DIN EN ISO 4259-1:2026-10 (D)

Mineralöl und verwandte Produkte - Präzision von Messverfahren und Ergebnissen - Teil 1: Bestimmung der Präzisionsdaten von Prüfverfahren (ISO 4259-1:2026); Deutsche Fassung EN ISO 4259-1:2026

Inhalt

Seite

Europäisches Vorwort ... 9

Vorwort ... 10

Einleitung ... 12

1 Anwendungsbereich ... 13

2 Normative Verweisungen ... 13

3 Begriffe ... 13

4 Planungsschritte für einen Ringversuch zur Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens ... 17
4.1 Allgemeines ... 17
4.2 Erstellung eines Entwurfs für das Prüfverfahren ... 17
4.3 Planung einer Pilotstudie mit mindestens zwei Prüflaboren ... 17
4.4 Planung des Ringversuchs ... 18
4.5 Durchführung des Ringversuchs ... 19

5 Statistische Auswertung der Ringversuchsergebnisse ... 20
5.1 Allgemeines ... 20
5.2 Vorabprüfung mittels GESD-Technik ... 20
5.3 Transformation von Daten und Ausreißerprüfungen ... 22
5.3.1 Allgemeines ... 22
5.3.2 Ermittlung von Ausreißern nach der Vorabprüfung ... 25
5.3.3 Einheitlichkeit der Wiederholbarkeit ... 25
5.3.4 Einheitlichkeit der Vergleichbarkeit ... 25
5.4 Eliminierung aller Daten (aus allen Laboren) für eine Probe ... 25
5.5 Schätzung von fehlenden oder eliminierten Ergebnissen ... 26
5.5.1 Eines von zwei Wiederholprüfergebnissen fehlt oder wurde eliminiert ... 26
5.5.2 Beide Wiederholprüfergebnisse fehlen oder wurden eliminiert ... 26
5.6 Eliminierungsprüfung auf Laborausreißer ... 27
5.7 Bestätigung der gewählten Transformation ... 27
5.7.1 Allgemeines ... 27
5.7.2 Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben ... 27

6 Varianzanalyse, Berechnung und Angabe der Schätzwerte für die Präzision ... 28
6.1 Allgemeines ... 28
6.2 Varianzanalyse ... 29
6.2.1 Bildung der Summen der Quadrate der Abweichungen für die Labore × Proben-Wechselwirkungsquadratsumme ... 29
6.2.2 Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse ... 30
6.2.3 Freiheitsgrade ... 30
6.2.4 Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse ... 30
6.3 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen und Berechnung der Schätzwerte für die Präzision ... 31
6.3.1 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen ohne Schätzwerte ... 31
6.3.2 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten ... 31
6.3.3 Berechnung der Schätzwerte für die Präzision ... 32
6.4 Angabe der Abschätzung für die Präzision eines Prüfverfahrens ... 34
6.5 Festlegung des Anwendungsbereichs des Prüfverfahrens ... 35
6.6 Anweisungen zu den Angabegrenzen für das Prüfverfahren ... 36

7 Verhältnis *R/r* ... 36

Anhang A (normativ) Bestimmung der erforderlichen Anzahl an Proben ... 38

Anhang B (informativ) Ableitung der Gleichung für die Schätzung der für mindestens 30 Freiheitsgrade erforderlichen Anzahl an Laboren und Proben ... 42
B.1 Freiheitsgrade ... 42
B.2 Erläuterung für die als Mindestwert gewählte Anzahl von 30 Freiheitsgraden ... 43

Anhang C (normativ) Schreibweise und Prüfungen ... 45
C.1 Allgemeines ... 45
C.2 Aufstellung der Doppelbestimmungen ... 45
C.3 Aufstellung der Summen von Doppelbestimmungen ... 46
C.4 Summen der Quadrate der Abweichungen und Varianzen ... 47
C.5 Prüfung nach Cochran ... 48
C.6 Prüfung nach Hawkins ... 48
C.7 Varianz-Verhältnis-Prüfung (*F*-Prüfung) ... 50

Anhang D (normativ) Veranschaulichung von Verfahren unter Verwendung von Ringversuchsergebnissen für die Bromzahl und statistischen Tabellen ... 52
D.1 Allgemeines ... 52
D.2 Ringversuchsdaten für die Bromzahl und ihre Aufbereitung ... 52
D.3 Bestimmung der Transformation ... 53
D.4 Prüfung nach Cochran ... 56
D.5 Prüfung nach Hawkins ... 57
D.6 Cochran-Prüfung und Varianz-Verhältnis-Prüfung (*F*-Prüfung) ... 58
D.7 Schätzung von Werten, wenn ein Ergebnispaar fehlt oder eliminiert wurde ... 59
D.8 Hawkins-Prüfung auf Laborausreißer ... 59
D.9 Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben — Berechnung der Cook-Distanz ... 60
D.10 Summe der Quadrate ... 61
D.11 Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse ... 63
D.12 Freiheitsgrade ... 64
D.13 Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse — Prüfung auf systematische Abweichung zwischen Laboren ... 65
D.14 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten ... 65
D.15 Berechnung der Schätzwerte für die Präzision ... 66
D.15.1 Wiederholbarkeit ... 66
D.15.2 Vergleichbarkeit ... 66
D.16 Kritische Werte für *F* ... 72
D.16.1 Darstellung allgemeiner Daten ... 72
D.16.2 Näherungsgleichung für kritische Werte von *F* ... 74
D.17 Kritische Werte der Normalverteilung ... 75

Anhang E (normativ) Formen der Abhängigkeit und entsprechende Transformationen ... 76
E.1 Formen der Abhängigkeit ... 76
E.2 Durchführung der Transformation ... 77

Anhang F (normativ) Gewichtete lineare Regressionsanalyse ... 81
F.1 Erklärung für den Gebrauch einer Scheinvariablen ... 81
F.2 Ableitung der Gewichtungsfaktoren für die Regressionsanalyse ... 82
F.3 Berechnungsverfahren für die Regressionsanalyse ... 83
F.4 Berechnungsbeispiel ... 86

Anhang G (normativ) Regeln für das Runden ... 89

Anhang H (normativ) GESD-Technik für das gleichzeitige Identifizieren mehrerer Ausreißer in einem Datensatz ... 91
H.1 Hintergrund ... 91
H.2 Anwendung des GESD-Identifizierungsverfahrens für Ausreißer in Ringversuchsdaten ... 91

Anhang I (informativ) Glossar ... 100

Literaturhinweise **105**

Bilder

Bild 1 — Verfahren für Transformation und Ausreißer **24**

Bild 2 — Klärung der Festlegung des Grenzwertes für den Anwendungsbereich **36**

Bild B.1 — Multiplikator *c* für die Breite des 95 %-Vertrauensintervalls eines Schätzwerts für die Standardabweichung im Verhältnis zu seinen Freiheitsgraden **44**

Bild D.1 — ln-ln-Kurve zur Erläuterung der „Potenz"-Transformation **54**

Bild D.2 — Streudiagramm von *D* und *m* für transformierte Werte **55**

Bild E.1 — Form der Abhängigkeit 1 ..... **78**

Bild E.2 — Form der Abhängigkeit 2 ..... **78**

Bild E.3 — Form der Abhängigkeit 3 ..... **79**

Bild E.4 — Form der Abhängigkeit 4 ..... **79**

Bild E.5 — Form der Abhängigkeit 5 ..... **79**

Bild E.6 — Form der Abhängigkeit 6 ..... **80**

Bild E.7 — Form der Abhängigkeit 7 ..... **80**

Bild E.8 — Form der Abhängigkeit 8 ..... **80**

Bild F.1 — ln-ln-Kurve zur Erläuterung der „Potenz"-Transformation **86**

Bild F.2 — Streudiagramm neu berechneter Werte **88**

Tabellen

Tabelle 1 — Varianzanalyse **31**

Tabelle A.1 — Bestimmung der für 30 Freiheitsgrade der Vergleichbarkeit erforderlichen Anzahl an Proben **39**

Tabelle C.1 — Aufstellung der Doppelbestimmungen **45**

Tabelle C.2 — Aufstellung der Summe der Ergebnisse **46**

Tabelle C.3 — Werte, die für die Anwendung der Hawkins-Prüfung erforderlich sind **49**

Tabelle D.1 — Bromzahlen von Proben mit niedrigem Siedebereich im Ringversuch **52**

Tabelle D.2 — *m-, D-, d*-Statistiken von Ringversuchsdaten, wie im Prüfbericht angegeben **53**

Tabelle D.3 — Lösung aus einer gewichteten Regression der kleinsten Quadrate der Abweichungen 54

Tabelle D.4 — Transformierte (Kubikwurzel-)Bromzahlen von Proben mit niedrigem Siedebereich 55

Tabelle D.5 — Absolute Differenzen zwischen transformierten Wiederholungsergebnissen 56

Tabelle D.6 — Abweichungen der Zellenmittelwerte von den entsprechenden Probenmittelwerten für die Gesamtaufstellung 57

Tabelle D.7 — Standardabweichungen der transformierten Prüfergebnisse des Bromzahl-Beispiels 58

Tabelle D.8 — Beispiel aus einem anderen Ringversuch zur Darstellung des Falls einer Probeneliminierung 58

Tabelle D.9 — Labormittelwerte des Beispiels 60

Tabelle D.10 — Abweichungen der Labormittelwerte vom Gesamtmittelwert 60

Tabelle D.11 — Auswertung der Cook-Distanz 61

Tabelle D.12 — Summe der Quadrate der Abweichungen für das Bromzahlbeispiel 63

Tabelle D.13 — Varianzanalyse des Bromzahlbeispiels 65

Tabelle D.14 — Kritische 1 %-Werte für das Cochran-Kriterium für n_r Varianzschätzungen und ν Freiheitsgrade 67

Tabelle D.15 — Kritische Werte für die 1 %-Ausreißerprüfung nach Hawkins von n_R = 3 bis 50 und ν = 0 bis 200 69

Tabelle D.16 — Kritische Werte für *t* 71

Tabelle D.17 — Kritische 5 %-Werte für *F* 72

Tabelle D.18 — Kritische 1 %-Werte für *F* 73

Tabelle D.19 — Kritische 0,1 %-Werte für *F* 73

Tabelle D.20 — Kritische 0,05 %-Werte für *F* 74

Tabelle D.21 — Typische Werte für die Transformationsparameter in der Gleichung 75

Tabelle D.22 — Kritische Werte der Normalverteilung 75

Tabelle E.1 — Formen der Abhängigkeit 76

Tabelle F.1 — Werte der in der Regression aufzutragenden Variablen und entsprechende Gewichtungen 83

Tabelle F.2 — Schätzwerte des Koeffizienten 85

Tabelle F.3 — Angepasste Werte 86

Tabelle F.4 — Lösung **87**

Tabelle H.1 — Beispiel für ein GESD-Identifizierungsverfahrens für Ausreißer anhand von zwei Proben **91**

Tabelle H.2 — Differenz-Datensatz anhand der angegebenen Beispieldaten **92**

Tabelle H.3 — Beispielberechnung für den Mittelwert und die Standardabweichungen aller Differenzen **93**

Tabelle H.4 — Erhöhung der Nummer des Zyklus **94**

Tabelle H.5 — Beispiel für die Berechnung des kritischen λ-Werts **95**

Tabelle H.6 — Kritische λ-Werte bei einer Signifikanz von 1 % **96**

Tabelle H.7 — Summendaten mittels überarbeitetem Datensatz **97**

Tabelle H.8 — Beispiel anhand von Summen-Datensätzen statt eines Differenz-Datensatzes **98**

Tabelle H.9 — GESD-Vorauswahldaten **99**

Tabelle I.1 — Glossar der Variablen und Konstanten **100**