DIN EN ISO 4259-1:2018-04 (D)

Mineralölerzeugnisse - Präzision von Messverfahren und Ergebnissen - Teil 1: Bestimmung der Präzisionsdaten von Prüfverfahren (ISO 4259-1:2017); Deutsche Fassung EN ISO 4259-1:2017

Inhalt

Seite

Europäisches Vorwort ... 4

Vorwort ... 5

Einleitung ... 6

1 Anwendungsbereich ... 7

2 Normative Verweisungen ... 7

3 Begriffe ... 7

4 Planungsschritte für einen Ringversuch zur Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens ... 11
4.1 Allgemeines ... 11
4.2 Erstellung eines Entwurfs für das Prüfverfahren ... 11
4.3 Planung einer Pilotstudie mit mindestens zwei Prüflaboren ... 11
4.4 Planung des Ringversuchs ... 12
4.5 Durchführung des Ringversuchs ... 13

5 Statistische Auswertung der Ringversuchs-Ergebnisse ... 14
5.1 Allgemeine Empfehlung ... 14
5.2 Vorauswahl mittels GESD-Technik ... 15
5.3 Transformation von Daten und Ausreißerprüfungen ... 16
5.3.1 Allgemeines ... 16
5.3.2 Ermittlung von Ausreißern nach der Vorauswahl ... 19
5.3.3 Einheitlichkeit der Wiederholbarkeit ... 19
5.3.4 Einheitlichkeit der Vergleichbarkeit ... 19
5.4 Eliminierung aller Daten (aus allen Laboren) für eine Probe ... 20
5.5 Schätzung von fehlenden oder eliminierten Ergebnissen ... 20
5.5.1 Eines von zwei Wiederholprüfergebnissen fehlt oder wurde eliminiert ... 20
5.5.2 Beide Wiederholprüfergebnisse fehlen oder wurden eliminiert ... 20
5.6 Ablehnungsprüfung auf Laborausreißer ... 21
5.7 Bestätigung der gewählten Transformation ... 21
5.7.1 Allgemeines ... 21
5.7.2 Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben ... 21

6 Varianzanalyse, Berechnung und Angabe der Schätzwerte für die Präzision ... 22
6.1 Allgemeines ... 22
6.2 Varianzanalyse ... 22
6.2.1 Bildung der Summen der Quadrate der Abweichungen für die Labore × Proben-Wechselwirkungsquadratsumme ... 22
6.2.2 Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse ... 23
6.2.3 Freiheitsgrade ... 24
6.2.4 Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse ... 24
6.3 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen und Berechnung der Schätzwerte für die Präzision ... 25
6.3.1 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen ohne Schätzwerte ... 25
6.3.2 Erwartungswert für die mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten ... 25
6.3.3 Berechnung der Schätzwerte für die Präzision ... 26

6.4 Angabe der Schätzwerte für die Präzision eines Prüfverfahrens ... 27
6.5 Festlegung des Anwendungsbereichs des Prüfverfahrens ... 29

7 Verhältnis R/r ... 30

Anhang A (normativ) Bestimmung der erforderlichen Anzahl an Proben ... 31

Anhang B (informativ) Ableitung der Gleichung für die Schätzung der für mindestens 30 Freiheitsgrade erforderlichen Anzahl an Laboren und Proben ... 33
B.1 Freiheitsgrade ... 33
B.2 Erläuterung für die als Mindestwert gewählte Anzahl von 30 Freiheitsgraden ... 34

Anhang C (normativ) Schreibweise und Prüfungen ... 35
C.1 Allgemeines ... 35
C.2 Aufstellung der Doppelbestimmungen ... 35
C.3 Aufstellung der Summen von Doppelbestimmungen ... 36
C.4 Summen der Quadrate der Abweichungen und Varianzen ... 36
C.5 Prüfung nach Cochran ... 37
C.6 Prüfung nach Hawkins ... 38
C.7 Varianz-Verhältnis-Prüfung (F-Prüfung) ... 40

Anhang D (normativ) Veranschaulichung von Verfahrenunter Verwendung von Ringversuchsergebnissen für die Bromzahl und statistischet Tabellen ... 41
D.1 Ringversuchs-Daten für die Bromzahl und ihre Aufbereitung ... 41
D.2 Bestimmung der Transformation ... 42
D.3 Cochran-Prüfung ... 45
D.4 Hawkins-Prüfung ... 45
D.5 Cochran-Prüfung und Varianz-Verhältnis-Prüfung (F-Prüfung) ... 46
D.6 Schätzung von Werten, wenn ein Ergebnispaar fehlt oder eliminiert wurde ... 48
D.7 Hawkins-Prüfung auf Laborausreißer ... 48
D.8 Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben – Berechnung der Cook-Distanz ... 49
D.9 Summe der Quadrate der Abweichungen ... 50
D.10 Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse ... 52
D.11 Freiheitsgrade ... 53
D.12 Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse – Prüfung auf systematische Abweichung zwischen Laboren ... 53
D.13 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten ... 53
D.14 Berechnung der Schätzwerte für die Präzision ... 54
D.14.1 Wiederholbarkeit (Verfahren in 6.3.3.1) ... 54
D.14.2 Vergleichbarkeit (Verfahren in 6.3.3.2) ... 54
D.15 Kritische Werte für F ... 60
D.15.1 Darstellung allgemeiner Daten ... 60
D.15.2 Näherungsformel für kritische Werte von F ... 62
D.16 Kritische Werte der Normalverteilung ... 63

Anhang E (normativ) Formen der Abhängigkeit und entsprechende Transformationen ... 64
E.1 Formen der Abhängigkeit ... 64
E.2 Durchführung der Transformation ... 65

Anhang F (normativ) Gewichtete lineare Regressionsanalyse ... 68
F.1 Erklärung für den Gebrauch einer Scheinvariablen ... 68
F.2 Ableitung der Gewichtungsfaktoren für die Regressionsanalyse ... 69
F.3 Berechnungsverfahren für die Regressionsanalyse ... 70
F.4 Berechnungsbeispiel ... 72

Anhang G (normativ) Regeln für das Runden von Ergebnissen ... 76

Anhang H (normativ) GESD-Technik für das gleichzeitige Identifizieren mehrerer Ausreißer in einem Datensatz ... 78
H.1 Hintergrund ... 78
H.2 Anwendung des GESD-Identifizierungsverfahrens für Ausreißer in Ringversuchsdaten ... 78

Anhang I (informativ) Glossar ... 85

Literaturhinweise ... 89