Qualitätsregelkarten – einfache Handhabung, aber:

Statistisch betrachtet komplexer

Maximilian Kolb, Peter Polak

Die analytische Qualitätssicherung hat enorm an Bedeutung gewonnen. Zur internen Qualitätssicherung werden zunehmend Qualitätsregelkarten (auch als Kontrollkarten bezeichnet) eingesetzt. Die Handhabung ist sehr einfach, der statistische Hintergrund jedoch etwas komplexer. Am Beispiel der Mittelwertkarte wird beides erläutert.

Die Qualitätssicherung hat in der Analytischen Chemie in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen. Zwar wurde selbstverständlich auch früher Qualitätskontrolle betrieben, aber vor allem durch die Akkreditierung nach DIN/ISO 45001ff (ab 1.1.2003 ISO/IEC 17025) hat eine gewisse Standardisierung und auch größere Gewichtung von Qualitätssicherungsmaßnahmen stattgefunden. Des weiteren hat auch die Bedeutung statistischer Betrachtungen zugenommen. Die Qualitätssicherung ist im Qualitätssicherungshandbuch, dem zentrale Bedeutung zukommt, zu dokumentieren.

In der Analytischen Qualitätssicherung AQS wird zwischen Externer Qualitätssicherung (z. B. Teilnahme an Ringversuchen) und Interner Qualitätssicherung unterschieden. Zur internen Qualitätssicherung werden zunehmend Qualitätsregelkarten (Kontrollkarten) eingesetzt [1,2,3], deren Verwendung sich in der industriellen Serienproduktion seit Jahrzehnten bewährt hat. Qualitätsregelkarten sind allgemein ein Hilfsmittel der Qualitätslenkung von Prozessen. Unter einem Prozeß wird ein Fertigungsschritt oder werden mehrere Fertigungsschritte verstanden, die durch Mensch, Maschine (Analysengerät), Material (Chemikalien), Methode, Mitwelt (Arbeitsbedingungen wie Raumtemperatur), die „5 M“, beeinflußt werden. Diese Definition läßt sich problemlos auch auf den Prozeß „Analytik“ anwenden. Die Qualitätsregelkarte ist dabei als Glied in einem Rückkoppelungskreis zu betrachten, d. h. aufgrund des Untersuchungsergebnisses einer in bestimmten Abständen gezogenen Stichprobe wird in einen Prozeß eingegriffen oder nicht. Je nach Fragestellung und Untersuchungsaufwand werden unterschiedliche Qualitätsregelkarten verwendet (Mittelwert-, Einzelwert-, Zentralwert-, Standardabweichung, Spannweite-, Wiederfindungsrate-, Blindwertkarte). Das Handling und der statistische Hintergrund sind für alle gleich. Im folgenden soll nur die Mittelwertkarte betrachtet werden.

Die Autoren

Prof. Dr. Maximilian Kolb studierte Chemie an der Technischen Universität München. An der Fachhochschule Aalen vertritt er im Fachbereich Chemie die Gebiete Technische Chemie, Umweltschutz und Statistik. Peter Polak studierte an der Ludwig-Maximilians-Universität München Mathematik und Physik und ist zur Zeit Studienreferendar.

Handhabung der Mittelwertkarte

Bei Anwendung der Mittelwertkarte muß ein Sollwert (μ_1) gegeben sein oder als Mittelwert ($\bar{\bar{x}}$) aus einer größeren Anzahl von Messungen (Vorperiode) berechnet werden. Dieser Wert wird auf der Ordinate der Kontrollkarte als Parallele zur Abszisse eingetragen. Auf der Abszisse wird die laufende Nummer der (späteren) Messung oder das Datum aufgetragen. Mit der Standardabweichung (bekannt (σ) oder aus Messungen (s) der Vorperiode – s. u. – ermittelt) werden Eingriffsgrenzen und Warngrenzen berechnet und ebenfalls als Parallelen zur Abszisse eingetragen. Die Berechnung der Eingriffs- und Warngrenzen wird wie in Tabelle 1 gezeigt durchgeführt.

Die Berechnung der Grenzen kann also mit Vielfachen der Standardabweichung ($3\sigma \triangleq 99{,}7$ % der Werte, $2\sigma \triangleq 95{,}5$ % der Werte) oder als Funktion der Irrtumswahrscheinlichkeit α bzw. α' berechnet werden. Für die Ermittlung der Eingriffsgrenzen wird α oft 1 % (d. h. Grenzen erfassen 99 % der Werte), für die Ermittlung der Warngrenzen $\alpha' = 5$ % (d. h. Grenzen erfassen 95 % der Werte) gesetzt. Die Abszissenwerte u der Standard-Normalverteilung betragen dann – wie aus Tabellen zu entnehmen ist – 2,57 bzw. 1,96 anstatt 3 bzw. 2, wenn die Grenzen als Vielfaches der Standardabweichung berechnet werden. Da eine Mittelwertkarte betrachtet wird, muss die Standardabweichung durch

$\sqrt{n}$ (n = Anzahl der Messungen)

dividiert werden, um die geringere Standardabweichung von Mittelwerten im Vergleich zu Einzelwerten zu erfassen. Abbildung 1 zeigt beispielhaft eine Mittelwertkarte.

Obere Eingriffsgrenze	$\bar{x}_{OE}$	$\bar{x}_{OE}=\mu_1+\frac{3\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{OE}=\bar{x}+\frac{3s}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{OE}=\mu_1+u_{1-\frac{\alpha}{2}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{OE}=\bar{x}+u_{1-\frac{\alpha}{2}}\frac{s}{\sqrt{n}}$
Untere Eingriffsgrenze	$\bar{x}_{UE}$	$\bar{x}_{UE}=\mu_1-\frac{3\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{UE}=\bar{x}-\frac{3s}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{UE}=\mu_1-u_{1-\frac{\alpha}{2}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{UE}=\bar{x}-u_{1-\frac{\alpha}{2}}\frac{s}{\sqrt{n}}$
Obere Warngrenze	$\bar{x}_{OW}$	$\bar{x}_{OW}=\mu_1+\frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{OW}=\bar{x}+\frac{2s}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{OW}=\mu_1+u_{1-\frac{\alpha'}{2}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{OW}=\bar{x}+u_{1-\frac{\alpha'}{2}}\frac{s}{\sqrt{n}}$
Untere Warngrenze	$\bar{x}_{UW}$	$\bar{x}_{UW}=\mu_1-\frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{UW}=\bar{x}-\frac{2s}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{UW}=\mu_1-u_{1-\frac{\alpha'}{2}}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$\bar{x}_{UW}=\bar{x}-u_{1-\frac{\alpha'}{2}}\frac{s}{\sqrt{n}}$

Tabelle 1:

μ_1 Mittelwert, σ Standardabweichung der Grundgesamtheit
$\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung der Stichprobe, ermittelt z. B. aus Messungen einer Vorperiode
u Abszissenwert der Standard- Normalverteilung
α Irrtumswahrscheinlichkeit für Festlegung der Eingriffsgrenzen
α' Irrtumswahrscheinlichkeit für Festlegung der Warngrenzen
n Stichprobenumfang für Festlegung der Grenzen und Stichprobe aus dem laufenden Prozess

Feststellen der Außerkontrollsituation

Während des laufenden Prozesses (hier Ermittlung von Analysenergebnissen) wird z. B. in bestimmten Intervallen eine Stichprobe gezogen und untersucht (hier z. B. ein Standard mehrmals analysiert). Der Mittelwert wird in die Kontrollkarte eingetragen. Eine „Außerkontrollsituation" wird üblicherweise konstatiert, wenn

- 1 Wert außerhalb der Eingriffsgrenzen liegt,
- 7 aufeinander folgende Werte auf einer Seite der Zentrallinie liegen,
- 7 aufeinander folgende Werte aufsteigend bzw. absteigend sind,
- 2 von 3 Werten zwischen Warngrenze und Eingriffsgrenze liegen.

Bei „Außerkontrollsituation" wird in den Prozess eingegriffen, d. h., nach der Ursache gesucht. Die Handhabung der Kontrollkarten ist also sehr einfach, der statistische Hintergrund jedoch etwas komplizierter. Er soll im folgenden dargelegt werden.

Statistische Betrachtungen

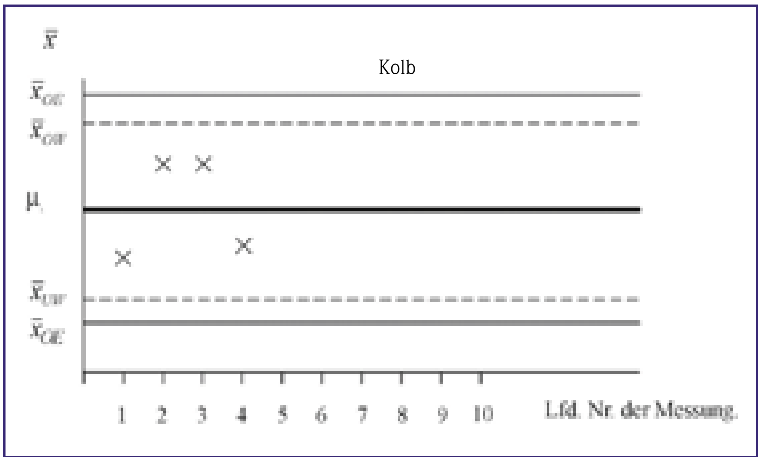
In der statistischen Testtheorie ist es üblich, zunächst eine Nullhypothese H_0 und eine Alternativhypothese H_1 aufzustellen. Die Nullhypothese bedeutet, daß der (unbekannte) Mittelwert μ des laufenden Prozesses dem Sollwert μ_1 entspricht, bei der Alternativhypothese ist dies nicht der Fall.

$$H_0 : \mu = \mu_1$$

$$H_1 : \mu \neq \mu_1$$

Die Hypothesen sollen mittels der Mittelwerte der Stichprobenmessungen geprüft werden. Wie

Abbildung 1: Mittelwertkarte mit Warngrenzen und Eingriffsgrenzen, die eingezeichneten Punkte sind die Mittelwerte $\bar{x}$ der Stichproben.



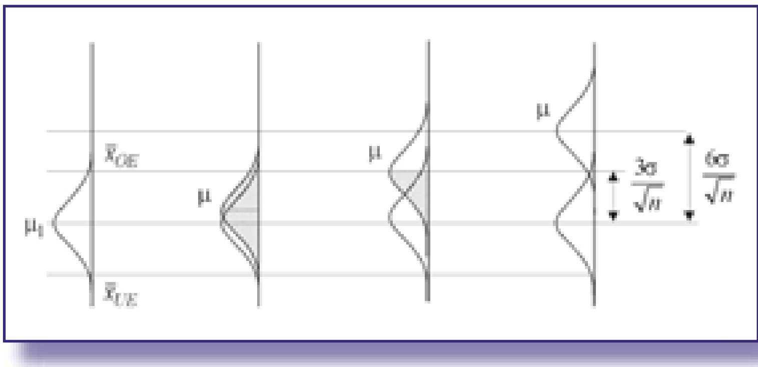


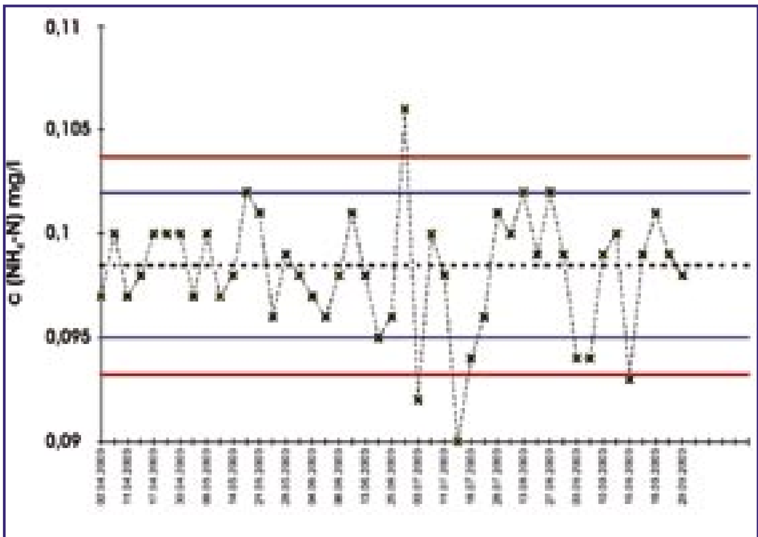
Abbildung 2: Verschiebung des Mittelwerts μ des laufenden Prozesses gegenüber Sollwert μ1 und daraus resultierende Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art

bei allen statistischen Tests akzeptiert man dabei eine gewisse Irrtumswahrscheinlichkeit, sogenannte Fehler 1. Art und Fehler 2. Art.

Fehler 1. Art

Wenn der Mittelwert der Stichprobe (eine „Stichprobe" kann im Sinne der Statistik auch aus mehreren Einzelproben bestehen) über der Eingriffsgrenze liegt, wird der Prozess gestoppt und nach einem Fehler gesucht, d. h. H_0 wird abgelehnt. Allerdings können auch bei „Prozess-in-Kontrolle" Werte außerhalb der Eingriffsgrenze vorkommen, z. B. – wenn der 3 σ-Bereich der Normalverteilung betrachtet wird – mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,3 %. Die Ablehnung der H_0-Hypothese, wird – obwohl sie gilt, der Prozeß also unter Kontrolle ist – als Fehler 1. Art bezeichnet. Das Risiko, die Irrtumswahrscheinlichkeit ist im Beispiel gleich 0,3 %.

Abbildung 3: Qualitätsregelkarte für die photometrische Bestimmung von Ammonium



Fehler 2. Art

Unter Fehler 2. Art versteht man die Akzeptanz der H_0-Hypothese, obwohl sie nicht gilt, der Prozess also

nicht unter Kontrolle ($\mu \neq \mu_1$) ist. Der Sachverhalt läßt sich am besten an Hand folgender Skizzen erklären (Abbildung 2).

Auf der Ordinate ist die Dichtefunktion der Normalverteilung für den Sollwert aufgetragen. Für den Fall, dass eine relativ geringe Verschiebung des Mittelwertes des laufenden Prozesses stattgefunden hat (2. Bild von links), wird man trotzdem aufgrund des Mittelwerts der Stichprobe in den meisten Fällen (beinahe 99,7 %) die Nullhypothese ($\mu=\mu_1$) akzeptieren (obwohl sie nicht gilt), da der gefundene Mittelwert fast immer im schraffierten Bereich liegt. Bei einer Verschiebung des Mittelwerts des laufenden Prozesses auf z. B. den Wert

$$\bar{x}_{OE}$$

(3. Bild von links) wird man immer noch aufgrund des Mittelwerts der Stichprobe in nahezu 50 % der Proben die Nullhypothese akzeptieren. Erst wenn sich μ um z. B.

$$\frac{6\sigma}{\sqrt{n}}$$

verschoben hat (rechtes Bild von Abb. 2), wird man nur in 0,15 % – (100% - 99,7%):2 – der Fälle irrtümlicherweise H_0 akzeptieren, der Fehler 2. Art beträgt also nur 0,15%. Die Wahrscheinlichkeit für Fehler 2. Art (H_0 wird akzeptiert, obwohl H_1 gilt) ist also von der Differenz $|\mu_1 - \mu|$ abhängig.

Oft wird in Monographien eine sogenannte Wirkungskennlinie W (Wahrscheinlichkeit, dass Mittelwertverschiebung nicht erkannt wird) in Abhängigkeit von der dimensionslosen Mittelwertverschiebung

$$\frac{|\mu_1 - \mu|}{\sigma}$$

und der Stichprobengröße n dargestellt. Man muss sich jedoch klar darüber sein, dass dabei die Wahrscheinlichkeit, dass die Mittelwertverschiebung nicht erkannt wird, bei der ersten nach der Verschiebung gezogenen Einzelprobe betrachtet wird. Die Eingriffs- und Warngrenzen sind jedoch aus einer größeren Zahl n von Messungen festgelegt worden. Dabei ergibt sich dann natürlich, dass eine Verschiebung umso eher konstatiert wird, je größer n ist, da dann die Grenzen enger sind.

Die 7-Werte-Regel

Eine Außerkontrollsituation wird ebenfalls konstatiert, wenn 7 aufeinander folgende Werte auf einer Seite der Zentrallinie liegen oder auf – bzw. absteigende Tendenz aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist maximal $0{,}5^7 = 0{,}0078$ (ca. 0,8 %), also sehr gering.

Außerkontrollsituation bei 2 von 3 Werten zwischen Eingriffsgrenze und Warngrenze

Wenn 2 von 3 Werten zwischen Eingriffsgrenze (z. B. $\alpha = 1$ %) und Warngrenze ($\alpha' = 5$ %) liegen, wird ebenfalls eine Außerkontrollsituation konstatiert. Die Wahrscheinlichkeit, dass Werte zwischen diesen Grenzen liegen ist 4 % (0,04), bei $3\sigma-$ bzw. $2\sigma-$ Grenzen 99,7 % - 95,5 % = 4,2 %. Die Wahrscheinlichkeit, dass 2 von 3 Messwerten zwischen Eingriffsgrenzen und Warngrenzen liegen, ist $0{,}04 \cdot 0{,}04 \cdot 3 = 0{,}0048$ (0,48 %) und damit im Bereich der Wahrscheinlichkeit beim 7-Wertekriterium. Der Faktor 3 kommt daher, dass beim 2 von 3- Kriterium sowohl AAB, ABA und BAA möglich ist. A bedeutet dabei, dass der Wert zwischen den Grenzen liegt, B bedeutet, dass der Wert unterhalb der Warngrenzen liegt.

Abbildung 3 zeigt den realen Fall einer Qualitätsregelkarte für die photometrische Ammoniumbestimmung. Da die Kontrollstandards nur einmal analysiert werden, ist in diesem Fall auch bei Festlegung der Warngrenzen

$$\bar{x} \pm 2s$$

und Eingriffsgrenzen

$$\bar{x} \pm 3s$$

die Standardabweichung nicht durch $\sqrt{n}$ zu dividieren. Die Außerkontrollsituationen waren durch den Wechsel des Operateurs bedingt. Nach Neukalibrierung war das Verfahren wieder unter Kontrolle. Mittelwert und Standardabweichung wurden in einer Vorperiode aus 19 Messungen ermittelt.

Literatur

[1] Mittag, H.- J.: Qualitätsregelkarten, Carl Hanser Verlag München Wien 1993

[2] Doerffel, K.: Statistik in der Analytischen Chemie, Wiley-VCH 1990

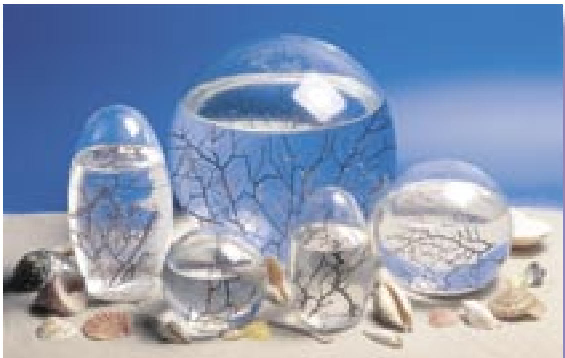
[3] Danzer, K., Hobert, H., Fischbacher, C., Jagemann, K.-U. Chemometrik,Springer-Verlag Berlin

AUFSÄTZE

Halten Sie ein Ökosystem mit Tieren und Pflanzen in Ihren Händen:

Eine Glaskugel im ökologischen Gleichgewicht

Hellrote Garnelen, Mikroorganismen und Algen leben gemeinsam in Wasser mit Meerwasser-ähnlicher Salzkonzentration. Sie sind vollständig von Glas umschlossen; es findet kein Gas- oder anderer Stoffaustausch mit der Umwelt außerhalb des Glases statt! Triebfeder für das Leben im Glas ist einzig das eingestrahlte Licht.



Winzige Algen, zum Teil an getrockneten Gorgonien, erzeugen aus Kohlendioxid Sauerstoff. Dazu benötigen sie Lichtenergie. Die Garnelen atmen den Sauerstoff und fressen Algen sowie im Wasser vorhandene Bakterien. Diese wiederum formen die tierischen Abfallstoffe in Nährstoffe für die Algen um. Ebenso erzeugen Garnelen und Bakterien Kohlendioxid für die pflanzlichen Lebensformen...

In solch einer Ecosphere leben die Garnelen typischerweise zwei Jahre, können aber auch bis zu zehn Jahre alt werden. Dafür galt es beispielsweise, Garnelen zu finden, die sich nicht gegenseitig fressen. Auch jeder Besitzer einer Ecosphere muss das Gleichgewicht des Lebens im Auge behalten. So führt zuviel Licht zu starkem Algenwachstum – und darüber hinaus zu für die Garnelen unverträglichen pH-Werten im Wasser. Ebenso ist eine möglichst gleichmäßige Raumtemperatur nötig.

Wie Sie Ihre Ecosphere erhalten: Siehe letzte Seite dieser CLB!