

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 (<i>F</i>-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 (<i>F</i>-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 <i>F</i>	72
D.16.1 Darstellung allgemeiner Daten	72
D.16.2 Näherungsgleichung für kritische Werte von <i>F</i>	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 v Freiheitsgrade	67
Tabelle D.15 — Kritische Werte für die 1 %-Ausreißerprüfung nach Hawkins von $n_R = 3$ bis 50 und $v = 0$ 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