

DIN EN ISO 4259-1

ICS 75.080

Ersatz für
DIN EN ISO 4259-1:2020-02

**Mineralölerzeugnisse –
Präzision von Messverfahren und Ergebnissen –
Teil 1: Bestimmung der Präzisionsdaten von Prüfverfahren
(ISO 4259-1:2017 + Amd 1:2019 + Amd 2:2020);
Deutsche Fassung EN ISO 4259-1:2017 + A1:2019 + A2:2020**

Petroleum and related products –
Precision of measurement methods and results –
Part 1: Determination of precision data in relation to methods of test
(ISO 4259-1:2017 + Amd 1:2019 + Amd 2:2020);
German version EN ISO 4259-1:2017 + A1:2019 + A2:2020

Produits pétroliers et connexes –
Fidélité des méthodes de mesure et des leurs résultats –
Partie 1: Détermination des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai
(ISO 4259-1:2017 + Amd 1:2019 + Amd 2:2020);
Version allemande EN ISO 4259-1:2017 + A1:2019 + A2:2020

Gesamtumfang 96 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-16 AA „Präzision von Prüfverfahren“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Dieses Dokument enthält die Änderung 1, angenommen von CEN am 2019-07-05 und die Änderung 2, angenommen von CEN am 2020-10-19.

Der Beginn und das Ende von neuem oder geändertem Text werden durch die Markierungen $\boxed{A_1}$ $\langle A_1 \rangle$ und $\boxed{A_2}$ $\langle A_2 \rangle$ angezeigt. DIN EN ISO 4259 besteht unter dem allgemeinen Titel *Mineralölerzeugnisse — Präzision von Messverfahren und Ergebnissen* aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: Bestimmung der Präzisionsdaten von Prüfverfahren
- Teil 2: Anwendung der Präzisionsdaten von Prüfverfahren
- Teil 3: Monitoring und Management der Präzisionsdaten in Bezug auf Prüfverfahren

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 3534-2 siehe DIN ISO 3534-2

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2 (z. Z. in Überarbeitung)

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 4259-1:2020-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Begriffe 3.18 und 3.20 wurden aktualisiert;
- b) Begriffe 3.19 und 3.21 wurden hinzugefügt;
- c) Absätze X.2 und X.3 in 6.4.1 wurden überarbeitet;
- d) Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 53652: 1932-11, 1936-02
DIN 51849: 1956-04, 1960x-03
DIN 51848-1: 1972-03, 1977-12, 1981-12
DIN 51848-2: 1972-03, 1984-03
DIN 51848-3: 1972-03, 1989-08
DIN EN ISO 4259: 1996-04, 2006-10
DIN EN ISO 4259 Berichtigung 1: 2007-02
DIN EN ISO 4259-1: 2018-04
DIN EN ISO 4259-1: 2020-02

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3534-2, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 2: Angewandte Statistik*

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*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse —
Präzision von Messverfahren und Ergebnissen —
Teil 1: Bestimmung der Präzisionsdaten von Prüfverfahren
(ISO 4259-1:2017 + Amd 1:2019 + Amd 2:2020)

Petroleum and related products —
Precision of measurement methods and results —
Part 1: Determination of precision data in relation to
methods of test
(ISO 4259-1:2017 + Amd 1: 2019 + Amd 2:2020)

Produits pétroliers et connexes —
Fidélité des méthodes de mesure et de leurs résultats —
Partie 1: Détermination des valeurs de fidélité relatives
aux méthodes d'essai
(ISO 4259-1:2017 + Amd 1:2019 + Amd 2:2020)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 29. Oktober 2017 angenommen.

Die Änderung A1 modifiziert die Europäische Norm EN ISO 4259-1:2017. Sie wurde vom CEN am 05. Juli 2019 angenommen.

Die Änderung A2 modifiziert die Europäische Norm EN ISO 4259-1:2017. Sie wurde vom CEN am 19. Oktober 2020 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem CEN-CENELEC-Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
▣ _{A1} Europäisches Vorwort der Änderung 1 ▣ _{A1}	6
▣ _{A2} Europäisches Vorwort der Änderung 2 ▣ _{A2}	7
Vorwort	8
▣ _{A1} Vorwort der Änderung 1 ▣ _{A1}	9
▣ _{A2} Vorwort der Änderung 2 ▣ _{A2}	10
Einleitung	11
1 Anwendungsbereich	12
2 Normative Verweisungen	12
3 Begriffe	12
4 Planungsschritte für einen Ringversuch zur Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens	16
4.1 Allgemeines	16
4.2 Erstellung eines Entwurfs für das Prüfverfahren	16
4.3 Planung einer Pilotstudie mit mindestens zwei Prüflaboren	16
4.4 Planung des Ringversuchs	16
4.5 Durchführung des Ringversuchs	18
5 Statistische Auswertung der Ringversuchs-Ergebnisse	19
5.1 Allgemeine Empfehlung	19
5.2 Vorauswahl mittels GESD-Technik	19
5.3 Transformation von Daten und Ausreißerprüfungen	20
5.3.1 Allgemeines	20
5.3.2 Ermittlung von Ausreißern nach der Vorauswahl	23
5.3.3 Einheitlichkeit der Wiederholbarkeit	23
5.3.4 Einheitlichkeit der Vergleichbarkeit	23
5.4 Eliminierung aller Daten (aus allen Laboren) für eine Probe	23
5.5 Schätzung von fehlenden oder eliminierten Ergebnissen	24
5.5.1 Eines von zwei Wiederholprüfergebnissen fehlt oder wurde eliminiert	24
5.5.2 Beide Wiederholprüfergebnisse fehlen oder wurden eliminiert	24
5.6 Ablehnungsprüfung auf Laborausreißer	25
5.7 Bestätigung der gewählten Transformation	25
5.7.1 Allgemeines	25
5.7.2 Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben	25
6 Varianzanalyse, Berechnung und Angabe der Schätzwerte für die Präzision	26
6.1 Allgemeines	26
6.2 Varianzanalyse	26
6.2.1 Bildung der Summen der Quadrate der Abweichungen für die Labore × Proben-Wechselwirkungsquadratsumme	26
6.2.2 Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse	27
6.2.3 Freiheitsgrade	28
6.2.4 Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse	28
6.3 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen und Berechnung der Schätzwerte für die Präzision	28
6.3.1 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen ohne Schätzwerte	28

6.3.2	Erwartungswert für die mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten	29
6.3.3	Berechnung der Schätzwerte für die Präzision	30
6.4	Angabe der Schätzwerte für die Präzision eines Prüfverfahrens	31
6.5	Festlegung des Anwendungsbereichs des Prüfverfahrens	33
6.6	A1 Anweisung zur Angabe von Grenzwerten für das Prüfverfahren A1	34
7	Verhältnis R/r	34
Anhang A (normativ) Bestimmung der erforderlichen Anzahl an Proben		35
Anhang B (informativ) Ableitung der Gleichung für die Schätzung der für mindestens 30 Freiheitsgrade erforderlichen Anzahl an Laboren und Proben		37
B.1	Freiheitsgrade	37
B.2	Erläuterung für die als Mindestwert gewählte Anzahl von 30 Freiheitsgraden	38
Anhang C (normativ) Schreibweise und Prüfungen		39
C.1	Allgemeines	39
C.2	Aufstellung der Doppelbestimmungen	39
C.3	Aufstellung der Summen von Doppelbestimmungen	40
C.4	Summen der Quadrate der Abweichungen und Varianzen	41
C.5	Prüfung nach Cochran	42
C.6	Prüfung nach Hawkins	42
C.7	Varianz-Verhältnis-Prüfung (F -Prüfung)	44
Anhang D (normativ) Veranschaulichung von Verfahren unter Verwendung von Ringversuchsergebnissen für die Bromzahl und statistischen Tabellen		45
D.1	Ringversuchs-Daten für die Bromzahl und ihre Aufbereitung	45
D.2	Bestimmung der Transformation	46
D.3	Cochran-Prüfung	49
D.4	Hawkins-Prüfung	49
D.5	Cochran-Prüfung und Varianz-Verhältnis-Prüfung (F -Prüfung)	50
D.6	Schätzung von Werten, wenn ein Ergebnispaar fehlt oder eliminiert wurde	52
D.7	Hawkins-Prüfung auf Laborausreißer	52
D.8	Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben — Berechnung der Cook-Distanz	53
D.9	Summe der Quadrate der Abweichungen	54
D.10	Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse	55
D.11	Freiheitsgrade	56
D.12	Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse – Prüfung auf systematische Abweichung zwischen Laboren	57
D.13	Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten	57
D.14	Berechnung der Schätzwerte für die Präzision	58
D.14.1	Wiederholbarkeit (Verfahren in 6.3.3.1)	58
D.14.2	Vergleichbarkeit (Verfahren in 6.3.3.2)	58
D.15	Kritische Werte für F	62
D.15.1	Darstellung allgemeiner Daten	62
D.15.2	Näherungsformel für kritische Werte von F	64
D.16	Kritische Werte der Normalverteilung	65
Anhang E (normativ) Formen der Abhängigkeit und entsprechende Transformationen		66
E.1	Formen der Abhängigkeit	66
E.2	Durchführung der Transformation	67
Anhang F (normativ) Gewichtete lineare Regressionsanalyse		72
F.1	Erklärung für den Gebrauch einer Scheinvariablen	72
F.2	Ableitung der Gewichtungsfaktoren für die Regressionsanalyse	73
F.3	Berechnungsverfahren für die Regressionsanalyse	74
F.4	Berechnungsbeispiel	76
Anhang G (normativ) Regeln für das Runden von Ergebnissen		79

Anhang H (normativ) GESD-Technik für das gleichzeitige Identifizieren mehrerer Ausreißer in
einem Datensatz..... 81

H.1 Hintergrund..... 81

H.2 Anwendung des GESD-Identifizierungsverfahrens für Ausreißer in Ringversuchsdaten..... 81

Anhang I (informativ) Glossar 88

Literaturhinweise..... 92

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 4259-1:2017) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2018, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2018 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN ISO 4259:2006.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 4259-1:2017 wurde von CEN als EN ISO 4259-1:2017 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Ⓐ₁ Europäisches Vorwort der Änderung 1 Ⓐ₁

Ⓐ₁ Dieses Dokument (EN ISO 4259-1:2017/A1:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2020, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2020 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 4259-1:2017/Amd 1:2019 wurde von CEN als EN ISO 4259-1:2017/A1:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt. Ⓐ₁

▣^{A2} Europäisches Vorwort der Änderung 2 ▣^{A2}

▣^{A2} Dieses Dokument (EN ISO 4259-1:2017/A2:2020) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Änderung zur Europäischen Norm EN ISO 4259-1:2017 muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2021, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2021 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 4259-1:2017/Amd 2:2020 wurde von CEN als EN ISO 4259-1:2017/A2:2020 ohne irgendeine Abänderung genehmigt. ▣^{A2}

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Eine Erläuterung zum freiwilligen Charakter von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28, *Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources* erarbeitet.

Diese erste Ausgabe ISO 4259-1 ersetzt zusammen mit ISO 4259-2 die ISO 4259, die technisch überarbeitet wurde.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 4259 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

A1 Vorwort der Änderung 1 A1

A1 ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28, *Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources* erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 4259 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden. A1

A₂ Vorwort der Änderung 2 A₂

A₂ ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28, *Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources* in Zusammenarbeit mit dem Europäischen Komitee für Normung (CEN), Technisches Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ in Übereinstimmung mit der Vereinbarung zur technischen Zusammenarbeit zwischen ISO und CEN (Wiener Vereinbarung) erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 4259 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden. **A₂**

Einleitung

Für die Qualitätskontrolle und zur Überprüfung der Übereinstimmung mit Spezifikationen werden die Eigenschaften von handelsüblichen Mineralölerzeugnissen nach Standard-Laborprüfverfahren bewertet. Zwei oder mehr Messungen derselben Eigenschaft einer vorgegebenen Probe mit einem bestimmten Prüfverfahren oder die Messung derselben Eigenschaft mit unterschiedlichen Prüfverfahren werden gewöhnlich nicht genau dasselbe Ergebnis liefern. Es ist daher notwendig, diesem Sachverhalt durch die auf statistischer Grundlage beruhende Abschätzung der Präzision eines Prüfverfahrens, d. h. durch ein objektiv zu erwartendes Maß der Übereinstimmung zwischen zwei oder mehr unter festgelegten Umständen erzielten Ergebnissen Rechnung zu tragen.

Dieses Dokument verweist auf ISO 3534-2 [1], die eine andere Definition des wahren Wertes (siehe 3.23) gibt. Dieses Dokument verweist auch auf ISO 5725-2. Die letztgenannte Norm ist unter besonderen und ungewöhnlichen Umständen (siehe 5.3.1) zur Abschätzung der Präzision erforderlich.

Die beiden Teile von ISO 4259 umfassen sowohl die Herleitung von Schätzwerten für die Präzision als auch die Anwendung von Präzisionsdaten. Sie vereinen die Angaben nach ASTM D6300 [2] bezüglich der Bestimmung von Schätzwerten für die Präzision und die Angaben nach ASTM D3244 [3] bezüglich der Anwendung von Prüfwerten.

Anhang I des vorliegenden Dokuments enthält ein Glossar der in diesem Dokument und in ISO 4259-2 verwendeten Variablen.

1 Anwendungsbereich

In diesem Dokument wird die Methodik für die Auslegung von Ringversuchen (ILS) und die Abschätzung von Präzisionsdaten für ein durch den Ringversuch festgelegtes Prüfverfahren festgelegt. Im Besonderen werden die maßgeblichen statistischen Begriffe definiert (Abschnitt 3) und die notwendigen Maßnahmen für die Planung von Ringversuchen zur Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens (Abschnitt 4) sowie das Verfahren zur Berechnung der Präzision aus den Ergebnissen einer derartigen Studie (Abschnitt 5 und Abschnitt 6) festgelegt.

Die in diesem Dokument angegebenen Verfahren wurden speziell für Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte entwickelt, die im Allgemeinen als homogene Produkte angesehen werden. Die in diesem Dokument beschriebenen Verfahren können jedoch auch auf andere Arten von homogenen Erzeugnissen angewendet werden. Vor der Anwendung dieses Dokuments auf Produkte, deren Homogenität in Frage gestellt werden kann, sind sorgfältige Untersuchungen erforderlich.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1

Varianzanalyse ANOVA

Verfahren, das die Aufteilung der Gesamtvarianz einer Prüfmethode in einzelne Komponenten gestattet

3.2

anerkannter Bezugswert

ARV, en: accepted reference value

vereinbarter Bezugswert für eine bestimmte Eigenschaft eines Materials, der unter Anwendung eines anerkannten Bezugsverfahrens und -protokolls, z. B. aus einem Ringversuch, erhalten wurde

3.3

Varianz zwischen den Laboren

Komponente der Gesamtvarianz, die der Differenz zwischen den Mittelwerten der verschiedenen Labore zugeordnet wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Wenn Ergebnisse verglichen werden, die von mehr als einem Labor erhalten werden, ist die Streuung üblicherweise breiter als bei der gleichen Anzahl von Prüfungen in einem einzelnen Labor, und es gibt auch gewisse Abweichungen zwischen den Mittelwerten aus unterschiedlichen Laboren. Diese Streuung verursacht die Varianz zwischen den Laboren und stellt die Komponente der Gesamtvarianz dar, die sich aus der Differenz zwischen den Mittelwerten aus den verschiedenen Laboren ergibt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Es existiert auch eine entsprechende Definition für die Varianz zwischen verschiedenen Bearbeitern.

Anmerkung 3 zum Begriff: Der Ausdruck „zwischen den Laboren“ wird oft mit „Labor“ abgekürzt, wenn er verwendet wird, um repräsentative Parameter der Streuung der Gesamtheit der Ergebnisse zu bezeichnen z. B. „Laborvarianz“.

3.4

systematische Abweichung

<eines Prüfverfahrens> Differenz zwischen dem Mittelwert der Gesamtheit von Prüfergebnissen einer sehr großen Anzahl von Laboren, die für die Eigenschaft eines Materials mit einem bestimmten Prüfverfahren ermittelt wurden, und dem anerkannten Bezugswert für diese Eigenschaft, wenn dieser verfügbar ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Siehe 3.13, Anmerkung 1 zum Begriff, bezüglich einer Interpretation von „Mittelwert der Gesamtheit von Prüfergebnissen“.

3.5

Verschlüsselung

Kennzeichnung jeder Probe durch die Zuordnung unterschiedlicher Zahlen, damit weder die Identität der Probe noch weitere Informationen für den Bearbeiter verfügbar sind

3.6

Rückstellprobe

Probe, die an der Stelle, an der ein Produkt übergeben wird, genommen wurde, d. h. beim Übergang der Verantwortung für die Produktqualität vom Hersteller auf den Empfänger

3.7

Freiheitsgrade

Divisor, der bei der Berechnung der Varianz verwendet wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Definition gilt ausschließlich in den einfachsten Fällen. Definitionen für komplexere Fälle gehen über den Anwendungsbereich dieses Dokuments hinaus.

3.8

Bestimmung

Vorgang der Durchführung der in einem Prüfverfahren vorgeschriebenen Tätigkeiten und Teilschritte, durch welche ein einzelnes Prüfergebnis erhalten wird

3.9

Ringversuch

ILS, en: interlaboratory study

Untersuchung, die so angelegt ist, dass durch die statistische Auswertung der Ergebnisse, die für Teilproben verschiedener Materialien an einem festgelegten Zeitpunkt in verschiedenen Laboren mit einem Standardprüfverfahren ermittelt wurden, die Abschätzung der Wiederholbarkeit und der Vergleichbarkeit eines Prüfverfahrens ermöglicht wird

3.10

bekannter Wert

quantitativer Wert für eine Eigenschaft, der theoretisch hergeleitet oder aufgrund der Herstellung der Probe berechnet werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Der bekannte Wert existiert nicht immer, z. B. bei empirischen Prüfungen wie dem Flammpunkt.

3.11

Mittelwert

Summe einer Reihe von Ergebnissen, dividiert durch die Anzahl der Ergebnisse

3.12

mittleres Quadrat der Abweichungen

Summe der Quadrate der Abweichungen, dividiert durch die Anzahl der Freiheitsgrade

3.13

Normalverteilung

Wahrscheinlichkeitsverteilung einer kontinuierlichen Zufallsvariablen x in der Art, dass, wenn x irgendeine reale Zahl ist, die Wahrscheinlichkeitsdichte Gleichung (1) entspricht:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right], \quad -\infty < x < \infty \quad (1)$$

Anmerkung 1 zum Begriff: Im Kontext der Modellierung der Verteilung von Prüfergebnissen ist μ der Mittelwert der Gesamtheit oder der wahre Wert (siehe 3.23) der Eigenschaft, der mit einem festgelegten Prüfverfahren ermittelt wurde; σ ist die Standardabweichung der Normalverteilung, die zur Beschreibung der Verteilung einer unendlichen Anzahl von Prüfergebnissen, die mit demselben Prüfverfahren von einer unendlichen Anzahl Prüflaboren erzielt wurden ($\sigma > 0$), verwendet wird.

3.14

Bearbeiter

Person, die üblicherweise ein bestimmtes Prüfverfahren regelmäßig durchführt

3.15

Ausreißer

Ergebnis, welches ausreichend weit von den anderen Ergebnissen entfernt ist, so dass es nicht als Teil der Gesamtheit angesehen wird

3.16

Präzision

Maß für die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen mehrfacher Untersuchungen nach demselben Prüfverfahren an im Wesentlichen gleichen Materialien unter vorgeschriebenen Bedingungen

Anmerkung 1 zum Begriff: Je kleiner der Zufallsanteil bei den experimentell erhaltenen Ergebnisabweichungen ist, desto präziser ist das Prüfverfahren.

3.17

zufällige Abweichung

Komponente der Messabweichung, die bei wiederholten Messungen in nicht vorhersagbarer Weise schwankt

3.18

Wiederholbarkeit

A_2 Wiederholgrenze A_2

A_2 quantitativer Ausdruck des Zufallsfehlers, der mit der Differenz zwischen zwei unabhängigen, unter Wiederholbedingungen bei üblicher und korrekter Durchführung desselben Verfahrens erhaltenen Ergebnissen verbunden ist und für den erwartet wird, dass eine ungefähre Wahrscheinlichkeit von 5 % für seine Überschreitung besteht A_2

A_2 gestrichener Text A_2

A_2 Anmerkung 1 A_2 zum Begriff: Der repräsentative Parameter für die Streuung der Grundgesamtheit, der mit diesen Ergebnissen verknüpft sein kann, ist die Wiederholstandardabweichung oder die Wiederholvarianz. Die Wiederholbarkeit bezieht sich auf die größte Differenz, die der zufälligen Schwankung zwischen zwei Ergebnissen, die unter den Bedingungen einer minimalen zufälligen Streubreite ermittelt wurden, zugeordnet werden kann. Daher sollte die Zeitdauer, in der Wiederholmessungen durchgeführt werden, so kurz sein, dass z. B. zeitabhängige Abweichungen wie Schwankungen aufgrund von Veränderungen in der Umgebung oder durch mehrfache Kalibrierung ausgeschlossen werden.

A_2 Anmerkung 2 A_2 zum Begriff: Der Begriff „Wiederholbarkeit“ ist nicht mit den Benennungen „zwischen Wiederholungsmessungen“ oder „Wiederholungsmessung“ zu verwechseln.

A2 3.19

Wiederholbedingungen

Bedingungen, unter denen unabhängige Prüfergebnisse bei Anwendung desselben Verfahrens an als identisch angesehenem Prüfmaterial in demselben Labor durch denselben Bearbeiter unter Verwendung derselben Ausrüstung innerhalb kurzer Zeitintervalle erhalten werden **A2**

A2 3.20 A2

Vergleichbarkeit

A2 Vergleichsgrenze A2

A2 quantitativer Ausdruck des Zufallsfehlers, der mit der Differenz zwischen zwei unabhängigen Ergebnissen verbunden ist, welche unter Vergleichbedingungen bei üblicher und korrekter Durchführung desselben Verfahrens erhalten wurden und für den erwartet wird, dass eine ungefähre Wahrscheinlichkeit von 5 % für seine Überschreitung besteht **A2**

A2 *gestrichener Text* **A2**

A2 Anmerkung 1 **A2** zum Begriff: Der maßgebliche Parameter der Streuung der Grundgesamtheit, der mit diesen Ergebnissen in Verbindung gebracht werden kann, ist die Vergleichsstandardpräzision oder die Vergleichsvarianz. Die Vergleichbarkeit bezieht sich auf die größte Differenz, die der zufälligen Schwankung zwischen zwei Ergebnissen, die unter den Bedingungen einer minimalen zufälligen Streubreite ermittelt wurden, zugeordnet werden kann.

A2 3.21

Vergleichbedingungen

Bedingungen, unter denen unabhängige Prüfergebnisse bei Anwendung desselben Verfahrens an als identisch angesehenem Prüfmaterial in unterschiedlichen Laboren erhalten werden; unterschiedliche Labore bedeutet dabei unterschiedliche Bearbeiter, unterschiedliche Ausrüstung, unterschiedliche geographische Lage sowie unterschiedliche Überwachungssteuerung **A2**

A2 3.22 A2

Ergebnis

endgültiger Wert, der bei sorgfältiger Befolgung aller Anweisungen eines Prüfverfahrens erhalten wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Es wird davon ausgegangen, dass das Ergebnis nach dem in Anhang G festgelegten Verfahren gerundet wird.

A2 3.23 A2

Standardabweichung

Maß für die Streuung einer Reihe von Ergebnissen um ihren Mittelwert, entspricht der positiven Quadratwurzel der Varianz und wird aus der positiven Quadratwurzel des mittleren Quadrates der Abweichungen abgeschätzt

A2 3.24 A2

Summe der Quadrate der Abweichungen

Summe der Quadrate der Abweichungen aus der Differenz zwischen einer Reihe von Ergebnissen und ihrem Mittelwert

A2 3.25 A2

wahrer Wert

aus praktischen Gründen derjenige Wert, dem sich der Mittelwert von Einzelwerten aus n Laboren nähert, wenn n gegen unendlich geht

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein solcher wahrer Wert ist an das spezielle Prüfverfahren gebunden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Eine andere und idealisierte Definition wird in ISO 3534-2 [1] gegeben.

A2 3.26 A2

Varianz

Mittelwert der Quadrate der Abweichung einer Zufallsvariablen von ihrem Mittelwert, abgeschätzt aus dem mittleren Quadrat der Abweichungen

4 Planungsschritte für einen Ringversuch zur Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens

4.1 Allgemeines

Die einzelnen Planungsschritte eines Ringversuchs (ILS) sind wie folgt:

- a) Erstellung eines Entwurfs für das Prüfverfahren;
- b) Planung einer Pilotstudie mit mindestens zwei Prüflaboren;
- c) Planung des Ringversuchs;
- d) Durchführung des Ringversuchs.

Diese vier Schritte werden der Reihe nach in 4.2 bis 4.5 beschrieben.

4.2 Erstellung eines Entwurfs für das Prüfverfahren

Dieser muss alle für die Durchführung der Prüfung und die Angabe der Ergebnisse erforderlichen Einzelheiten enthalten. Alle Bedingungen, die Einfluss auf das Ergebnis haben könnten, müssen festgelegt werden.

Der Ringversuch muss so angelegt sein, dass er den vorgesehenen Bereich des Prüfverfahrens abdeckt (siehe auch 6.5). Ein Abschnitt über die Präzision wird zu diesem Zeitpunkt in den Entwurf des Prüfverfahrens nur in Form einer Überschrift aufgenommen.

4.3 Planung einer Pilotstudie mit mindestens zwei Prüflaboren

Eine Pilotstudie ist aus folgenden Gründen erforderlich:

- a) um die Einzelheiten der Durchführung der Prüfung zu verifizieren;
- b) um festzustellen, wie genau die Bearbeiter den für das Prüfverfahren und damit für den Ringversuch geltenden Anweisungen folgen können;
- c) um die Vorkehrungen bezüglich der Proben zu überprüfen;
- d) um die Präzision des Prüfverfahrens annähernd abzuschätzen.

Es sind mindestens zwei Proben erforderlich, die den Bereich der Prüfergebnisse abdecken, für die das Prüfverfahren vorgesehen ist, allerdings müssen mindestens 12 Labore/Probe-Kombinationen einbezogen werden. Jede Probe wird zweimal von jedem Labor unter Wiederholbedingungen untersucht. Die Proben sollten gleichmäßig über den Bereich des Prüfverfahrens verteilt sein und die wesentlichen, vom Anwendungsbereich des Prüfverfahrens erfassten Produktgruppen abdecken. Wenn irgendwelche Mängel oder Ungenauigkeiten in dem Entwurf des Prüfverfahrens festgestellt werden, müssen diese jetzt korrigiert werden. Die Ergebnisse müssen anhand einer oder mehrerer Proben mit anerkannten Bezugswerten auf Präzision und systematische Abweichung geprüft werden. Wird einer dieser Werte als zu hoch angesehen, müssen Änderungen am Prüfverfahren erwogen werden.

4.4 Planung des Ringversuchs

Es müssen mindestens sechs Labore teilnehmen, allerdings wird empfohlen, diese Anzahl auf acht oder mehr zu erhöhen, um sicherzustellen, dass die endgültige Präzision auf mindestens sechs Labore beruht und dass die Präzisionsaussage repräsentativer für die Anwenderpopulation ist.

Die Anzahl der Proben muss ausreichend sein, um die Materialien, auf die das Prüfverfahren angewendet werden soll, angemessen zu repräsentieren, den Messbereich für die zu messende Eigenschaft in annähernd gleichen Intervallen abzudecken und so eine zuverlässige Abschätzung der Präzision zu gestatten. Wenn eine Abhängigkeit der Präzision vom Niveau der Prüfergebnisse in der Pilotstudie beobachtet wird, sind im Ringversuch mindestens fünf Proben zu verwenden. Für eine korrekte Abschätzung der Präzision in Abhängigkeit vom Niveau ist es wichtig, dass die Auswahl der Proben gleichmäßig den Bereich und die Materialien für die zu bestimmende Eigenschaft abdeckt, so dass eine Abschätzung dieser Beziehung nicht übermäßig vom Einfluss einer Probe mit einem extremen Wert dieser Eigenschaft abhängig ist.

Es wird dringend empfohlen, den Einfluss jeder geplanten Probe bei der Auslegung des Probensatzes, lev_i , unter Verwendung der nachstehenden Gleichung (2) zu beurteilen. Keine Probe darf einen Einfluss von über 0,5 aufweisen. Ein Beispiel für die Berechnung des Einflusses siehe Tabelle D.11 (zweite Spalte von rechts unter der Überschrift „ lev_i “).

$$lev_i = \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2} \quad (2)$$

Dabei ist

lev_i der Einfluss von Probe i ;

n die Gesamtanzahl geplanter Proben;

x_i der natürliche Logarithmus, $\ln(p_i)$, wobei p_i das für die Probe i geplante Niveau der betreffenden Eigenschaft ist;

$\bar{x}$ Gesamtmittel aller Werte x_i .

In jedem Fall ist es notwendig, mindestens 30 Freiheitsgrade sowohl für die Wiederholbarkeit als auch für die Vergleichbarkeit zu erhalten (siehe Anhang B für die entsprechende Begründung). Für die Wiederholbarkeit bedeutet dies, dass mindestens 30 Ergebnispaaire im Ringversuch erhalten werden müssen.

Für die Vergleichbarkeit gibt Anhang A, Tabelle A.1 die Mindestanzahl der erforderlichen Proben bezogen auf L , P und Q an, wobei L die Anzahl der teilnehmenden Labore und P und Q die Quotienten der geschätzten Varianzkomponenten der Pilotstudie darstellen. Im Einzelnen ist P der Quotient aus der Varianzkomponente der Wechselwirkung und der Varianzkomponente der Wiederholbarkeit und Q ist der Quotient der Varianzkomponente der Labore und der Varianzkomponente der Wiederholbarkeit. Anhang B zeigt die Ableitung für die verwendete Gleichung. Wenn Q viel größer als P ist, können 30 Freiheitsgrade nicht erreicht werden; die Leerstellen in Tabelle A.1 entsprechen dieser Situation (d. h. wenn mehr als 20 Proben erforderlich sind). In diesen Fällen ist eine signifikante systematische Abweichung zwischen den Laboren wahrscheinlich.

Wenn keine Informationen aus einer Pilotstudie zur Verfügung stehen, die die Anwendung von Tabelle A.1 ermöglichen, muss die Anzahl der Proben größer als fünf sein, und die Auswahl muss so erfolgen, dass das Produkt aus der Anzahl der Labore und der Anzahl der Proben größer oder gleich 42 ist.

Wenn bekannt oder zu vermuten ist, dass unterschiedliche Arten von Materialien bei Prüfung mit dem untersuchten Prüfverfahren unterschiedliche Formen der Präzisionsabhängigkeit aufweisen, sollte die Durchführung eines gesonderten Ringversuchs für jede Art von Material erwogen werden.

4.5 Durchführung des Ringversuchs

Eine Person muss für die Durchführung des gesamten Ringversuchs verantwortlich sein, von der Verteilung der Texte für das Prüfverfahren und der Proben bis zur abschließenden Bewertung der Ergebnisse. Diese Person muss mit dem Prüfverfahren vertraut sein, darf aber selbst nicht an den Prüfungen teilnehmen.

Der Text des Prüfverfahrens muss an alle Labore so rechtzeitig verteilt werden, dass eventuelle Unklarheiten vor Prüfbeginn geklärt werden können. Wenn ein Labor das Prüfverfahren vorher ausprobieren möchte, darf dies nicht mit den Proben für den Ringversuch erfolgen.

Die Proben müssen gesammelt, geteilt und vom Versuchsleiter verteilt werden, der auch ein Reservemuster jeder Probe für Notfälle zurückbehalten muss. Es ist äußerst wichtig, dass alle Einzelmengen für die Labore während der gesamten Dauer des Ringversuchs homogen und im Hinblick auf die zu untersuchende Eigenschaft stabil sind. Vor der Verteilung muss die Ringversuchs-Probenreihe so verschlüsselt werden, dass die Anonymität der Art des zu untersuchenden Materials und des zu erwartenden Werts der Eigenschaft gewahrt werden. Die folgenden Informationen müssen mit der Ringversuchs-Probenreihe versandt werden:

- a) Das/der abgestimmte (Entwurf des) Prüfverfahren(s).
- b) Die Anforderungen an die Handhabung und Aufbewahrung der Proben.
- c) Die Reihenfolge, in der die Proben zu untersuchen sind. Es wird nachdrücklich empfohlen, für jedes Labor eine andere zufällige Reihenfolge zu verwenden. Bei großen Anzahlen an teilnehmenden Laboren dürfen mehrere jeweils spezifische Prüfaufträge an Gruppen von jeweils höchstens 4 Laboren vergeben werden.
- d) Aus statistischen Gründen ist es zwingend erforderlich, dass die Wiederholerergebnisse unabhängig voneinander erhalten werden, d. h. so, dass das zweite Ergebnis nicht durch die Kenntnis des ersten Ergebnisses beeinflusst wird. Dies wird durch die Verschlüsselung erreicht, wobei die Wiederholprobe für jedes im Entwurf des Ringversuchs berücksichtigte Material in den an die Ringversuchsteilnehmer versendeten Probensatz aufgenommen wird, ohne offenzulegen, dass es sich um eine Wiederholung handelt, und unter Beilegung einer Anweisung, dass für jede im Probensatz enthaltene Probe unter Einhaltung der festgelegten Prüfreihenfolge jeweils ein Prüfergebnis zu ermitteln ist, und zwar vom selben Bearbeiter mit derselben Prüfeinrichtung und innerhalb eines kurzen Zeitraums. Für den Fall, dass diese Verschlüsselung als nicht durchführbar angesehen wird, muss in der Aussage angegeben sein, dass ein Ergebnispaar für eine Probe vom selben Bearbeiter mit derselben Prüfeinrichtung innerhalb eines kurzen Zeitraums zu ermitteln ist, ohne dabei die Art der Probe offenzulegen.
- e) Die Zeitspanne, innerhalb der alle Proben zu untersuchen sind.
- f) Ein Formular für die Angabe der Ergebnisse. Für jede Probe muss ein Feld für das Prüfdatum, die Prüfergebnisse und jegliche außergewöhnlichen Vorkommnisse vorgesehen werden. Die Einheit der Messunsicherheit, mit der die Prüfergebnisse anzugeben sind, muss festgelegt werden.
- g) Eine Aussage, dass die Prüfung unter normalen Bedingungen durchzuführen ist, und zwar von qualifizierten Bearbeitern, die diese Art von Prüfung routinemäßig durchführen, und dass die Zeitdauer der Prüfung dem üblichen Aufwand entsprechen muss.
- h) Ein Fragebogen, der Angaben zu den bei der Anwendung des Prüfverfahrens verwendeten Prüfbedingungen abfragt, z. B. Einzelheiten zur Prüfeinrichtung, Reagenzien und Materialien, Kalibrier- und Verifizierungsverfahren, Verfahren der Qualitätslenkung, jegliche Abweichungen von entweder dem Prüfverfahren oder den bereitgestellten Anleitungen, Beobachtungen und Vorschläge für die künftige Verbesserung des Prüfverfahrens.

Bearbeiter, die an der Pilotstudie teilgenommen haben, dürfen auch an dem Ringversuch teilnehmen. Wenn ihre zusätzliche Erfahrung bei der Prüfung einiger zusätzlicher Proben einen merklichen Einfluss zeigt, ist dies ein Warnhinweis auf ein nicht zufriedenstellendes Prüfverfahren. Sie sind bei der Angabe der Prüfergebnisse kenntlich zu machen, damit eventuelle Einflüsse festgestellt werden können.

ANMERKUNG Für zusätzliche Empfehlungen für die Planung und Durchführung eines Ringversuchs sind ASTM D7778 [4] und ASTM D6300 [2] heranzuziehen.

5 Statistische Auswertung der Ringversuchs-Ergebnisse

5.1 Allgemeine Empfehlung

Obwohl die in Abschnitt 5 und Abschnitt 6 des vorliegenden Dokuments beschriebenen Verfahren in einer auch für eine manuelle Berechnung geeigneten Form vorliegen, wird dringend angeraten, für die Durchführung dieser Verfahren elektronische Datenverarbeitung mit angemessen validierter Software zu verwenden, die speziell für die Speicherung und Auswertung der Ringversuchs-Prüfergebnisse auf der Grundlage der Verfahren des vorliegenden Dokuments ausgelegt ist. Darüber hinaus wird nachdrücklich empfohlen, diese Verfahren unter Anleitung eines Statistikers durchzuführen.

ANMERKUNG Ein innerhalb der ISO- und ASTM-Gemeinde vielfach angewendetes Softwarepaket ist D2PP [13]. Dieses Softwarepaket umfasst weder die GESD- noch die Cook-Distanz-Beurteilung in Übereinstimmung mit dem vorliegenden Dokument.

In den nachstehenden Abschnitten werden Verfahren festgelegt, mit deren Hilfe sich folgendes erreichen lässt:

- a) Vorabprüfung der im Rahmen des Ringversuchs ermittelten Ergebnisse Probe für Probe, um stark abweichende Ergebnisse (Ausreißer) auszusondern;
- b) Beurteilung der Unabhängigkeit oder Abhängigkeit der Präzision und des Niveaus der Ergebnisse nach der Vorabprüfung;
- c) Bewertung der Einheitlichkeit der Präzision von Labor zu Labor durch Ermittlung des Vorhandenseins (oder Nichtvorhandenseins) von weiteren Ausreißern unter Zuhilfenahme der Nachweisleistung des gesamten Datensatzes.

Diese Verfahren werden mathematisch anhand der in Anhang C angegebenen Schreibweise beschrieben.

Diese Verfahren sind in den in Bezug genommenen Anhängen dargestellt.

Für alle diese Verfahren wird davon ausgegangen, dass die Ergebnisse entweder aus einer einzigen Normalverteilung stammen oder sich in eine solche Verteilung umwandeln lassen (siehe 5.3). In anderen Fällen (die jedoch selten sind) ist eine andere Vorgehensweise erforderlich, diese ist jedoch nicht Gegenstand des vorliegenden Dokuments. Für eine statistische Prüfung auf Normalität siehe Literaturhinweis [6].

5.2 Vorauswahl mittels GESD-Technik

Vor der Durchführung nach 5.3 bis 5.7 werden sämtliche von den Ringversuchsteilnehmern zurückgesendeten Informationen untersucht, um die Übereinstimmung mit vereinbarten Prüfprotokollen und Prüfverfahren zu bestimmen. Wurden bei der Untersuchung keine Schreib-, Probenahme- oder Verfahrensfehler festgestellt, wird das in diesem Abschnitt umrissene Verfahren der Allgemeinen Extremen Studentisierten Abweichung (GESD) auf die für jede Ringversuchs-Probe erhaltenen Ergebnisse angewendet, um ungewöhnliche oder extreme Ergebnisse zu identifizieren. Die Ursachen für ungewöhnliche Ergebnisse sind zu untersuchen. Ergibt die Untersuchung (eine) zulässige Ursache(n), müssen die ungewöhnlichen Ergebnisse entweder korrigiert, ersetzt oder verworfen werden. Das Korrigieren oder Ersetzen der ungewöhnlichen Ergebnisse durch eine neue Reihe von Ergebnissen muss vom Ringversuchsleiter in Absprache mit dem Ringversuchs-Statistiker genehmigt werden. Wird keine zulässige Ursache festgestellt, sind die mit dem GESD-Verfahren beim 99%-Vertrauensniveau identifizierten ungewöhnlichen oder extremen Ergebnisse zu verwerfen.

Eine Zusammenfassung dieses GESD-Vorauswahlverfahrens ist nachstehend angegeben.

Für jede Ringversuchs-Probe sind die folgenden Schritte durchzuführen:

- 1) Der Mittelwert der Probe ist unter Verwendung aller für die Probe erzielten Ergebnisse zu berechnen.
- 2) Die Differenz für jedes von den Laboren, die beide Ergebnisse angegeben haben, erhaltene Ergebnispaar ist zu berechnen.

- 3) Ausreißer im Datensatz der nach Schritt 2) erzielten Differenzwerte sind entsprechend der Methodik nach Anhang H zu identifizieren.
- 4) Für jeden identifizierten Ausreißer der Differenzwerte ist der Teil des Wertepaares mit der größten Abweichung von dem in Schritt 1) berechneten Mittelwert der Probe zu eliminieren und durch den Wert des verbliebenen Ergebnisses zu ersetzen.
- 5) Wenn Labore nur ein Ergebnis angegeben haben, d. h. das andere Ergebnis fehlt, wird der Wert des einzelnen angegebenen Ergebnisses für das fehlende Ergebnis eingesetzt, bevor mit Schritt 6) fortgefahren wird.
- 6) Die Summe des Ergebnispaars jedes Labors ist zu berechnen. Bei Laboren, die beide Prüfergebnisse angegeben haben, von denen keines verworfen wurde, ist dies die Summe der beiden angegebenen Ergebnisse. Falls eines der beiden Ergebnisse fehlt (nicht angegeben wurde) oder in Schritt 4) verworfen wurde, ist diese Summe das Doppelte des einzelnen angegebenen Ergebnisses, da für das fehlende Ergebnis der Wert des angegebenen Ergebnisses eingesetzt wird.
- 7) Ausreißer im Datensatz der nach Schritt 6) erzielten Summenwerte sind entsprechend der Methodik nach Anhang H zu identifizieren.
- 8) Für jeden Ausreißer der Summenwerte der Ergebnisse sind beide Ergebnisse von der weiteren statistischen Auswertung auszuschließen.
- 9) Für die Ergebnispaare, deren Summenwert nicht verworfen wurde, sind beide angegebenen Ergebnisse für die Auswertung beizubehalten, sofern beide Ergebnisse den ursprünglich von den Laboren erhaltenen entsprechen. Handelt es sich bei einem der beiden Ergebnisse um einen nach Schritt 4) oder Schritt 5) eingesetzten Wert, wird das von den Laboren angegebene Ergebnis für die Analyse beibehalten und das andere Ergebnis als „fehlend“ behandelt.
- 10) Der nach Abschluss von Schritt 9) verbliebene Datensatz bildet dann den Datensatz zur weiteren Auswertung nach 5.3 bis 5.7.

5.3 Transformation von Daten und Ausreißerprüfungen

5.3.1 Allgemeines

Bei vielen Prüfverfahren ist die Präzision vom Niveau des Prüfergebnisses abhängig, und daher ist die Streubreite der angegebenen Ergebnisse von Probe zu Probe unterschiedlich. Nach dem in diesem Dokument beschriebenen Analyseverfahren darf dies nicht der Fall sein und eine derartige Situation muss, falls notwendig, durch eine Transformation berichtigt werden.

Die Standardabweichungen der Labore, D_j , und die Wiederholstandardabweichungen d_j für die Probe j (für eine Erläuterung der Schreibweise siehe Anhang C) werden berechnet und einzeln gegen den Mittelwert der Probe, m_j , aufgetragen, wie in Anhang D und Anhang E beschrieben. A1 Es wird eine lineare Regression von D gegen m und von d gegen m durchgeführt, um die folgende lineare Beziehung zu erhalten:

$$D = b_0 + b_1 \times m; d = b_0 + b_1 \times m \quad (3)$$

Dabei ist

b_0 das Absolutglied und

b_1 die Steigung.

In beiden Fällen wird geprüft, ob sich der Wert von b_1 bei einem Signifikanzniveau von 5 % statistisch von null (0) unterscheidet. Wenn sich die Werte b_1 aus jeder Regression nicht statistisch von null unterscheiden, ist keine Transformation erforderlich. Es wird direkt mit 5.3.2 fortgefahren.

Wenn jedoch mindestens einer der Werte für b_1 signifikant ist oder wenn die aufgetragenen Punkte Kurven der Form $D = f_1(m)$ und $d = f_2(m)$ ergeben, ist eine Transformation notwendig. Es ist wie folgt fortzufahren: A1

Die Beziehungen $D = f_1(m)$ und $d = f_2(m)$ sind im Allgemeinen nicht identisch. Die statistischen Verfahren des vorliegenden Dokuments erfordern jedoch, dass die gleiche Transformation sowohl für die Wiederholbarkeit als auch für die Vergleichbarkeit angewendet wird. Aus diesem Grund werden die beiden Beziehungen in einer Abhängigkeitsfunktion $D = f(m)$ (wobei D nun d beinhaltet) kombiniert, indem eine Scheinvariable T eingeführt wird. Dies berücksichtigt die Differenz in den Beziehungen, sofern vorhanden, und bietet gleichzeitig die Möglichkeit, auf diese Differenz zu prüfen (siehe F.1).

Die einzelne Beziehung $D = f(m)$ wird am besten mittels gewichteter linearer Regressionsanalyse abgeschätzt, obwohl in den meisten Fällen eine nicht gewichtete Regression eine zufriedenstellende Annäherung ergibt. Die Ableitung der Gewichtungen ist in F.2 und das Rechenverfahren für die Regressionsanalyse in F.3 beschrieben. Typische Formen für die Abhängigkeit $D = f(m)$ sind in E.1 angegeben. Diese werden in Form der Transformationsparameter B und B_0 ausgedrückt.

Die Abschätzung von B und B_0 sowie das darauffolgende Transformationsverfahren sind in E.2 zusammengefasst. Dies schließt statistische Prüfungen auf Signifikanz der Regression (d. h. ist die Beziehung $D = f(m)$ parallel zur m -Achse) und auf den Unterschied zwischen der Wiederholbarkeitsbeziehung und der Vergleichbarkeitsbeziehung auf der Basis des Signifikanzniveaus von 5 % ein. Wenn festgestellt wurde, dass eine solche Differenz vorliegt, oder wenn keine geeignete allgemeine Transformation vorhanden ist, müssen die alternativen Einzelprobenverfahren nach ISO 5725-2 angewendet werden. In diesem Fall ist eine Prüfung auf systematische Laborabweichungen für alle Proben (siehe 5.6) oder eine separate Abschätzung der Wechselwirkungskomponente der Varianz (siehe 6.2) nicht möglich.

Wenn beim Signifikanzniveau von 5 % festgestellt wurde, dass eine signifikante Regression in der Form $D = f(m)$ vorhanden ist, wird die entsprechende Transformation $y = F(x)$, wobei x das angegebene Ergebnis darstellt, durch die Gleichung (A1 4 A1) angegeben:

$$F(x) = K \int \frac{dx}{f(x)} \quad \text{(A1 4) A1}$$

A1 Dabei ist

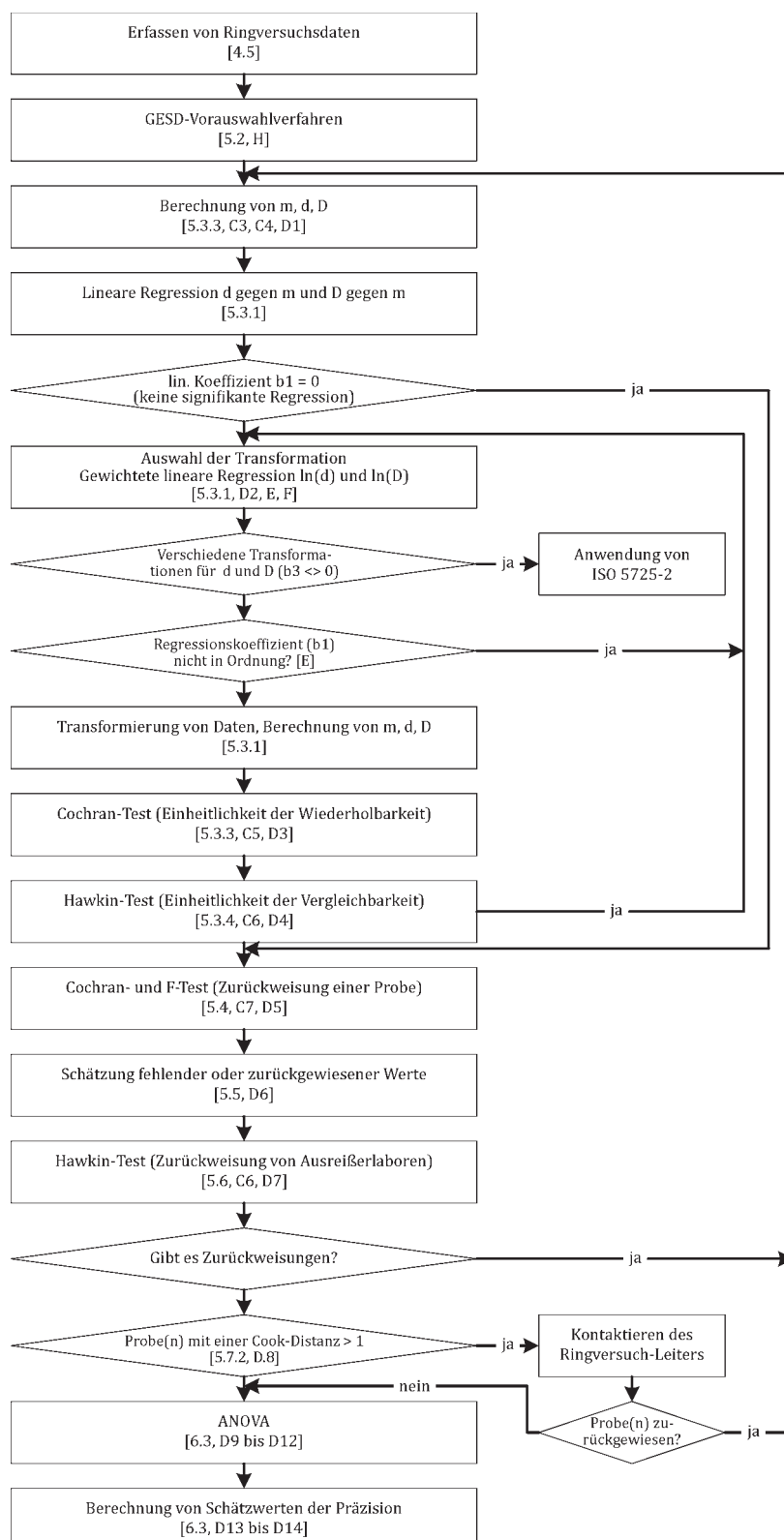
K eine Konstante. A1

In diesem Fall müssen alle Ergebnisse entsprechend transformiert werden, und die restliche Auswertung muss im Hinblick auf die transformierten Ergebnisse erfolgen. Typische Transformationen sind in E.1 aufgeführt.

Es ist schwierig, für die Auswahl der Transformation formale Regeln anzugeben. Qualifizierte statistische Unterstützung kann in besonderen Fällen erforderlich sein. Das Vorliegen von Ausreißern kann die Entscheidung über die Art der erforderlichen Transformation gegebenenfalls beeinflussen (siehe 5.7). Aus diesem Grund müssen extrem abweichende Ergebnisse entsprechend vorstehender Beschreibung in 5.1 eliminiert werden, bevor eine Entscheidung über Transformation(en) getroffen wird.

Das Verfahren bezüglich Transformation und Ausreißern ist in Bild 1 in Form eines Ablaufdiagramms dargestellt. Zu beachten ist, dass der Transformationsprozess ein iteratives Verfahren ist, welches die Bestätigung der Auswahl der Transformation erfordert, wenn Ausreißer verworfen wurden. Wird nach dem Eliminieren von Ausreißern festgestellt, dass die ursprüngliche Transformation ungeeignet ist, wird eine andere Transformation benötigt.

A1



A1

Bild 1 — Verfahren für Transformation und Ausreißer

5.3.2 Ermittlung von Ausreißern nach der Vorauswahl

Die vorausgewählten Ergebnisse oder – wenn entschieden wurde, dass eine Transformation erforderlich ist – die vorausgewählten und transformierten Ergebnisse sind einer weiteren statistischen Prüfung auf Ausreißer zu unterziehen. Dies sind Werte, die so stark von den übrigen abweichen, dass die einzig mögliche Schlussfolgerung ist, dass sie durch irgendwelche Fehler bei der Anwendung des Prüfverfahrens oder durch die Untersuchung einer falschen Probe entstanden sein können. Viele mögliche Prüfungen dürfen hierfür angewendet werden, und die zugehörigen Signifikanzniveaus können variiert werden, aber die nachstehend angegebenen Prüfungen haben sich für dieses Dokument als geeignet erwiesen. Alle diese Ausreißerprüfungen setzen eine Normalverteilung der Fehler voraus (siehe 5.1).

5.3.3 Einheitlichkeit der Wiederholbarkeit

Die erste Ausreißerprüfung befasst sich mit der Ermittlung von abweichenden Ergebnissen für die absolute Differenz zwischen einem Paar von Wiederholergebissen. Diese Prüfung [7] schließt die Berechnung von e_{ij}^2 für alle Labor/Probe-Kombinationen ein. Danach wird das Cochran-Kriterium auf dem Signifikanzniveau von 1 % angewendet, um das Verhältnis des größten dieser e_{ij}^2 -Zahlenwerte zu ihrer Summe zu prüfen (siehe C.5). Wenn dieses Verhältnis den in Tabelle D.14 angegebenen Wert für einen Freiheitsgrad überschreitet, wobei n_r die Anzahl der für den Vergleich verfügbaren Paare ist, dann ist der Wert des Ergebnispaars, der am stärksten vom Mittelwert der Probe abweicht, zu eliminieren. Der Vorgang ist zu wiederholen, wobei jeweils n_r um 1 verringert wird, bis keine weiteren Eliminierungen mehr erforderlich sind. In bestimmten Fällen tritt bei Anwendung dieser Prüfung ein „Lawineneffekt“ auf, der zu einem unannehmbar großen Anteil an Eliminierungen führt (etwa mehr als 10 %). In einem solchen Fall muss die Eliminierungsprüfung verworfen und einige oder alle eliminierten Werte wieder aufgenommen werden. Es ist dann notwendig, eine willkürliche Entscheidung auf sinnvoller Ermessensgrundlage zu treffen. Zur Verdeutlichung siehe D.3.

5.3.4 Einheitlichkeit der Vergleichbarkeit

Die folgende Ausreißerprüfung, die Hawkins-Prüfung, siehe auch D.4, bezieht sich auf die Feststellung der Einheitlichkeit der Schätzwerte für die Vergleichbarkeit. Sie ist darauf angelegt, ein abweichendes Paar von Ergebnissen eines Labors für eine bestimmte Probe aufzuspüren. Sie umfasst für jede Probe die Bildung des Verhältnisses der größten absoluten Abweichung des Labormittelwertes vom Gesamtprobenmittelwert zur Quadratwurzel bestimmter Summen von Quadraten der Abweichungen (siehe C.6).

Das Verhältnis, das der größten absoluten Abweichung entspricht, ist mit den in Tabelle D.15 angegebenen kritischen 1-%-Werten zu vergleichen, wobei n_R die Anzahl der Laborzellen in der betreffenden Probe und v die Anzahl der Freiheitsgrade für die Summe der Quadrate der Abweichungen ist, die zusätzlich zu denen vorhanden sind, die der jeweiligen Probe entsprechen. Das bedeutet, dass sich v_R für diese Prüfung auf die Freiheitsgrade aus anderen Proben bezieht (d. h., dass die zu prüfende Probe ausgeschlossen wird).

Wenn ein signifikanter Wert festgestellt wird, müssen die entsprechenden Extremwerte ausgesondert und der Vorgang muss wiederholt werden.

Wenn bei der Prüfung ein „Lawineneffekt“ auftritt, der zu einem unannehmbar großen Anteil zu eliminierender Werte führt (etwa mehr als 10 %), muss diese Eliminierungsprüfung verworfen und einige oder alle eliminierte Werte müssen wieder aufgenommen werden. In diesem Fall ist es notwendig, eine willkürliche Entscheidung auf sinnvoller Ermessensgrundlage zu treffen.

5.4 Eliminierung aller Daten (aus allen Laboren) für eine Probe

Die Laborstandardabweichung und die Wiederholstandardabweichung müssen hierbei auf eventuelle Ausreißerproben untersucht werden. Wenn eine Transformation durchgeführt oder Eliminierungen vorgenommen wurden, sind die Standardabweichungen neu zu berechnen. Zur Verdeutlichung siehe D.5.

Wenn die Standardabweichung für irgendeine Probe außergewöhnlich groß ist, muss sie hinsichtlich einer möglichen Eliminierung der Ergebnisse dieser Probe untersucht werden.

Das Cochran-Kriterium kann auf dem 1-%-Niveau angewendet werden, wenn die Standardabweichungen auf der gleichen Anzahl an Freiheitsgraden beruhen. Dies schließt die Berechnung des Verhältnisses der größten entsprechenden Summen der Quadrate der Abweichungen (Labore oder Wiederholungen, sofern zutreffend) zu ihrer Gesamtheit (siehe C.5) ein. Wenn das Verhältnis den in Tabelle D.14 angegebenen kritischen Wert bei einer gegebenen Probenzahl n und ν Freiheitsgraden überschreitet, dann sind alle Ergebnisse der fraglichen Probe zu eliminieren. In einem derartigen Fall sollte darauf geachtet werden, dass die extreme Standardabweichung nicht auf die Anwendung einer ungeeigneten Transformation (siehe 5.3) oder unerkannte Ausreißer zurückzuführen ist.

Es existiert keine optimale Prüfung, wenn die Standardabweichungen auf unterschiedlichen Freiheitsgraden beruhen. Allerdings folgt das Varianzverhältnis (d. h. das Verhältnis der größten Varianz zu der gemeinsamen Summe der anderen Proben) einer F -Verteilung mit ν_1 und ν_2 Freiheitsgraden (siehe C.7). Hierbei ist ν_1 die Anzahl der Freiheitsgrade für die fragliche Varianz und ν_2 die Anzahl der Freiheitsgrade der übrigen Proben. Wenn das Verhältnis größer ist als der in Tabelle D.17 bis Tabelle D.20 angegebenen kritische Wert, der einem Signifikanzniveau von $0,01/S$ entspricht, wobei S die Anzahl der Proben ist, dann sind die Ergebnisse der fraglichen Proben zu eliminieren.

5.5 Schätzung von fehlenden oder eliminierten Ergebnissen

5.5.1 Eines von zwei Wiederholprüfergebnissen fehlt oder wurde eliminiert

Wenn ein Wiederholprüfergebnis von einem Paar (im Falle nicht transformierter Ergebnisse x_{ij1} oder x_{ij2} , im Falle transformierter Ergebnisse y_{ij1} oder y_{ij2}) fehlt oder eliminiert wurde, gilt, dass es in Übereinstimmung mit dem Verfahren der kleinsten Quadrate der Abweichungen den gleichen Wert wie das andere Wiederholprüfergebnis besitzt.

5.5.2 Beide Wiederholprüfergebnisse fehlen oder wurden eliminiert

Wenn beide Wiederholprüfergebnisse fehlen, sind Schätzungen von a_{ij} [im Falle nicht transformierter Ergebnisse ($x_{ij1} + x_{ij2}$) oder im Falle transformierter Ergebnisse ($y_{ij1} + y_{ij2}$)] durch Bildung der Labore $\times$ Proben-Wechselwirkungssumme der Quadrate der Abweichungen als unbekannte Variable durchzuführen, unter Einschluss der fehlenden Werte für die Gesamtheit der Labore/Proben-Ergebnispaare. Jedes Labor oder jede Probe, bei dem/der alle Prüfergebnisse eliminiert wurden, muss unberücksichtigt bleiben, und für L und S müssen neue Werte verwendet werden. Die Schätzung der fehlenden oder eliminierten Werte muss dann durch Bildung der partiellen Ableitung dieser Summe der Quadrate der Abweichungen der Reihe nach für jede Variable und unter Gleichsetzung mit Null erfolgen, um sie als Satz simultaner Gleichungen zu lösen.

Gleichung A1 (5) A1 darf verwendet werden, wenn nur die Summe eines Paares zu schätzen ist. Wenn mehr Schätzungen erforderlich sind, kann das Verfahren der schrittweisen Annäherung angewendet werden. Dabei wird die Summe jedes Paares nacheinander mittels Gleichung A1 (5) A1 geschätzt, indem L_1 -, S_1 - und T_1 -Werte verwendet werden, die die letzten Schätzungen der anderen fehlenden Paare enthalten. Anfangswerte für die Schätzungen können auf den zugehörigen Probenmittelwerten beruhen; dieser Prozess nähert sich üblicherweise innerhalb von drei vollständigen Iterationen dem erforderlichen Niveau der Genauigkeit an. Zu weiteren Einzelheiten siehe Literaturhinweis [9].

Wenn der Wert der Summe eines Paares, a_{ij} , geschätzt werden muss, so ergibt sich der Schätzwert aus Gleichung A1 (5) A1 :

$$a_{ij} = \frac{1}{(L-1)(S'-1)} \times (LL_1 + S'S_1 - T_1) \quad \text{A1} \text{ (5) A1}$$

Dabei ist

- S' S minus der Anzahl der in 5.4 eliminierten Proben;
- L_1 die Gesamtsumme der verbleibenden Paare des i -ten Labors;
- S_1 die Gesamtsumme der verbleibenden Paare der j -ten Probe;
- T_1 die Gesamtanzahl aller Paare außer a_{ij} .

Zur Schätzung eines einzelnen Paares von fehlenden Werten siehe die Bilddarstellung in D.6.

5.6 Ablehnungsprüfung auf Laborausreißer

An dieser Stelle ist noch eine weitere Ausreißerprüfung durchzuführen. Sie bestimmt, ob es notwendig ist, die gesamte Serie von Prüfergebnissen eines bestimmten Labors (d. h. einen widersprüchlichen Satz von Ergebnissen für alle Proben aus einem Labor) zu eliminieren. Sie kann nicht an früherer Stelle durchgeführt werden, es sei denn, dass keine Einzelergebnisse oder Ergebnispaafe fehlen oder eliminiert wurden. Das Verfahren beruht wieder auf der Hawkins-Prüfung (siehe 5.3.4), die auf die Mittelwerte der Labore über alle Proben angewendet wird. Wenn ein Labor für alle Proben ausgeschlossen wird, sind neue Schätzwerte für jeden verbleibenden fehlenden Wert zu berechnen (siehe 5.5).

Diese Prüfung umfasst die Identifizierung und Bildung des Verhältnisses der größten absoluten Abweichung des Mittelwertes des Labors über alle Proben zum Gesamtmittelwert zur Quadratwurzel bestimmter Summen von Quadraten der Abweichungen (siehe C.6).

Für diese Prüfung ist n die Gesamtanzahl an Laboren und v gleich null. Siehe die Bilddarstellung in D.7.

5.7 Bestätigung der gewählten Transformation

5.7.1 Allgemeines

An dieser Stelle ist zu überprüfen, ob die Transformation durch die Eliminierung der Ausreißer ungültig wurde. Erforderlichenfalls muss das Verfahren nach 5.3 unter Löschung der Ausreißer wiederholt werden, oder die Ausreißerprüfungen müssen, wenn eine neue Transformation gewählt wurde, noch einmal durchgeführt werden. Siehe auch D.8.

5.7.2 Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben

Der letzte Schritt vor dem Fortfahren mit der Varianzanalyse und der Berechnung von Schätzwerten der Präzision im Abschnitt 6 ist die Feststellung, ob die Auswahl der Transformationsfunktion übermäßig von einer oder mehreren Proben beeinflusst wird. Die Cook-Distanz ist die empfohlene Statistik für diese Auswertung. Die Cook-Distanz wird für jede Probe in der nicht gewichteten linearen Regression von $\ln(D_i)$ gegen $\ln(m_i)$ anhand der nicht transformierten Ringversuchsergebnisse unter Ausschluss der in 5.2 bis 5.6 identifizierten Ausreißer berechnet. Die Cook-Distanz ist ein Maß, das den Einfluss (lev_i , siehe 4.4) einer Probe und den Anpassungsgrad mit und ohne Verwendung dieser Probe in der Regression kombiniert. Damit lässt sich feststellen, ob das Regressionsverhältnis übermäßig abhängig von der Probe ist. Eine Probe mit einer Cook-Distanz größer als 1 ist eine sehr einflussreiche Probe und damit ein Ausschlusskandidat. Der Ringversuchsleiter ist über jede Probe mit einer Cook-Distanz größer als 1 in Kenntnis zu setzen. Der Ausschluss von Proben aufgrund der Cook-Distanz ist mit dem Ringversuchsleiter zu erörtern, dem nach Absprache mit allen Interessengruppen und mit dem Statistiker die endgültige Entscheidung obliegt.