

DIN 38402-71

ICS 13.060.45

Ersatz für
DIN 38402-71:2002-11

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Allgemeine Angaben (Gruppe A) –
Teil 71: Gleichwertigkeit von zwei Analysenverfahren aufgrund des
Vergleichs von Analysenergebnissen (A 71)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
General information (group A) –
Part 71: Equivalence of two analysis methods based on the comparison of analysis
results (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 d'analyse basées sur la comparaison des résultats
d'analyse (A 71)

Gesamtumfang 34 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Symbole und Abkürzungen	9
5 Bezeichnung	10
6 Ziel der Gleichwertigkeitsprüfung	10
6.1 Allgemeines	10
6.2 Messgröße und Anwendungszweck.....	10
6.3 Festlegung der akzeptierten Abweichung.....	10
6.4 Anforderungen an die zu prüfenden Analysenverfahren.....	10
7 Allgemeine Vorgehensweise bei der Prüfung auf Gleichwertigkeit	11
8 Prüfung auf Gleichwertigkeit mit dem TOST-Verfahren	11
8.1 Allgemeines	11
8.2 Auswahl der Daten	11
8.3 Durchführung.....	12
8.3.1 Probenanalyse und Berechnung der Mittelwerte und der Standardabweichungen.....	12
8.3.2 Statistische Berechnungen.....	13
8.4 Gleichwertigkeit nach dem TOST-Verfahren	14
9 Prüfung der Gleichwertigkeit mit dem Bland-Altman-Quotienten-Diagramm	15
9.1 Allgemeines	15
9.2 Auswahl der Daten	15
9.3 Durchführung.....	15
9.4 Interpretation des Quotienten-Diagramms.....	17
10 Dokumentation	18
Anhang A (informativ) Beispiele zum TOST-Verfahren	19
Anhang B (informativ) Beispiele zum Bland-Altman-Quotienten-Diagramm	22
Anhang C (informativ) Bland-Altman-Differenzen-Diagramm	31
Literaturhinweise	34

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-06-06 AK „Gleichwertigkeit“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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.

Die vorliegende Norm enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft — Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) — gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Gleichwertigkeit von zwei Analysenverfahren aufgrund des Vergleichs von Analysenergebnissen (A 71).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Telefon 030 2601-2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin, Auskunft.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN 38402-71:2002-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Titel wurde geändert;
- b) Mittelwert-*t*-Test, Orthogonalregression und Differenzenmethode wurden durch das TOST-Verfahren und das Bland-Altman-Quotienten-Diagramm ersetzt;
- c) die Gleichwertigkeitsprüfung beruht auf der Prüfung der Einhaltung von Qualitätsanforderungen;
- d) die Begriffe Referenz- und Vergleichsverfahren werden nicht mehr verwendet, da in der 2017 geänderten AbwV keine Referenzverfahren aufgelistet werden.

Frühere Ausgaben

DIN 38402-71: 1987-03, 2002-11

Einleitung

Für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Schlamm ist eine große Anzahl an Analysenverfahren beschrieben. Dabei gibt es für manche Parameter mehrere Verfahren, die auf unterschiedlichen physikalisch-chemischen, biochemischen oder biologischen Prinzipien beruhen. Sofern es keine explizite Anforderung oder Vereinbarung gibt, in der festgelegt ist, dass ein bestimmtes Verfahren anzuwenden ist, liegt es in der Kompetenz der jeweiligen Prüflaboratorien das für den Anwendungszweck sachgerechte Verfahren auszuwählen. Wenn die Ergebnisse verschiedener voneinander unabhängiger Prüfungen in Bezug auf den gleichen Parameter miteinander verglichen werden sollen, muss Gleichwertigkeit der jeweiligen Ergebnisse vorliegen. Diese ist sichergestellt, wenn

- a) jeweils das gleiche validierte (z. B. genormte) Verfahren angewendet wurde, oder
- b) wenn verschiedene jeweils für sich validierte Analysenverfahren angewendet wurden, deren Gleichwertigkeit belegt wurde.

Verschiedene Analysenverfahren für den gleichen Parameter können sich unterscheiden bezüglich Präzision, Empfindlichkeit gegenüber Matrixvariabilität, Empfindlichkeit gegenüber systematisch wirkenden Einflüssen u. a. m. Entsprechend kann Gleichwertigkeit nur für einen definierten Anwendungszweck festgestellt werden, für den Qualitätsanforderungen beschrieben sind. Dies kann durch Bezugnahme auf ein genormtes Verfahren geschehen, dessen Leistungsfähigkeit im Rahmen des Normungsprozesses festgestellt wurde (Verfahrenskenn Daten) oder durch anderweitig festgelegte (d. h. nicht auf Messungen rückführbare) Deklaration von Qualitätsanforderungen in Form grundsätzlich statistisch ermittelbarer Kenn Daten.

Verfahren können nur dann miteinander verglichen werden, wenn sie einen mindestens teilweise überlappenden Arbeitsbereich aufweisen.

Die in DIN 38402-71:2002-11 beschriebenen statistischen Verfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit haben sich in der Praxis nicht bewährt, weil einerseits zwei präzise Verfahren oft schon bei für die Praxis unbedeutendem Bias als nicht gleichwertig bewertet werden und andererseits eine hohe Unpräzision zur Feststellung der Gleichwertigkeit führt.

Zentraler Punkt der in dieser Norm beschriebenen Gleichwertigkeitsprüfung ist die explizite Definition von Qualitätsanforderungen an die Prüfverfahren im Kontext des jeweiligen Anwendungszwecks. Nach Abschluss der Gleichwertigkeitsprüfung sind ausschließlich zwei Bewertungsfälle möglich:

- 1) die Gleichwertigkeit ist nachgewiesen, wenn beide Verfahren den für den Anwendungszweck definierten Qualitätskriterien innerhalb festgelegter oberer und unterer Grenzen entsprechen;
- 2) andernfalls sind die Verfahren für den betrachteten Anwendungszweck nicht gleichwertig.

Bild 1 beschreibt den allgemeinen Ablauf einer Gleichwertigkeitsprüfung. Auf der Basis der oberen und unteren Grenzen wird die Gleichwertigkeitsprüfung durchgeführt. Wird dabei die Gleichwertigkeit nicht nachgewiesen, sollte geprüft werden, ob eine Anhebung der akzeptierten Abweichung mit dem Anwendungszweck der Analytik verträglich ist und die Gleichwertigkeitsprüfung dann ein positives Ergebnis erbringt. Möglicherweise kann auch eine Verbesserung eines oder beider Verfahren dazu führen, dass eine Gleichwertigkeit nachgewiesen werden kann.

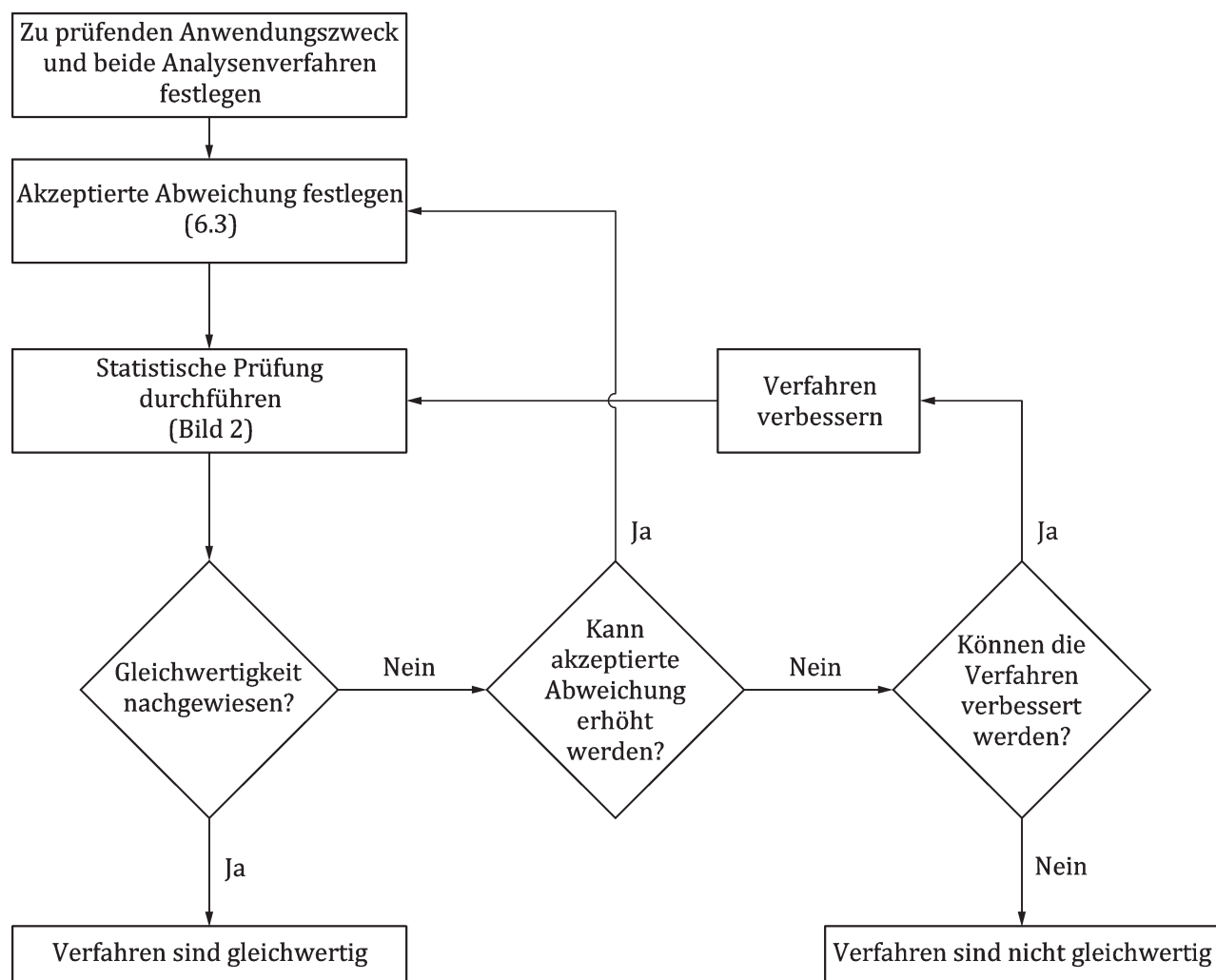


Bild 1 — Allgemeiner Ablauf einer Gleichwertigkeitsprüfung

Bild 2 beschreibt den Ablauf der statistischen Prüfung mit dem TOST-Verfahren und/oder Bland-Altman-Quotienten-Diagrammen.

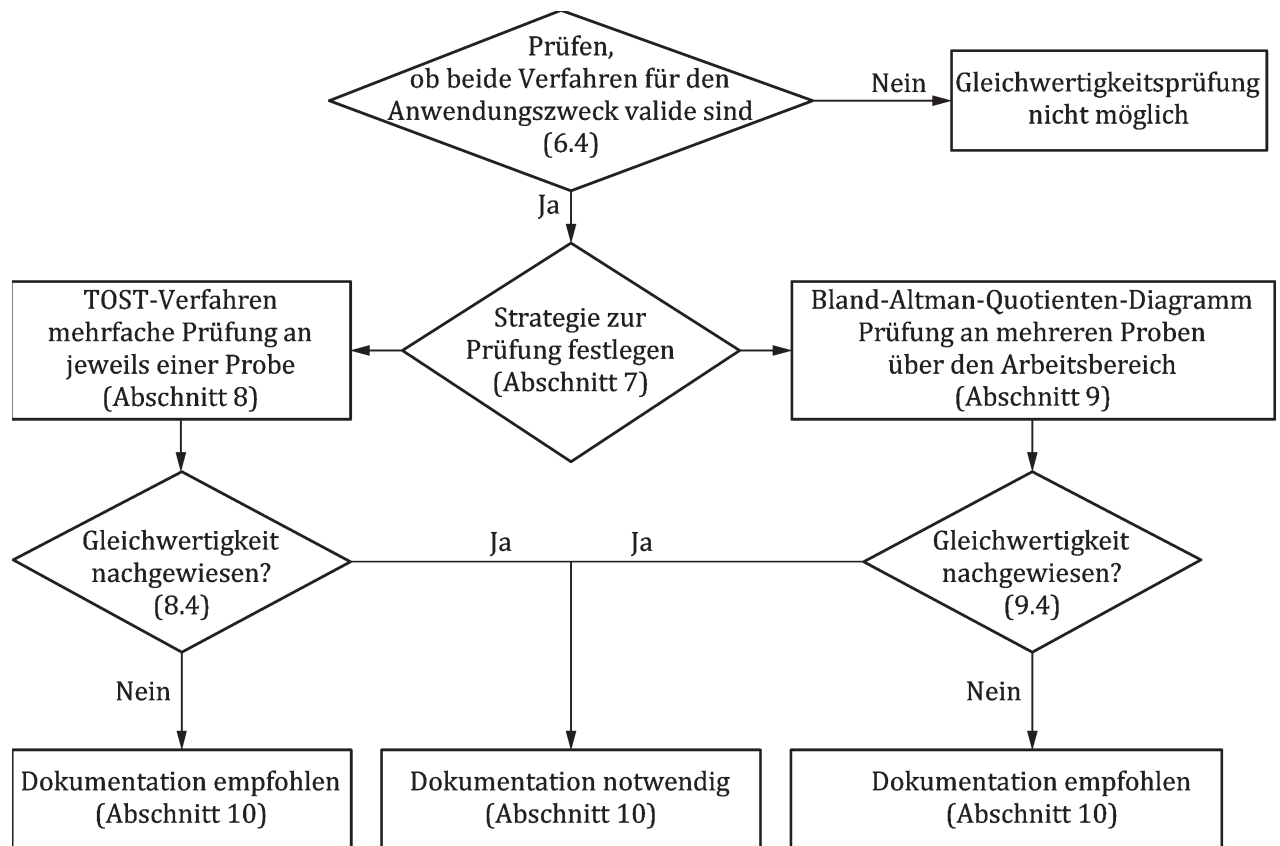


Bild 2 — Entscheidungsbaum zur statistischen Prüfung der Gleichwertigkeit zweier Prüfverfahren

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt Verfahren für die Prüfung der Gleichwertigkeit von Analysenergebnissen, die nach zwei unterschiedlichen Analysenverfahren für die Wasser-, Abwasser- und Schlammanalytik ermittelt wurden, fest.

Die Prüfung auf Gleichwertigkeit erfolgt alternativ mit zwei Prüfverfahren:

- TOST-Verfahren (en: two one-sided t-test, TOST) (siehe Abschnitt 8),
- Bland-Altman-Quotienten-Diagramm (siehe Abschnitt 9)

ANMERKUNG Die festgelegten Verfahren ermöglichen auch den Vergleich von Analysenergebnissen dotierter Proben in unterschiedlichen Matrices mit ein und demselben Analysenverfahren.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

ISO/IEC Guide 99, *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO/IEC Guide 99 und die folgenden Begriffe.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>
- DKE-IEV: verfügbar unter <http://www.dke.de/DKE-IEV>

3.1 Gleichwertigkeit
Eigenschaft zweier Analysenverfahren Ergebnisse zu liefern, die definierte Qualitätskriterien für einen bestimmten Anwendungszweck der Analysenergebnisse einhalten, d.h. sich im Rahmen einer vorab festgelegten akzeptierten Abweichung nicht unterscheiden

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Gleichwertigkeit zweier Analysenverfahren ist dann gegeben, wenn der Vergleich der Verfahren entsprechend der in dieser Norm dargestellten Vorgehensweise die vorgegebenen Qualitätskriterien erfüllt.

3.2 Zwischenbedingungen der Präzision
Bedingungen, unter denen Ermittlungsergebnisse oder Messergebnisse erhalten werden, und zwar an identischen Untersuchungseinheiten in demselben Laboratorium und unter verschiedenen Verfahrensbedingungen

Anmerkung 1 zum Begriff: Die vier wesentlichen Faktoren der Verfahrensbedingungen sind: Zeit, Kalibrierung, Bearbeiter und Apparaturen.

[QUELLE: DIN ISO 3534-2:2013-12, 3.3.16, modifiziert — Anmerkung 2 wurde gestrichen.]

4 Symbole und Abkürzungen

a_a	akzeptierte Abweichung in Prozent (%)
$A_{o,Q}$	obere Akzeptanzgrenze der Quotienten
$A_{u,Q}$	untere Akzeptanzgrenze der Quotienten
C_I	Konfidenzintervall für die Differenz der beiden Mittelwerte $\bar{x}_A$ und $\bar{x}_B$
f	Freiheitsgrad
i	laufende Nummer der Wiederholmessungen mit Verfahren A ($i = 1$ bis n_A)
j	laufende Nummer der Wiederholmessungen mit Verfahren B ($j = 1$ bis n_B)
k	Erweiterungsfaktor
$K_{o,Q}$	obere Grenze des Konfidenzintervalls der Quotienten Q_p
$K_{u,Q}$	untere Grenze des Konfidenzintervalls der Quotienten Q_p
n_A	Anzahl Wiederholbestimmungen einer Probe mit Verfahren A
n_B	Anzahl Wiederholbestimmungen einer Probe mit Verfahren B
N	Anzahl der Proben
p	laufende Nummer der Probe ($p = 1$ bis N)
Q_p	Quotient der Analysenergebnisse des Verfahrens A und des Verfahrens B für Probe p
$\bar{Q}$	Mittelwert der Quotienten Q_p
s_A	Standardabweichung der Analysenergebnisse $x_{A,i}$
s_B	Standardabweichung der Analysenergebnisse $x_{B,j}$
s_Q	Standardabweichung der Quotienten Q_p
$t_{\alpha,f}$	Tabellenwert der t -Verteilung für das Signifikanzniveau $\alpha = 10 \%$ zweiseitig (entspricht $\alpha = 5 \%$ einseitig)
$x_{A,i}$	Analysenergebnis der Wiederholbestimmung i mit Verfahren A
$x_{B,j}$	Analysenergebnis der Wiederholbestimmung j mit Verfahren B
$x_{A,p}$	Analysenergebnis des Verfahrens A für Probe p
$x_{B,p}$	Analysenergebnis des Verfahrens B für Probe p
$\bar{x}_A$	Mittelwert der Analysenergebnisse $x_{A,i}$
$\bar{x}_B$	Mittelwert der Analysenergebnisse $x_{B,j}$
$\bar{x}_{A,B}$	Mittelwert von $\bar{x}_A$ und $\bar{x}_B$
$\bar{x}_p$	Mittelwert der Analysenergebnisse $x_{A,p}$ und $x_{B,p}$
$\bar{x}$	Mittelwert aller Probenmittelwerte $\bar{x}_p$
θ	Akzeptanzkriterium

5 Bezeichnung

Gleichwertigkeit von zwei Analysenverfahren aufgrund des Vergleichs von Analysenergebnissen (A 71):

Verfahren DIN 38402 — A 71

6 Ziel der Gleichwertigkeitsprüfung

6.1 Allgemeines

Bei der Gleichwertigkeitsprüfung wird geprüft, ob die Ergebnisse zweier Analysenverfahren für einen bestimmten Anwendungszweck gleichwertig sind. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Daten normalverteilt sind. Gleichwertigkeit ist dann gegeben, wenn die aus der festgelegten akzeptierten Abweichung berechneten Grenzen nicht signifikant überschritten werden.

6.2 Messgröße und Anwendungszweck

Vor der Durchführung der Gleichwertigkeitsprüfung muss festgelegt werden, für welche eindeutig definierte Messgröße und für welchen Anwendungszweck diese erfolgen soll. Darauf basierend ist der benötigte Arbeitsbereich festzulegen und die Probenmatrices sind auszuwählen.

Hier sind insbesondere die durch andere Probeninhaltsstoffe zu erwartenden Störungen zu beschreiben und die Auswirkungen auf die beiden Verfahren zu bewerten.

Eine generelle Angabe, wie z. B. „Abwasser“, kann hier evtl. nicht ausreichend sein und muss gegebenenfalls präzisiert werden.

6.3 Festlegung der akzeptierten Abweichung

Qualitätsanforderungen an die Analysenverfahren müssen im Zusammenhang mit dem jeweiligen Anwendungszweck festgelegt werden und die Kundenanforderungen erfüllen. Die Festlegung erfolgt üblicherweise durch Vorgabe einer maximal akzeptierbaren Abweichung mit dem Vertrauensniveau 95 %, dies entspricht dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ bei der Messunsicherheit. Die akzeptierte Abweichung a_a wird entsprechend dieser Vorgabe als prozentuale Größe festgelegt.

Falls es Vorgaben aus Gesetzen oder Verordnungen gibt, sind diese zu verwenden; z. B. gibt es in der TrinkwV [1] Vorgaben zur Messunsicherheit am Grenzwert.

Falls vom Kunden keine Anforderungen gestellt werden, muss das Labor selbst Anforderungen definieren. Diese können sich in Abhängigkeit von der Probenmatrix und dem Arbeitsbereich unterscheiden.

6.4 Anforderungen an die zu prüfenden Analysenverfahren

Beide Verfahren müssen für den gesamten in 6.2 beschriebenen Anwendungszweck validiert sein. Ist eines der Verfahren nicht vollständig für diesen Anwendungszweck validiert, muss entweder die Validierung vervollständigt werden oder die Gleichwertigkeitsprüfung kann nur für einen entsprechend eingeschränkten Anwendungszweck durchgeführt werden.

Wenn die Arbeitsbereiche beider Verfahren nur teilweise überlappen und dieser gemeinsame Bereich den benötigten Arbeitsbereich nur teilweise abdeckt, muss der zu prüfende Anwendungszweck angepasst werden.

7 Allgemeine Vorgehensweise bei der Prüfung auf Gleichwertigkeit

Die Gleichwertigkeitsprüfung muss so geplant werden, dass der gesamte zu prüfende Anwendungszweck nach 6.2 abgedeckt ist. Dies betrifft insbesondere den zu prüfenden Arbeitsbereich und die Prüfung von Proben, die die zu erwartende Variabilität der Probenmatrices abdecken.

Bei der in Abschnitt 8 beschriebenen Prüfung mit dem TOST-Verfahren werden Messungen mit beiden Verfahren jeweils unter Zwischenbedingungen der Präzision (3.2) an jeweils einer Probe bewertet. Damit Aussagen für den gesamten zu prüfenden Anwendungszweck möglich sind, muss dieses Verfahren an verschiedenen Proben, die sich in Gehalt und/oder Matrix unterscheiden, durchgeführt werden.

Die in Abschnitt 9 beschriebene Prüfung mit dem Bland-Altman-Quotienten-Diagramm liefert Aussagen über einen Wertebereich. Dieser sollte mit dem nach 6.2 definierten Arbeitsbereich übereinstimmen. Ggf. sind für verschiedene Matrices separate Bland-Altman-Quotienten-Diagramme zu erstellen.

Liegen geeignete Daten vor, können diese zur Gleichwertigkeitsprüfung herangezogen werden. Für das TOST-Verfahren können z. B. Daten aus Qualitätsregelkarten oder der Analytik zertifizierter Referenzmaterialien verwendet werden.

8 Prüfung auf Gleichwertigkeit mit dem TOST-Verfahren

8.1 Allgemeines

Dem TOST-Verfahren wird die Nullhypothese zugrunde gelegt, dass die Mittelwerte der mit den beiden zu vergleichenden Verfahren erhaltenen Analysenergebnisse nicht gleich sind [2]. Ein positiver Signifikanztest zeigt dann für ein festgelegtes Akzeptanzkriterium θ , dass die beiden Datensätze gleichwertig sind. Im Gegensatz zum Mittelwert- t -Test führt der TOST bei schlechter Präzision und einer kleinen Anzahl von Wiederholbestimmungen häufiger zum Ergebnis „nicht gleichwertig“, d. h., der Analytiker kann mit höherem Messaufwand leichter die Aussage, dass zwei Verfahren gleichwertig sind, erhalten [3].

8.2 Auswahl der Daten

Zur Prüfung der Gleichwertigkeit werden je Matrix die Daten von mindestens drei für den Anwendungszweck (siehe 6.2) repräsentativen Proben ausgewählt.