

DIN 38402-42

ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 38402-42:1984-05

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Allgemeine Angaben (Gruppe A) –
Teil 42: Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung (A 42)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
General informations (group A) –

Part 42: Interlaboratory trials for method validation, evaluation (A 42)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des
boues –

Informations générales (groupe A) –

Partie 42: Essais interlaboratoires pour la validation, l'évaluation (A 42)

Gesamtumfang 30 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzzeichen	9
5 Bezeichnung	10
6 Auswertung	11
6.1 Allgemeines	11
6.2 Prinzip der Ausreißereliminierung	11
6.2.1 Allgemeines	11
6.2.2 Ausreißertyp 1 (Bild 1)	12
6.2.3 Ausreißertyp 2 (Bild 2)	13
6.2.4 Ausreißertyp 3 (Bild 3)	14
6.3 Ablauf der Auswertung	15
6.3.1 Allgemeines	15
6.3.2 Eliminierung von Ausreißern	17
6.3.3 Ergebnisse des Ringversuchs	23
Anhang A (informativ) Erläuterungen	28
Literaturhinweise	29
 Bilder	
Bild 1 — Ausreißertyp 1 Einzelner laborinterner Ausreißerwert x_{Aik}	12
Bild 2 — Ausreißertyp 2 Laborausreißer wegen zu stark abweichendem Labormittelwert $\bar{x}_{Ai}$	13
Bild 3 — Ausreißertyp 3 Laborausreißer wegen zu großer Laborstandardabweichung s_{Ai}	14
Bild 4 — Fließbild der Auswertung	15
 Tabellen	
Tabelle 1 — Urdatentabelle mit vorläufigen Laborkenndaten	17
Tabelle 2 — Tabellenwerte zum Grubbs-Test [3], [4]	18
Tabelle 3 — Tabellenwerte für den Cochran-Test C_{tab}	22
Tabelle 4 — Tabellenwerte zum Sollwert-t-Test [6]	26
Tabelle 5 — Endkenndaten des Ringversuchs	27

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe Anhang A).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist. Zu DIN 38402 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A)“ gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang A.

Anhang A ist informativ.

Änderungen

Gegenüber DIN 38402-42:1984-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

a) folgende Formelzeichen wurden an ISO 5725-2 angeglichen bzw. ersetzt:

— alt	neu	Erklärung
— $PG(C)$	C	Prüfgröße nach Cochran
	C_{tab}	kritischer Wert für den Cochran-Test
— VR	CV_R	Vergleichvariationskoeffizient in Prozent (%)
— VI	CV_r	Wiederholvariationskoeffizient in Prozent (%)
— $PG(G)$	G	Prüfgröße nach Grubbs
— rM	G_{tab}	kritischer Wert für den Grubbs-Test (rM)
— fl	f_{s_r}	Anzahl von Freiheitsgraden der Wiederholstandardabweichung
— K_l	K_i	Anzahl der Analysenwerte von Parallelbestimmungen im Labor i
— L	l	Gesamtanzahl der am Ringversuch teilnehmenden Labore bzw. Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Labore
— N	n	Gesamtanzahl der Analysenwerte auf einem Niveau bzw. Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Analysenwerte
— NA	n_A	Anzahl der Ausreißer

— NA_l	n_{A_i}	Anzahl der Ausreißeranalysenwerte von Parallelbestimmungen im Labor i
— NAP	n_{AP}	Anteil der Ausreißer in Prozent (%)
— Q	$\bar{n}$	Hilfsgröße zur Berechnung von s_L^2
— M	q	Anzahl der bei einem Ringversuch untersuchten Merkmalsniveaus
— SA_l	s_{A_i}	Ausreißerlaborstandardabweichung (Ausreißertyp 3)
— SD^2	s_d^2	Hilfsgröße zur Berechnung von s_L^2
— SL^2	s_L^2	Schätzwert für die „Varianz zwischen den Labors“
— S_l	s_i	Laborstandardabweichung
— SR	s_R	Vergleichstandardabweichung
— SI	s_r	Wiederholstandardabweichung
— $\overline{SXL}$	$s_{\bar{x}_L}$	Standardabweichung der Labormittelwerte
— $PG(t)$	t_{calc}	Prüfgröße des Sollwert- t -Tests
— $\overline{\overline{X}}$	$\bar{\bar{x}}$	Gesamtmittelwert
— XA_{lk}	$x_{A_{ik}}$	einzelner Ausreißerwert (Ausreißertyp 1)
— $\overline{XA}_l$	$\bar{x}_{A_i}$	Ausreißerlabormittelwert (Ausreißertyp 2)
— X_{lk}	x_{ik}	einzelner Analysenwert (k -ter Wert des Labors i)
— $\overline{XL}$	$\bar{x}_L$	Mittelwert der Labormittelwerte
— $\overline{X}_l$	$\bar{x}_i$	Labormittelwert
— $\overline{XMAX}$	$\bar{x}_{\text{max}}$	größter Labormittelwert
— $\overline{XMIN}$	$\bar{x}_{\text{min}}$	kleinster Labormittelwert
— $XREF$	x_{ref}	(konventionell) richtiger Wert der Analysenprobe, nach Referenzverfahren gewonnen
— $XSOLL$	x_{soll}	(konventionell) richtiger Wert der Analysenprobe
— WFR	η	Wiederfindungsrate in Prozent (%)
τ	μ	wahrer Wert der Analysenprobe

b) folgende Indizes werden erläutert:

—	A	Kennzeichnung der Ausreißer
— l	i	Zuordnungsindex für einzelnes Labor

- m j Zuordnungsindex für einzelnes Niveau
- L ... zwischen den Labors
- k k Zuordnungsindex für ein einzelnes Ermittlungsergebnis in einem Labor i auf dem Merkmalsniveau j

c) folgende Formelzeichen wurden gestrichen:

- F Tabellenwert der F -Verteilung
- PG statistische Prüfgröße (allgemein)
- T Streubereich der Einzelwerte

d) Titel der Norm geändert;

e) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 38402-42: 1984-05

Einleitung

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

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Norm DIN 38402-41 in weitgehender Anlehnung an die Norm DIN ISO 5725-2 bearbeitet.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt die statistische Auswertung von Ringversuchen fest.

Diese Norm gilt gemeinsam mit DIN 38402-41 für Ringversuche in der Wasser-, Abwasser-, Schlamm- und Sedimentanalytik.

Für die Auswertung von Ringversuchen im Bereich biologischer Testverfahren ist diese Norm nur dann anwendbar, wenn die im Ringversuch zu bestimmenden Parameter mindestens näherungsweise als stetig messbar angesehen werden können.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 32630, *Charakterisierung chemischer Analysenverfahren nach der Probenmasse und dem Gehaltsbereich*

DIN 38402-41, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Ringversuche, Planung und Organisation (A 41)*

DIN 55350-13, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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

3.1

(konventionell) richtiger Wert

x_{soll}

Wert für Vergleichszwecke, dessen Abweichung vom wahren Wert für den Vergleichszweck als vernachlässigbar betrachtet wird

[DIN 55350-13:1987-07]

ANMERKUNG Er basiert entweder

- a) auf einer **synthetischen** Probe und wird dann als wahrer Wert μ bezeichnet 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 $\bar{x}$ aller im Ringversuch gefundenen ausreißerfreien Ist-Werte x_{ik} bezeichnet.

μ und x_{ref} werden im Folgenden zur Unterscheidung von $\bar{x}$ als „bekannte konventionell richtige Werte“ bezeichnet.

3.2

Ist-Wert

x_{ik}

<Wasseranalytik> einzelner gefundener Analysenwert einer Probe

3.3

Labormittelwert

$\bar{x}_i$

arithmetisches Mittel der in einer Probe in ein und demselben Labor i durch K Parallelbestimmungen gefundenen Ist-Werte x_{ik}

$$\bar{x}_i = \frac{1}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} x_{ik} \quad (1)$$

3.4

Laborstandardabweichung

s_i

Standardabweichung aus den Einzelwerten von Parallelbestimmungen an **einer** Probe innerhalb **eines** Labors

$$\bar{s}_i = \sqrt{\frac{1}{K_i - 1} \sum_{k=1}^{K_i} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2} \quad (2)$$

3.5

Anzahl der ausreißerfreien Einzelwerte

n

Größe, die sich aus der Beziehung

$$n = \sum_{i=1}^l K_i \quad (3)$$

ergibt

3.6

Gesamtmittelwert

$\bar{\bar{x}}$

<Wasseranalytik> arithmetisches Mittel aller Einzelwerte

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^l \left(\sum_{k=1}^{K_i} x_{ik} \right) \quad (4)$$

3.7

Vergleichstandardabweichung

s_R

Standardabweichung der Ermittlungsergebnisse unter Vergleichbedingungen
[DIN 55350-13:1987-07]

$$s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2} \quad (5)$$

ANMERKUNG s_L^2 siehe 6.3.3.1.3.4, Gleichung (34), s_r siehe 3.10, Gleichung (9) bzw. Gleichung (10).

3.8**Vergleichskoeffizient** CV_R

prozentualer Anteil der Vergleichsstandardabweichung s_R vom zugehörigen Gesamtmittelwert $\bar{\bar{x}}$

$$CV_R = \frac{s_R}{\bar{\bar{x}}} \times 100 \quad (6)$$

3.9**Wiederfindungsrate** η

prozentualer Anteil des Gesamtmittelwertes $\bar{\bar{x}}$ vom bekannten (konventionell) richtigen Wert μ oder x_{ref}

$$\eta = \frac{\bar{\bar{x}}}{\mu} \times 100 \quad (7)$$

oder

$$\eta = \frac{\bar{\bar{x}}}{x_{\text{ref}}} \times 100 \quad (8)$$

3.10**Wiederholstandardabweichung** s_r

Standardabweichung der Ermittlungsergebnisse unter Wiederholbedingungen [DIN 55350-13:1987-07]

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n-l} \sum_{i=1}^l (K_i - 1) \cdot s_i^2} \quad (9)$$

ANMERKUNG 1 Sie hat den Freiheitsgrad $f_{s_r} = n - l$.

ANMERKUNG 2 Ist die Anzahl K der Parallelbestimmungen aller Labore identisch, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{l} \sum_{i=1}^l s_i^2} \quad (10)$$

ANMERKUNG 3 Die Wiederholstandardabweichung s_r ist ein Maß für die mittlere Streuung der Einzelwerte x_{ik} aus den Parallelbestimmungen jedes einzelnen Labors um den zugehörigen Labormittelwert $\bar{x}_i$. Bei einer sehr großen Zahl ($K_i > 50$) von Parallelbestimmungen in einem Teilnehmerlabor sind 99 % der Einzelwerte im Bereich $\bar{x}_i \pm t \cdot s_r$ zu erwarten.

3.11**Wiederholvariationskoeffizient** CV_r

prozentualer Anteil der Wiederholstandardabweichung s_r vom zugehörigen Gesamtmittelwert $\bar{\bar{x}}$

$$CV_r = \frac{s_r}{\bar{\bar{x}}} \times 100 \quad (11)$$

3.12**Anteil der Ausreißerwerte** n_{AP}

prozentualer Anteil aller Ausreißerwerte $x_{A_{ik}}$ an der Anzahl aller Einzelwerte n^*

$$n_{AP} = \frac{n_A}{n^*} \times 100 = \frac{n_A}{n + n_A} \times 100 \quad (12)$$

4 Kurzzeichen

C	Prüfgröße nach Cochran
C_{tab}	kritischer Wert für den Cochran-Test
CV_R	Vergleichvariationskoeffizient in Prozent (%)
CV_r	Wiederholvariationskoeffizient in Prozent (%)
f_{s_r}	Anzahl von Freiheitsgraden der Wiederholstandardabweichung
G	Prüfgröße nach Grubbs
G_{tab}	kritischer Wert für den Grubbs-Test (rM)
K_i	Anzahl der Analysenwerte von Parallelbestimmungen im Labor i
l	Gesamtanzahl der am Ringversuch teilnehmenden Labore bzw. Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Labore
n	Gesamtanzahl der Analysenwerte auf einem Niveau bzw. Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Analysenwerte
n_A	Anzahl der Ausreißer
n_{A_i}	Anzahl der Ausreißeranalysenwerte von Parallelbestimmungen im Labor i
n_{AP}	Anteil der Ausreißer in Prozent (%)
$\bar{\bar{n}}$	Hilfsgröße zur Berechnung von s_L^2
q	Anzahl der bei einem Ringversuch untersuchten Merkmalsniveaus
s_{A_i}	Ausreißerlaborstandardabweichung (Ausreißertyp 3)
s_d^2	Hilfsgröße zur Berechnung von s_L^2
s_L^2	Schätzwert für die „Varianz zwischen den Labors“