

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Ringversuche, Auswertung (A 42)

DIN

38 402

Teil 42

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; general informations (group A); interlaboratory trials in water analysis; evaluation (A 42)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; informations générales (groupe A); essais interlaboratoires, évaluation (A 42)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Die Normen DIN 38 402 Teil 41 und Teil 42 sind weitgehend an die Norm DIN ISO 5725 angelehnt, berücksichtigen darüber hinaus jedoch in besonderer Weise die Belange der Wasser-, Abwasser-, Schlamm- und Sedimentanalytik.

Inhalt

Seite

1 Anwendungsbereich	2
2 Zweck	2
3 Kenndaten	3
3.1 Kurzzeichen und Begriffe	3
3.2 Definitionsgleichungen	4
3.2.1 Konventionell richtiger Wert	4
3.2.2 Istwert	4
3.2.3 Labormittelwert	4
3.2.4 Laborstandardabweichung	4
3.2.5 Anzahl von Einzelwerten	5
3.2.6 Gesamtmittelwert	5
3.2.7 Vergleichsstandardabweichung	5
3.2.8 Vergleichsvariationskoeffizient	5
3.2.9 Wiederfindungsrate	5
3.2.10 Wiederholstandardabweichung	5
3.2.11 Wiederholvariationskoeffizient	6
3.2.12 Anteil der Ausreißerwerte	6
4 Auswertung	6
4.1 Allgemeine Angaben	6
4.2 Prinzip der Ausreißereliminierung	7
4.2.1 Ausreißertyp 1	7
4.2.2 Ausreißertyp 2	8
4.2.3 Ausreißertyp 3	8
4.3 Ablauf der Auswertung (Fließbild)	10

Fortsetzung Seite 2 bis 23

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

4.3.1	Eliminierung von Ausreißern	12
4.3.1.1	Auswerteschritt 1: Berechnung vorläufiger laborinterner Kenndaten	12
4.3.1.2	Auswerteschritt 2: Vorläufige Eliminierung von Ausreißern vom Typ 1	13
4.3.1.3	Auswerteschritt 3: Neuberechnung der Laborkenndaten	14
4.3.1.4	Auswerteschritt 4: Berechnung der Kenndaten der ausreißerfreien Labormittelwerte	14
4.3.1.5	Auswerteschritt 5: Eliminierung von Ausreißern vom Typ 2	15
4.3.1.6	Auswerteschritt 6: Berechnung vorläufiger Ringversuchskenndaten	15
4.3.1.7	Auswerteschritt 7: Eliminierung von Ausreißern vom Typ 3	16
4.3.1.8	Auswerteschritt 8: Bestimmung des kleinsten und größten Labormittelwertes	18
4.3.1.9	Auswerteschritt 9: Rücknahme vorläufiger Ausreißer vom Typ 1	18
4.3.2	Ergebnisse des Ringversuchs	18
4.3.2.1	Auswerteschritt 10: Berechnung der endgültigen Kenndaten	18
4.3.2.1.1	Kenndaten der Laboratorien	18
4.3.2.1.2	Kenndaten des Ringversuchs	18
4.3.2.1.2.1	Gesamtzahl der Analysenwerte	18
4.3.2.1.2.2	Anzahl der verbliebenen Laboratorien	18
4.3.2.1.2.3	Gesamtmittelwert	18
4.3.2.1.2.4	Vergleichsstandardabweichung	19
4.3.2.1.2.5	Vergleichsvariationskoeffizient	19
4.3.2.1.2.6	Anteil der Ausreißerwerte	19
4.3.2.1.2.7	Wiederholstandardabweichung	19
4.3.2.1.2.8	Wiederholvariationskoeffizient	19
4.3.2.1.2.9	Auswerteschritt 11: Wiederfindungsrate	19
4.3.2.1.2.10	Auswerteschritt 12: Systematische Abweichungen	20
4.3.2.2	Auswerteschritt 13: Auswertung weiterer Niveaus	21
4.3.2.3	Auswerteschritt 14: Gesamtbericht	21
4.3.2.4	Darstellung der Endkenndaten	21

1 Anwendungsbereich

In dieser Norm wird die statistische Auswertung von Ringversuchen beschrieben.

Diese Norm gilt gemeinsam mit DIN 38 402 Teil 41 für Ringversuche in der Wasser-, Abwasser-, Schlamm- und Sedimentanalytik.¹⁾

2 Zweck

Die aus Ringversuchen gewonnenen statistischen Kenndaten sind besonders geeignet, quantitative Aussagen über die Präzision und Richtigkeit von Analyseverfahren und -ergebnissen zu gewinnen. [1], [2]

¹⁾ Für die Auswertung von Ringversuchen im Bereich biologischer Testverfahren ist diese Norm nur eingeschränkt anwendbar.

3 Kenndaten

3.1 Kurzzeichen und Begriffe

l	Labornummer (Laufindex)
L	Gesamtzahl der am Ringversuch teilnehmenden Laboratorien
k	Laufende Nummer des Analysenwertes
K_1	Anzahl der Analysenwerte von Parallelbestimmungen im Laboratorium I
KA_1	Anzahl der Ausreißeranalysenwerte von Parallelbestimmungen im Laboratorium I
m	Laufende Nummer des Niveaus (Arbeitsmenge)
M	Anzahl der Probenchargen bzw. Anzahl der verschiedenen Gehalte (Niveaus) der zu bestimmenden Stoffe
N	Gesamtzahl der Analysenwerte auf einem Niveau (bzw. einer Arbeitsmenge)
$XSOLL$	Konventionell richtiger Wert der Analysenprobe
τ	Wahrer Wert der Analysenprobe
$XREF$	Konventionell richtiger Wert der Analysenprobe, nach Referenzmethode gewonnen
X_{lk}	Einzelner Analysenwert (k -ter Wert des Labors I)
XA_{lk}	Einzelner Ausreißerwert (Ausreißertyp 1)
$\bar{X}$	Gesamtmittelwert
$\bar{X}_1$	Labormittelwert
$\bar{X}A_1$	Ausreißerlabormittelwert (Ausreißertyp 2)
$\bar{X}MIN$	Kleinsten Labormittelwert
$\bar{X}MAX$	Größten Labormittelwert
S_1	Laborstandardabweichung
SA_1	Ausreißerlaborstandardabweichung (Ausreißertyp 3)
$\bar{X}L$	Mittelwert der Labormittelwerte
$S\bar{X}L$	Standardabweichung der Labormittelwerte
SI	Wiederholstandardabweichung
SR	Vergleichsstandardabweichung
VR	Vergleichsvariationskoeffizient in %
VI	Wiederholvariationskoeffizient in %
fI	Freiheitsgrad der Wiederholstandardabweichung
fR	Freiheitsgrad der Vergleichsstandardabweichung
WFR	Wiederfindungsrate in %
NA	Anzahl der Ausreißer
NAP	Anteil der Ausreißer in %
PG	Statistische Prüfgröße (allgemein)

rM	Tabellierter Vergleichswert des Grubbs-Ausreißertests
t	Tabellenwert der t -Verteilung
T	Streubereich der Einzelwerte
α	Signifikanzniveau in %
*	Kennzeichnung für Werte, die noch Ausreißer enthalten können
β	Ersetzt nach DIN 32 630 (z. Z. Entwurf) in den Symbolen den Buchstaben X , sofern es sich um Massenkonzentrationsangaben (z. B. in mg/l) handelt
F	Tabellenwert der F -Verteilung

3.2 Definitionsgleichungen ²⁾

Die folgenden Kenndaten werden ausschließlich für ein Niveau (Arbeitsmenge m) berechnet und dokumentiert.

3.2.1 Der konventionell richtige Wert ist **der** Wert zu einer Probe, von dem die gefundenen Analysenwerte (Istwerte) so wenig wie möglich abweichen sollen.

Er basiert entweder

- a) auf einer **synthetischen** Probe und wird dann als wahrer Wert τ repräsentiert oder
- b) auf einer **natürlichen** Probe und wird dann entweder
 - durch den mit einer Referenzmethode gewonnenen konventionell richtigen Wert X_{REF} oder
 - durch den Gesamtmittelwert $\bar{\bar{X}}$ aller im Ringversuch gefundenen ausreißerfreien Istwerte X_{lk} repräsentiert.

τ und X_{REF} werden im folgenden zur Unterscheidung von $\bar{\bar{X}}$ als „bekannte konventionell richtige Werte“ bezeichnet.

3.2.2 Der Istwert ist der einzelne gefundene Analysenwert einer Probe.

3.2.3 Der Labormittelwert $\bar{X}_1$ ist das arithmetische Mittel der in einer Probe in ein und demselben Laboratorium I durch K Parallelbestimmungen gefundenen Istwerte X_{lk} .

$$\bar{X}_1 = \frac{1}{K_1} \sum_{k=1}^{K_1} X_{lk} \quad (1)$$

3.2.4 Die Laborstandardabweichung S_1 ist die Standardabweichung aus den Einzelwerten von Parallelbestimmungen an **einer** Probe innerhalb **eines** Laboratoriums:

$$S_1 = \sqrt{\frac{1}{K_1 - 1} \sum_{k=1}^{K_1} (X_{lk} - \bar{X}_1)^2} \quad (2)$$

²⁾ Die folgenden Berechnungen basieren auf der Annahme einer symmetrischen bzw. Normalverteilung der jeweiligen Einzelwerte.

3.2.5 Die Anzahl N der ausreißerfreien Einzelwerte ergibt sich nach:

$$N = \sum_{l=1}^L K_l \quad (3)$$

3.2.6 Der Gesamtmittelwert $\bar{\bar{X}}$ ist das arithmetische Mittel **aller** Einzelwerte:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^L \left(\sum_{k=1}^{K_l} X_{lk} \right) \quad (4)$$

3.2.7 Die Vergleichsstandardabweichung SR ist die Standardabweichung aller ausreißerfreien Einzelwerte X_{lk} zum Gesamtmittelwert $\bar{\bar{X}}$

$$SR = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{l=1}^L \left(\sum_{k=1}^{K_l} (X_{lk} - \bar{\bar{X}})^2 \right)} \quad (5)$$

Sie hat den Freiheitsgrad $fR = N - 1$.

Die Vergleichsstandardabweichung ist das Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Gesamtmittelwert. Es gilt die Beziehung, daß 99 % aller Einzelwerte in dem Bereich $T = \bar{\bar{X}} \pm t SR$ zu erwarten sind (T ist der Streubereich der Einzelwerte bei einem Signifikanzniveau von $\alpha = 1 \%$).

3.2.8 Der Vergleichsvariationskoeffizient VR ist der Quotient aus der Vergleichsstandardabweichung SR und dem zugehörigen Gesamtmittelwert $\bar{\bar{X}}$:

$$VR = \frac{SR}{\bar{\bar{X}}} \cdot 100 \% \quad (6)$$

3.2.9 Die Wiederfindungsrate WFR ist der prozentuale Anteil des Gesamtmittelwertes $\bar{\bar{X}}$ vom bekannten konventionell richtigen Wert τ oder $XREF$:

$$WFR = \frac{\bar{\bar{X}}}{\tau} \cdot 100 \% \quad (7)$$

oder

$$WFR = \frac{\bar{\bar{X}}}{XREF} \cdot 100 \% \quad (8)$$

3.2.10 Die Wiederholstandardabweichung SI ist die mittlere Standardabweichung aus den Laborstandardabweichungen S_l :

$$SI = \sqrt{\frac{1}{N-L} \sum_{l=1}^L (K_l - 1) \cdot S_l^2} \quad (9)$$

Sie hat den Freiheitsgrad $fI = N - L$.

Ist die Zahl K der Parallelbestimmungen aller Laboratorien identisch, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$SI = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{l=1}^L S_l^2} \quad (10)$$

Die Wiederholstandardabweichung SI ist ein Maß für die mittlere Streuung der Einzelwerte X_{lk} aus den Parallelbestimmungen jedes einzelnen Laboratoriums um den zugehörigen Labormittelwert $\bar{X}_l$. Bei einer sehr großen Zahl ($K_l > 50$) von Parallelbestimmungen in einem Teilnehmerlaboratorium sind 99 % der Einzelwerte im Bereich $\bar{X}_l \pm t \cdot SI$ zu erwarten.

3.2.11 Der Wiederholvariationskoeffizient VI ist der Quotient aus Wiederholstandardabweichung SI und dem zugehörigen Gesamtmittelwert $\bar{X}$:

$$VI = \frac{SI}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (11)$$

Anmerkung: Die folgenden Berechnungen müssen, um Rundungsfehler auszuschließen, mit mindestens acht Stellen Rechengenauigkeit durchgeführt werden.

3.2.12 Der Anteil der Ausreißerwerte NAP ist der Anteil aller Ausreißerwerte XA_{lk} an der Anzahl aller Einzelwerte N^* ; er wird in % angegeben:

$$NAP = \frac{NA}{N^*} \cdot 100 \% = \frac{NA}{N + NA} \cdot 100 \% \quad (12)$$

4 Auswertung

4.1 Allgemeine Angaben

Wichtigstes Ziel der Auswertung ist die Berechnung realistischer Werte der Vergleichsstandardabweichung SR zu jedem einzelnen Niveau m , welches durch den wahren Wert τ , den Referenzwert $XREF$ bzw. den Gesamtmittelwert $\bar{X}$ gekennzeichnet ist. Als ergänzende Information werden die Anzahl der ausreißerfreien Einzelwerte N , die Wiederfindungsrate SFR , die Anzahl der Ausreißerwerte NA bzw. deren Anteil NAP an der Anzahl N^* aller ursprünglichen Einzelwerte sowie die Wiederholstandardabweichung SI ermittelt. Die Kennzahlen werden in tabellarischer Form dokumentiert.

Eine abschließende Interpretation ist unumgänglich. Das im folgenden beschriebene Auswerteverfahren ist deshalb in erster Linie als eine Hilfe zu verstehen: Es dient zur Rückführung des mitunter sehr umfangreichen Datenkollektivs eines Ringversuchs auf einige wenige, überschaubare Kennzahlen, die weitere Rückschlüsse oder Maßnahmen ermöglichen sollen. Zu diesen zählen u. a.:

- Hinweise für einzelne Laboratorien zur Überprüfung und Verbesserung der Verfahrensdurchführung

- Weitere Verbesserung der Verfahrensvorschrift
- Dokumentation der Verfahrensvorschrift mit den Kenndaten: Vergleichsstandardabweichung in Abhängigkeit vom jeweiligen Niveau.

4.2 Prinzip der Ausreißereliminierung

Bei jedem Ringversuch muß man damit rechnen, daß das zur Auswertung gelangende Datenkollektiv einige Werte enthält, die sich sehr stark von den übrigen unterscheiden. In solchen Fällen darf man annehmen, daß die Versuchsvorschriften nicht ausreichend exakt beschrieben oder angewendet bzw. daß andere gravierende Fehler gemacht wurden.

Da solche Daten die Werte der Endkenndaten sehr stark beeinflussen, werden sie als Ausreißer von der Berechnung der Endkenndaten ausgeschlossen. Sie sollen jedoch einzeln dokumentiert werden; ferner sollte versucht werden, die Gründe für ihr Entstehen aufzuklären, weil man daraus oft wertvolle Hinweise auf Mängel in der Verfahrensvorschrift erhält.

Drei Typen von Ausreißerwerten werden unterschieden:

- Typ 1: Einzelner laborinterner Ausreißerwert
- Typ 2: Laborausreißer wegen zu stark abweichendem Labormittelwert
- Typ 3: Laborausreißer wegen zu großer laborinterner Standardabweichung.

4.2.1 Ausreißertyp 1 (Bild 1)

Vergrößert der Einzelwert X_{ik}^* die Laborstandardabweichung S_1 und verschiebt er die Lage des Mittelwertes $\bar{X}_1$ deutlich zu einem höheren oder tieferen Wert $\bar{X}_1^*$, wird er als Ausreißer vom Typ 1 eliminiert. In Bild 1 (Daten aus [6]) ist zur besseren Übersichtlichkeit jeweils der Index I zur Bezeichnung des Laboratoriums fortgelassen worden.

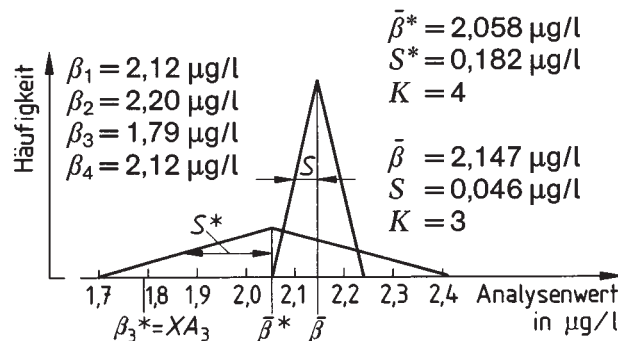


Bild 1. Ausreißertyp 1
Einzelner laborinterner Ausreißerwert XA_{ik}

Die Aufdeckung solcher einzelner Ausreißerwerte erfolgt nach dem Grubbs-Test [3, 4] (siehe Abschnitt 4.3.1.2, Auswerteschritt 2).

Die Eliminierung einzelner laborinterner Ausreißerwerte wird dann rückgängig gemacht, wenn nach Abschluß aller weiteren Ausreißereliminierungsschritte diese Werte zwischen dem kleinsten ausreißerfreien Labormittelwert $\bar{X}_{MIN}$ und