

ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 38402-71:1987-03

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; General information (group A) — Part 71: Equivalence of two analytical methods based on the comparison of results and their statistical evaluation; Procedure for quantitative characteristics with continuous set of values (A 71)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Informations générales (groupe A) — Partie 71: Équivalence de deux méthodes analytiques par comparaison des résultats d'analyse et d'évaluation statistique; Procédure pour des caractéristiques quantitatives à une paire de variables aléatoires continue (A 71)

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	2
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Begriffe	3
4 Formelzeichen	5
5 Bezeichnung	6
6 Nachweis der Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen von Proben einer Matrix	6
7 Nachweis der Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen von Proben verschiedener Matrices.....	9
8 Dokumentation.....	14
Anhang A (informativ) Fließschemata	15
Anhang B (informativ) Statistische Tabellen.....	19
Anhang C (informativ) Beispieldaten zur Softwarevalidierung	21
Anhang D (informativ) Erläuterungen.....	29
Literaturhinweise	30

Fortsetzung Seite 2 bis 30

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) Deutsches Institut für Normung e.V.

Vorwort

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

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 D.

Die Anhänge A bis D sind informativ.

Änderungen

Gegenüber DIN 38402-71:1987-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) neue Begriffe aufgenommen;
- b) praktikabler in der Durchführung (Standardaddition entfällt);
- c) Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen von Proben verschiedener Matrices ist aufgenommen, bisher wurden nur Proben einer Matrix berücksichtigt;
- d) redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 38402-71: 1987-03

Einleitung

Ein Analyseergebnis unterliegt zufälligen und/oder systematischen Abweichungen. Dadurch kann es bei unterschiedlichen Analysenverfahren zu mehr oder weniger abweichenden Analyseergebnissen kommen. Sollen zwei verschiedene Analysenverfahren wahlweise zur Anwendung kommen, muss sichergestellt sein, dass sie gleichwertige Analyseergebnisse liefern.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren für die Prüfung der Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen, die nach zwei unterschiedlichen Analyseverfahren für quantitativ erfassbare Parameter der Wasseranalytik ermittelt wurden, fest. Die Prüfung der Gleichwertigkeit wird angewendet für den Vergleich von

- Referenzverfahren – Alternativverfahren
- Referenzverfahren – modifiziertes Referenzverfahren.

Sie kann aber auch für den direkten Vergleich zweier Alternativverfahren bzw. zweier modifizierter Referenzverfahren eingesetzt werden. Bei einem Vergleich zweier Alternativverfahren übernimmt das eingeführte Verfahren die Rolle des Referenzverfahrens.

Diese Norm ist in zwei Verfahren nach folgenden Aufgabenstellungen untergliedert:

- a) Nachweis der Gleichwertigkeit zweier Analyseverfahren für eine Matrix (siehe Abschnitt 6);
- b) Nachweis der Gleichwertigkeit zweier Analyseverfahren für verschiedene Matrices (siehe Abschnitt 7).

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

DIN 30402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*.

DIN ISO 8466-2, *Wasserbeschaffenheit — Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennndaten — Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades (ISO 8466-2:1993)*.

[1] Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung (Artikel 1 Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001); Artikel 2 Änderung anderer Rechtsvorschriften), vom 21. Mai 2001, BGBl. I, Nr. 24, S. 959.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Gleichwertigkeit

Eigenschaft zweier Analysenverfahren, Ergebnisse zu liefern, die sich im Rahmen der gewählten statistischen Unsicherheit nicht unterscheiden

ANMERKUNG Die Gleichwertigkeit zweier Analysenverfahren ist dann gegeben, wenn der Vergleich der Verfahren entsprechend der in dieser Norm dargestellten Vorgehensweise die vorgegebenen Anforderungen/Kriterien erfüllt.

3.2

quantitatives Merkmal mit kontinuierlichem Wertespektrum

Parameter, dessen Analysenergebnis zahlenmäßig erfassbar ist und für den kontinuierliche (stetige) und nicht nur diskrete Werte erhalten werden

3.3

Referenzverfahren

ein durch eine Vorschrift (z.B. Gesetz, Verordnung usw.) zur Analyse eines bestimmten Parameters gefordertes Analysenverfahren. Es liegt in der Regel als Standardverfahren (genormtes Verfahren) vor

3.4

modifiziertes Referenzverfahren

Referenzverfahren mit geringfügigen Änderungen (z. B. Änderungen der geforderten Volumina, Gerätedimensionen, Zeiten, Temperaturen o. ä.)

3.5

Vergleichsverfahren

beliebiges Analysenverfahren (Alternativverfahren oder modifiziertes Referenzverfahren), das auf Gleichwertigkeit mit dem Referenzverfahren geprüft werden soll

3.6

Alternativverfahren

beliebiges Analysenverfahren, das als Alternative zum vorgeschriebenen Referenzverfahren auf Gleichwertigkeit geprüft werden soll

3.7

Wertepaar-Ausreißer

Wertepaar, das auffällig weit von der Orthogonalregressionsgeraden abweicht, bzw. eine auffällig große Differenz aufweist

4 Formelzeichen

a	Achsenabschnitt der Orthogonalregression
b	Steigung der Orthogonalregression
D_i	Differenz der Analysenergebnisse eines Wertepaares
$\overline{D}$	Mittelwert der Differenzen (Bias)
D^*	ausreißerverdächtige Differenz
f	Anzahl der Freiheitsgrade
f_R	Anzahl der Freiheitsgrade beim Referenzverfahren
f_V	Anzahl der Freiheitsgrade beim Vergleichsverfahren
n	Anzahl der Wiederholbestimmungen
N	Anzahl der Wertepaare
N_R	Anzahl der Analysenergebnisse beim Referenzverfahren
N_V	Anzahl der Analysenergebnisse beim Vergleichsverfahren
P	statistische Wahrscheinlichkeit (Signifikanzniveau)
PG	Prüfgröße
Q_i	Quotient des Paares von Analysenergebnissen aus dem Referenzverfahren und dem Vergleichsverfahren
$\overline{Q}$	Mittelwert der Quotienten Q_i
Q^*	ausreißerverdächtiger Quotient
s	Standardabweichung der Analysenergebnisse einer Messreihe bzw. gemeinsamer Schätzwert für die Standardabweichung der Wertepaare (x_i, y_i)
s_d	gemittelte Standardabweichung aus zwei Messreihen
s_D	Standardabweichung der Differenzen
s_{Drel}	relative Präzision
s_Q	Standardabweichung der Quotienten Q_i
s_R	Standardabweichung der Analysenergebnisse des Referenzverfahrens
s_V	Standardabweichung der Analysenergebnisse des Vergleichsverfahrens
s_x	Standardabweichung der Referenzwerte
s_y	Standardabweichung der Vergleichswerte
s_{xy}	Schätzwert für die Kovarianz der Messwerte x_i und y_i
V_R	Variationskoeffizient der Analysenergebnisse des Referenzverfahrens
V_V	Variationskoeffizient der Analysenergebnisse des Vergleichsverfahrens
V_{xo}	Verfahrensvariationskoeffizient nach DIN 38402-51 bzw. DIN ISO 8466-2
V_{xoR}	Verfahrensvariationskoeffizient des Referenzverfahrens
V_{xoV}	Verfahrensvariationskoeffizient des Vergleichsverfahrens
$\bar{x}$	Mittelwert einer Messreihe bzw. Mittelwert der Referenzwerte
x_i	einzelnes Analysenergebnis des Referenzverfahrens bei Orthogonalregression bzw. Differenzenmethode
x^*	ausreißerverdächtiger Einzelwert

x_{Ri}	einzelnes Analysenergebnis des Referenzverfahrens
x_{Vi}	einzelnes Analysenergebnis des Vergleichsverfahrens
$\bar{x}_R$	Mittelwert einer Messreihe des Referenzverfahrens
$\bar{x}_V$	Mittelwert einer Messreihe des Vergleichsverfahrens
y_i	einzelnes Analysenergebnis des Vergleichsverfahrens bei Orthogonalregression bzw. Differenzenmethode
$\bar{y}$	Mittelwert der Vergleichswerte
χ^2	Prüfgröße für den χ^2 -Test
$rM_{N,P}$	Tabellenwert rM (für $f = N$ Freiheitsgrade und Signifikanzniveau P in Prozent (%))
$t_{f,P}$	Tabellenwert der t -Verteilung (für $f = N - 1$ Freiheitsgrade und Signifikanzniveau P in Prozent (%))
$F_{f_V, f_R, P}$	Tabellenwert der F -Verteilung (für $f_V = f_R = N - 2$ Freiheitsgrade und Signifikanzniveau P in Prozent (%))

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der Gleichwertigkeit von zwei Analysenverfahren aufgrund des Vergleiches von Analysenergebnissen und deren statistischer Auswertung; Vorgehensweise für quantitative Merkmale mit kontinuierlichem Wertespektrum (A 71):

Verfahren DIN 38402 — A 71

6 Nachweis der Gleichwertigkeit von Analysenergebnissen von Proben einer Matrix

6.1 Allgemeines

Dieses Verfahren ermöglicht in einer vereinfachten Form den Vergleich von Analysenergebnissen aus zwei verschiedenen Analysenverfahren.

Voraussetzung ist, dass die Präzision der Ergebnisse beider Verfahren in matrixfreier Lösung sich nicht signifikant [Varianzen- F -Test der Verfahrensvariationskoeffizienten (6.2) bzw. der Variationskoeffizienten (6.3)] unterscheidet.

Der Nachweis der Gleichwertigkeit von Analysenergebnissen wird anhand realer Proben mittels des Mittelwert- t -Testes unter Einbeziehung des Varianzen- F -Testes durchgeführt.

Die Analysen für eine Gleichwertigkeitsuntersuchung werden zeitnah durchgeführt. Dies kann in einem Labor oder verfahrensbezogen in zwei Laboratorien geschehen.

Die Gleichwertigkeit wird anhand einer Probe, die kurz vor den durchzuführenden Analysen homogenisiert und geteilt wird, nachgewiesen.

6.2 Vergleich der Streuung bei kalibrierfähigen Verfahren in matrixfreier Lösung

Die Streuung der Kalibrierdaten beider Verfahren (gleiche Anzahl in beiden Verfahren) wird mit Hilfe der Verfahrensvariationskoeffizienten (V_{x0}) nach DIN 38402-51 bzw. DIN ISO 8466-2 beschrieben. Für den Vergleich der Verfahrensvariationskoeffizienten sind Daten aus der Beschreibung des Referenzverfahrens oder bei Nichtvorliegen aktuelle oder neu zu erstellende Daten zu verwenden. Der Vergleich wird nach dem Varianzen- F -Test nach Gleichung (1) erbracht:

$$PG = \frac{(V_{x0V})^2}{(V_{x0R})^2} \quad (1)$$

Die Prüfgröße wird mit dem entsprechenden Tabellenwert der F -Verteilung ($f_R = f_V = N - 2$; $P = 99\%$) verglichen. Dieser Varianzen- F -Test wird nur durchgeführt, wenn der Verfahrensvariationskoeffizient des Vergleichsverfahrens größer ist als der des Referenzverfahrens. Ist die Prüfgröße größer als der Tabellenwert, liegt ein signifikanter Unterschied vor. Damit ist aufgrund der vorliegenden Verfahrensvariationskoeffizienten keine Vergleichbarkeit gegeben. Ist die Prüfgröße kleiner oder gleich dem Tabellenwert, liegt kein signifikanter Unterschied vor, d. h. die Streuung der Ergebnisse ist gleichwertig.

6.3 Vergleich der Streuung bei nicht kalibrierfähigen Verfahren in matrixfreier Lösung

Bei nicht kalibrierfähigen Verfahren wird die Streuung der Ergebnisse mit einem Präzisions-Test anhand von in den Referenzverfahren beschriebenen Standardlösungen verglichen. Für den Vergleich der Variationskoeffizienten werden Daten aus der Beschreibung des Referenzverfahrens oder bei Nichtvorliegen aktuelle oder neu zu erstellende Daten verwendet. Der Präzisions-Test wird anhand von jeweils mindestens fünf ausreißerfreien Einzeldaten (Ausreißer-Test (6.4.2)) eines Konzentrationsniveaus mit dem Varianzen- F -Test durchgeführt. Dazu wird nach Gleichung (2) die Prüfgröße ermittelt:

$$PG = \frac{(V_V)^2}{(V_R)^2} \quad (2)$$

und mit dem entsprechenden Tabellenwert der F -Verteilung ($f_R = f_V = N - 1$; $P = 99\%$) verglichen. Dieser Varianzen- F -Test wird nur durchgeführt, wenn der Variationskoeffizient des Vergleichsverfahrens größer ist als der des Referenzverfahrens. Ist die Prüfgröße größer als der Tabellenwert, liegt ein signifikanter Unterschied vor. Damit ist aufgrund der vorliegenden Variationskoeffizienten keine Vergleichbarkeit gegeben. Ist die Prüfgröße kleiner oder gleich dem Tabellenwert, liegt kein signifikanter Unterschied vor, d. h. die Streuung der Ergebnisse ist gleichwertig.

ANMERKUNG Der Vergleich der Streuung eines kalibrierfähigen Verfahrens mit der Streuung eines nicht kalibrierfähigen Verfahrens erfolgt wie der Vergleich der Streuung zweier nicht kalibrierfähiger Verfahren.

6.4 Nachweis der Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen realer Proben mittels des Mittelwert-*t*-Testes

6.4.1 Allgemeines

Teilproben einer für den Anwendungsfall repräsentativen Probe werden nach den beiden zu vergleichenden Verfahren jeweils mindestens sechsfach unter Wiederholbedingungen analysiert.

6.4.2 Ausreißer-Test

Die Ergebnisse der beiden Analysenserien werden einem Ausreißer-Test (nach Grubbs) unterzogen. Zulässig ist dabei ein Ausreißer je Analysenserie und Verfahren. Die Prüfgröße wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$PG = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s} \quad (3)$$

und mit dem entsprechenden Tabellenwert $rM(f = N; P = 95 \%)$ verglichen. Ist die Prüfgröße größer als der Tabellenwert, muss der geprüfte Analysenwert als Ausreißer eliminiert werden. Mittelwert und Standardabweichung werden aus dem verbliebenen Datensatz neu berechnet. Weitere ausreißerverdächtige Einzeldaten werden nach dem beschriebenen Verfahren geprüft. Werden weitere Ausreißer gefunden, darf der vorliegende Datensatz nicht für die Prüfung auf Gleichwertigkeit verwendet werden. Ein neuer Datensatz ist zu erstellen.

6.4.3 Test auf Homogenität der Varianzen

Mit Hilfe des Varianzen-*F*-Testes werden die Varianzen der beiden Analysenserien miteinander verglichen. Dazu wird nach Gleichung (4) die Prüfgröße ermittelt:

$$PG = \frac{(s_V)^2}{(s_R)^2} \quad (4)$$

und mit dem entsprechenden Tabellenwert der *F*-Verteilung ($f_V = N_V - 1$, $f_R = N_R - 1$; $P = 99 \%$) verglichen. Ist die Prüfgröße größer als der Tabellenwert, liegt ein signifikanter Unterschied vor. Damit ist aufgrund der vorliegenden Varianzen keine Vergleichbarkeit gegeben. Ist die Prüfgröße kleiner oder gleich dem Tabellenwert, liegt kein signifikanter Unterschied vor, d. h. die Streuung der Ergebnisse ist gleichwertig.

ANMERKUNG Es ist für diese Gleichwertigkeitsuntersuchung zulässig, dass die Varianz des Vergleichsverfahrens signifikant kleiner als die des Referenzverfahrens ist.

6.4.4 Mittelwert-*t*-Test

Die ausreißerbereinigten Mittelwerte der beiden Analysenserien werden mit Hilfe des Mittelwert-*t*-Testes miteinander verglichen. Dazu wird nach den Gleichungen (5) und (6) die Prüfgröße ermittelt:

$$PG = \frac{|\bar{x}_R - \bar{x}_V|}{s_d} \cdot \sqrt{\frac{N_R \cdot N_V}{N_R + N_V}} \quad (5)$$

mit

$$s_d = \sqrt{\frac{(N_R - 1) \cdot s_R^2 + (N_V - 1) \cdot s_V^2}{N_R + N_V - 2}} \quad (6)$$

und mit dem entsprechenden Tabellenwert der t -Verteilung ($f = N_R + N_V - 2$; $P = 99\%$) verglichen. Ist die Prüfgröße größer als der Tabellenwert, liegt ein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten vor, d. h. es besteht keine Gleichwertigkeit. Ist die Prüfgröße kleiner oder gleich dem Tabellenwert, liegt kein signifikanter Unterschied vor, d. h. die Ergebnisse sind gleichwertig.

Im Falle des Nachweises der Nichtgleichwertigkeit für das getestete Vergleichsverfahren ist zu prüfen, ob im Hinblick auf den vorgesehenen Einsatzzweck des Vergleichsverfahrens hierzu Regelungen bzw. Anforderungen zum Analysenverfahren vorliegen (z. B. Qualitätsanforderungen zu Präzision und/oder Richtigkeit wie in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) [1]), die vom geprüften Verfahren erfüllt werden, und es für diesen Zweck somit geeignet ist. In solchen Fällen darf das Vergleichsverfahren eingesetzt werden, auch wenn die Gleichwertigkeit der Ergebnisse nicht verifiziert werden konnte.

ANMERKUNG Falls die Varianz des Vergleichsverfahrens signifikant kleiner ist als die des Referenzverfahrens, darf für die Berechnung der Prüfgröße anstelle von s_d die Standardabweichung des Referenzverfahrens s_R in Gleichung (5) eingesetzt werden. Andernfalls wird aufgrund der Schärfe des statistischen Testes häufig fälschlicherweise die Nichtgleichwertigkeit der Analysenverfahren festgestellt.

7 Nachweis der Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen von Proben verschiedener Matrices

7.1 Allgemeines

Dieses Verfahren ermöglicht in einer vereinfachten Form den Vergleich von Analyseergebnissen aus zwei verschiedenen Analysenverfahren für verschiedene Matrices.

Voraussetzung ist, dass die Präzision der Ergebnisse beider Verfahren in matrixfreier Lösung sich nicht signifikant [Varianzen- F -Test der Verfahrensvariationskoeffizienten (6.2) bzw. der Variationskoeffizienten (6.3)] unterscheidet.

Der Nachweis der Gleichwertigkeit von Analyseergebnissen wird anhand realer Proben mittels der Orthogonalregression oder der Differenzenmethode unter Einbeziehung des Varianzen- F -Testes durchgeführt.

Die Analysen für eine Gleichwertigkeitsuntersuchung werden zeitnah durchgeführt. Dies kann in einem Labor oder verfahrensbezogen in zwei Laboratorien geschehen.

Für die Gleichwertigkeitsuntersuchung nach der Methode der Orthogonalregression oder der Differenzenmethode werden mindestens 30 unterschiedliche Proben aus den verschiedenen Matrices, die kurz vor den durchzuführenden Analysen homogenisiert und geteilt werden, analysiert.