

E DIN EN ISO 4259-1:2025-05 (D/E)

Erscheinungsdatum: 2025-04-18

**Mineralöl und verwandte Produkte - Präzision von Messverfahren und Ergebnissen -
Teil 1: Bestimmung der Präzisionsdaten von Prüfverfahren (ISO/DIS 4259-1:2025);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 4259-1:2025**

**Petroleum and related products - Precision of measurement methods and results -
Part 1: Determination of precision data in relation to methods of test (ISO/DIS 4259-
1:2025); German and English version prEN ISO 4259-1:2025**

Inhalt	Seite
Europäisches Vorwort.....	10
Vorwort.....	11
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 Allgemeine Empfehlung.....	20
5.2 Vorauswahl mittels GESD-Technik.....	20
5.3 Transformation von Daten und Ausreißerprüfungen.....	21
5.3.1 Allgemeines.....	21
5.3.2 Ermittlung von Ausreißern nach der Vorauswahl.....	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 Schätzwerte für die Präzision eines Prüfverfahrens	34
6.5	Festlegung des Anwendungsbereichs des Prüfverfahrens	35
6.6	Anweisungen zu den Angabegrenzen für das Prüfverfahren	35
7	Verhältnis R/r	36
Anhang A (normativ) Bestimmung der erforderlichen Anzahl an Proben		37
Anhang B (informativ) Ableitung der Gleichung für die Schätzung der für mindestens 30 Freiheitsgrade erforderlichen Anzahl an Laboren und Proben		40
B.1	Freiheitsgrade	40
B.2	Erläuterung für die als Mindestwert gewählte Anzahl von 30 Freiheitsgraden	41
Anhang C (normativ) Schreibweise und Prüfungen		43
C.1	Allgemeines	43
C.2	Aufstellung der Doppelbestimmungen	43
C.3	Aufstellung der Summen von Doppelbestimmungen	44
C.4	Summen der Quadrate der Abweichungen und Varianzen	45
C.5	Prüfung nach Cochran	46
C.6	Prüfung nach Hawkins	46
C.7	Varianz-Verhältnis-Prüfung (F -Prüfung)	48
Anhang D (normativ) Veranschaulichung von Verfahren unter Verwendung von Ringversuchsergebnissen für die Bromzahl und statistischen Tabellen		50
D.1	Ringversuchsdaten für die Bromzahl und ihre Aufbereitung	50
D.2	Bestimmung der Transformation	51
D.3	Cochran-Prüfung	53
D.4	Prüfung nach Hawkins	54
D.5	Cochran-Prüfung und Varianz-Verhältnis-Prüfung (F -Prüfung)	55
D.6	Schätzung von Werten, wenn ein Ergebnispaar fehlt oder eliminiert wurde	57
D.7	Hawkins-Prüfung auf Laborausreißer	57
D.8	Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben — Berechnung der Cook-Distanz	58
D.9	Summe der Quadrate der Abweichungen	59
D.10	Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse	61
D.11	Freiheitsgrade	62
D.12	Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse — Prüfung auf systematische Abweichung zwischen Laboren	62
D.13	Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten	62
D.14	Berechnung der Schätzwerte für die Präzision	63
D.14.1	Wiederholbarkeit (Verfahren in 6.3.3.1)	63
D.14.2	Vergleichbarkeit (Verfahren in 6.3.3.2)	63
D.15	Kritische Werte für F	68
D.15.1	Darstellung allgemeiner Daten	68
D.15.2	Näherungsformel für kritische Werte von F	70
D.16	Kritische Werte der Normalverteilung	71
Anhang E (normativ) Formen der Abhängigkeit und entsprechende Transformationen		72
E.1	Formen der Abhängigkeit	72
E.2	Durchführung der Transformation	75
Anhang F (normativ) Gewichtete lineare Regressionsanalyse		80
F.1	Erklärung für den Gebrauch einer Scheinvariablen	80
F.2	Ableitung der Gewichtungsfaktoren für die Regressionsanalyse	81
F.3	Berechnungsverfahren für die Regressionsanalyse	82
F.4	Berechnungsbeispiel	85
Anhang G (normativ) Regeln für das Runden von Ergebnissen		88

Anhang H (normativ) GESD-Technik für das gleichzeitige Identifizieren mehrerer Ausreißer in einem Datensatz	90
H.1 Hintergrund	90
H.2 Anwendung des GESD-Identifizierungsverfahrens für Ausreißer in Ringversuchsdaten.....	90
Anhang I (informativ) Glossar	99
Literaturhinweise	104

Bilder

Bild 1 — Verfahren für Transformation und Ausreißer	24
Bild 2 — Erläuternde Darstellung der Festlegung der Anwendungsbereichsgrenzen	36
Bild B.1 — Multiplikator c für die Breite des 95 %-Vertrauensintervalls eines Schätzwerts für die Standardabweichung im Verhältnis zu seinen Freiheitsgraden	42
Bild D.1 — Ln-ln-Kurve zur Erläuterung der „Potenz“-Transformation	51
Bild D.2 — Streudiagramm von D und m für transformierte Werte	53
Bild E.1 — Formen der Abhängigkeit (siehe Tabelle E.1)	76
Bild E.2 — Formen der Abhängigkeit (siehe Tabelle E.1)	76
Bild E.3 — Formen der Abhängigkeit (siehe Tabelle E.1)	77
Bild E.4 — Formen der Abhängigkeit (siehe Tabelle E.1)	77
Bild E.5 — Formen der Abhängigkeit (siehe Tabelle E.1)	78
Bild E.6 — Formen der Abhängigkeit (siehe Tabelle E.1)	78
Bild E.7 — Formen der Abhängigkeit (siehe Tabelle E.1)	79
Bild E.8 — Formen der Abhängigkeit (siehe Tabelle E.1)	79
Bild F.1 — Ln-ln-Kurve zur Erläuterung der „Potenz“-Transformation	85
Bild F.2 — Streudiagramm neu berechneter Werte	87

Tabellen

Tabelle 1 — Varianzanalyse	30
Tabelle A.1 — Bestimmung der für 30 Freiheitsgrade der Vergleichbarkeit erforderlichen Anzahl an Proben	37
Tabelle C.1 — Aufstellung der Doppelbestimmungen	43
Tabelle C.2 — Aufstellung der Summe der Ergebnisse	44
Tabelle C.3 — Werte, die für die Anwendung der Hawkins-Prüfung erforderlich sind	46

Tabelle D.1 — Bromzahlen von Proben mit niedrigem Siedebereich im Ringversuch.....	50
Tabelle D.2 — m -, D -, d -Statistiken von Ringversuchsdaten, wie im Prüfbericht angegeben	51
Tabelle D.3 — Lösung aus einer gewichteten Regression der kleinsten Quadrate der Abweichungen	52
Tabelle D.4 — Transformierte (Kubikwurzel-)Bromzahlen von Proben mit niedrigem Siedebereich.....	53
Tabelle D.5 — Absolute Differenzen zwischen transformierten Wiederholungsergebnissen	54
Tabelle D.6 — Abweichungen der Zellenmittelwerte von den entsprechenden Probenmittelwerten für die Gesamtaufstellung	54
Tabelle D.7 — Standardabweichungen der transformierten Prüfergebnisse des Bromzahl-Beispiels	56
Tabelle D.8 — Beispiel von unterschiedlichen Ringversuchen, Darstellung des Falls einer Probeneliminierung	56
Tabelle D.9 — Labormittelwerte des Beispiels	57
Tabelle D.10 — Abweichungen der Labormittelwerte vom Gesamtmittelwert	58
Tabelle D.11 — Auswertung der Cook-Distanz	59
Tabelle D.12 — Summe der Quadrate der Abweichungen für das Bromzahlbeispiel.....	60
Tabelle D.13 — Varianzanalyse des Bromzahlbeispiels	62
Tabelle D.14 — Kritische 1 %-Werte für das Cochran-Kriterium für n_r Varianzschätzungen und ν Freiheitsgrade	65
Tabelle D.15 — Kritische Werte für die 1 %-Ausreißerprüfung nach Hawkins von $n_R = 3$ bis 50 und $\nu = 0$ bis 200	66
Tabelle D.16 — Kritische Werte für t	67
Tabelle D.17 — Kritische 5 %-Werte für F	68
Tabelle D.18 — Kritische 1 %-Werte für F	69
Tabelle D.19 — Kritische 0,1 %-Werte für F	69
Tabelle D.20 — Kritische 0,05 %-Werte für F	70
Tabelle D.21 — Typische Werte für die Transformationsparameter in der Gleichung.....	71
Tabelle D.22 — Kritische Werte der Normalverteilung.....	71
Tabelle E.1 — Formen der Abhängigkeit.....	73
Tabelle F.1 — Werte der in der Regression aufzutragenden Variablen und entsprechende Gewichtungen	82
Tabelle F.2 — Schätzwerte des Koeffizienten.....	84

Tabelle F.3 — Angepasste Werte	85
Tabelle F.4 — Lösung	86
Tabelle H.1 — Kritische λ-Werte bei einer Signifikanz von 1 %	95