchgeführt werden kann. Eine Wiederholungsmessung ist nicht möglich!

Stehen keine zwei identischen Headspacegläser (gleiche Probenahmebedingungen) zur Verfügung, so kann im Zweifelsfall nie eine Doppelbestimmung durchgeführt werden.

## Versuch des Ausgleiches bei der Direktbestimmung aus dem Headspace

Anhand der nachfolgenden Skizzen und der Beschreibung soll aufgezeigt werden wie der analytische Fehler teilweise ausgeglichen werden kann und der ermittelte Wert so nah wie möglich an den tatsächlichen Gehalt in der Headspaceprobe herangeführt wird.



Allen Proben, inklusive dem Kalibrierungs-oder Kontroll-Headspace (entsprechend den Ausführungen zur QS die entsprechende Anzahl) wird die gleiche Menge an internem Standard (Toluol-d8) zugegeben. Bei dem Kalibrierungs-Glas (das auf die eigentliche Grundkalibrierung des GC-MS abgestimmt ist) wird der Analysenwert dem vorgegebenen Sollwert entsprechen (z.B. 20 µg/l).

Da das System genau auf diese Volumina (7,0 ml Inhalt und 3,0 ml Dampfraum) kalibriert ist (d.h. von dem definierten internen Standard wird immer die gleiche Menge in die 3 ml Dampfraum –Gasphase- übergehen), werden bei den zwei anderen Proben folgende Abweichungen auftreten:

Probe 1 mit 5 ml Probe und 5 ml Dampfraum:

$$Dv_{\text{haben}} \text{ Dampfraumvolumen}_{\text{haben}} = 5 \text{ ml}$$

$$Dv_{\text{soll}} \text{ Dampfraumvolumen}_{\text{soll}} = 3 \text{ ml}$$

$$Dv_{\text{haben}} \div Dv_{\text{soll}} = \text{Faktor } f = 1,67$$

Dieser Faktor wird bei der Orga Lab GmbH durch die Zugabe des internen Standards Toluol-d8 ausgeglichen, da der interne Standard im Dampfraum anteilmäßig auch kleiner wird. Ohne die Zugabe des internen Standards würde folgendes falsches Ergebnis ermittelt werden:

$$\text{Angenommen die Probe enthält } 200 \text{ µg/l LCKW} \div 1,67 = 119,8 \text{ µg/l } \mathbf{\text{Minderbefund } 40\%}$$

Ein weiterer großer Fehler liegt jedoch noch im unterschiedlichen Probevolumen.

$$Pv_{\text{soll}} \text{ Probevolumen}_{\text{soll}} = 7 \text{ ml}$$

$$Pv_{\text{haben}} \text{ Probevolumen}_{\text{haben}} = 5 \text{ ml}$$

$$Pv_{\text{soll}} \div Pv_{\text{haben}} = \text{Faktor } f = 1,4$$

$$\text{Angenommen die Probe enthält } 200 \text{ µg/l LCKW} \div 1,4 = 142,8 \text{ µg/l } \mathbf{\text{Minderbefund } 28,6\%}$$

Dieser Faktor kann nicht durch den internen Standard ausgeglichen werden. Hier muß jede einzelne Probe = jedes einzelne Headspaceglas ausgewogen werden !!! um so die tatsächliche Probenmenge zu ermitteln, um dann den gemessenen Wert mit diesem Faktor zu korrigieren! Ein großer Aufwand für das Laboratorium.

$$HS_{\text{leer}} \text{ Headspaceglas}_{\text{leer}} = 12,6 \text{ g (pro Charge wird dies bei der Orga Lab GmbH überprüft)}$$

Ungenauigkeit innerhalb der einzelnen Chargen ± 2,5%

$$HSP_{\text{voll}} \text{ Headspaceglas+Probe}_{\text{voll}} = 17,6 \text{ g}$$

$$HSP_{\text{voll}} \text{ Headspaceglas+Probe}_{\text{voll}} = 17,6 \text{ g} - HS_{\text{leer}} \text{ Headspaceglas}_{\text{leer}} = 12,6 \text{ g} = 5,0 \text{ g Probe}$$

$$7,0 \text{ g soll} \div 5,0 \text{ g haben} = \text{Korrekturfaktor } f_k = 1,4$$

Nun wird der gemessene „falsche“ Wert z.B. 142,8 µg/l mit dem Korrekturfaktor multipliziert um so das tatsächliche Ergebnis zu ermitteln:

$$142,8 \text{ µg/l} * 1,4 = 199,9 \text{ µg/l}$$

Probe 2 mit 3 ml Probe und 7 ml Dampfraum.

Noch dramatischer stellt sich dies bei noch kleineren Probenvolumina dar. Anbei die Zusammenfassung nach dem oben genannten Schema:

$$Dv_{\text{haben}} \text{ Dampfraumvolumen}_{\text{haben}} = 7 \text{ ml}$$

$$Dv_{\text{soll}} \text{ Dampfraumvolumen}_{\text{soll}} = 3 \text{ ml}$$

$$Dv_{\text{haben}} \div Dv_{\text{soll}} = \text{Faktor } f = 2,33$$

Angenommen die Probe enthält 200 µg/l LCKW  $\div 2,33 = 85,8 \text{ µg/l}$  **Minderbefund 57%**

$$Pv_{\text{soll}} \text{ Probevolumen}_{\text{soll}} = 7 \text{ ml}$$

$$Pv_{\text{haben}} \text{ Probevolumen}_{\text{haben}} = 3 \text{ ml}$$

$$Pv_{\text{soll}} \div Pv_{\text{haben}} = \text{Faktor } f = 2,33$$

Angenommen die Probe enthält 200 µg/l LCKW  $\div 2,33 = 85,8 \text{ µg/l}$  **Minderbefund 57%**

Wird in einem Laboratorium keine dieser Korrekturmaßnahmen angewandt (Interner Standard und Auswaage der Headspacegläser) so ergibt sich infolge der Multiplikation ein Faktor (oder Fehler-Faktor) von 5,43 ( $2,33 \times 2,33$  / entsprechend dem zuletzt genannten Beispiel). Dies bedeutet aus tatsächlichen 200 µg/l werden 36,8 µg/l !!

## **Vertrauensbereiche von Ergebnissen und Interpretationsmöglichkeit**

Im Laufe des Vortrages wurde schon oft das Wort Vertrauensbereiche verwendet und schon teilweise erklärt. Wie gesagt, der Vertrauensbereich ist kein statischer Wert sondern hängt sehr stark von der allgemeinen Qualität in einem Laboratorium ab und spiegelt den Zustand von Gerät und Standards wieder. Es wird wahrscheinlich keine zwei Laboratorien geben, die für einen Parameter einen exakt identischen Vertrauensbereich haben. Der Vertrauensbereich wird statistisch durch die Grundkalibrierung ermittelt und durch ständige Überprüfung erneut bestätigt oder angepaßt.

**Der Vertrauensbereich gibt die Messunsicherheit eines Ergebnisses für einen bestimmten Parameter unter definierten Bedingungen an.**

Dies bedeutet, daß, egal welcher Parameter analysiert wird, immer eine gewisse Ungenauigkeit (**Anlage 9**) vorhanden ist, die durch verschiedene Einflüsse (Gerät, Umgebungsbedingungen, statistische Einflüsse, Standards) hervorgerufen wird.

Betrachtet man sich z.B. die Kalibriergerade für cis-1,2-Dichlorethen, so wird deutlich, daß gerade bei niedrigen Konzentrationen die relative Ergebnisunsicherheit VB leicht bei 80% liegt, wohingegen die Ergebnisunsicherheit bei zunehmender Konzentration abnimmt (z.B. bei 10 µg/l ungefähr 8%).

Wie stellt sich diese nun in der Praxis dar? Im Normalfall bekommt der Auftraggeber ein Prüfprotokoll, in dem die jeweiligen LCKW-Einzelparameter quantifiziert angegeben sind.

Parameter	Befund	Einheit	Methode
1,1-Dichlorethen	11	µg/l	DIN 38407-F5
trans-1,2-Dichlorethen	< 0,5	µg/l	DIN 38407-F5
cis-Dichlorethen	1,3	µg/l	DIN 38407-F5
Dichlormethan	< 1	µg/l	DIN 38407-F5
Trichlormethan	< 0,5	µg/l	DIN 38407-F5
Tetrachlormethan	< 0,5	µg/l	DIN 38407-F5
1,1,1-Trichlorethan	68	µg/l	DIN 38407-F5
Trichlorethen	9,6	µg/l	DIN 38407-F5
Tetrachlorethen	< 0,5	µg/l	DIN 38407-F5
Chlorethen	< 1	µg/l	DIN 38413-P2
Summe der LCKW	89,9	µg/l	

#### Beispiel einer Ergebnisangabe für LCKW

Die Angabe von absoluten Zahlen ist unseres Erachtens nicht sinnvoll. Ohne die Angabe der Messunsicherheit / Vertrauensbereich kann der Auftraggeber nicht abschätzen, wie genau die Messungen sind und inwieweit das Laboratorium überhaupt weiß, wie exakt es arbeitet.

Nur wenn im Prüfbericht (**Anlage 10**) die Messunsicherheit angegeben wird, kann sich der Auftraggeber ein Bild von der Genauigkeit machen und die Ergebnisse auch entsprechend bewerten und so vielleicht falsche Entscheidungen oder unnötige Maßnahmen vermeiden.

Aber auch hier sei daran erinnert, daß sich der Auftraggeber für chemische Analysen nicht nur mit entsprechenden, unserer Meinung nach richtigen Prüfberichten (Parameter, Prüfmethode, Einheit, Datum der Messung, Angabe der Messunsicherheit) zufrieden geben sollte, sondern auch von Zeit zu Zeit sich die entsprechenden Basisdaten des betreffenden Laboratoriums ansieht, um zu kontrollieren, ob die ständige Überprüfung der Qualität, des Vertrauensbereiches und der Messunsicherheit gewährleistet ist. Dies gilt natürlich auch bei der erstmaligen Zusammenarbeit oder Auswahl eines geeigneten Laboratoriums. Sicherlich ein wenig aufwendig und zeitintensiv, aber bei Entscheidungen, die schnell in die Millionen (z.B. bei Sanierungen) gehen könnten, ein akzeptabler Aufwand.

**Ein nach DIN EN 45001 akkreditiertes Laboratorium muß diese Daten vorhalten !**

*Die Mehrheit der Analytiker, und ich schließe mich da nicht aus, macht den allgemeinen Fehler, das Ergebnis ohne Abschätzung des Vertrauensbereiches anzugeben. Ein Grund dafür mag die Erfahrung mit den Juristen sein, die einen Analysenwert ohne  $\pm$  zum Vergleich mit einem Grenzwert haben wollen, selbst dann, wenn der „Grenzwert“ nur eine „Richtzahl“ oder dergleichen ist.*

Dr. H. Hagenguth, Landesamt für Wasserwirtschaft, 12/97

## **Schnittstelle und Informationsaustausch Auftraggeber und Labor**

Gleich am Anfang meines Vortrages habe ich über die Probleme bei der Probenahme berichtet. Hier kann das Laboratorium als Unterstützung für den Auftraggeber nur beratend tätig sein (wenn die Probenahme durch den AG durchgeführt wird). Doch dies sollte ein qualifiziertes Laboratorium auch ernst nehmen und ständig pflegen.

Wichtig, und dies sollte bei Geschäftspartner möglich sein, ist der Informationsfluß. Wie bereits mehrfach beschrieben, sind exakte Angaben zu der zu untersuchenden Probe ein mehr als hilfreiches Instrument, Mißverständnisse oder Fehler zu vermeiden.

Im Gegenzug muß das Laboratorium aber auch eine gewissenhafte Untersuchung der anvertrauten Proben garantieren können. Die Auswahl eines Laboratoriums, das nach DIN EN 45001 akkreditiert ist, ist sicherlich ein erster Schritt. Doch auch hier sollte darauf geachtet werden, daß nicht nur die Akkreditierungsurkunde des Labors eingesehen wird, sondern auch die Anlagen dazu (**Anlage 11**). Denn nur in den Anlagen stehen die Prüfverfahren, für die das Labor zugelassen ist. Was bringt Ihnen ein Laboratorium, das seine Kompetenz für die Schwermetallanalytik nachgewiesen hat, Sie aber eine Serie an LCKW-Proben analysieren lassen wollen. Bitte bedenken Sie dies auch im Sinne einer möglichen Haftungsfrage. Sie sind als der eigentliche Auftragnehmer (Auftraggeber → Auftragnehmer → Labor) dazu verpflichtet, sich zu vergewissern, daß das Labor die erforderlichen Kompetenznachweise besitzt! Das gilt natürlich auch bei der Vorlage von Ringversuchsbestätigungen. Nur bestandene Ringversuche, bezogen auf den oder die Parameter, die Sie analysiert haben wollen, sind als Eignungsnachweis und Bestätigung sinnvoll. Hilfreich ist es auch, daß Sie vor der Auftragsvergabe sich das Labor Ihres Vertrauens ansehen. Auch wenn Sie nicht aus dem Bereich der Analytik kommen, kann der gesunde Menschenverstand eine Einschätzung vornehmen (Sauberkeit, Ordnung, Personal, Räumlichkeiten, etc.).

Die intensive Zusammenarbeit zwischen Ihnen und dem Labor, der ständige Austausch an Informationen und das konstruktive Gespräch können helfen, viele Fehler schon im Ansatz zu vermeiden.

Lassen Sie sich von Ihrem Labor die benötigten Gefäße stellen (planen Sie hierzu ein paar Tage Vorlaufzeit ein oder halten Sie selbst einige Gefäße in Ihrem Büro vor) und liefern Sie dem Labor ausreichend Informationen, dadurch wird die Bearbeitungszeit Ihrer Proben mit Sicherheit nicht länger. Die Ergebnisse werden sicherer und helfen beiden Seiten, die tägliche Arbeit zu erleichtern. Rückfragen werden seltener oder ganz unnötig. Ein wichtiger Schritt in die richtige Richtung für

### **Die Qualität in der Bearbeitung von Umweltproben**

Verwendete Schriften:

Analytische Qualitätssicherung im Umweltbereich	BIfU 1997
Grundwasserüberwachungsprogramm Handbuch Wasser 3	LfU BW 1997
Lehrgang II für Probenehmer	VEGAS 1998
Literaturstudie „Stand des Wissens bezüglich der Beprobung“	LfU BW 1998
Grundwasserüberwachungsprogramm BW	LfU BW 1996
DIN 38407-F 5	DEV 1991