

# Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodvalidierung

## Vorwort

Bei den nachfolgenden Ausführungen handelt es sich um eine Überarbeitung des Abschnittes „Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen“ des allgemeinen Teils der „Amtlichen Sammlung nach § 35 LMBG“ aus dem Jahr 1983. Grundlage sind die Normen

DIN ISO 5725-1 (November 1997) [1]

DIN ISO 5725-2 (Entwurf Mai 2000) [2]

DIN ISO 5725-6 (Entwurf Juli 2000) [3]

Die wesentlichen Statistik-Teile dieser Normen sind in komprimierter Form unter besonderer Berücksichtigung der für die „Amtliche Sammlung nach § 35 LMBG“ relevanten Fragestellungen zusammengefasst worden, teilweise ergänzt aufgrund von Erfahrungen aus den seit 1983 durchgeführten Ringversuchen.

## Inhalt

	Seite		Seite
<b>Kapitel I Planung von Ringversuchen</b> . . . . .	2	2 Anwendungen . . . . .	9
1 Vorbemerkungen . . . . .	2	2.1 Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen . . . . .	9
2 Definitionen . . . . .	2	2.2 Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen . . . . .	9
3 Organisatorische Fragestellungen . . . . .	2	2.3 Vergleich des Mittelwertes eines Labors mit einem Referenzwert $m_0$ . . . . .	9
4 Auswahl der Laboratorien . . . . .	3	2.4 Vergleich des Mittelwertes aus $p$ Laboratorien mit einem Referenzwert $m_0$ . . . . .	9
<b>Kapitel II Statistische Grundlagen</b> . . . . .	4	<b>Kapitel VI Statistische Tabellen</b> . . . . .	10
1 Bemerkungen zur Darstellung der Messergebnisse . . . . .	4	Tabelle 1 Unsicherheitswerte $A_r$ [%] . . . . .	10
2 Statistische Definitionen . . . . .	4	Tabelle 2 Unsicherheitswerte $A_R$ [%] . . . . .	11
3 Das statistische Modell . . . . .	4	Tabelle 3 Anzahl erforderlicher Messwerte $n$ je Messwertreihe . . . . .	12
4 Aufgabe der statistischen Tests . . . . .	5	Tabelle 4 Grubbs-I-Test und Grubbs-II-Test für laborinterne Ausreißer und Mittelwert- abweichungen . . . . .	13
<b>Kapitel III Statistische Analyse</b> . . . . .	6	Tabelle 5 Mandel's $k$ -Statistik auf dem 1 %-Signifikanzniveau . . . . .	14
1 Vorbereitung der statistischen Analyse . . . . .	6	Tabelle 6 Mandel's $k$ -Statistik auf dem 5 %-Signifikanzniveau . . . . .	14
2 Ausreißer innerhalb eines Labors . . . . .	6	Tabelle 7 Cochran-Test auf dem 1 %- und 5 %-Signifikanzniveau . . . . .	15
3 Vergleich der Varianzen . . . . .	6	Tabelle 8 Schranken der $\chi^2$ -Verteilung auf dem 1 %- und 5 %-Signifikanzniveau . . . . .	16
4 Systematische Abweichungen und Fehler . . . . .	6	Tabelle 9 Mandel's $h$ -Statistik auf dem 1 %- und 5 %-Signifikanzniveau . . . . .	17
<b>Kapitel IV Darstellung der statistischen Tests</b> . . . . .	7	<b>Kapitel VII Ein Beispiel aus der Lebensmittelanalytik</b> 18	
1 Laborinterne Ausreißer-Tests . . . . .	7	1 Vorbereitung der Auswertung . . . . .	18
1.1 Ausreißertest von Grubbs für einen Ausreißer (Grubbs-I-Test) . . . . .	7	2 Tabellarische und graphische Darstellungen . . . . .	19
1.2 Ausreißertest von Grubbs für zwei Ausreißer (Grubbs-II-Test) . . . . .	7	3 Ergebnisse der statistischen Tests . . . . .	21
2 Tests für den Vergleich der Varianzen . . . . .	7	3.1 Laborinterne Ausreißertests . . . . .	21
2.1 Mandel's $k$ -Statistik . . . . .	7	3.2 Tests für Vergleich der Varianzen . . . . .	21
2.2 Cochran-Test . . . . .	7	3.3 Tests für Mittelwertunterschiede . . . . .	21
2.3 Bartlett-Test . . . . .	7	4 Berechnungsalternativen . . . . .	21
3 Test für Mittelwertunterschiede . . . . .	8	5 Dokumentation der Ergebnisse . . . . .	21
3.1 Mandel's $h$ -Statistik . . . . .	8		
3.2 Ausreißertest von Grubbs für einen Mittelwert (Grubbs-I-Test) . . . . .	8		
3.3 Ausreißertest von Grubbs für zwei Mittelwerte (Grubbs-II-Test) . . . . .	8		
3.4 Kruskal-Wallis-Test . . . . .	8		
4 Schlussfolgerungen . . . . .	8		
<b>Kapitel V Ermittlung der Präzisionsdaten und deren Anwendung</b> . . . . .	9		
1 Präzisionsdaten . . . . .	9		

## Kapitel I Planung von Ringversuchen

### 1 Vorbemerkungen

Die Feststellung analytisch zu bestimmender Merkmale bei der Untersuchung von Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen erfolgt häufig unter Anwendung sehr unterschiedlicher Methoden. Die Folge ist, dass die Ergebnisse dieser Untersuchungen teilweise erheblich voneinander abweichen und dadurch sowohl eine naturwissenschaftliche als auch eine rechtliche Beurteilung der erhaltenen Werte erschwert wird.

Es muss daher das Ziel der am Verkehr mit Lebensmitteln und den weiteren dem LMBG unterliegenden Erzeugnissen beteiligten Kreise entsprechend dem Willen des Gesetzgebers (§ 35 LMBG) sein, durch eine Standardisierung der Untersuchungsverfahren die Grundlagen für eine sichere Beurteilung analytischer Daten zu schaffen.

Zuverlässige Aussagen über die Eignung und Leistungsfähigkeit von Untersuchungsmethoden erhält man erst nach Durchführung von Ringversuchen und deren Auswertung unter Anwendung statistischer Methoden.

Grundlage für die Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen ist die Norm DIN ISO 5725. Darüber hinaus sind auch die in EU-Rechtsvorschriften für die Standardisierung allgemeiner bzw. spezieller Untersuchungsverfahren beschriebenen Kriterien zu beachten und gegebenenfalls dazu getroffene Festlegungen zu erfüllen.

### 2 Definitionen

Ziel eines Ringversuchs im Rahmen des § 35 LMBG ist die quantitative Aussage über die Präzision einer standardisierten Untersuchungsmethode. Die Präzision ist gemäß DIN ISO 5725 [1] definiert als „Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen unabhängigen Ermittlungsergebnissen, die unter festgelegten Bedingungen gewonnen sind“.

Bei der Präzision wird insbesondere unterschieden zwischen Wiederholbedingungen und Vergleichbedingungen. Diese sind gemäß DIN ISO 5725 [1] wie folgt definiert:

**Wiederholbedingungen:** Bedingungen bei der Gewinnung von voneinander unabhängigen Ermittlungsergebnissen, bestehend in der Anwendung desselben Verfahrens am identischen Untersuchungsobjekt im selben Labor durch denselben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen.

**Vergleichbedingungen:** Bedingungen bei der Gewinnung von voneinander unabhängigen Ermittlungsergebnissen, bestehend in der Anwendung desselben Verfahrens an identischen Untersuchungsobjekten in verschiedenen Labors durch verschiedene Bearbeiter mit verschiedenen Geräteausrüstungen.

Dementsprechend sind folgende Begriffe definiert:

**Wiederholpräzision:** Präzision unter Wiederholbedingungen.

**Vergleichpräzision:** Präzision unter Vergleichsbedingungen.

**Wiederholstandardabweichung ( $s_r$ ):** Standardabweichung von Ermittlungsergebnissen, gewonnen unter Wiederholbedingungen.

**Vergleichstandardabweichung ( $s_R$ ):** Standardabweichung von Ermittlungsergebnissen, gewonnen unter Vergleichbedingungen.

In ähnlicher Weise könnten eine „Wiederholvarianz“ und ein „Wiederhol-Variationskoeffizient“

bzw.

eine „Vergleichvarianz“ und ein „Vergleich-Variationskoeffizient“ definiert werden.

Die vormalig verwendeten Begriffe Wiederholbarkeit ( $r$ ) und Vergleichbarkeit ( $R$ ) werden ersetzt durch „Wiederholgrenze“ bzw. „Vergleichgrenze“:

**Wiederholgrenze ( $r$ ):** Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann.

**Vergleichgrenze ( $R$ ):** Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Vergleichbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann.

### 3 Organisatorische Fragestellungen

Die Ringversuchsplanung sollte eine Gruppe von Sachverständigen übernehmen, die mit der Prüfmethode und ihrer Anwendung vertraut sind. Mit folgenden Fragen hat sich diese Gruppe zu befassen:

1. Liegt eine zufrieden stellende Standardisierung des Prüfverfahrens vor?

Voraussetzung für die Auswertung von Ringversuchen ist das Vorliegen einer standardisierten Methode, also einer Methode, die aus den vorhandenen Methoden als die geeignetste für die spätere allgemeine Anwendung ausgewählt und von einem oder mehreren mit der Problematik vertrauten Sachverständigen im Hinblick auf ihre störungsfreie Anwendung überarbeitet wurde.

In dieser Methode muss in allen Details beschrieben werden, wie die Prüfung durchgeführt werden muss und wie die Prüfstichprobe zu entnehmen und zu präparieren ist.

Zur Erstellung dieser standardisierten Methode ist es notwendig, Vorversuche mit vielen Laboratorien durchzuführen. Hierdurch sollen mögliche Störeinflüsse erfasst werden.

Als Ergebnis könnte sich z. B. herausstellen, dass eine klarere und eindeutige Beschreibung der durchgeführten Methode notwendig ist. Weiterhin soll dadurch den Laboratorien die Möglichkeit gegeben werden, zu prüfen, ob sie für den Ringversuch entsprechend ausgerüstet sind und inwieweit das Laborpersonal genau nach Anweisung arbeitet und richtige Ergebnisse liefern kann.

2. Welche Konzentrationsbereiche des zu bestimmenden Merkmals werden in der Praxis angetroffen?

Welche Folgerungen kann man daraus für den Versuch ableiten? Sollen unterschiedliche Merkmalniveaus für den Ringversuch verwendet werden oder kann man sich auf den relevanten Konzentrationsbereich für den festgesetzten Grenzwert (Höchstwert) beschränken?

3. Welche Produkte sind am besten als Matrix geeignet?

Es sind Überlegungen hinsichtlich Homogenität und Haltbarkeit von Proben anzustellen. Die Probe sollte möglichst homogen sein, da der Homogenitätsgrad von großer Bedeutung ist. Muss daher eventuell das Produkt speziell homogenisiert werden oder soll eine Inhomogenität in die Werte von  $r$  und  $R$  mit eingehen?

4. Welche Probemengen sollen an die Laboratorien verschickt werden?

Soll für jede Bestimmung eine Einzelprobe versandt werden oder sollen aus einer Probe eine bestimmte Anzahl von Mehrfachbestimmungen durchgeführt werden?

Einzelproben werden z. B. versandt, wenn auch nur die geringste Gefahr besteht, dass das Produkt verdirbt, falls der Behälter einmal geöffnet wurde (hygroskopisches Material; Material, das oxidiert oder flüchtige Komponenten verliert).

5. Sollen an die Laboratorien Proben zur Einarbeitung vor Beginn des eigentlichen Ringversuches gesandt werden? Dem Bearbeiter ist z. B. anhand einiger Proben mit bekanntem Gehalt die Möglichkeit zu geben, sich in die Methode einzuarbeiten, um seine normale Präzision zu erreichen.
6. Sollen an die Laboratorien zusätzliche Proben mit bekanntem Gehalt zur Standardisierung während des Ringversuches gesandt werden? Der Bearbeiter kann anhand dieser Proben sich selbst überprüfen, bevor er die offiziellen Prüfungen durchführt.
7. Welche Anweisungen sollten die Laboratorien durch den Versuchsleiter erhalten?

Auf wie viel Stellen nach dem Komma sind die Ergebnisse anzugeben? Welche Informationen sollen zusätzlich zu den numerischen Prüfergebnissen angefordert werden?

Auf jeden Fall muss sichergestellt sein, dass alle Analysen in einem Laboratorium von *einem* Bearbeiter ausgeführt werden, wobei immer die gleichen Geräte verwendet werden sollten.

Weiterhin müssen die Analysen eines Konzentrationsbereichs innerhalb einer kurzen Zeitspanne durchgeführt werden.

Von der Sachverständigengruppe sollten ebenfalls Formblätter und Tabellen, die als Grundlage für den Bericht der Prüfergebnisse dienen, festgelegt werden.

Der Versuchsleiter hat die Aufgabe, den Versuch so zu organisieren, wie es die Sachverständigengruppe geplant hat. Er bereitet die Proben vor, verteilt sie und gibt dazu die entsprechenden Anweisungen. Hierzu gehört z. B. auch die Behandlung der Proben, wie Lichtausschluss, Aufbewahrung im Kühlschrank, wenn die Gefahr besteht, dass der Gehalt der zu bestimmenden Substanz durch äußere Umstände verändert werden kann. In diesem Fall sollte der späteste Zeitpunkt der Analyse festgelegt werden. Der Abgabetermin der Messergebnisse muss ebenfalls genannt werden. Der Versuchsleiter sollte, falls Analysen misslungen sind, für jede Probenkonzentration Ersatzproben bereithalten.

Für eine einwandfreie Bewertung der Methode ist es notwendig, dass sich alle Teilnehmer genau an die vereinbarte Arbeitsweise halten und die vom Ringversuchsleiter zusätzlich angegebenen Anweisungen genau befolgen. Weiterhin sind alle besonderen Ereignisse, die während

der Analysen auftreten, dem Leiter zu melden. Die Laboratorien sollten zur eigenen Überprüfung Messungen an Standardproben durchführen und die Ergebnisse vergleichen.

#### 4 Auswahl der Laboratorien

Da im Regelfall nicht alle Laboratorien, die eine bestimmte Untersuchungsmethode verwenden, am Ringversuch beteiligt werden können, muss eine Auswahl der teilnehmenden Laboratorien getroffen werden, die zufällig sein sollte. Sofern eine reine Zufallsauswahl praktisch nicht durchführbar ist, muss bei der Auswahl berücksichtigt werden, dass die teilnehmenden Laboratorien repräsentativ für die Gesamtheit aller Laboratorien sein müssen, die die betreffende Untersuchungsmethode verwenden. Bei der Auswahl ist dementsprechend zu beachten, dass z. B. besonders gut ausgestattete Laboratorien nicht bevorzugt berücksichtigt werden oder solche, die mit der Methode weniger vertraut sind, nicht weggelassen werden. Außerdem muss ein ausgewogenes Verhältnis von Laboratorien der Lebensmittelüberwachung, von Forschungsinstituten, von privaten Untersuchungsinstituten und der beteiligten Industrie gewährleistet werden. Bei freiwilliger Mitarbeit von Laboratorien sollte die Einhaltung dieser Forderung besonders streng geprüft werden.

Zur Festlegung der Anzahl der am Ringversuch zu beteiligenden Laboratorien sowie der Anzahl der Messwerte je Messwertreihe sind folgende Kriterien zu beachten:

Die Aussagegenauigkeit der Präzisionsdaten hängt für die Wiederholpräzisionsdaten von der Anzahl der Laboratorien und der Anzahl der Messwerte je Messwertreihe ab. Für die Vergleichpräzisionsdaten ist zusätzlich das Verhältnis  $\gamma$  zwischen Vergleich- und Wiederholpräzisionsdaten zu berücksichtigen.

Grundsätzlich sind zwei Vorgehensweisen möglich:

1. Die Anzahl der Laboratorien ( $p$ ) und die Anzahl der Messwerte ( $n$ ) je Messwertreihe werden von der Ringversuchsleitung vorgegeben. Hieraus können gemäß DIN ISO 5725 [1] die Unsicherheitswerte  $A_r$  für Wiederholbedingungen und  $A_R$  für Vergleichbedingungen berechnet werden. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % ist gewährleistet, dass die geschätzten Standardabweichungen um nicht mehr als  $\pm A_r$  bzw.  $\pm A_R$  von der wahren Standardabweichung abweichen. Diese Werte können den Tab. 1 und 2 entnommen werden.
2. Alternativ kann die Ringversuchsleitung die Unsicherheitswerte  $A_r$  und  $A_R$  vorgeben und hieraus in Abhängigkeit von der Anzahl der Laboratorien die Anzahl der erforderlichen Messwerte je Messwertreihe festlegen (Tab. 3).

## Kapitel II Statistische Grundlagen

### 1 Bemerkungen zur Darstellung der Messergebnisse

Da für die im Rahmen des § 35 LMBG durchzuführenden Ringversuche in der Regel nur *ein* Merkmalsniveau vorliegt bzw. für jedes Merkmalsniveau eine gesonderte Ermittlung der Präzisionsdaten erforderlich ist, werden die nachfolgenden Formeln und statistischen Methoden der ISO-Normen jeweils für *ein* Niveau dargestellt. Bei Untersuchungen mit mehr als einem Niveau muss die statistische Auswertung für jedes Niveau getrennt durchgeführt werden.

Die Laboratorien werden durch den Index  $i$  (Nr. des Labors) gekennzeichnet. Die Anzahl der am Ringversuch beteiligten Laboratorien betrage  $p$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ).

Innerhalb jedes Labors werden die Messwerte in chronologischer Reihenfolge der Versuchsdurchführung durch den Index  $k$  gekennzeichnet. Die Anzahl der Messwerte im  $i$ -ten Labor betrage  $n_i$ .

Der  $k$ -te Messwert im  $i$ -ten Labor wird mit

$$x_{ik} \quad (k = 1, 2, \dots, n_i)$$

bezeichnet.

Der Ringversuch sollte so geplant sein, dass die Anzahl der Messwerte in allen Laboratorien gleich ist ( $n_i = n$  für alle  $i$ ).

Die Gesamtzahl der Messergebnisse in allen  $p$  Laboratorien wird mit  $N$  bezeichnet.

$$N = \sum_{i=1}^p n_i \quad (1)$$

Im Falle, dass die Anzahl der Messwerte in jedem Labor gleich ist und  $n$  beträgt, folgt für  $N$

$$N = p \cdot n$$

### 2 Statistische Definitionen

Das arithmetische Mittel im  $i$ -ten Labor wird mit  $\bar{x}_i$  bezeichnet, die Standardabweichung im  $i$ -ten Labor mit  $s_i$  und die Varianz im  $i$ -ten Labor mit  $s_i^2$ .

Es gilt

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} x_{ik} \quad (2)$$

und

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{k=1}^{n_i} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2} \quad (3)$$

bzw.

$$s_i^2 = \frac{1}{n_i - 1} \sum_{k=1}^{n_i} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2 \quad (4)$$

Der Gesamtmittelwert aus den Messwerten aller  $p$  Laboratorien wird mit  $\bar{\bar{x}}$  bezeichnet und beträgt

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_i} x_{ik} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^p n_i \bar{x}_i \quad (5)$$

Die Wiederholvarianz wird mit  $s_r^2$  bezeichnet. Sie beträgt

$$s_r^2 = \frac{1}{N - p} \sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_i^2 \quad (6)$$

bzw.

$$s_r^2 = \frac{1}{N - p} \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_i} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2 \quad (7)$$

Entsprechend gilt für die Wiederholstandardabweichung  $s_r$

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{N - p} \sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_i^2} \quad (8)$$

bzw.

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{N - p} \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_i} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2} \quad (9)$$

Die Varianz zwischen den Laboratorien wird mit  $s_L^2$  bezeichnet und beträgt:

$$s_L^2 = \frac{1}{\bar{n}} \left[ \frac{1}{p - 1} \sum_{i=1}^p n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 - s_r^2 \right] \quad (10)$$

mit

$$\bar{n} = \frac{1}{p - 1} \left( N - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{N} \right) \quad (11)$$

Sofern sich für  $s_L^2$  negative Werte ergeben, wird

$$s_L^2 = 0$$

gesetzt.

Die Vergleichvarianz  $s_R^2$  wird aus  $s_r^2$  und  $s_L^2$  wie folgt berechnet:

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2 \quad (12)$$

Dementsprechend gilt für die Vergleichstandardabweichung  $s_R$

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2} \quad (13)$$

### 3 Das statistische Modell

Es wird davon ausgegangen, dass sich die Messwerte  $x$  additiv aus drei Komponenten zusammensetzen:

$$x = m + B + e$$

Hierbei ist

$m$  der Gesamtmittelwert aller Laboratorien

$B$  die systematische Abweichungskomponente des Labors unter Wiederholbedingungen

$e$  die zufällige Abweichung, die bei jeder Messung unter Wiederholbedingungen vorkommt.

Die Varianz von  $B$  entspricht  $s_L^2$  und der Mittelwert der Varianz von  $e$  entspricht  $s_r^2$ .

Für die statistischen Tests sowie die Berechnung von  $r$  und  $R$  wird von einer Normalverteilung ausgegangen.

\*) Fallen während des Ringversuchs Laboratorien aus oder werden von der Ringversuchsleitung einzelne oder sämtliche Messwerte eines Labors eliminiert, so beziehen sich diese und die folgenden Angaben auf die verbleibenden Messwerte bzw. Laboratorien.

#### 4 Aufgabe der statistischen Tests

Die in Kapitel III beschriebenen statistischen Tests sollen als Entscheidungshilfe dienen, ob zur Festlegung der Präzisionsdaten der Methode einzelne Messwerte oder Messwertreihen eliminiert werden sollen. Hierbei steht nicht eine Beurteilung einzelner Laboratorien im Vordergrund, sondern die *Präzision der Methode*.

Entscheidend ist die Frage, ob die aus statistischer Sicht auffälligen Abweichungen als methodenbedingt oder laborbedingt einzustufen sind.

Diese Entscheidung hat die betreffende Arbeitsgruppe auf Grundlage der statistischen Ergebnisse und der fachspezifischen Erörterungen zu treffen.

Zur Entscheidungsfindung müssen der Arbeitsgruppe Alternativberechnungen mit und ohne Eliminierung der aus statistischer Sicht auffälligen Messwertreihen vorliegen. Die Arbeitsgruppe kann ggf. weitere Berechnungsalternativen anfordern.

## Kapitel III Statistische Analyse

### 1 Vorbereitung der statistischen Analyse

Die Ringversuchsleitung sammelt sämtliche Daten und Berichte von allen beteiligten Laboratorien.

Vor Beginn der statistischen Analyse muss die Ringversuchsleitung eine Plausibilitätsprüfung durchführen, d. h. überprüfen, ob die Versuchsbedingungen von allen Laboratorien eingehalten worden sind, und muss bei unklaren oder unvollständigen Berichten entsprechende Rückfragen anstellen. Insbesondere ist zu prüfen, ob sämtliche Messwerte in der gleichen Dimension angegeben worden sind. Gegebenenfalls sind vor Auswertung entsprechende Umrechnungen erforderlich.

Sofern ein Labor Abweichungen von der Methode oder Fehler bei der Versuchsdurchführung festgestellt hat, sind die betreffenden Messwerte bzw. Messwertreihen zu kennzeichnen und dürfen nicht in die statistische Auswertung einbezogen werden.

Wenn mehrere Laboratorien wegen nicht eingehaltener Versuchsbedingungen bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden können oder ihre Teilnahme nachträglich abgesagt haben, ist zu überprüfen, ob die verbliebenen Laboratorien noch als repräsentativ anzusehen sind.

Die statistische Analyse wird nach Vorlage der Messwerte sämtlicher Laboratorien von der Ringversuchsleitung durchgeführt.

Mit Hilfe der statistischen Tests sollen drei Fragenkomplexe beantwortet werden:

- liegen innerhalb eines Labors „Ausreißer“ vor?
- sind die Varianzen der Laboratorien annähernd gleich?
- liegen bisher nicht erkannte systematische Fehler bei der Versuchsdurchführung vor, die den Mittelwert beeinflussen?

Die statistischen Tests sollen hierbei als *Entscheidungshilfe* für die Arbeitsgruppe dienen, ob bestimmte Messwerte bzw. Messwertreihen bei der Auswertung unberücksichtigt bleiben sollen.

### 2 Ausreißer innerhalb eines Labors

Für die Ermittlung von Ausreißern innerhalb eines Labors werden gemäß DIN ISO 5725 [2] die Grubbs-Tests für einen einzelnen Ausreißer (Grubbs-I-Test) bzw. für zwei Ausreißer (Grubbs-II-Test) empfohlen. Diese Tests reagieren allerdings sehr empfindlich, wenn mehrere Messwerte im Rahmen der verwendeten Messgenauigkeit identisch oder nahezu identisch sind. Deshalb sollte eine Eliminierung von Einzelmesswerten nur dann vorgenommen werden, wenn ohne Eliminierung die Varianz so groß ist, dass eine Eliminierung der gesamten Messwertreihe zur Diskussion steht.

### 3 Vergleich der Varianzen

Für den Vergleich der Varianzen können gemäß DIN ISO 5725 [2] „Mandel's  $k$ -Statistik“ und der Cochran-Test

herangezogen werden. Sofern in allen Laboratorien mindestens 5 Messwerte je Messwertreihe vorliegen, kann auch der Bartlett-Test durchgeführt werden.

Die  $k$ -Statistik von Mandel bewertet die Varianz jedes Labors im Vergleich zu den Varianzen der übrigen Laboratorien.

Der Cochran-Test vergleicht die größte Varianz mit den Varianzen der übrigen Laboratorien. Er setzt voraus, dass die Anzahl der Messwerte in allen Laboratorien gleich ist.

Der Bartlett-Test ist im Gegensatz zur Mandel's  $k$ -Statistik und zum Cochran-Test ein zweiseitiger Test auf Homogenität der Varianzen. Er setzt nicht voraus, dass die Anzahl der Messwerte in allen Laboratorien gleich ist; es müssen aber mindestens fünf Messwerte je Labor vorliegen. Der Test ist nicht anwendbar, wenn eine der Varianzen null ist. Er ist außerdem sehr empfindlich gegenüber kleineren Varianzen, was insbesondere zu beachten ist, wenn durch Rundungen der Messwerte sehr kleine Varianzen existieren.

### 4 Systematische Abweichungen und Fehler

Zur Untersuchung der Frage, ob zwischen den Mittelwerten der Laboratorien Unterschiede bestehen, können gemäß DIN ISO 5725 [2] die „Mandel's  $h$ -Statistik“ sowie der Grubbs-Test für ein und/oder zwei Mittelwerte herangezogen werden. Sofern in allen Laboratorien mindestens 5 Messwerte je Messwertreihe vorliegen, kann zusätzlich der Kruskal-Wallis-Test durchgeführt werden.

Führen diese Tests zu einem signifikanten Ergebnis, kann daraus geschlossen werden, dass zwischen den Mittelwerten der einzelnen Laboratorien Unterschiede bestehen. In diesem Fall muss durch eine Ursachenanalyse geklärt werden, ob es sich um systematische Fehler handelt (z. B. Fehler bei der Versuchsdurchführung, Verwendung ungeeigneter Geräte oder auch Fehler bei evtl. Umrechnungen) oder um unvermeidbare systematische Abweichungen zwischen den Mittelwerten der Laboratorien (z. B. verschiedene klimatische Bedingungen, nicht völlig identische Techniken der Bearbeiter, Unterschiede in Messgeräten, die auch bei gleicher Marke auftreten können, nicht völlige Homogenität der verschickten Proben u. a.).

Bestätigt die Ursachenanalyse, dass systematische Fehler gemacht worden sind, so sollte je nach den Umständen eine Korrektur der Werte vorgenommen oder eine Wiederholung des Versuchs durchgeführt werden. Sofern beides nicht möglich ist, sind die Messwerte zu eliminieren. Ergibt die Ursachenanalyse, dass keine systematischen Fehler gemacht worden sind, so können die Abweichungen als Zufallsschwankungen des betreffenden Labors um den Gesamtmittelwert aufgefasst werden; die Messwerte gehen dann in die weiteren Berechnungen ein.

## Kapitel IV Darstellung der statistischen Tests

### 1 Laborinterne Ausreißer-Tests

Für jedes Labor  $i$  werden die Messwerte  $x_{ik}$  der Größe nach geordnet und mit  $x_{ik}^o$  bezeichnet.

Es gilt

$$x_{i1}^o \leq x_{i2}^o \leq \dots \leq x_{ig}^o,$$

wobei  $x_{ig}^o$  den größten Messwert im  $i$ -ten Labor bezeichnet ( $g = n_i$ ).

#### 1.1 Ausreißer-Test von Grubbs für einen Ausreißer (Grubbs-I-Test)

1.1.1 Ermittlung der Prüfgrößen  $GI_{imin}$  und  $GI_{imax}$  für jedes Labor  $i$

$$GI_{imin} = \frac{\bar{x}_i - x_{i1}^o}{s_i} \tag{14}$$

$$GI_{imax} = \frac{x_{ig}^o - \bar{x}_i}{s_i} \tag{15}$$

(Voraussetzung  $n_i > 2$ )

1.1.2 Vergleich der Prüfgrößen mit den Tabellenwerten auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau (Tab. 4).

1.1.3 Messwerte, bei denen der Wert einer Prüfgröße größer als der Tabellenwert ist, sind zu dokumentieren.

#### 1.2 Ausreißer-Test von Grubbs für zwei Ausreißer (Grubbs-II-Test)

1.2.1 Ermittlung der Prüfgrößen  $GII_{imin}$  und  $GII_{imax}$  für jedes Labor  $i$

$$GII_{imin} = \frac{\sum_{k=3}^{n_i} (x_{ik}^o - \bar{x}_i')^2}{\sum_{k=1}^{n_i} (x_{ik}^o - \bar{x}_i'')^2} \tag{16}$$

mit

$$\bar{x}_i' = \frac{1}{n_i - 2} \sum_{k=3}^{n_i} x_{ik}^o$$

$$GII_{imax} = \frac{\sum_{k=1}^{n_i} (x_{ik}^o - \bar{x}_i'')^2}{\sum_{k=1}^{n_i} (x_{ik}^o - \bar{x}_i')^2} \tag{17}$$

mit

$$\bar{x}_i'' = \frac{1}{n_i - 2} \sum_{k=1}^{n_i} x_{ik}^o$$

(Voraussetzung  $n_i > 3$ )

1.2.2 Vergleich der Prüfgrößen mit den Tabellenwerten auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau (Tab. 4).

1.2.3 Messwerte, bei denen der Wert einer Prüfgröße kleiner als der Tabellenwert ist, sind zu dokumentieren.

### 2 Tests für den Vergleich der Varianzen

#### 2.1 Mandel's $k$ -Statistik

2.1.1 Ermittlung der Prüfgrößen  $k_i$  für jedes Labor ( $i = 1, 2, \dots, p$ )

$$k_i = \frac{\sqrt{p} \cdot s_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^p s_i^2}} \tag{18}$$

bzw.

$$k_i = \frac{s_i^2}{p \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^p s_i^2}} \tag{19}$$

2.1.2 Vergleich der Prüfgrößen mit den Tabellenwerten auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau (Tab. 5 und 6).

2.1.3 Messwertreihen, bei denen der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert ist, sind zu dokumentieren.

#### 2.2 Cochran-Test

2.2.1 Ermittlung der Prüfgröße  $C$

- a) Berechnung der  $s_i^2$  für alle Laboratorien gemäß (4)
- b) Ermittlung der größten Varianz ( $s_{max}^2$ )
- c) Berechnung der Prüfgröße

$$C = \frac{s_{max}^2}{p \cdot \sum_{i=1}^p s_i^2} \tag{20}$$

2.2.2 Vergleich der Prüfgröße  $C$  mit den Tabellenwerten auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau (Tab. 7).

2.2.3 Sofern der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau ist, ist dies zu dokumentieren.

#### 2.3 Bartlett-Test

2.3.1 Ermittlung der Prüfgröße  $\hat{\chi}^2$

a) Berechnung von

$$B = \frac{\left( \sum_{i=1}^p \frac{1}{f(i)} \right) - \frac{1}{N-p}}{3(p-1)} + 1 \tag{21}$$

wobei  $f(i) = n_i - 1$  die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet.

b) Berechnung der  $s_i^2$  für alle Laboratorien gemäß (4).

c) Berechnung von

$$s^{*2} = \frac{\sum_{i=1}^p f(i) \cdot s_i^2}{N-p}$$

d) Berechnung der Prüfgröße  $\hat{\chi}^2$

$$\hat{\chi}^2 = \frac{1}{B} \left[ (N-p) \ln s^{*2} - \sum_{i=1}^p f(i) \ln s_i^2 \right] \tag{22}$$

**2.3.2** Vergleich von  $\hat{\chi}^2$  mit den Tabellenwerten aus der  $\chi^2$ -Verteilung mit  $f = p - 1$  Freiheitsgraden für  $\alpha = 1\%$  und  $\alpha = 5\%$  (Tab. 8).

**2.3.3** Wenn der Wert der Prüfgröße  $\hat{\chi}^2$  größer als der Tabellenwert auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau ist, ist dies zu dokumentieren.

**3 Tests für Mittelwertunterschiede**

**3.1 Mandel's h-Statistik**

**3.1.1** Ermittlung der Prüfgrößen  $h_i$  für jedes Labor ( $i = 1, 2, \dots, p$ )

$$h_i = \frac{|\bar{x}_i - \bar{\bar{x}}|}{\sqrt{\frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}} \quad (23)$$

bzw.

$$h_i = \frac{(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{(p-1) \cdot \frac{\sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{p}} \quad (24)$$

**3.1.2** Vergleich der Prüfgrößen mit den Tabellenwerten auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau (Tab. 9).

**3.1.3** Messwertreihen, bei denen der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau ist, sind zu dokumentieren.

**3.2 Ausreißer-Test von Grubbs für einen Mittelwert (Grubbs-I-Test)**

Die Labormittelwerte  $\bar{x}_i$ , werden der Größe nach geordnet und mit  $\bar{x}_i^0$ , bezeichnet. Es gilt

$$\bar{x}_1^0 \leq \bar{x}_2^0 \leq \dots \leq \bar{x}_g^0,$$

wobei  $\bar{x}_g^0$  den größten Mittelwert bezeichnet ( $g = p$ ).

**3.2.1** Ermittlung der Prüfgrößen  $PI_{\min}$  und  $PI_{\max}$

$$PI_{\min} = \frac{\bar{\bar{x}} - \bar{x}_1^0}{\sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i^0 - \bar{\bar{x}})^2}} \quad (25)$$

$$PI_{\max} = \frac{\bar{x}_g^0 - \bar{\bar{x}}}{\sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i^0 - \bar{\bar{x}})^2}} \quad (26)$$

**3.2.2** Vergleich der Prüfgrößen mit den Tabellenwerten auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau (Tab. 4).

**3.2.3** Messwertreihen, bei denen der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau ist, sind zu dokumentieren.

**3.3 Ausreißer-Test von Grubbs für zwei Mittelwerte (Grubbs-II-Test)**

**3.3.1** Ermittlung der Prüfgrößen  $PII_{\min}$  und  $PII_{\max}$

$$PII_{\min} = \frac{\sum_{i=3}^p (\bar{x}_i^0 - \bar{\bar{x}})^2}{p} \quad (27)$$

mit

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p \bar{x}_i^0$$

$$PII_{\max} = \frac{\sum_{i=1}^{p-2} (\bar{x}_i^0 - \bar{\bar{x}})^2}{\sum_{i=1}^p (\bar{x}_i^0 - \bar{\bar{x}})^2} \quad (28)$$

mit

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} \bar{x}_i^0$$

**3.3.2** Vergleich der Prüfgrößen mit den Tabellenwerten auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau (Tab. 5).

**3.3.3** Messwertreihen, bei denen der Wert der Prüfgrößen kleiner als der Tabellenwert auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau ist, sind zu dokumentieren.

**3.4 Kruskal-Wallis-Test**

**3.4.1** Ermittlung der Prüfgröße

- a) Sämtliche  $N$  Messwerte werden der Größe nach aufsteigend geordnet, und jedem Messwert wird eine Rangzahl von 1 bis  $N$  zugeordnet.
- b) Für jedes Labor wird die Summe der Rangzahlen ermittelt; diese Summe wird mit  $R_i$  bezeichnet.
- c) Berechnung der Prüfgröße

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^p \frac{R_i^2}{n_i} - 3(N+1) \quad (29)$$

**3.4.2** Vergleich von  $H$  mit den Tabellenwerten aus der  $\chi^2$ -Verteilung mit  $f = p - 1$  Freiheitsgraden (Tab. 8).

**3.4.3** Wenn der Wert der Prüfgröße  $H$  größer als der Tabellenwert der  $\chi^2$ -Verteilung auf dem 1 %- bzw. 5 %-Signifikanzniveau ist, ist dies zu dokumentieren.

**4 Schlussfolgerungen**

Signifikante Abweichungen auf dem 5 %-Signifikanzniveau werden gemäß DIN ISO 5725 [2] als „Fastausreißer“ und auf dem 1 %-Signifikanzniveau als „statistische Ausreißer“ bezeichnet.

Falls ein Labor bei einem Ringversuch häufiger (verschiedene Merkmale und/oder Merkmalniveaus) durch „statistische Ausreißer“ auffällt, sollte, sofern möglich, vor Auswertung des Ringversuchs mit dem betreffenden Labor Kontakt aufgenommen werden, um zu klären, ob beispielsweise ein Fehler in der Versuchsdurchführung, ein Rechenfehler oder ein Schreibfehler aufgetreten ist oder vielleicht auch nicht die richtige Probe untersucht wurde. Dementsprechend könnten die Werte vor der Auswertung des Ringversuchs korrigiert bzw. weggelassen werden.

Ansonsten hat die Arbeitsgruppe, die den Ringversuch durchgeführt hat, zu entscheiden, welche Messwerte/Messwertreihen in die endgültige Auswertung zur Ermittlung der Präzisionsdaten der Methode eingehen sollen. Die Ergebnisse der statistischen Tests sollen dabei als Entscheidungshilfe dienen, wobei insbesondere die „statistischen Ausreißer“ und die „Fastausreißer“ zu diskutieren sind. Zur Entscheidungsfindung auf den maßgeblichen Sitzungen der Arbeitsgruppe müssen den Mitgliedern der Arbeitsgruppen vorab Berechnungsalternativen unter Berücksichtigung der deklarierten „Fastausreißer“ und „statistischen Ausreißer“ vorliegen. Falls die von der Arbeitsgruppe gewünschte Berechnungsalternative darin nicht enthalten ist, müssen auf Beschluss der Arbeitsgruppe zusätzliche Berechnungen erfolgen.

## Kapitel V Ermittlung der Präzisionsdaten und deren Anwendung

### 1 Präzisionsdaten

Für die zu validierende Methode sind aufgrund der Entscheidung der Arbeitsgruppe, welche Messwerte für die endgültige Auswertung zu berücksichtigen sind, für *jedes* Merkmal/Merkmalniveau folgende Präzisionsdaten zu ermitteln:

Gesamtmittelwert	$\bar{x}$ [ ]** gemäß (5)
Wiederholstandardabweichung	$s_r$ [ ]** gemäß (8) oder (9)
Vergleichstandardabweichung	$s_R$ [ ]** gemäß (13)

Für  $r$  und  $R$  gilt gemäß DIN ISO 5725 [3]

$$\text{Wiederholgrenze} \quad r = 2,8 s_r [ ]^{**} \quad (30)$$

$$\text{Vergleichsgrenze} \quad R = 2,8 s_R [ ]^{**} \quad (31),$$

wobei  $s_r$  und  $s_R$  als Schätzwerte für die wahren Standardabweichungen  $\sigma_r$  und  $\sigma_R$  zu betrachten sind.

Darüber hinaus können folgende hieraus abgeleitete Größen berechnet und dokumentiert werden:

$$\text{Wiederhol-Variationskoeffizient} \quad \frac{s_r \cdot 100}{\bar{x}} \quad [\%]$$

$$\text{Vergleich-Variationskoeffizient} \quad \frac{s_R \cdot 100}{\bar{x}} \quad [\%]$$

$$\text{Faktor } \gamma \quad (\gamma = R/r)$$

Weiterhin müssen für jedes Merkmal/Merkmalniveau dokumentiert werden:

- Anzahl der ursprünglich am Ringversuch beteiligten Laboratorien
- Anzahl der Laboratorien, die Ergebnisse übermittelt haben
- Anzahl der Laboratorien, die aufgrund der Entscheidung der Arbeitsgruppe eliminiert wurden
- Anzahl der Laboratorien mit akzeptierten Ergebnissen

### 2 Anwendungen

Mit Hilfe der in einem Ringversuch ermittelten Werte von  $s_r$  und  $s_R$  können auch Problemstellungen bearbeitet werden, die sich nicht nur (wie bei  $r$  und  $R$ ) auf die Differenz zweier Einzelbestimmungen beziehen. Hierzu werden kritische Differenzen  $CD$  auf dem 95 %-Wahrscheinlichkeitsniveau berechnet.

#### 2.1 Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen

Werden in einem Labor zwei Serien von Untersuchungen unter Wiederholbedingungen durchgeführt, wobei sich in der ersten Serie mit  $n_1$  Bestimmungen der Mittelwert  $\bar{y}_1$  und in der zweiten Serie mit  $n_2$  Bestimmungen der Mittelwert  $\bar{y}_2$  ergibt, erhält man als kritische Differenz für  $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|$

$$CD = 2,8 \cdot s_r \cdot \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}} \quad (32)$$

#### 2.2 Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen

Werden in einem Labor unter Wiederholbedingungen  $n_1$  Bestimmungen (Mittelwert  $\bar{y}_1$ ) und in einem anderen Labor ebenfalls unter Wiederholbedingungen  $n_2$  Bestimmungen durch-

geführt (Mittelwert  $\bar{y}_2$ ), so erhält man als kritische Differenz für  $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|$

$$CD = \sqrt{(2,8 s_R)^2 - (2,8 s_r)^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \quad (33)$$

#### 2.3 Vergleich des Mittelwertes eines Labors mit einem Referenzwert $m_0$

Hierbei ist zu unterscheiden, ob es sich um eine einseitige Fragestellung (Überschreitung eines Höchstwertes, Unterschreitung eines Mindestwertes) oder eine zweiseitige Fragestellung (Einhaltung eines Wertes nach oben und unten) handelt.

Führt ein Labor  $n$  Bestimmungen unter Wiederholbedingungen durch, die einen Mittelwert  $\bar{y}$  ergeben, so erhält man als kritische Differenz für  $|\bar{y} - m_0|$

a) für die einseitige Fragestellung

$$CD = \frac{0,84}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{(2,8 s_R)^2 - (2,8 s_r)^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)} \quad (34)$$

b) für die zweiseitige Fragestellung

$$CD = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{(2,8 s_R)^2 - (2,8 s_r)^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)} \quad (35)$$

#### 2.4 Vergleich des Mittelwertes aus $p$ Laboratorien mit einem Referenzwert $m_0$

Es sind wie bei 2.3 die einseitige und die zweiseitige Fragestellung zu unterscheiden.

Werden in insgesamt  $p$  Laboratorien jeweils  $n_i$  Bestimmungen unter Wiederholbedingungen durchgeführt, so beträgt die kritische Differenz für  $|\bar{y} - m_0|$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^p \bar{y}_i}{p}; \quad \bar{y}_i \text{ arithmetischer Mittelwert des } i\text{-ten Labors)}$$

a) für die einseitige Fragestellung

$$CD = \frac{0,84}{\sqrt{2p}} \cdot \sqrt{(2,8 s_R)^2 - (2,8 s_r)^2 \left(1 - \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{1}{n_i}\right)} \quad (36)$$

b) für die zweiseitige Fragestellung

$$CD = \frac{1}{\sqrt{2p}} \cdot \sqrt{(2,8 s_R)^2 - (2,8 s_r)^2 \left(1 - \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{1}{n_i}\right)} \quad (37)$$

Wie vorzugehen ist, wenn die Wiederhol- oder Vergleichsgrenzen  $r$  bzw.  $R$  oder die kritischen Differenzen  $CD$  überschritten sind, ist ausführlich in DIN ISO 5725 [3], S. 16–34 beschrieben.

\*\*\*) Gleiche Dimension wie Messwerte

## Kapitel VI Statistische Tabellen

Tab. 1 – Unsicherheitswerte  $A_r$  [%]

$p$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 8$
5	62,0	43,8	35,8	31,0	27,7	23,4
6	56,6	40,0	32,7	28,3	25,3	21,4
7	52,4	37,0	30,2	26,2	23,4	19,8
8	49,0	34,6	28,3	24,5	21,9	18,5
9	46,2	32,7	26,7	23,1	20,7	17,5
10	43,8	31,0	25,3	21,9	19,6	16,6
11	41,8	29,5	24,1	20,9	18,7	15,8
12	40,0	28,3	23,1	20,0	17,9	15,1
13	38,4	27,2	22,2	19,2	17,2	14,5
14	37,0	26,2	21,4	18,5	16,6	14,0
15	35,8	25,3	20,7	17,9	16,0	13,5
16	34,6	24,5	20,0	17,3	15,5	13,1
17	33,6	23,8	19,4	16,8	15,0	12,7
18	32,7	23,1	18,9	16,3	14,6	12,3
19	31,8	22,5	18,4	15,9	14,2	12,0
20	31,0	21,9	17,9	15,5	13,9	11,7
21	30,2	21,4	17,5	15,1	13,5	11,4
22	29,5	20,9	17,1	14,8	13,2	11,2
23	28,9	20,4	16,7	14,4	12,9	10,9
24	28,3	20,0	16,3	14,1	12,7	10,7
25	27,7	19,6	16,0	13,9	12,4	10,5
30	25,3	17,9	14,6	12,7	11,3	9,6
35	23,4	16,6	13,5	11,7	10,5	8,9
40	21,9	15,5	12,7	11,0	9,8	8,3
45	20,7	14,6	11,9	10,3	9,2	7,8
50	19,6	13,9	11,3	9,8	8,8	7,4

Tab. 2 – Unsicherheitswerte  $A_R$  [%]

p	$\gamma = 2$						$\gamma = 3$						$\gamma = 5$					
	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 8	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 8	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 8
5	61,1	58,2	56,7	55,8	55,2	54,4	65,5	64,2	63,6	62,9	62,6	67,9	67,5	67,2	67,1	67,0	66,9	
6	54,7	52,1	50,7	49,9	49,4	48,6	58,6	57,5	56,9	56,3	56,0	60,8	60,3	60,1	60,0	59,9	59,8	
7	49,9	47,6	46,3	45,6	45,1	44,4	53,5	52,5	51,9	51,4	51,1	55,5	55,1	54,9	54,8	54,7	54,6	
8	46,2	44,0	42,9	42,2	41,7	41,1	49,5	48,6	48,1	47,8	47,3	51,3	51,0	50,8	50,7	50,6	50,6	
9	43,3	41,2	40,1	39,5	39,0	38,5	46,3	45,4	45,0	44,7	44,3	48,0	47,7	47,5	47,4	47,4	47,3	
10	40,8	38,8	37,8	37,2	36,8	36,3	43,7	42,8	42,4	42,1	41,7	45,3	45,0	44,8	44,7	44,7	44,6	
11	38,7	36,9	35,9	35,3	34,9	34,4	41,5	40,6	40,2	40,0	39,6	43,0	42,7	42,5	42,4	42,4	42,3	
12	36,9	35,1	34,2	33,7	33,3	32,8	39,5	38,7	38,4	38,1	37,8	41,0	40,7	40,5	40,5	40,4	40,3	
13	35,3	33,6	32,8	32,2	31,9	31,4	37,8	37,1	36,7	36,5	36,1	39,2	38,9	38,8	38,7	38,7	38,6	
14	34,0	32,3	31,5	31,0	30,6	30,2	36,4	35,6	35,3	35,1	34,7	37,7	37,4	37,3	37,2	37,2	37,1	
15	32,7	31,2	30,3	29,8	29,5	29,1	35,0	34,3	34,0	33,8	33,5	36,3	36,1	35,9	35,9	35,8	35,7	
16	31,6	30,1	29,3	28,8	28,5	28,1	33,9	33,2	32,8	32,6	32,3	35,1	34,8	34,7	34,6	34,6	34,5	
17	30,6	29,1	28,4	27,9	27,6	27,2	32,8	32,1	31,8	31,6	31,3	34,0	33,7	33,6	33,5	33,5	33,4	
18	29,7	28,3	27,5	27,1	26,8	26,4	31,8	31,2	30,9	30,7	30,4	32,9	32,7	32,6	32,5	32,5	32,4	
19	28,9	27,5	26,8	26,3	26,0	25,7	30,9	30,3	30,0	29,8	29,5	32,0	31,8	31,7	31,6	31,6	31,5	
20	28,1	26,7	26,1	25,6	25,3	25,0	30,1	29,5	29,2	29,0	28,7	31,2	31,0	30,8	30,8	30,7	30,7	
21	27,4	26,1	25,4	25,0	24,7	24,3	29,3	28,7	28,4	28,3	28,0	30,4	30,2	30,1	30,0	30,0	29,9	
22	26,7	25,4	24,8	24,4	24,1	23,8	28,6	28,0	27,8	27,6	27,3	29,6	29,4	29,3	29,3	29,2	29,2	
23	26,1	24,9	24,2	23,8	23,5	23,2	28,0	27,4	27,1	27,0	26,7	29,0	28,8	28,7	28,6	28,6	28,5	
24	25,5	24,3	23,7	23,3	23,0	22,7	27,3	26,8	26,5	26,4	26,1	28,3	28,1	28,0	28,0	27,9	27,9	
25	25,0	23,8	23,2	22,8	22,5	22,2	26,8	26,2	26,0	25,8	25,6	27,7	27,5	27,4	27,4	27,4	27,3	
30	22,7	21,7	21,1	20,7	20,5	20,2	24,3	23,9	23,6	23,5	23,3	25,2	25,1	25,0	24,9	24,9	24,8	
35	21,0	20,0	19,5	19,2	18,9	18,7	22,5	22,0	21,8	21,7	21,5	23,3	23,1	23,1	23,0	23,0	22,9	
40	19,6	18,7	18,2	17,9	17,7	17,4	21,0	20,6	20,4	20,2	20,1	21,8	21,6	21,5	21,5	21,5	21,4	
45	18,5	17,6	17,1	16,8	16,7	16,4	19,8	19,4	19,2	19,1	18,9	20,5	20,3	20,3	20,2	20,2	20,2	
50	17,5	16,7	16,2	16,0	15,8	15,6	18,7	18,4	18,2	18,1	17,9	19,4	19,3	19,2	19,2	19,1	19,1	

Tab. 3 – Anzahl erforderlicher Messwerte  $n$  je Messwertreihe

$p$	$A_T$					$A_R (\gamma=2)$					$A_R (\gamma=3)$					$A_R (\gamma=5)$				
	20 %	30 %	40 %	50 %		20 %	30 %	40 %	50 %		20 %	30 %	40 %	50 %		20 %	30 %	40 %	50 %	
5	-	6	4	3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	5	4	3		-	-	-	5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	8	5	3	3		-	-	-	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	8	4	3	2		-	-	-	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	7	4	3	2		-	-	-	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	6	4	3	2		-	-	3	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	6	3	3	2		-	-	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	6	3	3	2		-	-	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	5	3	2	2		-	-	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	5	3	2	2		-	-	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	5	3	2	2		-	5	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	5	3	2	2		-	4	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	4	3	2	2		-	3	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	4	3	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	4	3	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	4	3	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	4	3	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	4	2	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	4	2	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	4	2	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	3	2	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	3	2	2	2		-	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	3	2	2	2		3	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	3	2	2	2		2	2	2	2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	3	2	2	2		2	2	2	2		2	2	2	2		-	-	-	-	-
50	2	2	2	2		2	2	2	2		2	2	2	2		2	2	2	2	2

- = nicht möglich

Tab. 4 – Grubbs-I- und Grubbs-II-Test für laborinterne Ausreißer und Mittelwertabweichungen

$p$ bzw. $n_i$	Grubbs-I-Test		Grubbs-II-Test	
	$\alpha = 1 \%$	$\alpha = 5 \%$	$\alpha = 1 \%$	$\alpha = 5 \%$
3	1,155	1,155	–	–
4	1,496	1,481	0,0000	0,0002
5	1,764	1,715	0,0018	0,0090
6	1,973	1,887	0,0116	0,0349
7	2,139	2,020	0,0308	0,0708
8	2,274	2,126	0,0563	0,1101
9	2,387	2,215	0,0851	0,1492
10	2,482	2,290	0,1150	0,1864
11	2,564	2,355	0,1448	0,2213
12	2,636	2,412	0,1738	0,2537
13	2,699	2,462	0,2016	0,2836
14	2,755	2,507	0,2280	0,3112
15	2,806	2,549	0,2530	0,3367
16	2,852	2,585	0,2767	0,3603
17	2,894	2,620	0,2990	0,3822
18	2,932	2,651	0,3200	0,4025
19	2,968	2,681	0,3398	0,4214
20	3,001	2,709	0,3585	0,4391
21	3,031	2,733	0,3761	0,4556
22	3,060	2,758	0,3927	0,4711
23	3,087	2,781	0,4085	0,4857
24	3,112	2,802	0,4234	0,4994
25	3,135	2,822	0,4376	0,5123
26	3,157	2,841	0,4510	0,5245
27	3,178	2,859	0,4638	0,5360
28	3,199	2,876	0,4759	0,5470
29	3,218	2,893	0,4875	0,5574
30	3,236	2,908	0,4985	0,5672
31	3,253	2,924	0,5091	0,5766
32	3,270	2,938	0,5192	0,5856
33	3,286	2,952	0,5288	0,5941
34	3,301	2,965	0,5381	0,6023
35	3,316	2,979	0,5469	0,6101
36	3,330	2,991	0,5554	0,6175
37	3,343	3,003	0,5636	0,6247
38	3,356	3,014	0,5714	0,6316
39	3,369	3,025	0,5789	0,6382
40	3,381	3,036	0,5862	0,6445

Tab. 5 – Mandel's  $k$ -Statistik auf dem 1 %-Signifikanzniveau

$p \backslash n$	2	3	4	5	6	7	8
3	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43
4	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48
5	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51
6	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53
7	2,20	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54
8	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55
9	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56
10	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57
11	2,34	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57
12	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58
13	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58
14	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58
15	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59
16	2,42	2,05	1,88	1,77	1,69	1,63	1,59
17	2,44	2,06	1,88	1,77	1,69	1,64	1,59
18	2,44	2,06	1,88	1,77	1,70	1,64	1,59
19	2,44	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,59
20	2,45	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60
21	2,46	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60
22	2,46	2,08	1,90	1,78	1,70	1,65	1,60
23	2,47	2,08	1,90	1,78	1,71	1,65	1,60
24	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60
25	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60
26	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60
27	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60
28	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60
29	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60
30	2,49	2,10	1,91	1,79	1,71	1,65	1,61

Tab. 6 – Mandel's  $k$ -Statistik auf dem 5 %-Signifikanzniveau

$p \backslash n$	2	3	4	5	6	7	8
3	1,65	1,53	1,45	1,40	1,37	1,34	1,32
4	1,76	1,59	1,50	1,44	1,40	1,37	1,35
5	1,81	1,62	1,53	1,46	1,42	1,39	1,36
6	1,85	1,64	1,54	1,48	1,43	1,40	1,37
7	1,87	1,66	1,55	1,49	1,44	1,41	1,38
8	1,88	1,67	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38
9	1,90	1,68	1,57	1,50	1,45	1,42	1,39
10	1,90	1,68	1,57	1,50	1,46	1,42	1,39
11	1,91	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,39
12	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,40
13	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,43	1,40
14	1,92	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40
15	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40
16	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40
17	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40
18	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40
19	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40
20	1,94	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40
21	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41
22	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41
23	1,94	1,71	1,60	1,53	1,47	1,44	1,41
24	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41
25	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41
26	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41
27	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41
28	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41
29	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41
30	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41

Tab. 7 – Cochran-Test auf dem 1 %- und 5 %-Signifikanzniveau

p	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %
2	–	–	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,286	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

Tab. 8 – Schranken der  $\chi^2$ -Verteilung auf dem 1 %- und 5 %-Signifikanzniveau

$f$	$\alpha = 1 \%$	$\alpha = 5 \%$
3	11,3	7,8
4	13,3	9,5
5	15,1	11,1
6	16,8	12,6
7	18,5	14,1
8	20,1	15,5
9	21,7	16,9
10	23,2	18,3
11	24,7	19,7
12	26,2	21,0
13	27,7	22,4
14	29,1	23,7
15	30,6	25,0
16	32,0	26,3
17	33,4	27,6
18	34,8	28,9
19	36,2	30,1
20	37,6	31,4
21	38,9	32,7
22	40,3	33,9
23	41,6	35,2
24	43,0	36,4
25	44,3	37,7
26	45,6	38,9
27	47,0	40,1
28	48,3	41,3
29	49,6	42,6
30	50,9	43,8
40	63,7	55,8
50	76,2	67,5

 $f = p - 1$

**Tab. 9 – Mandel's  $h$ -Statistik auf dem 1 %- und 5 %-Signifikanzniveau**

$p$	$\alpha = 1 \%$	$\alpha = 5 \%$
3	1,15	1,15
4	1,49	1,42
5	1,72	1,57
6	1,87	1,66
7	1,98	1,71
8	2,06	1,75
9	2,13	1,78
10	2,18	1,80
11	2,22	1,82
12	2,25	1,83
13	2,27	1,84
14	2,30	1,85
15	2,32	1,86
16	2,33	1,86
17	2,35	1,87
18	2,36	1,88
19	2,37	1,88
20	2,39	1,89
21	2,39	1,89
22	2,40	1,89
23	2,41	1,90
24	2,42	1,90
25	2,42	1,90
26	2,43	1,90
27	2,44	1,91
28	2,44	1,91
29	2,45	1,91
30	2,45	1,91

## Kapitel VII Ein Beispiel aus der Lebensmittelanalytik

### 1 Vorbereitung der Auswertung

In einem Ringversuch wurden je zwei Merkmale M1 und M2 in vier verschiedenen Produkten P1, P2, P3 und P4 untersucht.

Die nachfolgenden Darstellungen beziehen sich auf die Untersuchung von Merkmal M1 in Produkt P3.

An dem Ringversuch hatten sich 24 Laboratorien beteiligt. Für die Bestimmung von M1 in P3 lagen von Lab. Nr. 5 und 19 keine Messwerte vor. Der Ringversuchsleitung wurden folgende Messergebnisse übermittelt:

- Lab. Nr. 1: 57,41/57,52/57,54/57,41/57,41
- Lab. Nr. 2: 55,562/50,317\*/55,677/56,023/54,770
- Lab. Nr. 3: 59,21/66,87/64,60/70,92/65,05
- Lab. Nr. 4: 57,85/57,99/56,99/58,13/58,26
- Lab. Nr. 6: 57,91/54,31/51,30/56,72/56,84
- Lab. Nr. 7: 55,5613/54,7684/54,3145/52,7893/55,0515
- Lab. Nr. 8: 47,84/47,78/49,08/48,58/48,22
- Lab. Nr. 9: 58,921/58,198/56,333/56,904/57,768
- Lab. Nr. 10: 55,8/55,8/55,8/55,8/55,8
- Lab. Nr. 11: 34,38/26,17/43,44/35,11/33,66
- Lab. Nr. 12: 54,65/54,68/56,02/54,63/54,65
- Lab. Nr. 13: 63,37/62,98/62,83/62,80/64,68
- Lab. Nr. 14: 5,627/5,646/5,509/5,543/5,532

- Lab. Nr. 15: 57,68/57,61/57,47/50,83\*/58,01
- Lab. Nr. 16: 56,34/54,77/56,02/56,23/56,53
- Lab. Nr. 17: 50,05\*/55,05/54,77/54,62/54,47
- Lab. Nr. 18: 55,9/55,5/55,5/55,2/55,7
- Lab. Nr. 20: 47,97/48,55/46,40/45,54/43,13
- Lab. Nr. 21: 56,12/56,30/56,91/50,94\*/51,12\*
- Lab. Nr. 22: 55,558/55,444/55,046/54,627/53,981
- Lab. Nr. 23: 54,4/54,3/54,3/53,9/54,6
- Lab. Nr. 24: 54,47/55,05/55,91/54,47/54,15

Lab. Nr. 11 teilte mit, dass die Versuchsbedingungen nicht eingehalten werden konnten. Diese Messwertreihe wurde dementsprechend nicht in die Auswertung einbezogen. Wegen der auffälligen Werte von Lab. Nr. 14 erfolgte von der Ringversuchsleitung bei diesem Labor vorab eine Rückfrage. Diese ergab, wie schon vermutet, dass eine falsche Dimension gewählt wurde. Die Messwerte wurden dementsprechend vor Beginn der Auswertung um den Faktor 10 korrigiert.

Die mit „\*“ gekennzeichneten Einzelmesswerte wurden von dem jeweiligen Labor wegen Fehler bei der Versuchsdurchführung als „Unfallwerte“ deklariert und blieben bei den Auswertungen unberücksichtigt.

Die Messwerte von Lab. Nr. 2, 7, 9 und 22 wurden vor Auswertung auf zwei Nachkommastellen gerundet.

In die Auswertung gingen demgemäß folgende Werte ein:

**Tab. 10 – Zusammenstellung der für die Auswertungen berücksichtigten Messwerte (M1 in P3)**

<i>i</i> \ <i>k</i>	1	2	3	4	5
1	57,41	57,52	57,54	57,41	57,41
2	55,56	55,68	56,02	54,77	–
3	59,21	66,87	64,60	70,92	65,05
4	57,85	57,99	56,99	58,13	58,26
6	57,91	54,31	51,30	56,72	56,84
7	55,56	54,77	54,31	52,79	55,05
8	47,84	47,78	49,08	48,58	48,22
9	58,92	58,20	56,33	56,90	57,77
10	55,80	55,80	55,80	55,80	55,80
12	54,65	54,68	56,02	54,63	54,65
13	63,37	62,98	62,83	62,80	64,68
14	56,27	56,46	55,09	55,43	55,32
15	57,68	57,61	57,47	58,01	–
16	56,34	54,77	56,02	56,23	56,53
17	55,05	54,77	54,62	54,47	–
18	55,90	55,50	55,50	55,20	55,70
20	47,97	48,55	46,40	45,54	43,13
21	56,12	56,30	56,91	–	–
22	55,56	55,44	55,05	54,63	53,98
23	54,40	54,30	54,30	53,90	54,60
24	54,47	55,05	55,91	54,47	54,15

## 2 Tabellarische und graphische Darstellungen

In den beiden nachfolgenden Tabellen sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Laboratorien, einmal geordnet nach Mittelwerten, einmal geordnet nach

Standardabweichungen, angegeben. Anschließend erfolgt die graphische Darstellung der Einzelmesswerte, geordnet nach Mittelwerten.

**Tab. 11 – Mittelwerte und Standardabweichungen – geordnet nach Mittelwerten**

$i$	$\bar{x}_i$	$s_i$
20	46,318	2,150
8	48,300	0,542
23	54,300	0,255
7	54,496	1,056
17	54,728	0,247
24	54,810	0,695
12	54,926	0,612
22	54,932	0,645
6	55,416	2,651
2	55,508	0,529
18	55,560	0,261
14	55,714	0,611
10	55,800	0,000
16	55,978	0,700
21	56,443	0,414
1	57,458	0,066
9	57,624	1,029
15	57,693	0,229
4	57,844	0,501
13	63,332	0,787
3	65,330	4,233

**Tab. 12 – Mittelwerte und Standardabweichungen – geordnet nach Standardabweichungen**

$i$	$\bar{x}_i$	$s_i$
10	55,800	0,000
1	57,458	0,066
15	57,693	0,229
17	54,728	0,247
23	54,300	0,255
18	55,560	0,261
21	56,443	0,414
4	57,844	0,501
2	55,508	0,529
8	48,300	0,542
14	55,714	0,611
12	54,926	0,612
22	54,932	0,645
24	54,810	0,695
16	55,978	0,700
13	63,332	0,787
9	57,624	1,029
7	54,496	1,056
20	46,318	2,150
6	55,416	2,651
3	65,330	4,233

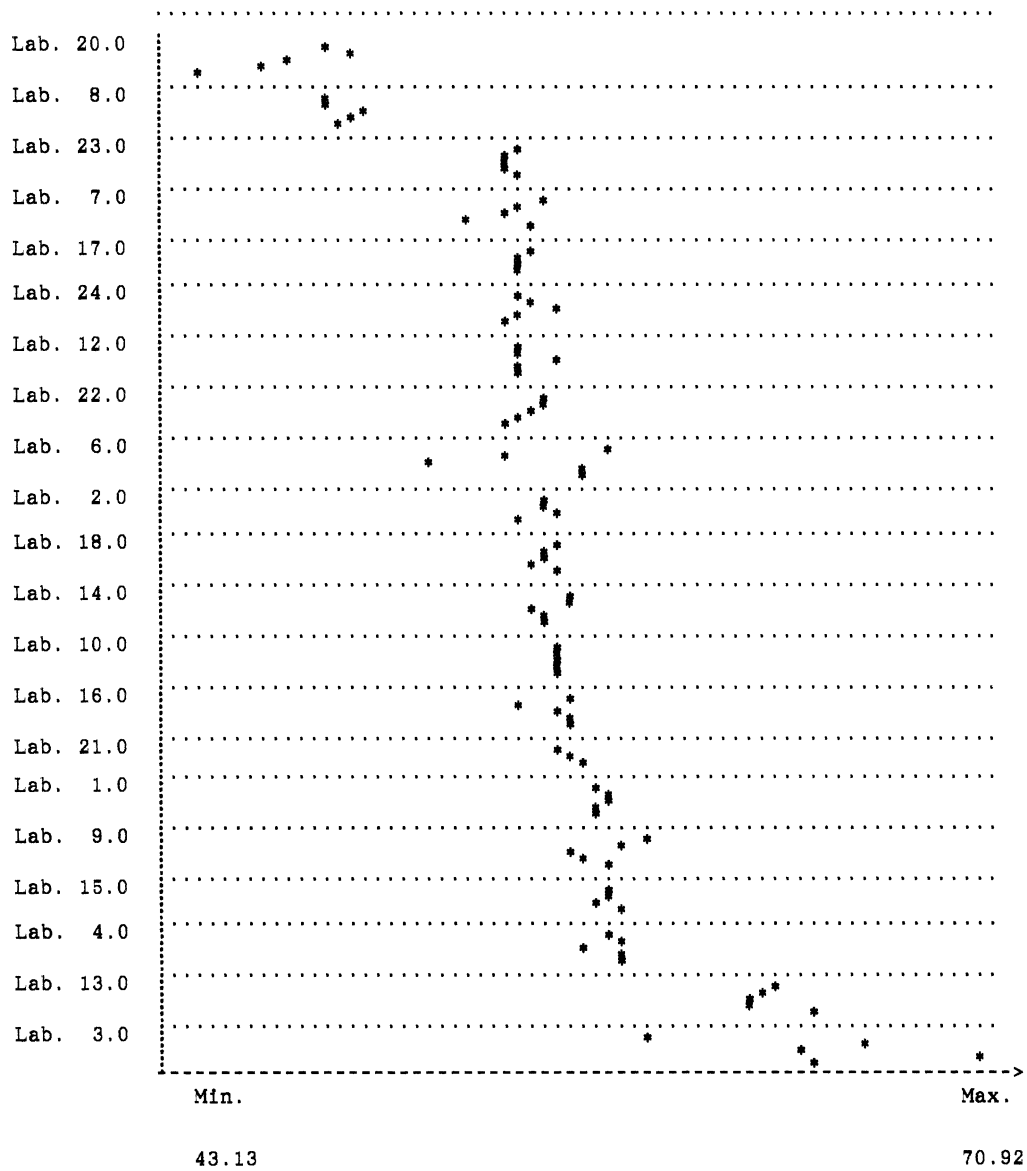


Abb. 1 – Graphische Darstellung der Einzelmesswerte (geordnet nach Labormittelwerten)

### 3 Ergebnisse der statistischen Tests

#### 3.1 Laborinterne Ausreißertests

Die Ausreißertests (Grubbs-I-Test und/oder Grubbs-II-Test) führten bei Lab. Nr. 1 und 12 zu signifikanten Ergebnissen auf dem 1 %-Signifikanzniveau. Da in beiden Fällen auch ohne Eliminierung von Einzelmesswerten keine große Varianz vorlag, wurde keine Eliminierung vorgenommen.

#### 3.2 Tests für Vergleich der Varianzen

**3.2.1** Mandel's  $k$ -Statistik wies für Lab. Nr. 3 und 6 signifikante Ergebnisse auf dem 1 %- und für Lab. Nr. 20 auf dem 5 %-Signifikanzniveau auf.

**3.2.2** Der Cochran-Test war signifikant auf dem 1 %-Signifikanzniveau.

**3.2.3** Der Bartlett-Test konnte nicht durchgeführt werden, da eine der Varianzen null war.

#### 3.3 Tests für Mittelwertunterschiede

**3.3.1** Mandel's  $h$ -Statistik wies für Lab. Nr. 3 und 20 signifikante Ergebnisse auf dem 1 %- und für Lab. Nr. 8 und 13 auf dem 5 %-Signifikanzniveau auf.

**3.3.2** Die Grubbs-Tests für einen bzw. zwei Mittelwerte führten nicht zu signifikanten Ergebnissen.

**3.3.3** Der Kruskal-Wallis-Test war signifikant auf dem 1 %-Signifikanzniveau.

### 4 Berechnungsalternativen

Aufgrund der Ergebnisse der statistischen Tests musste die Arbeitsgruppe insbesondere über Lab. Nr. 3, 6, 8, 13 und 20 diskutieren und die Entscheidung treffen, welche Messwertreihen für die endgültige Festlegung der Präzisionsdaten der zu validierenden Methode berücksichtigt werden sollen. Zur Entscheidungsfindung auf der maßgeblichen Sitzung der Arbeitsgruppe wurden vorab folgende Berechnungsalternativen durchgeführt (Tab. 13).

Die Arbeitsgruppe entschied sich nach ausführlicher Diskussion für Alternative 9 und beschloss, dass die Präzisionsdaten mit zwei Nachkommastellen angegeben werden sollen. Die Unsicherheitswerte  $A_r$  und  $A_R$  betragen für Alternative 9 gem. Tab. 1 und 2 ( $p = 18$  Labors;  $n = 5$ )

$$A_r = 16 \%$$

$$A_R = 29 \% (\gamma = R/r = 2,62)$$

Tab. 13 – Berechnungsalternativen (M1 in P3)

Berechnungsalternative	eliminierte Labors	$\bar{x}$	$s_r$	$s_R$	$r$	$R$
0	–	55,817	1,342	4,238	3,758	11,866
1	3	55,317	0,970	3,593	2,716	10,061
2	20	56,317	1,285	3,672	3,597	10,283
3	3, 6	55,311	0,773	3,654	2,165	10,231
4	3, 13	54,871	0,979	3,108	2,742	8,702
5	3, 20	55,817	0,856	2,906	2,398	8,136
6	8, 20	56,763	1,314	3,206	3,679	8,976
7	3, 6, 13	54,839	0,772	3,147	2,163	8,813
8	3, 6, 20	55,840	0,598	2,937	1,675	8,223
9	3, 8, 20	56,259	0,872	2,286	2,441	6,400
10	3, 13, 20	55,374	0,860	2,283	2,409	6,391
11	3, 6, 8, 20	56,311	0,601	2,273	1,684	6,365
12	3, 6, 13, 20	55,372	0,584	2,281	1,635	6,386
13	3, 8, 13, 20	55,817	0,877	1,416	2,455	3,964
14	3, 6, 8, 13, 20	55,843	0,587	1,325	1,643	3,711

## 5 Dokumentation der Ergebnisse

In der „Amtlichen Sammlung nach § 35 LMBG“ werden für Merkmal M1 in Produkt P3 [mg/kg] folgende Daten dokumentiert:

Merkmal	M1				M2			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Jahr des Ringversuchs	•	•	2001	•	•	•	•	•
Anzahl der ursprünglich beteiligten Labors	•	•	24	•	•	•	•	•
Anzahl der Ergebnisse liefernden Labors	•	•	21	•	•	•	•	•
Anzahl der eliminierten Labors	•	•	3	•	•	•	•	•
Anzahl der Labors mit akzeptierten Ergebnissen	•	•	18	•	•	•	•	•
Gesamtmittelwert $\bar{x}$ [mg/kg]	•	•	56,26	•	•	•	•	•
Wiederholstandardabweichung $s_r$ [mg/kg]	•	•	0,87	•	•	•	•	•
Wiederhol-Variationskoeffizient $(s_r \cdot 100/\bar{x})$ [%]	•	•	1,55	•	•	•	•	•
Wiederholgrenze $r$ [mg/kg]	•	•	2,44	•	•	•	•	•
Vergleichstandardabweichung $s_R$ [mg/kg]	•	•	2,29	•	•	•	•	•
Vergleich-Variationskoeffizient $(s_R \cdot 100/\bar{x})$ [%]	•	•	4,06	•	•	•	•	•
Vergleichsgrenze $R$ [mg/kg]	•	•	6,40	•	•	•	•	•
Verhältnis $\gamma = R/r$	•	•	2,62	•	•	•	•	•

### Literaturverzeichnis

- [1] DIN ISO 5725-1, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe, Nov. 1997
- [2] Entwurf DIN ISO 5725-2, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens, Mai 2000
- [3] Entwurf DIN ISO 5725-6, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teil 6: Anwendung von Genauigkeitswerten in der Praxis, Juli 2000