

Mitt. österr. geol. Ges.	79 (1986) Umweltgeologie- Band	S. 175-191 7 Abb., 2 Tab.	Wien, Dezember 1986
--------------------------	--------------------------------------	------------------------------	---------------------

Externe Laborkontrolle für umweltbezogene Geochemieprojekte – Notwendigkeit oder übertriebener Aufwand?

Von Clemens REIMANN*)

Mit 7 Abbildungen und 2 Tabellen

Zusammenfassung

Im Rahmen eines Bodengeochemieprojektes wurden 860 Bodenproben auf 27 Elemente, pH-Wert, Eh-Wert, Leitfähigkeit, Glühverlust und CO₂-Gehalt analysiert. Pro 20 Proben (= 1 Analysenblock) wurden je ein Standard und ein Duplikat einer Probe eingefügt. Bei der Auswertung der Ergebnisse von 43 Analysen des Projektstandards und 43 Duplikatanalysen ergaben sich hinsichtlich der Analysenqualität folgende Beobachtungen: (1) plötzliche Wechsel im Wertebereich der Analysenergebnisse des Standards, (2) Analysendrift, (3) einzelne Ausreißer bei den Standardanalysen, (4) Wechsel in der Variabilität der Analysenergebnisse zwischen mehreren Blöcken, (5) deutlich höhere Bestimmungsgrenzen als die vom Labor angegebenen Nachweisgrenzen für einige Elemente und (6) für P, S, W eine analysenverfahrensbedingt so hohe Variabilität, daß sich mindestens ¼ aller Analysen für diese Elemente nicht sinnvoll auswerten lassen. Daher mußte das Labor eine Reihe von Analysenblöcken auf die betroffenen Elemente kostenlos erneut analysieren. Bei der Datenauswertung konnten die Ergebnisse der Qualitätskontrollen berücksichtigt werden.

Ohne projektbegleitende, laborunabhängige Qualitätskontrolle kann nach vorliegenden Ergebnissen die Auswertung von geochemischen Meßwerten zu schwerwiegenden Irrtümern führen. Die Vergleichbarkeit von Analysen über einen längeren Zeitraum hinweg sowie zwischen zu verschiedenen Zeiten durchgeführten Analysen ist ohne projektbegleitende Qualitätskontrolle – auch heutzutage und bei Einsatz eines international renommierten Labors – nicht gesichert. Für Umweltgeochemieprojekte ist eine laborexterne Analysenkontrolle daher als Notwendigkeit und unabdingbare Forderung zu betrachten.

Abstract

For a geochemical soil survey covering 90 km² in the Austrian Alps, a total of 860 soil samples have been analysed for 27 elements, pH, Eh, conductivity, LOI and CO₂. Into each batch of 20 samples one control reference sample (CRS) and one blind duplicate were inserted for laboratory independent analytical quality control (AQC) purposes.

*) Anschrift des Verfassers: Dr. C. REIMANN, Forschungsgesellschaft Joanneum, Roseggerstr. 15, A-8700 Leoben, Österreich.

Sudden changes in analytical variability, single outliers in the analyses of CRS, changes in the mean for certain elements between the first 25 and the last 18 batches for the CRS, some considerably higher detection limits than those quoted by the laboratory and for P, S and W an analytical variability that covers more than 75% of the total variability of all samples have been observed when evaluating 43 CRS and 43 blind duplicate analyses.

These results demonstrate, that – even when field consistency is guaranteed – AQC is still a must for any geochemical survey. In the context of national geochemical surveys for the production of a geochemical atlas the whole reason of the survey is to facilitate national comparison. For monitoring changes in element contents with time for environmental research comparability of data must be guaranteed for many years to come. Without AQC, however, comparisons of geochemical data generated at different times will be unreliable.

Inhalt

1. Einleitung	176
2. Analysemethoden	177
3. Projektbegleitende Laborkontrolle	178
3.1. Voraussetzungen	178
3.2. Ergebnisse	178
Danksagung	190
Literatur	190

1. Einleitung

Die Tatsache, daß die Analysenergebnisse von Proben, die in verschiedenen Labors gemessen wurden, oft ganz erstaunliche Differenzen aufweisen, ist bekannt. Ebenso können Proben, die in ein und demselben Labor zu verschiedenen Zeiten analysiert wurden, deutlich unterschiedliche Analysenwerte liefern. Mit der Entwicklung von Präzisionsanalysengeräten, welche weitgehend automatisiert arbeiten und binnen weniger Minuten Analysenwerte für 30–40 oder mehr Elemente je Probe liefern, gerät die Notwendigkeit einer eigenen, projektbegleitenden Laborkontrolle jedoch mehr und mehr in Vergessenheit. Es entsteht der Eindruck, die Wissenschaftler seien der Auffassung erlegen, je teurer das Analysengerät und je schöner der Analysenausdruck, desto genauer die Analysen.

Besonders die leichte Verfügbarkeit von Analysen und die Tatsache, daß die Meßwerte meist nicht mehr von jenen Leuten interpretiert werden, die die Analysen auch tatsächlich durchführten, verleitet die „Analysenempfänger“, diese Werte kritiklos zu übernehmen. Ein Grund hierfür ist oft das Vertrauen in eine Internkontrolle des Labors, welche eigene, organisatorisch aufwendige und teure Kontrollen überflüssig zu machen scheint.

Doch gerade in der Umweltgeochemie kommt es darauf an, daß die Analysen so genau wie möglich sind. Vor allem muß die Vergleichbarkeit heutiger Analysen mit solchen, die in einigen Jahren zur Feststellung von Zeittrends gemacht werden, garantiert sein.

Im Rahmen eines Bodengeochemieprojektes der Sektion Rohstofforschung/Leoben (RFL) der Forschungsgesellschaft Joanneum (FGJ) wurden 1985 860 Bodenpro-

ben auf 27 Elemente analysiert. Dem beauftragten Labor wurden vertraglich Qualitätsanforderungen vorgeschrieben. Für jedes Element wurden klar definierte Fehlerbereiche für die langfristige Wiederholbarkeit der Analyseergebnisse und die zu erreichende Reproduzierbarkeit vorgegeben. Das Überwachungssystem für die Einhaltung des Vertrages entsprach weitgehend dem des kanadischen Geological Survey (GARRETT et al. 1980). Die laborinterne Qualitätskontrolle erfolgte über laboreigene Standards sowie über Duplikatanalysen von Projektproben.

Die Ergebnisse der zusätzlichen projektbegleitenden Kontrolle anhand der vor Absendung der Proben für das Labor unerkennbar eingefügten Probenduplikate und des Projektstandards werden hier vorgestellt. Sie zeigen, daß eine externe Qualitätskontrolle für Geochemieprojekte unumgänglich ist, sollen Fehlinterpretationen durch analysenverfahrensbedingte Zufallsergebnisse vermieden werden. Darüberhinaus geben die Daten einen guten Eindruck über die tatsächliche Verlässlichkeit moderner Analysemethoden. Die hier erreichten Reproduzierbarkeiten dürften für die meisten Elemente im Rahmen von kommerziellen Großserienanalysen kaum zu unterbieten sein. Die Beziehung zwischen einem einzelnen Analysenwert und dem Wertebereich, für den der Einzelwert tatsächlich steht, kann damit klar erkannt werden.

2. Analysemethoden

Analysiert wurden luftgetrocknete, auf kleiner 0,18 mm (-80 mesh) abgeseibte Bodenproben. Die meisten Analysen wurden von einem international anerkannten kommerziellen Großlabor durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei folgende Methoden:

- Neutronenaktivierung („direct irradiation neutron activation analysis“, INAA) an jeweils ± 10 g Probenmaterial für die Elemente As, Au, Ba, Co, Cr, Fe, Hf, La, Na, Ni, Sb, Ta, Th, U, W und Zn
- „DC-arc-plasma“-Emissionsspektralanalyse (DCP) nach einem HF-HClO₄-HNO₃-HCl-Aufschluß für die Elemente Al, Ba, Ca, K, Mg, P, Si und Sr
- Atom-Absorptions-Spektralphotometrie (AAS) nach einem 1 : 3 HCl-HNO₃-Aufschluß für die Elemente Cu, Mn, Ni, Pb und Zn
- Gravimetrie für S

Der Glühverlust und CO₂-Gehalt der Proben wurden an der Universität Hamburg, Mineralogisch-Petrographisches Institut, gemessen. Der Glühverlust (GLV) wurde durch Gewichtsermittlung vor und nach dreistündigem Glühen der Proben bei 950° C bestimmt. CO₂ wurde konduktometrisch mit einem Carmhographen 6 der Fa. Wösthoff analysiert.

Leitfähigkeit, pH-Wert und Eh-Wert wurden bei der RFL der FGJ gemessen. Der pH-Wert der Proben wurde mit einem Knick Portamess 651-2 mit Standard-Einstabmeßkette mit Gel Elektrolyt und Temperaturfühler sowohl in Wasser als auch in 0,05 m CaCl₂-Lösung gemessen. Die Eh-Werte wurden mit einem WTW pH91 mit Ingold Platinelektrode pT4805 in wäßriger Suspension (und anschließender Umrechnung auf Eh-Werte) bestimmt. Die Leitfähigkeit wurde mit einem WTW LF91 gemessen.

Nähere Einzelheiten können beim Autor erfragt werden.

3. Projektbegleitende Laborkontrolle

3.1. Voraussetzungen

Voraussetzung für die Laborkontrolle ist:

1. Die Erzeugung eines (oder mehrerer) Projektstandards aus dem Untersuchungsgebiet, der/die aus „normalem“ Probenmaterial besteht (bestehen).
2. Die Erzeugung von Analysenduplikaten von normalen Proben.

Für das Projekt wurden auf jeweils 18 Proben ein Standard und ein Duplikat von einer der 18 Proben eingefügt. Dies ergab einen fortlaufend nummerierten Analysenblock von 20 Proben. Das Labor war angewiesen, alle Proben nacheinander entsprechend der fortlaufenden Numerierung zu analysieren. Insgesamt bestanden also 10% aller zu analysierenden Proben aus Kontrollproben. Die Sicherstellung der Qualität der Probenahme erfolgte gesondert – ihre Überwachung wird vorausgesetzt. Für Details wird auf die umfangreiche Fachliteratur verwiesen (PLANT et al. 1975, FLETCHER 1981).

Über den Projektstandard werden die Langzeitvariationen, die im Labor auftreten können (z. B. Gerätedrift, Personalwechsel, Wechsel des Analysenverfahrens etc.) überwacht. Nur so kann garantiert werden, daß die Analysenergebnisse verschiedener Probeneinsendungen – auch über viele Jahre hinweg – vergleichbar sind. Dies ist eine unerläßliche Notwendigkeit für Umweltprojekte, wie auch bei der Erzeugung landesweiter geochemischer Kartenwerke. Probeneinsendungen, in denen gravierende Abweichungen festgestellt werden, müssen vom Labor auf das/die betreffende(n) Element(e) erneut analysiert werden. Über den Projektstandard können aber auch Hinweise auf Probenvertauschungen erhalten werden. Eine erste Abschätzung der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse ist ebenfalls möglich.

Die Analysenduplikate ermöglichen die Kontrolle auf Kurzzeitvariationen und damit die Abschätzung der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse über den gesamten Wertebereich. Zusätzlich kann die tatsächlich gegebene Bestimmungsgrenze (Wert ab dem die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse besser als $\pm 100\%$ wird) berechnet werden. Diese kann erheblich von der vom Labor angegebenen Nachweisgrenze abweichen, die Verwendung von Analysenergebnissen, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, führt zu nicht reproduzierbaren Zufallsausagen.

3.2. Ergebnisse

Die projektbegleitende Laborkontrolle ergab – trotz laborinterner Qualitätskontrollen – Hinweise auf folgende Analysefehler:

1. Deutlich unterschiedliche Analysenergebnisse zwischen zeitlich getrennt analysierten Analysenblöcken (s. Abb. 1, 5)
2. Analysendrift (systematische Zu- oder Abnahme der Analysenwerte mit der Zeit) (s. Abb. 3, 4)
3. Einzelne Analysenblöcke mit völlig abweichenden Analysenergebnissen (s. Abb. 2)
4. Variabilitätsunterschiede zwischen jeweils mehreren zu verschiedenen Zeiten analysierten Blöcken (s. Abb. 1, 5)

- 5. Für die Projektproben nicht eingehaltene Nachweisgrenzen (s. Abb. 7, Tab. 2)
- 6. So hohe Analysenvariabilität, daß der Analysenfehler praktisch den gesamten beobachteten Wertebereich aller Proben überdeckt (s. Tab. 1, P)

Wenn auch nur einer dieser Fehler unerkannt bleibt, hat dies schwerwiegende Folgen bei der Datenauswertung. Fehlinterpretationen sind fast unvermeidlich.

Zusätzlich wurden für 3 Elemente (Zn, Ni, Ba) alle Proben mit zwei verschiedenen Methoden (s. o.) analysiert, sodaß hier direkt der Einfluß der Auswahl der Analysenmethode auf die Analysenqualität gezeigt werden kann.

In Tabelle 1 sind für alle analysierten Elemente sowie für die CO₂-, Glühverlust-, pH-, Eh- und Leitfähigkeitsmessungen die für den Standard erhaltenen Mittelwerte zusammengefaßt. Für den jeweiligen Wertebereich kann gleichzeitig die Reproduzierbarkeit berechnet werden:

$$R_c = \frac{2 S_c}{c} \times 100\%$$

mit R_c = Reproduzierbarkeit im Konzentrationsbereich c , S_c = Standardabweichung und c = Konzentration (hier also der Mittelwert der Standardanalysen) (FLETCHER, 1981). Ein Wert von $R_c = \pm 9\%$ für einen Analysenwert von 71 ppm Zn bedeutet, daß im Mittel 95 von 100 Analysen dieser Probe in einen Wertebereich zwischen 65 und 78 ppm fallen werden, die restlichen 5 Bestimmungen werden aus diesem Wertebereich herausfallen. Tabelle 1 zeigt für alle jeweils vom Labor akzeptierten Standardanalysen die sich ergebende Reproduzierbarkeit der Analysen-

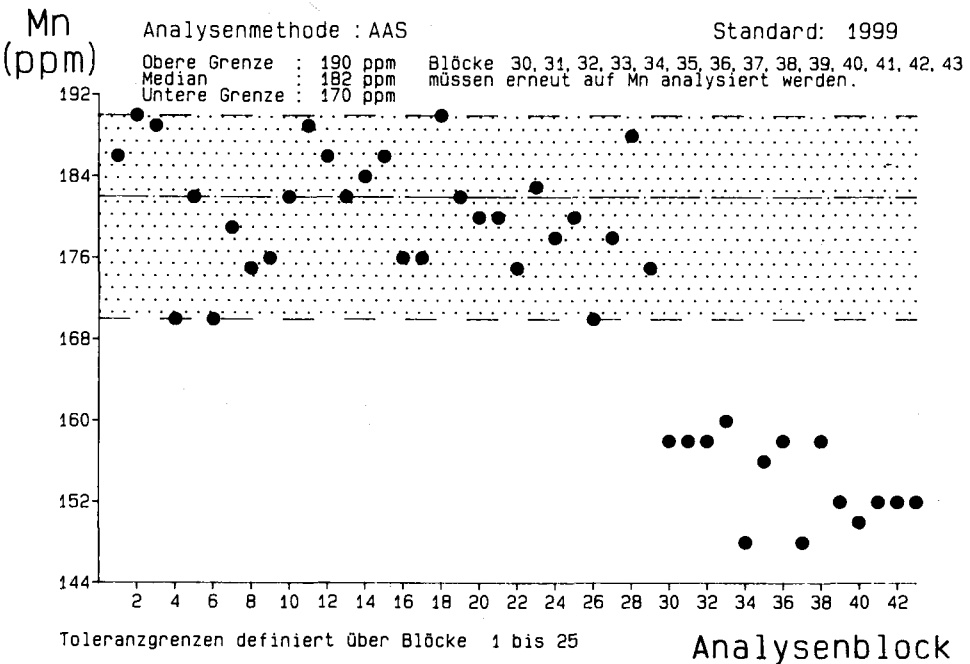


Abb. 1: Analyseergebnisse des Projektstandards für Mangan.

Tab. 1: Zusammenfassung der über die Standardanalysen ermittelten Reproduzierbarkeiten der Analysen.

! Elem. !	! Einh. !	! Analysen-! Methode!	! Anz. ! Beob.!	! Mittelw. !	! Standard-! abw. !	! Rc(%) !	! 95% - Grenzen !	
!	!	!	!	!	!	!	! Min. !	! Max. !
! Al !	! % !	! DCP !	! 29 !	! 11.34 !	! 0.25 !	! 4 !	! 10.84 !	! 11.84 !
! As !	! ppm !	! NAA !	! 39 !	! 15 !	! 0.90 !	! 12 !	! 13 !	! 17 !
! Au !	! ppb !	! NAA !	! 42 !	! 2 !	! 1.64 !	! 181 !	! < 2 !	! 5 !
! Ba !	! ppm !	! DCP !	! 31 !	! 646 !	! 23.15 !	! 7 !	! 600 !	! 692 !
! Ba !	! ppm !	! NAA !	! 41 !	! 645 !	! 45.89 !	! 14 !	! 554 !	! 737 !
! Ca !	! % !	! DCP !	! 39 !	! 0.13 !	! 0.02 !	! 36 !	! 0.09 !	! 0.18 !
! Co !	! ppm !	! NAA !	! 41 !	! 17 !	! 1.21 !	! 14 !	! 15 !	! 19 !
! Cr !	! ppm !	! NAA !	! 43 !	! 142 !	! 11.46 !	! 16 !	! 119 !	! 165 !
! Cu !	! ppm !	! AAS !	! 43 !	! 20 !	! 1.54 !	! 15 !	! 17 !	! 23 !
! Fe !	! % !	! NAA !	! 36 !	! 6.62 !	! 0.28 !	! 8 !	! 6.06 !	! 7.18 !
! Hf !	! ppm !	! NAA !	! 23 !	! 9 !	! 0.00 !	! 0 !	! 9 !	! 9 !
! K !	! % !	! DCP !	! 32 !	! 2.67 !	! 0.09 !	! 7 !	! 2.48 !	! 2.85 !
! La !	! ppm !	! NAA !	! 41 !	! 49 !	! 2.42 !	! 10 !	! 44 !	! 54 !
! Mg !	! % !	! DCP !	! 33 !	! 1.07 !	! 0.03 !	! 5 !	! 1.01 !	! 1.12 !
! Mn !	! ppm !	! AAS !	! 29 !	! 181 !	! 5.97 !	! 7 !	! 169 !	! 193 !
! Na !	! % !	! NAA !	! 43 !	! 1.41 !	! 0.08 !	! 11 !	! 1.25 !	! 1.57 !
! Ni !	! ppm !	! AAS !	! 42 !	! 26 !	! 2.09 !	! 16 !	! 22 !	! 31 !
! Ni !	! ppm !	! NAA !	! 39 !	! 32 !	! 5.19 !	! 32 !	! 22 !	! 42 !
! P !	! % !	! DCP !	! 43 !	! 0.06 !	! 0.03 !	! 101 !	! < 0.001 !	! 0.12 !
! Pb !	! ppm !	! AAS !	! 39 !	! 13 !	! 2.31 !	! 36 !	! 8 !	! 18 !
! S !	! ppm !	! SON !	! 36 !	! 2825 !	! 140.15 !	! 10 !	! 2545 !	! 3105 !
! Sb !	! ppm !	! NAA !	! 43 !	! 1.91 !	! 0.13 !	! 13 !	! 1.65 !	! 2.16 !
! Si !	! % !	! DCP !	! 38 !	! 23.54 !	! 0.84 !	! 7 !	! 21.86 !	! 25.22 !
! Sr !	! ppm !	! DCP !	! 36 !	! 124 !	! 9.48 !	! 15 !	! 106 !	! 143 !
! Ta !	! ppm !	! NAA !	! 42 !	! 1.54 !	! 0.15 !	! 19 !	! 1.24 !	! 1.83 !
! Th !	! ppm !	! NAA !	! 42 !	! 15 !	! 0.76 !	! 10 !	! 13 !	! 16 !
! U !	! ppm !	! NAA !	! 43 !	! 3.28 !	! 0.20 !	! 12 !	! 2.88 !	! 3.68 !
! W !	! ppm !	! NAA !	! 42 !	! 2 !	! 1.02 !	! 113 !	! < 1 !	! 4 !
! Zn !	! ppm !	! AAS !	! 42 !	! 71 !	! 3.26 !	! 9 !	! 65 !	! 78 !
!pHH2O !	! pH !	! SON !	! 39 !	! 4.67 !	! 0.06 !	! 3 !	! 4.55 !	! 4.78 !
!pHCaCl2 !	! pH !	! SON !	! 42 !	! 4.64 !	! 0.05 !	! 2 !	! 4.55 !	! 4.73 !
!EhH2O !	! mV !	! SON !	! 42 !	! 531 !	! 27.33 !	! 10 !	! 476 !	! 585 !
!LFH2O !	! uS/cm !	! SON !	! 42 !	! 26 !	! 0.66 !	! 5 !	! 25 !	! 29 !
! GLV !	! % !	! SON !	! 40 !	! 10.87 !	! 0.08 !	! 2 !	! 10.70 !	! 11.03 !
! CO2 !	! % !	! SON !	! 42 !	! 0.06 !	! 0.01 !	! 26 !	! 0.04 !	! 0.07 !

DCP: DC-arc-Plasma

AAS: Atom Absorption

NAA: Neutronenaktivierung

SON: Sondermethode

für Einzelheiten s. Kap. 2 Analysenmethoden

ergebnisse. In der darauffolgenden Spalte ist der daraus resultierende Wertebereich, für den der Mittelwert steht, ersichtlich. Diese Tabelle ermöglicht damit, einen sehr guten Eindruck in die Bedeutung eines Analysenwertes von z. B. 646 ppm Ba zu gewinnen. Wurden die Analysen mit der Neutronenaktivierung durchgeführt, so repräsentiert dieser Wert einen Bereich von fast 200 ppm! Dabei muß noch hinzugefügt werden, daß die hier errechneten Werte für die Reproduzierbarkeit ja nur auf den Werten der akzeptierten Analysen beruhen – ohne Kontrollen sähen die Ergebnisse deutlich schlechter aus. Die Spalte „Anzahl der Beobachtungen“ zeigt, wieviele der jeweils 43 Bestimmungen des Standards ohne Beanstandungen akzeptiert werden konnten.

Abbildung 1 enthält die Analysenergebnisse des Projektstandards für Mangan. Ein „Analysenblock“ umfaßt in dieser Abbildung jeweils 20 Proben. Nach den ersten 25 Bestimmungen des Standards wurden nach dem Verfahren von REIMANN und WURZER (1986) die Toleranzgrenzen festgelegt. Ab Block 30 (also nach den ersten 580 Analysen) fällt das Mn-Analysenergebnis des Standards plötzlich für alle folgenden Blöcke um etwa 30 ppm ab (von 182 auf 154 ppm). Gleichzeitig ändert sich zusätzlich die Variabilität. Während in den ersten 29 Blöcken die Analysenwerte um 22 ppm schwanken, pendeln sie in den folgenden 14 Blöcken nur noch um 12 ppm. Ein derartiger Werteabfall kann z. B. bei einer Nacheichung auftreten. Wird er nicht erkannt, sind die Folgen klar: sollen Aussagen über Zeitabhängigkeiten gemacht

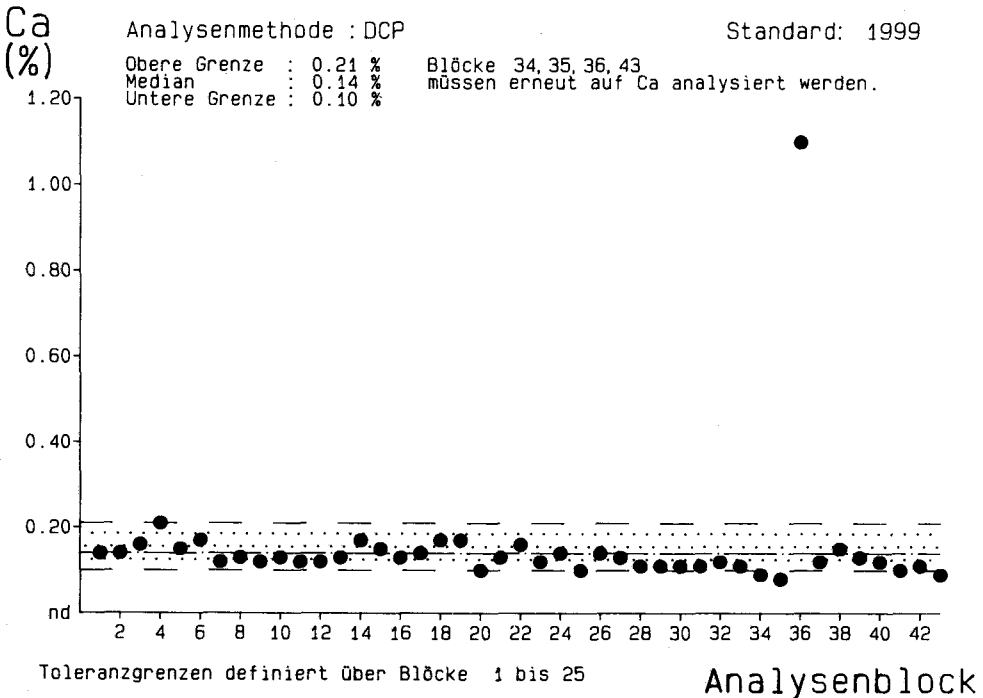


Abb. 2: Analysenergebnisse des Projektstandards für Kalzium.

werden, so wird man einen vorgetäuschten Trend interpretieren, werden Verteilungskarten gezeichnet, so wird ein Bereich plötzlich – in Abhängigkeit vom Probenahmedatum – durch niedrigere Werte auffallen und z. B. einen Wechsel in der Lithologie vortäuschen.

Während normalerweise das Labor vertraglich verpflichtet ist, alle Blöcke, bei denen der Standard aus den Toleranzgrenzen fällt, kostenlos auf das betroffene Element nachzuanalysieren, kann in diesem Fall darauf verzichtet werden, da sich alle Analysenwerte wegen des einheitlichen Werteabfalles für 260 Mn-Bestimmungen (jeder Standard steht ja für 20 Proben) problemlos entsprechend korrigieren lassen.

Abbildung 2 zeigt am Beispiel der Ca-Analysen, wie eine einzelne Bestimmung des Projektstandards in Block 36 völlig aus dem Rahmen fällt. Dieser Block muß selbstverständlich erneut analysiert werden. Die Kontrolle ergab, daß bei allen DCP-analysierten Elementen das Analyseergebnis des Standards weit außerhalb der Toleranzgrenzen lag. Dieser Effekt kann etwa bei Probenvertauschungen am automatischen Probenwechsler des Analysengerätes verursacht werden. Die Folgen sind unerklärlich abweichende Datenpunkte in Verteilungskarten, nicht wiederauffindbare Anomalien u. ä.. Im Extremfall können solche Vertauschungen mehrere Blöcke erfassen. Die anderen aus dem Toleranzbereich fallenden Blöcke liegen so nahe an der unteren Grenze, daß auf Neuanalysen verzichtet wurde. Auffällig ist aber auf jeden Fall, daß ab Block 25 allgemein etwas niedrigere Analysenwerte zu verzeichnen sind.

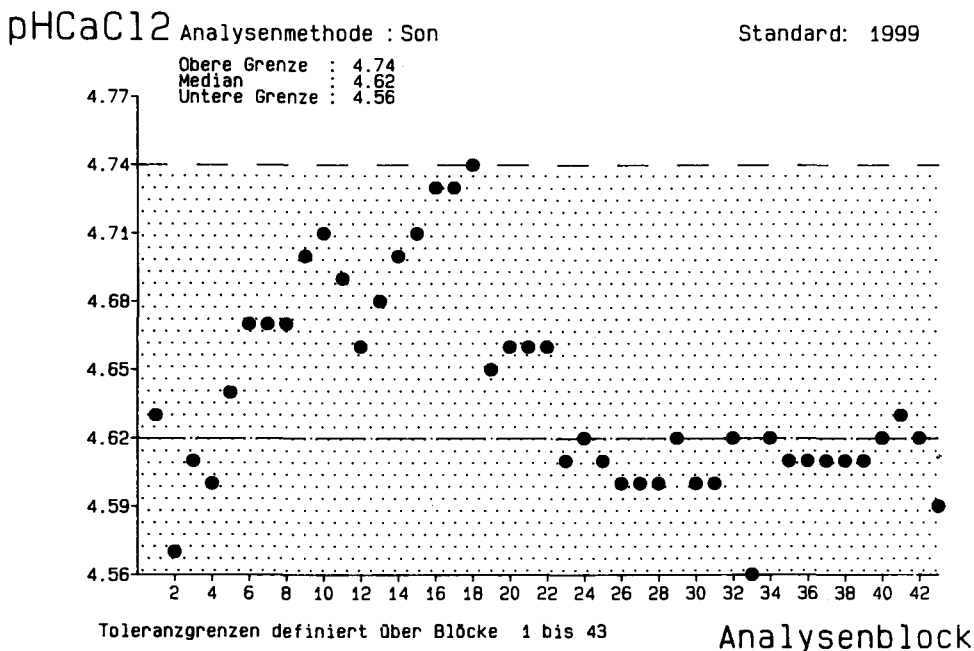


Abb. 3: Ergebnisse der pH-Wert-Bestimmungen des Projektstandards in 0,05 m CaCl₂-Lösung.

Abbildung 3 zeigt ein klares Beispiel von systematisch zunehmenden pH-Wert-Bestimmungen durch Analysendrift. Von Block 2 bis Block 18 (360 analysierte Proben) nehmen die pH-Werte systematisch zu. Nach Block 18 wurde das Gerät nachgecheckt, nach Block 21 wurde die CaCl_2 -Lösung gewechselt. Die resultierenden Effekte sind jeweils deutlich zu sehen. Die Folge ist hier, daß die Genauigkeit der pH-Bestimmungen leidet. Die letzten 20 Messungen zeigen, daß der pH-Wert der einzelnen Standardmessungen nur um 0,06 Einheiten schwankt, über den gesamten Zeitraum der Messungen aber ergibt sich ein Schwankungsbereich von 0,18 pH-Einheiten. Wird dieser Zeittrend erkannt, kann er nachträglich noch ausgeglichen werden. Wird er nicht erkannt, so können wiederum Fehlinterpretationen der Ergebnisse erfolgen. Besonders problematisch ist dies, wenn Aussagen über Veränderungen von Elementgehalten mit der Zeit gemacht werden sollen.

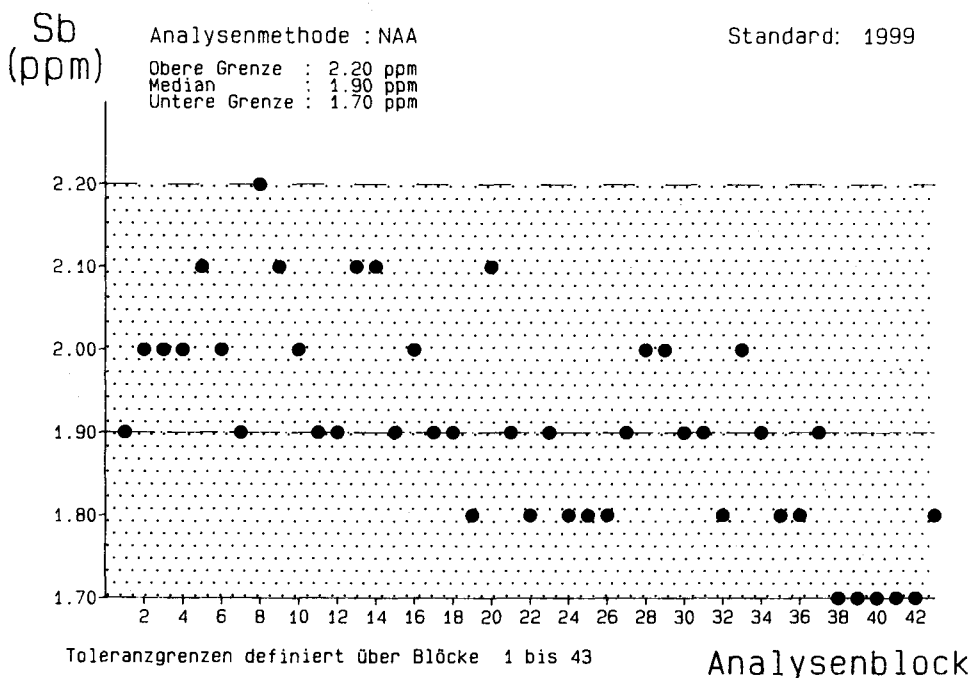


Abb. 4: Analysenergebnisse des Projektstandards für Antimon.

Abbildung 4 zeigt für das Element Antimon ein weiteres Beispiel von Zeittrends. Hier nehmen die Analysenergebnisse kontinuierlich über den gesamten Beobachtungszeitraum ab. Allerdings ist festzuhalten, daß die Antimonanalysen auch so noch ganz ausgezeichnet sind.

Abbildung 5 und 6 enthalten die Bariumanalysen des Projektstandards, die mit zwei verschiedenen Analysenmethoden (DCP und NAA) ausgeführt wurden. Tabelle 1 zeigte bereits, daß die Mittelwerte (646 ppm gegen 645 ppm) zwar gut vergleichbar sind, die Reproduzierbarkeit jedoch bei den Analysen mittels Neutronenaktivierung weit schlechter ist. Dies wird in den beiden Abbildungen 5 und 6 klar

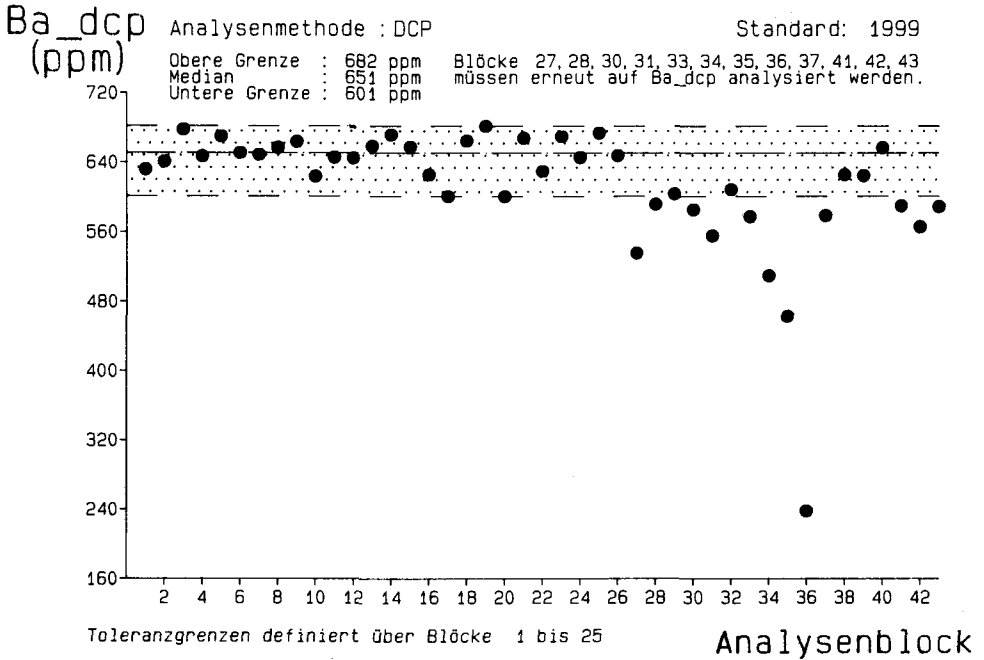


Abb. 5: Mittels DCP ermittelte Analysenergebnisse des Projektstandards für Barium.

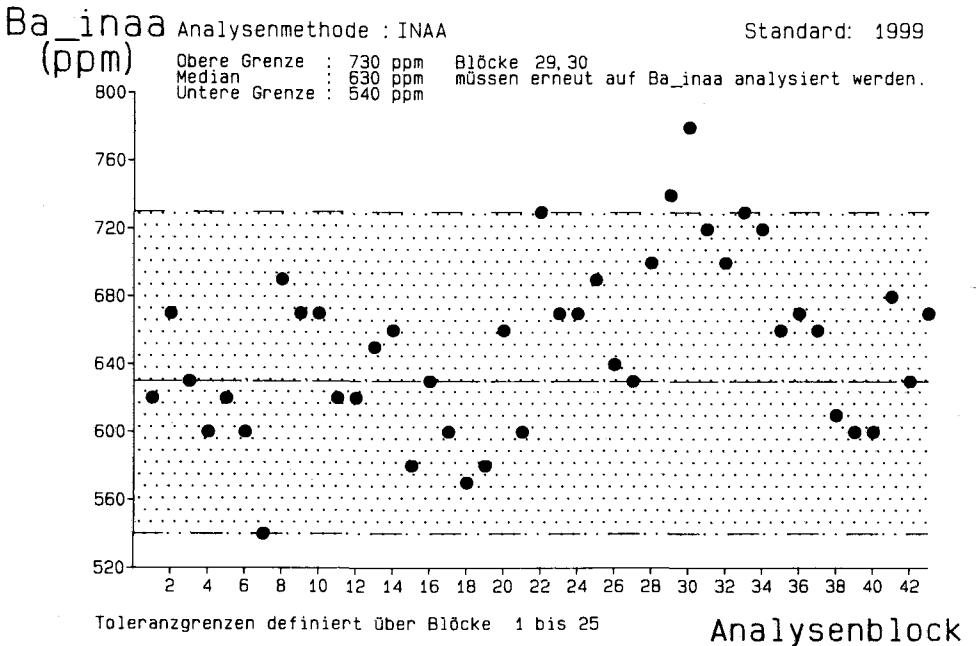


Abb. 6: Mittels INAA ermittelte Analysenergebnisse des Projektstandards für Barium.

dargestellt. Für die Bariumanalysen mittels DCP (Abb. 5) ergibt sich jedoch auch, daß die gute Reproduzierbarkeit nur durch die projektbegleitende Laborkontrolle gewährleistet werden konnte, denn es zeigte sich deutlich, daß sich ab Block 26 plötzlich nicht nur der Wertebereich der Analysenergebnisse ändert, sondern daß auch die Reproduzierbarkeit schlechter wird. Die möglichen Folgen bei der Datenauswertung wurden bereits bei Abbildung 1 diskutiert. Block 36 fällt, wie bei allen mittels DCP durchgeführten Analysen, völlig aus dem Rahmen. Die gemeinsame Auswertung aller mittels DCP analysierten Elemente zeigte, daß ab Block 26 sich für alle Elemente der Wertebereich mehr oder weniger verschob und die Reproduzierbarkeit ganz allgemein schlechter wurde. Dies könnte z. B. auf einen Wechsel des Bedienungspersonals am Gerät oder auch auf Probleme bei den Aufschlüssen hinweisen. Auch wenn die für die mittels Neutronenaktivierung ermittelten Bariumgehalte klar erkennbaren Zeittrends (Abb. 6) ausgeglichen werden, ist die Reproduzierbarkeit trotzdem noch deutlich schlechter als bei den DCP-Analysen.

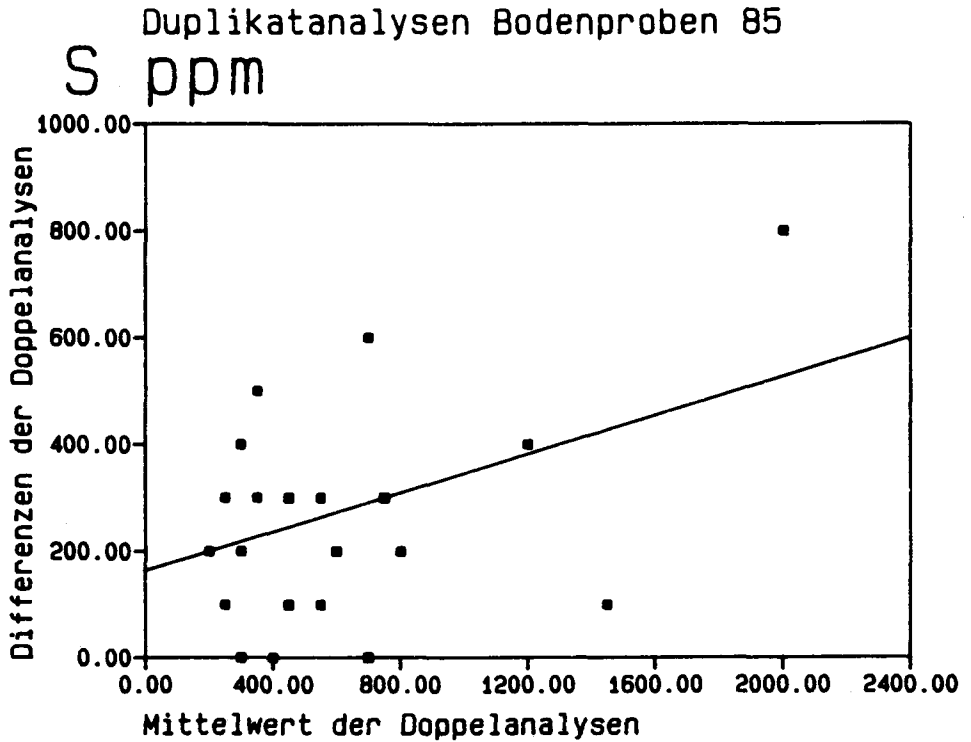
Der Methodenvergleich für das Element Nickel – einmal mit NAA und einmal mit AAS analysiert – ergibt zwar einen vergleichbaren Mittelwert (AAS: 26 ppm, NAA: 32 ppm, s. Tab. 1), aber bei den Neutronenaktivierungsanalysen eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit. Zink wurde ebenfalls zusätzlich mittels Neutronenaktivierung gemessen. Da in diesem Fall die Nachweisgrenze bei 100 ppm lag, lagen alle Standardanalysen unter der Nachweisgrenze. Diese drei Beispiele zeigen bereits die Bedeutung der Auswahl einer geeigneten Analysenmethode für einen späteren Projekterfolg. Hauptkriterium sollte dabei die benötigte Reproduzierbarkeit und nicht die Höhe der Analysenkosten sein.

Einen Sonderfall stellen die Analysen der Elemente P, S und W dar. Für P und S wurden die vertraglich vereinbarten Reproduzierbarkeiten nicht eingehalten. Die Reproduzierbarkeit wird für den gesamten Wertebereich über die Duplikatanalysen ermittelt. Dabei errechnet man für jedes Duplikatpaar die erreichte Reproduzierbarkeit nach

$$R = \frac{(x_1 - x_2)}{(x_1 + x_2)} \times 2 \times 100\%$$

wobei x_1 der erste Analysenwert des Duplikates ist und x_2 der zweite. Jeder Analysenblock mit 20 Proben enthält ein Duplikat einer der 18 echten Proben. Für jeden Block kann also überprüft werden, ob im Wertebereich des Duplikates die vertraglich vereinbarte Reproduzierbarkeit eingehalten wurde. Ist dies nicht der Fall, muß das Labor den gesamten Block auf das betroffene Element erneut analysieren. Liegen alle Duplikatanalysen vor, so bietet die von REIMANN und WÜRZER (1986) modifizierte Methode von THOMPSON und HOWARTH (1978) eine gute Möglichkeit, eine schnelle Übersicht der Reproduzierbarkeit im gesamten Wertebereich zu erhalten und die für die Projektproben für jedes Element gegebene Bestimmungsgrenze zu ermitteln.

Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse für das Element Schwefel. Die Bestimmungsgrenze für das Element Schwefel ergibt sich zu 514 ppm. Als Bestimmungsgrenze ist jener Wert definiert, ab dem die Reproduzierbarkeit besser als $\pm 100\%$ wird. Die vom Labor angegebene Nachweisgrenze liegt dagegen bei 20 ppm. Vertraglich gefordert war eine Bestimmungsgrenze von 100 ppm. Aber auch im Wertebereich



Nachweisgrenze: 20 ppm
 Bestimmungsgrenze: 514.3
 Resistente Gerade: $Y = 0.18 * X + 163.64$

Konzentrations- bereich %	Reproduzierbarkeit	
	gesch.%	beob.%
100.00 - 500.00	131	117
500.00 - 1000.00	84	73
1000.00 - 2400.00	57	52

Abb. 7: Ermittlung der Bestimmungsgrenze und der Reproduzierbarkeit über den gesamten beobachteten Wertebereich für das Element Schwefel.

weit jenseits der Bestimmungsgrenze ist die Reproduzierbarkeit noch sehr schlecht. Diese Analysen müssen also alle kostenlos wiederholt werden. Ohne projektbegleitende Laborkontrolle wäre die Unbrauchbarkeit der Analysenwerte nicht bemerkt worden. Hinzu kommt noch, daß etwa 75% aller Analysen im Wertebereich bis 500 ppm Schwefel liegen, die gesamte beobachtete Variabilität von 75% aller Proben also ganz wesentlich auf das Analysenverfahren zurückzuführen ist. Jede auf diesen

Daten gestützte Aussage ist zwangsläufig falsch. Zeichnet man mit solchen Daten z. B. eine regionale Verteilungskarte, so kartiert man den Verfahrensfehler, nicht aber die Verhältnisse in der Natur. Aus der Karte selbst ist dies nicht ersichtlich. Werden dieselben Proben erneut analysiert oder erfolgt eine Neubeprobung desselben Gebietes, so wird bei der Auswertung der Daten eine deutlich differenzierte Karte resultieren, ohne daß sich in der Natur tatsächlich irgendwelche Veränderungen ergeben haben.

Tab. 2: Ergebnisse der Ermittlung der für die Projektproben gegebenen Bestimmungsgrenzen sowie der Reproduzierbarkeiten in den von Duplikatanalysen abgedeckten Wertebereichen.

Element	Einheit	Analysen- methode	Nachweis- grenze	Bestimmungs- grenze	Werte- bereich	beob. Min.	Reproduzierbarkeit (%) Max.	Med.
Al	%	DCP	0.001	0.001	2 - 9 9 - 12 > 12	0.6	20	3.3 4.3 8.9
As	ppm	NAA	0.5	0.5	1 - 15 15 - 80 > 80	1.2	14	9.9 5.7 4.7
Au	ppb	NAA	2	5	2 - 5 5 - 10 > 10	120	156	143 33 37
Ba	ppm	NAA	50	42	100 - 450 450 - 750 > 750	2.4	17	7.4 6.7 5.3
Ba	ppm	DCP	1	11	100 - 450 450 - 750 > 750	0.7	8.6	5.9 6.5 6.2
Ca	%	DCP	0.001	0.001	0.01 - 0.1 0.1 - 0.5 0.5 - 1 > 1	0.0	116	22 7.4 2.0 4.5
Co	ppm	NAA	5	5	5 - 20 20 - 40 > 40	0.0	25	5.4 4.3 7.4
Cu	ppm	AAS	1	1.3	5 - 20 20 - 40 > 40	0.0	15	5.9 6.5 6.9
Cr	ppm	NAA	10	20	20 - 100 100 - 200 > 200	1.0	28	7.6 8.3 7.9
Fe	%	NAA	0.2	0.2	2 - 5 5 - 9 > 9	0.0	11	4.7 3.8 14
Hf	ppm	NAA	1	2	2 - 10 > 10	0.0	25	12 9.5

! Element!	! Einheit!	! Analysen-!	! Nachweis-!	! Bestimmungs-!	! Werte-	! beob. Reproduzierbarkeit (%)!	!	!	!
!	!	! methode!	! grenze!	! grenze!	! bereich!	! Min.!	! Max.!	! Med.!	!
! K	! %	! DCP	! 0.001	! 0.001	! 0.5 - 2.3	! 3.2	! 27	! 4.0	!
!	!	!	!	!	! 2.3 - 3.2	! 0.3	! 18	! 4.2	!
!	!	!	!	!	! > 3.2	! 0.6	! 13	! 4.2	!
! La	! ppm	! NAA	! 2	! 2	! 20 - 45	! 0.0	! 14	! 3.5	!
!	!	!	!	!	! 45 - 70	! 0.0	! 46	! 3.4	!
!	!	!	!	!	! > 70	! 0.0	! 14	! 2.5	!
! Mg	! %	! DCP	! 0.001	! 0.001	! 0.1 - 1	! 1.0	! 154	! 3.2	!
!	!	!	!	!	! 1 - 2	! 0.0	! 19	! 3.5	!
!	!	!	!	!	! > 2	! 1.3	! 11	! 4.4	!
! Mn	! ppm	! AAS	! 1	! 1	! 100 - 400	! 0.0	! 20	! 3.9	!
!	!	!	!	!	! 400 - 800	! 0.0	! 104	! 2.5	!
!	!	!	!	!	! > 800	! 1.1	! 15	! 8.3	!
! Na	! %	! NAA	! 0.02	! 0.2	! 0.2 - 1.5	! 0.0	! 24	! 6.9	!
!	!	!	!	!	! > 1.5	! 0.0	! 19	! 6.1	!
! Ni	! ppm	! NAA	! 20	! 19	! 20 - 40	! 0.0	! 107	! 25	!
!	!	!	!	!	! 40 - 60	! 0.0	! 62	! 14	!
!	!	!	!	!	! > 60	! 0.0	! 31	! 5.6	!
! Ni	! ppm	! AAS	! 2	! 3	! 5 - 20	! 0.0	! 22	! 13	!
!	!	!	!	!	! 20 - 50	! 0.0	! 23	! 6.9	!
!	!	!	!	!	! > 50	! 0.0	! 9.7	! 3.6	!
! P	! %	! DCP	! 0.001	! 0.001	! 0.01 - 0.1	! 0.0	! 176	! 25	!
!	!	!	!	!	! 0.1 - 0.15	! 0.0	! 57	! 16	!
!	!	!	!	!	! > 0.15	! 0.0	! 24	! 10	!
! Pb	! ppm	! AAS	! 2	! 3	! 3 - 30	! 0.0	! 80	! 12	!
!	!	!	!	!	! 30 - 100	! 2.4	! 31	! 6.9	!
!	!	!	!	!	! > 100	! 4.6	! 11	! 7.9	!
! S	! ppm	! SON	! 20	! 514	! 100 - 500	! 0.0	! 190	! 76	!
!	!	!	!	!	! 500 - 1000	! 0.0	! 86	! 37	!
!	!	!	!	!	! > 1000	! 6.9	! 40	! 33	!
! Sb	! ppm	! NAA	! 0.1	! 0.1	! 0.5 - 3	! 0.0	! 21	! 5.6	!
!	!	!	!	!	! 3 - 5	! 0.0	! 30	! 6.6	!
!	!	!	!	!	! > 5	! 0.0	! 10	! 4.7	!
! Si	! %	! DCP	! 0.001	! 0.001	! 5 - 20	! 0.5	! 17	! 2.4	!
!	!	!	!	!	! 20 - 25	! 0.0	! 13	! 3.9	!
!	!	!	!	!	! > 25	! 0.8	! 1.8	! 1.8	!

! Element !	! Einheit !	! Analysen- ! methode !	! Nachweis- ! grenze !	! Bestimmungs- ! grenze !	! Werte- ! bereich !	! beob. Reproduzierbarkeit (%) !	! Min. !	! Max. !	! Med. !
! U !	! ppm !	! NAA !	! 0.2 !	! 0.1 !	! 0.5 - 2.6 ! ! 2.6 - 4.5 ! ! > 4.5 !	! 0.0 ! ! 0.0 ! ! 1.9 !	! 22 ! ! 16 ! ! 8.7 !	! 8.7 ! ! 7.0 ! ! 5.4 !	
! W !	! ppm !	! NAA !	! 1 !	! 4 !	! 1 - 4 ! ! > 4 !	! 0.0 ! ! 29 !	! 169 ! ! 67 !	! 40 ! ! 67 !	
! Zn !	! ppm !	! AAS !	! 1 !	! 6 !	! 20 - 70 ! ! 70 - 110 ! ! > 110 !	! 0.0 ! ! 0.0 ! ! 0.0 !	! 14 ! ! 25 ! ! 9.4 !	! 5.5 ! ! 3.4 ! ! 3.7 !	
! pHH2O !	! pH !	! SON !	! 0.1 !	! 0.1 !	! 3 - 5 ! ! 5 - 6 ! ! > 6 !	! 0.0 ! ! 0.0 ! ! 0.0 !	! 1.9 ! ! 8.3 ! ! 0.5 !	! 0.4 ! ! 0.9 ! ! 0.2 !	
! pHCaCl2 !	! pH !	! SON !	! 0.1 !	! 0.1 !	! 3 - 5 ! ! 5 - 6 ! ! > 6 !	! 0.0 ! ! 0.4 ! ! 0.2 !	! 1.8 ! ! 0.8 ! ! 0.8 !	! 0.2 ! ! 0.6 ! ! 0.5 !	
! EhH2O !	! mV !	! SON !	! 10 !	! 15 !	! 400 - 500 ! ! 500 - 600 ! ! > 600 !	! 0.1 ! ! 0.0 ! ! 0.1 !	! 1.4 ! ! 7.2 ! ! 1.7 !	! 0.7 ! ! 1.5 ! ! 1.2 !	
! LFH2O !	! uS/cm !	! SON !	! 1 !	! 1 !	! 1 - 25 ! ! 25 - 100 ! ! > 100 !	! 0.0 ! ! 0.0 ! ! 1.0 !	! 2.5 ! ! 12 ! ! 4.6 !	! 2.1 ! ! 1.4 ! ! 2.7 !	
! GLY !	! % !	! SON !	! 0.1 !	! 0.4 !	! 5 - 10 ! ! 10 - 20 ! ! > 20 !	! 0.4 ! ! 0.2 ! ! 1.6 !	! 9.5 ! ! 27 ! ! 3.6 !	! 2.0 ! ! 2.1 ! ! 2.4 !	
! CO2 !	! % !	! SON !	! 0.01 !	! 0.02 !	! 0.02 - 0.1 ! ! 0.1 - 1.0 ! ! > 1 !	! 0.0 ! ! 0.0 ! ! 0.7 !	! 55 ! ! 57 ! ! 5.8 !	! 20 ! ! 12 ! ! 3.3 !	

Ähnlich, wenn auch nicht ganz so extrem, sind die Verhältnisse bei den Elementen Phosphor und Wolfram. Bei Phosphor liegen 75% aller Analysenwerte im Bereich zwischen 0,001% (Nachweisgrenze des Labors) und 0,12% – vergleicht man dies mit den 95% Grenzen für P in Tabelle 1, so sieht man sofort, daß man eine weitere Auswertung besser unterläßt. Auch P muß kostenlos neu analysiert werden, da die vertraglich vereinbarte Reproduzierbarkeit nicht erreicht wurde.

Für Wolfram ergibt sich eine Bestimmungsgrenze von 4 ppm (angegebene Nachweisgrenze 1 ppm). 80% aller Analysenergebnisse liegen unter 4 ppm. Für dieses Element ist bestenfalls eine Auswertung in Hinsicht auf die Maximalwerte sinnvoll.

Tabelle 2 faßt für alle analysierten Elemente die erreichte Bestimmungsgrenze sowie die Reproduzierbarkeiten in den verschiedenen Wertebereichen zusammen. In Verbindung mit Tabelle 1 ergibt sich ein gutes Bild der Analysenqualität, wie sie mit den heutigen Methoden bei Großserienanalysen erreicht werden kann. Gleichzeitig können die Tabellen dazu dienen, Vertragsanforderungen mit Analysenlabors festzulegen.

Für Prospektionszwecke reicht die relative Genauigkeit, die mit dem Projektstandard überwacht wird, völlig aus, für Umweltprojekte wird zusätzlich die Nähe der Analysenergebnisse zu den tatsächlichen, „wahren“ Elementgehalten interessant. Diese kann überprüft werden, indem man den Projektstandard bei einer Reihe von Labors mit möglichst verschiedenen Methoden mehrfach analysieren läßt. Dabei bekommt man einen guten Eindruck wie nahe man den „wahren“ Werten gekommen ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß auch heute noch, trotz modernster Analysetechniken und trotz laboreigener Qualitätskontrollen, immer eine projektbegleitende, laborunabhängige kontinuierliche Qualitätskontrolle der Analysenergebnisse unbedingt erforderlich ist. Dies gilt bereits für geochemische Analysen, die für Prospektionszwecke durchgeführt werden. Wie die Beispiele zeigten, ist die Qualitätskontrolle für umweltgeochemische Untersuchungen völlig unerlässlich. Dies trifft im verstärkten Maße für großregionale Projekte zu, etwa die Erstellung umweltgeochemischer Kartenwerke („geochemischer Atlas“). Deren Hauptziel ist ja ein landesweiter Vergleich von Geochemiedaten. Gleichzeitig werden Basisdaten für spätere Vergleiche erhoben. Wenn nun diese Daten nicht mit Sicherheit für jedes betrachtete Element eine für alle Analysen vergleichbare Reproduzierbarkeit und eine Mindestgenauigkeit in bezug auf Langzeitvariationen aufweisen, werden solche Gegenüberstellungen sowohl äußerst schwierig, als auch sehr unglaubwürdig. Ist man bestrebt, Fehlinterpretationen der Daten sowie daraus abgeleitete Aussagen, die zwangsläufig zu schwerwiegenden Irrtümern führen müssen, zu vermeiden, wird die externe Laborkontrolle zur Notwendigkeit und ist kein übertriebener Aufwand.

Danksagung

Herrn Prof. J. WOLFBAUER, Sektion Rohstoffforschung/Leoben der FGJ, wird für die Unterstützung dieser Arbeit und die Genehmigung die Projektdaten für diese Veröffentlichung zu verwenden, gedankt. Ohne die tatkräftige Hilfe der Herren F. WURZER und K. KÖCK, der Abteilung Datenverarbeitung der Sektion Rohstoffforschung, wäre die zeitgerechte Fertigstellung der Abbildungen und Tabellen sowie die rasche Auswertung der Analysenergebnisse unmöglich gewesen. Herrn Dr. H. PEER von der Abteilung Geologie der Sektion Rohstoffforschung wird für die große Mühe, die er sich beim Korrekturlesen des Manuskriptes gegeben hat, sowie zahlreiche konstruktive Kritiken und Änderungsvorschläge gedankt.

Literatur

- FLETCHER, W. K.: Analytical Methods in Geochemical Prospecting. – [In:] G. J. S. GOVETT [Hrsg.]: Handbook of Exploration Geochemistry, Vol. 1, 1–251, Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York 1981.
- GARRETT, R. G., KANE, V. E. & ZEIGLER, R. K.: The management and analysis of regional geochemical data. – J. Geochem. Explor., 13, 115–152, 1980.
- PLANT, J., JEFFERY, K., GILLE, E. & FAGE, C.: The systematic determination of accuracy and precision in geochemical exploration data. – J. Geochem. Explor., 4, 467–486, 1975.

- REIMANN, C. & WURZER, F.: Monitoring accuracy and precision – improvements by introducing robust and resistant statistics. – *Mikrochimica Acta* (in press) – Proceedings of COBAC IV, Graz 1986.
- THOMPSON, M. & HOWARTH, J. R.: A new approach to the estimation of analytical precision. – *J. Geochem. Explor.*, **9**, 23–30, 1978.

Bei der Schriftleitung eingelangt am 10. Juli 1986