

Zu diesem Dokument sind eine oder mehrere Berichtigung/en erschienen.
Sie sind online recherchier- und kostenfrei bestellbar unter www.beuth.de

DIN EN ISO 4259



ICS 75.080

Ersatz für
DIN EN ISO 4259:1996-04

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von
Prüfverfahren (ISO 4259:2006);
Deutsche Fassung EN ISO 4259:2006**

Petroleum products –

Determination and application of precision data in relation to methods of test
(ISO 4259:2006);

German version EN ISO 4259:2006

Produits pétroliers –

Détermination et application des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai
(ISO 4259:2006);

Version allemande EN ISO 4259:2006

Gesamtumfang 73 Seiten

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

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm fällt in den Zuständigkeitsbereich des Technischen Komitees CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ (Sekretariat: NEN, Niederlande). Die ihr zugrunde liegende Internationale Norm ISO 4259:2006 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe“ (Sekretariat: ANSI, USA) ausgearbeitet. Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-42 AA „Prüfung von flüssigen Kraftstoffen und Heizölen“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP verantwortlich.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 4259:1996-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Übernahme der ISO 4259:2006;
- b) Aktualisierung der Normativen Verweisungen;
- c) redaktionelle Überarbeitung.

Frühere Ausgaben

DIN EN ISO 4259: 1996-04
DIN 51848-1: 1972-03, 1977-12, 1981-12
DIN 51848-2: 1972-03, 1984-03
DIN 51848-3: 1972-03, 1989-08
DIN 51849: 1956-04, 1960x-03

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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*

Deutsche Fassung

**Mineralölerzeugnisse —
Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von
Prüfverfahren
(ISO 4259:2006)**

Petroleum products —
Determination and application of precision data in relation to
methods of test
(ISO 4259:2006)

Produits pétroliers —
Détermination et application des valeurs de fidélité relatives
aux méthodes d'essai
(ISO 4259:2006)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 1. Juli 2006 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 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 Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

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



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Planungsschritte für Ringversuche zur Präzisionsbestimmung für ein Prüfverfahren	8
4.1 Allgemeines	8
4.2 Erstellung des Entwurfs für das Prüfverfahren	9
4.3 Planung eines Pilotprogramms mit mindestens zwei Prüflaboratorien	9
4.4 Planung des Ringversuchs	9
4.5 Durchführung des Ringversuchs	10
5 Betrachtung der Ringversuchsergebnisse auf Einheitlichkeit und Ausreißer	11
5.1 Allgemeines	11
5.2 Transformation der Daten	11
5.3 Prüfung auf Ausreißer	13
5.4 Eliminierung eines vollständigen Datensatzes einer Probe	15
5.5 Schätzung von fehlenden oder eliminierten Ergebnissen	17
5.6 Ausreißertest für Laboratorien mit abweichenden Prüfergebnissen	18
5.7 Bestätigung der angewandten Transformation	19
6 Varianzanalyse, Berechnung und Angabe der Schätzwerte für die Präzision	19
6.1 Allgemeines	19
6.2 Varianzanalyse	19
6.3 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen und Berechnung der Schätzwerte für die Präzision	23
6.4 Angabe der geschätzten Präzision eines Prüfverfahrens	26
7 Bedeutung der Wiederholbarkeit (r) und der Vergleichbarkeit (R), die in den vorstehenden Abschnitten behandelt wurden	27
7.1 Allgemeines	27
7.2 Wiederholbarkeit, r	27
7.3 Vergleichbarkeit, R	29
8 Anforderungen — Spezifikationen	30
8.1 Zweck von Spezifikationen	30
8.2 Erstellung von Spezifikationen	31
9 Qualitätsprüfung auf Übereinstimmung mit Spezifikationen	32
9.1 Allgemeines	32
9.2 Prüfgrenzwerte beim Lieferer	32
9.3 Prüfgrenzwerte beim Abnehmer	32
10 Regeln für die Annahme oder Zurückweisung eines Erzeugnisses im Streitfall	32
Anhang A (normativ) Bestimmung der erforderlichen Anzahl an Proben	35
Anhang B (informativ) Ableitung der Gleichung für die Berechnung der erforderlichen Anzahl der Proben	38
Anhang C (normativ) Bezeichnungen und Prüfungen	40
Anhang D (normativ) Beispiele von Prüfergebnissen für die Bestimmung der Bromzahl und statistische Tabellen	45
Anhang E (normativ) Typische Abhängigkeiten und entsprechende Transformationen (siehe 5.2)	54
Anhang F (normativ) Gewichtete lineare Regressionsanalyse (siehe 5.2)	58
Anhang G (normativ) Regeln für das Runden von Ergebnissen	65
Anhang H (informativ) Erklärung der in Abschnitt 7 angegebenen Gleichung	66
Anhang I (informativ) Spezifikationen bezogen auf eine bestimmte Kritikalität	68
Literaturhinweise	71

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 4259:2006) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2007 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument wird EN ISO 4259:1995 ersetzen.

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

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 4259:2006 wurde vom CEN als EN ISO 4259:2006 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Für die Qualitätskontrolle und zur Überprüfung der Übereinstimmung mit Anforderungen (Spezifikationen) werden die Eigenschaften von Mineralölerzeugnissen nach genormten Prüfverfahren untersucht. Zwei oder mehr Messungen des gleichen Merkmals einer vorgegebenen Probe nach dem gleichen Prüfverfahren ergeben üblicherweise nicht genau dasselbe Ergebnis. Es ist daher notwendig, dieser Gegebenheit durch die auf statistischer Grundlage beruhenden Schätzwerte für die Präzision eines Prüfverfahrens Rechnung zu tragen – d. h. eine objektive Beurteilung für das Maß der Übereinstimmung, die zwischen zwei oder mehr Ergebnissen unter bestimmten Umständen erhalten werden kann, festzulegen.

ISO 4259 verweist auf ISO 3534-2 [11], welche eine andere Definition des wahren Wertes (siehe 3.26) gibt. ISO 4259 verweist ebenfalls auf ISO 5725-2. Die letztere ist für einzelne ungewöhnliche Umstände (siehe 5.2) zur Abschätzung der Präzision erforderlich.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm umfasst die Berechnung von Schätzwerten für die Präzision sowie deren Anwendung auf Spezifikationen. Insbesondere enthält sie Definitionen für wichtige statistische Ausdrücke (siehe Abschnitt 3), die zu treffenden Maßnahmen für die Planung von Ringversuchsprogrammen für die Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens (siehe Abschnitt 4), die Methodik zur Berechnung der Präzision aus den Ergebnissen von derartigen Programmen (siehe Abschnitte 5 und 6) und das anzuwendende Vorgehen für die Interpretation der Ergebnisse von einzelnen Laboratorien sowohl im Hinblick auf die Präzision des Prüfverfahrens als auch im Hinblick auf die Grenzwerte, die in Spezifikationen genannt werden (siehe Abschnitte 7 bis 10).

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Verfahren in dieser Internationalen Norm zur Anwendung für Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte entwickelt worden sind, die im Allgemeinen homogene Produkte sind. Bevor die Anwendung dieser Internationalen Norm auf andere Erzeugnisse, bei denen die Ausnahme der Homogenität hinterfragt werden kann, ausgeweitet wird, sollten sorgfältige Untersuchungen hinsichtlich der Anwendbarkeit erwogen werden. Trotzdem sollte beachtet werden, dass die in dieser Internationalen Norm beschriebenen Verfahren auch auf andere Typen von homogenen Erzeugnissen angewendet werden können.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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 5725-2:1994, *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.

3.1

Varianzanalyse

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

3.2

Varianz zwischen den Laboratorien

Element der Gesamtvarianz zuordenbar der Differenz zwischen den Mittelwerten der verschiedenen Laboratorien

ANMERKUNG 1 Wenn Ergebnisse aus mehr als einem Laboratorium verglichen werden, ist die Streuung üblicherweise breiter als bei der gleichen Anzahl von Prüfungen in einem einzelnen Laboratorium, und es gibt auch gewisse Abweichungen zwischen den Mittelwerten aus unterschiedlichen Laboratorien. Diese Streuung verursacht die Varianz zwischen den Laboratorien und sie stellt den Anteil an der Gesamtvarianz dar, die sich aus der Differenz zwischen den Mittelwerten aus den verschiedenen Laboratorien ergibt.

ANMERKUNG 2 Es existiert auch eine entsprechende Definition für die Varianz zwischen unterschiedlichen Bearbeitern.

ANMERKUNG 3 Der Ausdruck „zwischen den Laboratorien“ wird oft zu „Laboratorium“ abgekürzt, wenn er benutzt wird, um repräsentative Parameter der Streuung der Gesamtheit der Ergebnisse zu bezeichnen z. B. „Laboratoriumsvarianz“.

3.3

systematische Abweichung

Differenz zwischen dem wahren Wert (in Relation zur Prüfmethode) und dem anerkannten Wert, wenn dieser verfügbar ist

ANMERKUNG Zur Definition des "wahren" und "anerkannten" Wertes siehe 3.26 bzw. 3.8.

3.4

Verschlüsselung

Zuordnung von unterschiedlichen Zahlen zur Kennzeichnung jeder Probe, so dass keinerlei andere Identifizierung oder Informationen über einzelne Proben an den Bearbeiter gegeben werden

3.5

Schiedsprobe

Probe, die an der Stelle, an der das Produkt übergeben wird, genommen wurde, z. B. wenn die Verantwortung für die Produktqualität vom Hersteller auf den Empfänger übergeht

3.6

Freiheitsgrade

Divisor, der bei der Berechnung der Varianz Anwendung findet; eins weniger als die Zahl der unabhängigen Ergebnisse

ANMERKUNG Die Definition gilt genau genommen nur in den einfachsten Fällen. Vollständige Definitionen gehen über den Rahmen dieser Internationalen Norm hinaus.

3.7

Bestimmung

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

3.8

anerkannter Wert

tatsächlicher quantitativer Wert, der durch die Herstellung der Probe gegeben ist

ANMERKUNG Der anerkannte Wert kann nicht immer ermittelt werden, z. B. für empirische Prüfungen wie dem Flammpunkt.

3.9

Mittelwert

arithmetischer Mittelwert

für eine gegebene Reihe von Ergebnissen die Summe der Ergebnisse dividiert durch deren Anzahl für eine gegebene Reihe von Ergebnissen

3.10

mittleres Quadrat der Abweichungen

Summe der Quadrate der Abweichungen dividiert durch die Anzahl der Freiheitsgrade

3.11

Normalverteilung

Wahrscheinlichkeitsverteilung einer kontinuierlichen Zufallvariablen x in der Art, dass, wenn x irgendeine reale Zahl ist, die Wahrscheinlichkeitsdichte ist:

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

ANMERKUNG μ ist der wahre Wert und σ ist die Standardabweichung der Normalverteilung ($\sigma > 0$).

3.12

Bearbeiter

Person, die üblicherweise ein bestimmtes Prüfverfahren regelmäßig durchführt

3.13**Ausreißer**

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

3.14**Präzision**

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

ANMERKUNG Je kleiner der Zufallsanteil bei den experimentell erhaltenen Ergebnisabweichungen ist, desto präziser ist das Prüfverfahren.

3.15**Zufallsabweichung**

zufällige Streuung, die bei allen Prüfarbeiten auftritt, obwohl alle veränderlichen Größen streng überwacht und in den vorgeschriebenen Grenzen eingehalten werden

3.16**Abnehmer**

jede Einzelperson oder juristische Person, die ein Erzeugnis vom Lieferer empfängt oder anerkennt

3.17**Wiederholbarkeit**

<qualitativ> Maß für die Übereinstimmung zwischen unabhängigen Ergebnissen, die in üblicher und korrekter Durchführung desselben Prüfverfahrens an dem gleichen Prüfmaterial in kurzen Zeitintervallen unter den gleichen Prüfbedingungen erhalten worden sind (gleicher Bearbeiter, gleiche Apparatur, gleiches Labor)

ANMERKUNG Die repräsentativen Einflussgrößen auf die Streuung der Gesamtheit, die mit den Ergebnissen verknüpft sind, werden mit dem Ausdruck „Wiederholbarkeit“, z. B. Wiederholbarkeitsstandardabweichung oder Wiederholbarkeitsvarianz, charakterisiert. Der Ausdruck „Wiederholbarkeit“ sollte nicht verwechselt werden mit den Ausdrücken „zwischen Wiederholungen“ oder „Wiederholung“, wenn er in diesem Zusammenhang benutzt wird (siehe 3.19). Wiederholbarkeit bezieht sich auf den Zustand kleinster Zufallsstreuungen bei den Ergebnissen. Die Zeitdauer, in der Wiederholmessungen durchgeführt werden, sollte daher so kurz sein, dass z. B. zeitabhängige Abweichungen wie Veränderungen in der Umgebung oder durch die Kalibrierung ausgeschlossen werden.

3.18**Wiederholbarkeit**

<quantitativ> maximaler Wert für die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die unter festgelegten Bedingungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erhalten werden kann

ANMERKUNG Einzelheiten der festgelegten Bedingungen siehe 3.17.

3.19**Verfahrenswiederholung**

die mehr als einmalige Durchführung eines Prüfverfahrens, um die Präzision zu verbessern und eine bessere Abschätzung über die Abweichung bei der Prüfung zu erhalten

ANMERKUNG Die Verfahrenswiederholung sollte von einer Prüfungswiederholung unterschieden werden, da erstere beinhaltet, dass die wiederholten Experimente an einem Ort und soweit möglich auch zur gleichen Zeit durchgeführt werden. Die maßgeblichen Parameter der Streuung einer Gesamtheit, die mit wiederholten Untersuchungen zusammenhängen, werden mit dem Ausdruck „zwischen Wiederholungen“ oder in abgekürzter Form „Wiederholung“ bezeichnet, z. B. „Wiederholstandardabweichung“.

3.20**Vergleichbarkeit**

<qualitativ> Maß der Übereinstimmung zwischen einzelnen Ergebnissen, die bei einer üblichen und korrekten Durchführung desselben Prüfverfahrens an identischem Prüfmaterial, aber unter unterschiedlichen Prüfbedingungen erhalten wurden (verschiedene Bearbeiter, verschiedene Geräte und verschiedene Laboratorien)

ANMERKUNG Die maßgeblichen Parameter der Streuung der Gesamtheit, die mit dem Ergebnis zusammenhängen, werden mit dem Ausdruck „Vergleichbarkeit“ bezeichnet, z. B. Vergleichbarkeitsstandardabweichung oder Vergleichbarkeitsvarianz.

3.21

Vergleichbarkeit

<quantitativ> maximaler Wert für die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen an identischem Prüfmaterial, die von Bearbeitern in verschiedenen Laboratorien nach demselben genormten Prüfverfahren mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erhalten werden kann

3.22

Prüfergebnis

endgültiger Merkmalswert, den man bei sorgfältigem Befolgen aller Anweisungen eines Prüfverfahrens erhält; er kann – abhängig von den Anweisungen des Prüfverfahrens – aus einer einzelnen Bestimmung oder aus mehreren Bestimmungen ermittelt werden

ANMERKUNG Es wird vorausgesetzt, dass das Ergebnis nach der Vorschrift von Anhang G gerundet wird.

3.23

Standardabweichung

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

3.24

Summe der Quadrate der Abweichungen

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

3.25

Lieferer

jede Einzelperson oder juristische Person, die für die Qualität des Erzeugnisses verantwortlich ist, gerade bevor es von einem Abnehmer übernommen wird

3.26

wahrer Wert

aus zweckdienlichen Gründen ist es derjenige Wert, dem sich der Mittelwert von Einzelwerten aus n Laboratorien nähert, wenn n gegen unendlich geht

ANMERKUNG 1 Ein solch wahrer Wert ist an das spezielle Prüfverfahren gebunden.

ANMERKUNG 2 Eine andere und idealisierte Definition wird in ISO 3534-2 [11] gegeben.

3.27

Varianz

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

4 Planungsschritte für Ringversuche zur Präzisionsbestimmung für ein Prüfverfahren

4.1 Allgemeines

Die einzelnen Stufen für die Planung eines Ringversuchs sind die folgenden:

- a) Erstellung eines Entwurfs für das Prüfverfahren;
- b) Planung eines Pilotprogramms mit mindestens zwei Prüflaboratorien;

- c) Planung des Ringversuchs;
- d) Durchführung des Ringversuchs.

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

4.2 Erstellung des Entwurfs für das Prüfverfahren

Der Entwurf für das Prüfverfahren muss alle notwendigen Details für die Durchführung der Prüfung und die Angabe der Ergebnisse enthalten. Alle Maßnahmen, die Einfluss auf das Ergebnis haben können, müssen festgelegt werden.

Ein Abschnitt über die Präzision wird zu diesem Zeitpunkt im Entwurf für das Prüfverfahren nur in Form einer Überschrift berücksichtigt. Es wird empfohlen, dass die untere Grenze für den Anwendungsbereich des Prüfverfahrens nicht kleiner ist als der Bereich des kleinsten im Ringversuch ermittelten Wertes, und mindestens $2R$ größer als der kleinste erreichte Wert (siehe 8.2), wobei R die geschätzte Vergleichbarkeit ist. Gleichermaßen wird empfohlen, dass die obere Grenze für den Anwendungsbereich des Prüfverfahrens nicht größer ist als der Bereich des höchsten im Ringversuch ermittelten Wertes, und mindestens $2R$ kleiner ist als das höchste erreichbare Ergebnis. Es wird außerdem empfohlen, dass die obere Grenze für den Anwendungsbereich des Prüfverfahrens nicht größer als der im Ringversuch ermittelte größte Wert angegeben wird, es sei denn, dass zusätzliche Informationen (z. B. aus einem vorausgegangenen Ringversuch) vorliegen.

4.3 Planung eines Pilotprogramms mit mindestens zwei Prüflaboratorien

Ein Pilotprogramm ist aus folgenden Gründen erforderlich:

- a) um die Details bei der Durchführung der Prüfung zu verifizieren;
- b) um festzustellen, wie genau die Bearbeiter den Anweisungen des Prüfverfahrens folgen können;
- c) um die Vorsichtsmaßnahmen für die Proben zu überprüfen;
- d) um eine angenäherte Abschätzung für die Präzision des Prüfverfahrens zu erhalten.

Es sind mindestens zwei Proben erforderlich, die den geplanten Anwendungsbereich des Prüfverfahrens abdecken; ferner müssen mindestens 12 Laboratorium/Probe-Kombinationen einbezogen werden. Jede Probe wird zweimal von jedem Laboratorium unter Wiederholbedingungen untersucht. Wenn irgendwelche Mängel oder Ungenauigkeiten in dem Entwurf des Prüfverfahrens festgestellt werden, müssen sie jetzt korrigiert werden. Die Ergebnisse werden auf systematische Fehler geprüft und die Präzision berechnet; wenn ein Parameter von beiden als zu groß angesehen wird, muss eine Überarbeitung des Prüfverfahrens in Erwägung gezogen werden.

4.4 Planung des Ringversuchs

Es müssen mindestens fünf Laboratorien teilnehmen, es ist aber anzustreben, dass diese Anzahl überschritten wird, um die Anzahl der erforderlichen Proben zu reduzieren.

Die Anzahl der Proben muss ausreichend sein, um den Messbereich für das zu untersuchende Merkmal in etwa gleich großen Abständen abzudecken und eine zuverlässige Abschätzung der Präzision zu gestatten. Wenn irgendeine Abhängigkeit der Präzision vom Niveau der Prüfergebnisse im Pilotprogramm beobachtet wurde, sind mindestens fünf Proben beim Ringversuch zu verwenden. In jedem Fall ist es aber notwendig, dass mindestens 30 Freiheitsgrade sowohl für die Wiederholbarkeit als auch für die Vergleichbarkeit gewährleistet sind. Für die Wiederholbarkeit bedeutet dies, dass mindestens 30 Ergebnispaaire in dem Ringversuch erhalten werden müssen.

Für die Vergleichbarkeit gibt Tabelle A.1 die Anzahl der notwendigen Proben aus den Komponenten L , P und Q , wobei L die Anzahl der teilnehmenden Laboratorien und P und Q die Quotienten der geschätzten Varianzkomponenten des Pilotprogramms darstellen. Insbesondere ist P der Quotient aus der Varianzkomponente der Wechselwirkung und der Varianzkomponente der Wiederholbarkeit und Q der Quotient der Varianzkomponente der Laboratorien und der Varianzkomponente der Wiederholbarkeit. Anhang B zeigt die Ableitung für die benutzte Gleichung. Wenn Q viel größer als P ist, können 30 Freiheitsgrade nicht erreicht werden; die offenen Stellen in Tabelle A.1 entsprechen dieser Situation oder einer Annäherung an sie (d. h. wenn mehr als 20 Proben erforderlich sind). In solchen Fällen ist es wahrscheinlich, dass eine signifikante systematische Abweichung zwischen den Laboratorien existiert.

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. Sie muss mit dem Prüfverfahren vertraut sein, darf aber selbst nicht an den Prüfungen teilnehmen.

Der Text des Prüfverfahrens muss an alle Laboratorien so rechtzeitig verteilt werden, dass eventuelle Unklarheiten vor den Prüfungen geklärt werden können. Wenn ein Laboratorium das Prüfverfahren vorher ausprobieren möchte, so darf dies nicht mit den Ringversuchsproben erfolgen.

Die Proben werden gesammelt, geteilt und vom Versuchsleiter verteilt. Es müssen auf jeden Fall Reservemuster von allen Proben für Notfälle zurückbehalten werden. Es ist sehr wichtig, dass alle Einzelmengen für die Laboratorien homogen sind. Sie müssen vor der Verteilung verschlüsselt werden, und mit folgenden Informationen versandt werden:

- a) dem abgestimmten (Entwurf des) Prüfverfahren(s);
- b) den Vorgaben für die Handhabung und Aufbewahrung der Proben;
- c) der Reihenfolge, in der die Proben zu untersuchen sind (eine unterschiedliche Zufallsfolge für jedes Laboratorium);
- d) der Festlegung, dass zwei aufeinander folgende Ergebnisse von jeder Probe und vom gleichen Bearbeiter sowie mit dem gleichen Gerät abzugeben sind. Aus statistischen Gründen ist es zwingend erforderlich, dass die zwei Ergebnisse unabhängig voneinander erhalten werden, d. h., dass das zweite Ergebnis nicht durch die Kenntnis des ersten Ergebnisses beeinflusst wird. Wenn dies mit dem betroffenen Bearbeiter als nicht möglich angesehen wird, so müssen die beiden Doppelbestimmungen über Blindproben erstellt werden, dabei muss es aber sichergestellt sein, dass sie innerhalb einer kurzen Zeitspanne durchgeführt werden;
- e) der Zeitspanne, in der die Wiederholerergebnisse zu erstellen, und der Zeitspanne, in der alle Proben zu untersuchen sind;
- f) einem Formular für die Angabe der Ergebnisse. Für jede Probe muss eine Spalte für den Untersuchungstag, die beiden Ergebnisse und für Bemerkungen über außergewöhnliche Vorkommnisse vorgesehen werden. Die Genauigkeit, mit der das Ergebnis anzugeben ist, muss festgelegt werden;
- g) einer Erklärung, dass die Prüfung unter normalen Bedingungen zu erfolgen hat, und zwar von einem Bearbeiter, der zwar große Erfahrung, aber keine außergewöhnlichen Kenntnisse besitzt, und dass die Zeitdauer der Prüfung dem üblichen Aufwand entspricht.

Die Bearbeiter aus dem Pilotprogramm dürfen beim Ringversuch teilnehmen. Wenn ihre zusätzliche Erfahrung bei der Prüfung von den wenigen zusätzlichen Proben einen merkbaren Einfluss zeigt, ist dies ein Hinweis dafür, dass die Beschreibung des Prüfverfahrens nicht befriedigend ist. Ihre Ergebnisse sind bei der Angabe kenntlich zu machen, damit eventuelle Einflüsse festgestellt werden können.

5 Betrachtung der Ringversuchsergebnisse auf Einheitlichkeit und Ausreißer

5.1 Allgemeines

In 5.2 bis 5.7 sind Verfahren zur Auswertung der in einem nach statistischen Gesichtspunkten durchgeführten Ringversuch (siehe Abschnitt 4) angegebenen Ergebnisse festgelegt, um

- a) die Unabhängigkeit oder Abhängigkeit der Präzision vom Niveau der Prüfergebnisse;
- b) die Einheitlichkeit der Präzision von Laboratorium zu Laboratorium,
- c) und die Anwesenheit von Ausreißern festzustellen.

Die Verfahren werden in mathematischen Ausdrücken unter Benutzung der Formelzeichen des Anhang C beschrieben und mit den Werten eines Beispiels (Berechnung der Bromzahl) von Anhang D veranschaulicht.

In 5.2 bis 5.7 (sowie im Abschnitt 6) werden die anzuwendenden Verfahren zuerst beschrieben und dann an einem ausgearbeiteten Beispiel unter Benutzung der Zahlen aus Anhang D veranschaulicht.

Es wird in diesem ganzen Abschnitt davon ausgegangen, dass alle Prüfergebnisse entweder aus einer einzelnen Normalverteilung stammen oder in eine derartige Verteilung transformiert werden können (siehe 5.2). Andere Fälle (die selten sind) würden eine unterschiedliche Behandlung erfordern, die außerhalb des Anwendungsbereiches dieser Norm liegt. Siehe Literaturstelle [8] für eine statistische Prüfung auf Normalverteilung.

Obwohl die hier dargestellten Verfahren in einer auch für eine manuelle Berechnung geeigneten Form beschrieben sind, wird dringend empfohlen, elektronische Datenverarbeitung sowohl für die Dokumentation und Bearbeitung als auch für die Auswertung der Prüfergebnisse des Ringversuchs nach den in dieser Norm angegebenen Verfahren zu benutzen (siehe z. B. [9]).

5.2 Transformation der Daten

5.2.1 Allgemeines

In vielen Prüfverfahren ist die Präzision vom Niveau des Prüfergebnisses des untersuchten Merkmals abhängig, und daher ist die Streubreite der Prüfergebnisse von Probe zu Probe unterschiedlich. Die in dieser Internationalen Norm beschriebene Auswertungsmethode erfordert, dass dies nicht der Fall sein darf. Bei einer derartigen Erscheinung muss diese daher notwendigerweise durch eine Transformation berichtigt werden.

Die Standardabweichungen der Laboratorien, D_j , und die Wiederholstandardabweichungen, d_j , für die Probe j (siehe Anhang C) werden berechnet und einzeln gegen den Mittelwert der Probe m_j aufgetragen. Wenn die so aufgetragenen Punkte angenähert Geraden ergeben, die parallel zur m -Achse laufen, dann ist von Unabhängigkeit auszugehen und keine Transformation notwendig. Wenn jedoch die aufgetragenen Punkte keine horizontalen geraden Linien oder Kurven der Form $D = f_1(m)$ und $d = f_2(m)$ aufweisen, ist eine Transformation erforderlich.

Die Beziehungen $D = f_1(m)$ und $d = f_2(m)$ werden im Allgemeinen nicht identisch sein. Die statistischen Verfahren in dieser Internationalen Norm erfordern jedoch, dass die gleiche Transformation für Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit angewendet wird. Aus diesem Grunde 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 Unterschiede in den Beziehungen, wenn sie vorhanden sind, und gibt gleichzeitig die Möglichkeit, auf diesen Unterschied zu prüfen (siehe F.1).

Die einzelne Beziehung $D = f(m)$ wird am besten mittels gewichteter linearer Regressionsanalyse abgeschätzt. Genau genommen sollte eine iterativ gewichtete Regression benutzt werden, aber in den meisten Fällen gibt eine ungewichtete Regression schon eine zufrieden stellende Annäherung. Die Ableitung der Gewichtungen wird in F.2 beschrieben und ein Rechenverfahren für die Regressionsanalyse ist in F.3 angegeben. Typische Formen für die Abhängigkeit $D = f(m)$ sind in E.1 enthalten. Alle werden in der Form der beiden Transformationsparameter B und B_0 dargestellt.

Die Abschätzung von B und B_0 sowie das darauf folgende Transformationsverfahren sind in E.2 zusammengestellt. Dies schließt statistische Tests für die Signifikanz der Regression (d. h. ist die Beziehung $D = f(m)$ parallel zur m -Achse) und für die Differenz zwischen Wiederholbarkeits- und Vergleichbarkeitsbeziehung auf der Basis eines Signifikanzniveaus von 5 % ein. Wenn festgestellt wurde, dass eine solche Differenz vorliegt, oder wenn keine passende Transformation vorhanden ist, sollten die alternativen Verfahren nach ISO 5725-2 angewendet werden. In diesem Fall ist eine Prüfung auf systematische Laboratoriumsabweichungen für alle Proben (siehe 5.6) oder eine separate Abschätzung der Wechselwirkungskomponente der Varianz (siehe 6.2) nicht möglich.

Wenn mit einem Signifikanzniveau von 5 % festgestellt wurde, dass eine eindeutige Regression in der Form $D = f(m)$ vorhanden ist, so wird die entsprechende Transformation $y = F(x)$, wobei x das angegebene Prüfergebnis darstellt, durch die Gleichung (2)

$$F(x) = K \int \frac{dx}{f(x)} \quad (2)$$

mit K als Konstante wiedergegeben. In diesem Fall müssen alle Prüfergebnisse entsprechend transformiert werden, und die restliche Auswertung in der Form der transformierten Ergebnisse erfolgen. Typische Transformationen sind in E.1 aufgeführt.

Es ist schwierig, für die Auswahl der Transformation formale Leitlinien anzugeben. Qualifizierte statistische Hilfe kann in besonderen Fällen erforderlich sein. Das Auftreten von Ausreißern kann die Entscheidung über die Art der erforderlichen Transformation weiter erschweren (siehe 5.7).

5.2.2 Beispiel

Tabelle 1 gibt Werte von m , D und d für die acht Proben aus dem Beispiel von Anhang D, gerundet auf drei Zahlen. Die entsprechenden Freiheitsgrade sind in Klammern angegeben.

Tabelle 1

Probe Nummer	3	8	1	4	5	6	2	7
m	0,756	1,22	2,15	3,64	10,9	48,2	65,4	114
D	0,066 9 (14)	0,159 (9)	0,729 (8)	0,211 (11)	0,291 (9)	1,50 (9)	2,22 (9)	2,93 (9)
d	0,050 0 (9)	0,057 2 (9)	0,127 (9)	0,116 (9)	0,094 3 (9)	0,527 (9)	0,818 (9)	0,935 (9)

Die Betrachtung der Zahlen aus Tabelle 1 zeigt, dass sowohl D als auch d mit m ansteigen, wobei die Steilheit des Anstiegs mit steigendem m abnimmt. Eine grafische Darstellung dieser Zahlen auf doppelt-logarithmischem Papier (d. h. eine grafische Darstellung von $\log D$ und $\log d$ gegen $\log m$) zeigt, dass mit gutem Grund davon ausgegangen werden kann, dass die Punkte auf zwei Geraden liegen (siehe Bild F.1). Nach den Rechnungen des Beispiels in Abschnitt F.4 zeigt es sich, dass die Steigungen dieser Geraden gleich sind, mit einem geschätzten Wert von 0,638. Zieht man die Schwankungsbreite für diesen Schätzwert in Betracht, so kann dieser Wert für die Steigung aus Vereinfachungsgründen auf 2/3 gesetzt werden.

Daraus ergibt sich, dass die gleiche Transformation sowohl für Wiederholbarkeit als auch für Vergleichbarkeit geeignet ist und mit Gleichung (3) beschrieben wird:

$$\int x^{-\frac{2}{3}} dx = 3x^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

Da die Konstante als Multiplikator vernachlässigt werden kann, vereinfacht sich die Transformation auf die Kubikwurzeln der angegebenen Prüfergebnisse (Bromzahlen). Dies ergibt die transformierten Werte in Tabelle D.2, wobei die Kubikwurzeln auf drei Dezimalstellen angegeben wurden.

5.3 Prüfung auf Ausreißer

5.3.1 Allgemeines

Die abgegebenen Prüfergebnisse oder – wenn entschieden wurde, eine Transformation durchzuführen – die transformierten Werte sind auf Ausreißer zu untersuchen. Dies sind Werte, die so unterschiedlich von den übrigen sind, dass nur angenommen werden kann, dass sie allein durch irgendwelche Fehler bei der Anwendung des Prüfverfahrens oder durch die Untersuchung einer falschen Probe entstanden sein können. Viele mögliche Tests können hierfür benutzt werden, und auch die dazu gehörigen Signifikanzniveaus können variiert werden, aber die Tests, die in den folgenden Unterabschnitten angegeben sind, haben sich für diese Internationale Norm als am besten geeignet erwiesen. Alle diese Ausreißertests setzen eine Normalverteilung der Abweichungen voraus (siehe 5.1).

5.3.2 Einheitlichkeit der Werte in Hinsicht auf die Wiederholbarkeit

5.3.2.1 Allgemeines

Der erste Ausreißertest befasst sich mit der Ermittlung von nicht übereinstimmenden Ergebnissen in einem Paar von Wiederholprüfergebnissen. Dieser Test [1] schließt die Berechnung der e_{ij}^2 für alle Laboratorium/Probe-Kombinationen ein. Es wird das Cochran-Kriterium auf dem Signifikanz-Niveau von 1 % benutzt, um das Verhältnis des größten dieser e_{ij}^2 -Zahlenwerte zu ihrer Summe zu prüfen (siehe C.5). Wenn dieses Verhältnis den Wert in Tabelle D.3 für einen Freiheitsgrad überschreitet, wobei n die Anzahl der für den Vergleich verfügbaren Paare ist, dann wird dieses Paar Prüfergebnisse, das am weitesten vom Mittelwert der Probe entfernt ist, ausgeschieden. Der Vorgang wird wiederholt, wobei jeweils n durch $(n - 1)$ ersetzt wird, bis keine weiteren Eliminierungen mehr erforderlich sind. In einzelnen Fällen tritt bei Anwendung des Tests nach Cochran ein „Lawineneffekt“ auf, der zu einer unverhältnismäßig großen Eliminierung von Werten führt (etwa mehr als 10 % aller Werte). In einem solchen Fall muss die Eliminierung wieder rückgängig gemacht und müssen einige oder alle eliminierte Werte wieder aufgenommen werden. In diesem Fall ist notwendigerweise eine freie Entscheidung auf sinnvoller Ermessensgrundlage zu treffen.

5.3.2.2 Beispiel

Für das Beispiel aus Anhang D werden in Tabelle 2 die absoluten Differenzen (Bereiche) zwischen den transformierten Wiederholprüfergebnissen, d. h. von den Wertepaaren in Tabelle D.2, in Einheiten der dritten Dezimalstelle, angegeben.

Tabelle 2

Laboratorium	Proben							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	42	21	7	13	7	10	8	0
B	23	12	12	0	7	9	3	0
C	0	6	0	0	7	8	4	0
D	14	6	0	13	0	8	9	32
E	65	4	0	0	14	5	7	28
F	23	20	34	29	20	30	43	0
G	62	4	78	0	0	16	18	56
H	44	20	29	44	0	27	4	32
J	0	59	0	40	0	30	26	0

Der größte Abstand beträgt 0,078 für das Laboratorium G bei Probe 3. Die Summe der Quadrate aller Abstände ist:

$$0,042^2 + 0,021^2 + \dots + 0,026^2 + 0^2 = 0,0439$$

So ergibt sich für den Vergleich mit dem Cochran-Kriterium folgendes Verhältnis:

$$\frac{0,078^2}{0,0439} = 0,138$$

Es sind 72 Bereiche, und gemäß Tabelle D.3 beträgt der kritische Wert für 80 Bereiche 0,1709. Das Verhältnis ist daher nicht als signifikant für einen Ausreißer anzunehmen.

5.3.3 Einheitlichkeit der Werte in Hinsicht auf Vergleichbarkeit

5.3.3.1 Allgemeines

Die folgenden Ausreißertests beziehen sich auf die Feststellung der Einheitlichkeit für die Abschätzung der Vergleichbarkeit. Sie sind so aufgebaut, dass entweder ein abweichendes Paar von Prüfergebnissen eines Laboratoriums für eine bestimmte Probe oder aber ein abweichender Satz an Prüfergebnissen eines Laboratoriums für alle Proben aufgespürt werden. Für beide Zwecke ist der Hawkins-Test [2] geeignet.

Dieser Test beinhaltet für jede Probe und schließlich für die Gesamtlaboratoriumsmittelwerte (siehe 5.6) die Bildung des Verhältnisses der größten absoluten Abweichung des Laboratoriumsmittelwertes vom Proben- (oder Gesamt-)Mittelwert zur Quadratwurzel von gewissen Summen der Quadrate der Abweichungen (siehe C.6).

Das Verhältnis, das die größte absolute Abweichung darstellt, wird mit dem kritischen 1 %-Wert aus Tabelle D.4 verglichen, wobei n die Anzahl der Laboratorium/Probe-Zellen bei den Proben (oder die Anzahl der Gesamtlaboratoriumsmittelwerte) darstellt und ν die Anzahl der Freiheitsgrade für die Summe der Quadrate der Abweichungen ist, die außer denen vorhanden sind, die der fraglichen Probe entsprechen. Bei dem Test für Laboratorium/Probe-Zellen bezieht sich ν auf die anderen Proben, aber es wird zu Null in dem Test für Gesamtlaboratoriumsmittelwerte.

Wenn ein signifikant abweichender Wert bei Einzelproben gefunden wird, werden die entsprechenden Extremwerte herausgenommen und der Vorgang wird wiederholt. Wenn Extremwerte bei den Gesamtlaboratoriumswerten gefunden werden, sind alle Prüfergebnisse dieses Laboratoriums zu eliminieren.

Wenn bei dem Test ein „Lawineneffekt“ auftritt, der zu einem unverhältnismäßig großen Anteil von zu eliminierenden Werten führt (etwa mehr als 10 %), muss die Eliminierung rückgängig gemacht und einige oder alle eliminierte Werte müssen wieder aufgenommen werden. In diesem Fall ist notwendigerweise eine freie Entscheidung auf sinnvoller Ermessensgrundlage zu treffen.

5.3.3.2 Beispiel

Die Anwendung des Hawkins-Tests auf Zellenmittelwerte von Proben ist im Folgenden dargestellt:

Der erste Schritt ist die Berechnung der Abweichungen der Zellenmittelwerte von den entsprechenden Probenmittelwerten für das gesamte Datenmaterial. Diese Werte sind in Tabelle 3 in Einheiten der 3. Dezimalstelle aufgeführt.

Dann werden die Summen der Quadrate der Abweichungen für jede Probe berechnet. Sie sind ebenfalls in Tabelle 3 in Einheiten der 3. Dezimalstelle enthalten.

Tabelle 3

Laboratorium	Probe							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	20	8	14	15	10	48	6	3
B	75	7	20	9	10	47	6	3
C	64	35	3	20	30	4	22	25
D	314	33	18	42	7	39	80	50
E	32	32	30	9	7	18	18	39
F	75	97	31	20	30	8	74	53
G	10	34	32	20	20	61	9	62
H	42	13	4	42	13	21	8	50
J	1	28	22	29	14	8	10	53
Summe der Quadrate	117	15	4	6	3	11	13	17

Die Zelle, die zuerst geprüft wird, ist die mit der größten Abweichung. Die größte Abweichung tritt bei Laboratorium D bei der Probe 1 auf. Das entsprechende Verhältnis (Testwert) beim Hawkins-Test führt zu:

$$B^* = \frac{0,314}{\sqrt{0,117 + 0,015 + \dots + 0,017}} = 0,7281$$

Der kritische Wert für $n = 9$ Zellen für Probe 1 und für $\nu = 56$ zusätzliche Freiheitsgrade von den anderen Proben ergibt sich aus Tabelle D.4 durch Interpolation zu 0,3729. Da der Testwert größer als der kritische Wert ist, wird das Prüfergebnis von Laboratorium D für Probe 1 ausgeschieden.

Da eine Eliminierung stattgefunden hat, werden der Mittelwert, die Abweichungen und die Summe der Quadrate für Probe 1 neu berechnet und das Verfahren wiederholt. Die nächste zu untersuchende Zelle ist die des Laboratoriums F bei Probe 2. Das Verhältnis beim Hawkins-Test für diese Zelle ist:

$$B^* = \frac{0,097}{\sqrt{0,006 + 0,015 + \dots + 0,017}} = 0,3542$$

Der kritische Wert für $n = 9$ Zellen bei Probe 2 und für $\nu = 55$ zusätzliche Freiheitsgrade wird durch Interpolation aus Tabelle D.4 zu 0,3756 erhalten. Da dieser Testwert kleiner als der kritische Wert ist, werden keine weiteren Eliminierungen vorgenommen.

5.4 Eliminierung eines vollständigen Datensatzes einer Probe

5.4.1 Allgemeines

Die Laboratoriumsstandardabweichung und die Wiederholstandardabweichung müssen hierbei für entfernt liegende Prüfergebnisse aus einer Probe untersucht werden. Wenn eine Transformation durchgeführt oder Eliminierungen vorgenommen wurden, sind die Standardabweichungen neu zu berechnen.

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

Das Cochran-Kriterium kann auf dem 1 %-Niveau benutzt werden, wenn die Standardabweichungen auf der gleichen Anzahl Freiheitsgrade beruhen. Dies beinhaltet die Berechnung des Verhältnisses der größten entsprechenden Summen der quadrierten Abweichungen (Laboratorien oder Wiederholungen, je nachdem) zu ihrer Gesamtheit (siehe C.5). Wenn das Verhältnis den kritischen Wert in Tabelle D.3 bei einer gegebenen Probenzahl n und ν Freiheitsgraden überschreitet, dann sind alle Ergebnisse der fraglichen Probe auszuschneiden. In solch einem Fall sollte darauf geachtet werden, dass die extreme Standardabweichung nicht auf die Anwendung einer ungeeigneten Transformation (siehe 5.2) oder unentdeckte Ausreißer zurückzuführen ist.

Es existiert kein optimaler Test, wenn die Standardabweichungen auf unterschiedlichen Freiheitsgraden beruhen. Jedoch folgt 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 kritische Wert in den Tabellen D.6, D.7, D.8, D.9 und D.10, entsprechend einem Signifikanzniveau von $0,01/S$, wobei S die Anzahl der Proben ist, dann sind die Ergebnisse der fraglichen Proben zu eliminieren.

5.4.2 Beispiel

Die Standardabweichungen der transformierten Prüfergebnisse nach der Eliminierung des Prüfergebnis-paares von Laboratorium D für Probe 1 sind in steigender Anordnung des Probenmittelwertes auf drei signifikante Zahlen in Tabelle 4 aufgeführt. Die entsprechenden Freiheitsgrade stehen in Klammern.

Die Betrachtung zeigt, dass kein Ausreißer bei den Proben vorhanden ist. Es ist festzustellen, dass die Standardabweichungen jetzt unabhängig von den Proben-Mittelwerten sind, was der Zweck für die Transformation der Prüfergebnisse war.

Die Zahlen in Tabelle 5, die aus einem Prüfprogramm für Bromzahlen über 100 stammen, veranschaulichen den Fall einer Probeneliminierung.

Es ist schon bei näherer Betrachtung eindeutig klar, dass die Laboratoriumsstandardabweichung von Probe 93 mit einem Wert von 15,26 weitaus größer ist als die der anderen. Ferner ist festzustellen, dass die Wiederholstandardabweichung für die Probe ebenfalls entsprechend groß ist.

Tabelle 4

Proben-Nr	3	8	1	4	5	6	2	7
Proben-Mittelwert	0,910 0	1,066	1,240	1,538	2,217	3,639	4,028	4,851
Standard-abweichung des Laboratoriums	0,027 8 (14)	0,047 3 (9)	0,035 4 (13)	0,029 7 (11)	0,019 7 (9)	0,037 8 (9)	0,045 0 (9)	0,041 6 (9)
Wiederhol-standard-abweichung	0,021 4 (9)	0,018 2 (9)	0,028 1 (8)	0,016 4 (9)	0,006 3 (9)	0,013 2 (9)	0,016 6 (9)	0,013 0 (9)

Tabelle 5

Proben-Nr	90	89	93	92	91	94	95	96
Proben-Mittelwert	96,1	99,8	119,3	125,4	126,0	139,1	139,4	159,5
Standardabweichung des Laboratoriums	5,10 (8)	4,20 (9)	15,26 (8)	4,40 (11)	4,09 (10)	4,87 (8)	4,74 (9)	3,85 (8)
Wiederholstandard-abweichung	1,13 (8)	0,99 (8)	2,97 (8)	0,91 (8)	0,73 (8)	1,32 (8)	1,12 (8)	1,36 (8)

Da die Laboratoriumsfreiheitsgrade nicht für alle Proben gleich sind, wird der Varianz-Verhältnis-Test benutzt. Die Varianz, zusammengenommen von allen Proben ausschließlich Probe 93, ist die Summe der Summen der Quadrate der Abweichungen dividiert durch die Gesamtanzahl der Freiheitsgrade, d. h.

$$\frac{[(8 \times 5,10^2) + (9 \times 4,20^2) + \dots + (8 \times 3,85^2)]}{(8 + 9 + \dots + 8)} = 19,96$$

Das Varianzverhältnis berechnet sich dann zu $(15,26^2)/19,96 = 11,66$

Aus den Tabellen D.6, D.7, D.8, D.9 und D.10 ergibt sich ein kritischer Wert, der einem Signifikanzniveau von $0,01/8 = 0,00125$ bei 8 und 63 Freiheitsgraden entspricht, von ungefähr 4. Das ist weniger als das Test-Verhältnis, und das Prüfergebnis von Probe 93 muss daher ausgeschieden werden.

Kehrt man zu den Wiederholstandardabweichungen zurück, so ist festzustellen, dass die Freiheitsgrade für alle Proben gleich sind und dass daher der Cochran-Test angewandt werden kann. Das Cochran-Kriterium hierfür ist das Verhältnis der größten Summe der Quadrate der Abweichungen (Probe 93) zur Summe aller Summen der Quadrate der Abweichungen, d. h.

$$2,97^2 / (1,13^2 + 0,99^2 + \dots + 1,36^2) = 0,510$$

Dieser Wert ist größer als der kritische Wert von 0,352 bei entsprechenden $n = 8$ und $\nu = 8$ (siehe Tabelle D.3) und bestätigt, dass das Prüfergebnis von Probe 93 eliminiert werden muss.

5.5 Schätzung von fehlenden oder eliminierten Ergebnissen

5.5.1 Eine von zwei Wiederholprüfergebnissen fehlt oder wurde eliminiert

Wenn ein Prüfergebnis von einem Paar (y_{ij1} oder y_{ij2}) fehlt oder ausgeschieden wurde, wird angenommen, dass es in Übereinstimmung mit der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate den gleichen Wert wie das andere Wiederholprüfergebnis besitzt.

5.5.2 Zwei Wiederholprüfergebnisse fehlen oder wurden eliminiert

5.5.2.1 Allgemeines

Wenn beide Wiederholprüfergebnisse fehlen, sind Schätzungen von a_{ij} ($= y_{ij1} + y_{ij2}$) durch Bildung der Laboratorien $\times$ Proben-Wechselwirkungssumme der Quadrate der Abweichungen unter Einschluss der fehlenden Werte für die Gesamtheit der Laboratorien/Proben-Prüfergebnispaare als unbekannte Variable durchzuführen. Jedes Laboratorium oder jede Probe, bei dem/der alle Prüfergebnisse ausgeschieden wurden, bleibt unberücksichtigt, und für L und S werden neue Werte benutzt. Die Schätzung der fehlenden oder ausgeschiedenen 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 von simultanen Gleichungen zu lösen.

Gleichung (4) kann benutzt werden, wenn nur die Summe eines Paares zu schätzen ist. Wenn mehr Schätzungen erforderlich sind, kann die Technik der schrittweisen Annäherung angewendet werden. In dieser wird die Summe jedes Paares im Wechsel mittels Gleichung (4) geschätzt, indem L_1 -, S_1 - und T_1 -Werte benutzt werden, die die letzten Schätzungen der anderen fehlenden Paare enthalten. Anfangswerte für die Schätzungen können auf den zugehörigen Probenmittelwerten beruhen. Dieses Verfahren nähert sich üblicherweise innerhalb von drei vollständigen Iterationen dem erforderlichen Niveau der Genauigkeit an. Siehe auch z. B. Literaturstelle [5] für weitere Einzelheiten.

Wenn der Wert der Summe eines Paares von Prüfergebnissen a_{ij} geschätzt werden muss, so ergibt sich die Schätzung aus Gleichung (4):

$$a_{ij} = \frac{1}{(L-1)(S'-1)} (LL_1 + S' S_1 - T_1) \quad (4)$$

Dabei ist

S' = S – Anzahl der in 5.4 eliminierten Proben;

L_1 die Gesamtsumme der verbleibenden Paare von Prüfergebnissen für das i -te Laboratorium;

S_1 die Gesamtsumme der verbleibenden Paare von Prüfergebnissen für die j -te Probe;

T_1 die Gesamtanzahl von allen Paaren außer a_{ij} .

5.5.2.2 Beispiel

Die zwei Prüfergebnisse von Laboratorium D bei Probe 1 wurden ausgeschieden (siehe 5.3.3), und daher muss a_{ij} geschätzt werden.

— Gesamtsumme der verbleibenden Ergebnisse für Laboratorium 4 = 36,354.

— Gesamtsumme der verbleibenden Ergebnisse bei Probe 1 = 19,845.

— Gesamtsumme von allen Ergebnissen mit Ausnahme von a_{ij} = 348,358.

Also ist $S' = 8$ und $L = 9$.

Damit ergibt sich die Schätzung von a_{ij} zu:
$$a_{ij} = \frac{1}{(9-1)(8-1)} [(9 \times 36,354) + (8 \times 19,845) - 348,358]$$

was zu: $a_{ij} = \frac{137,588}{56} = 2,457$ führt.

5.6 Ausreißertest für Laboratorien mit abweichenden Prüfergebnissen

5.6.1 Allgemeines

An dieser Stelle ist noch ein weiterer Ausreißertest durchzuführen. Er bestimmt, ob es notwendig ist, die gesamte Serie von Prüfergebnissen eines bestimmten Laboratoriums auszuschneiden. Dies kann nicht an früherer Stelle durchgeführt werden, es sei denn, dass keine Einzelprüfergebnisse oder Paare von Prüfergebnissen fehlen oder ausgeschieden worden sind. Das Verfahren beruht wieder auf dem Hawkins-Test (siehe 5.3.3), der auf die Mittelwerte der Laboratorien über alle Proben, einschließlich der geschätzten Werte, angewandt wird. Wenn ein Laboratorium für alle Proben ausgeschieden wird, sind neue Schätzwerte für jeden verbleibenden fehlenden Wert zu erstellen (siehe 5.5).

5.6.2 Beispiel

Das Verfahren für die Mittelwerte der Laboratorien, die in Tabelle 6 aufgeführt sind, erfolgt in der gleichen Art wie in 5.3.3 angegeben.

Die Abweichungen der Laboratoriumsmittelwerte vom Gesamtmittelwert in Einheiten der vierten Dezimale enthält Tabelle 7 zusammen mit der Summe der Quadrate der Abweichungen.

Das Hawkins-Test-Verhältnis ergibt sich daraus zu:

$$B^* = 0,0263 / \sqrt{0,00222} = 0,5580$$

Ein Vergleich mit dem Wert in Tabelle D.4 für $n = 9$ und $\nu = 0$ zeigt, dass das Verhältnis nicht signifikant ist, und daher ist auch keine Eliminierung aller Prüfergebnisse eines Laboratoriums notwendig.

Tabelle 6

Laboratorium	A	B	C	D	E	F	G	H	J
Mittelwert	2,437	2,438	2,424	2,426 ^a	2,444	2,458	2,410	2,427	2,462
^a Einschließlich geschätzter Werte.									

Tabelle 7

Laboratorium	A	B	C	D	E	F	G	H	J	SS ^a
Abweichung	7	23	125	104	75	220	263	87	254	22,19
^a Summe der Quadrate.										

5.7 Bestätigung der angewandten Transformation

5.7.1 Allgemeines

An dieser Stelle ist es notwendig zu prüfen, ob durch die Eliminierung der Ausreißer die Transformation beeinträchtigt worden ist. Gegebenenfalls muss das Verfahren nach 5.2 unter Streichung der Ausreißer wiederholt werden, oder die Ausreißertests müssen, wenn eine neue Transformation gewählt wurde, noch einmal durchgeführt werden.

5.7.2 Beispiel

Es wurde in diesem Falle nicht für notwendig gehalten, die Berechnungen von 5.2 mit dem eliminierten Ausreißerpaar durchzuführen.

6 Varianzanalyse, Berechnung und Angabe der Schätzwerte für die Präzision

6.1 Allgemeines

Nachdem das Datenmaterial auf Einheitlichkeit betrachtet, falls notwendig eine Transformation durchgeführt und die Ausreißer eliminiert wurden (siehe Abschnitt 5), muss jetzt die Analyse erstellt werden. Zuerst wird eine Tabelle für die Varianzanalyse aufgestellt, und schließlich werden die Schätzwerte für die Präzision abgeleitet.

6.2 Varianzanalyse

6.2.1 Bildung der Summen der Quadrate der Abweichungen für die Laboratorien × Proben-Wechselwirkungenquadratsumme

6.2.1.1 Allgemeines

Die geschätzten Werte, falls vorhanden, werden in die Aufstellung eingefügt und eine näherungsweise Analyse der Varianz durchgeführt.

Korrektion des Mittelwertes:

$$M_C = T^2 / 2L' S' \quad (5)$$

Dabei ist

L' L minus Anzahl der nach 5.6 eliminierten Laboratorien minus Anzahl der Laboratorien mit keinem nach den Eliminierungen nach 5.3.3 verbleibenden Ergebnis.

Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen den Proben, P :

$$P = \left[\sum_{j=1}^{S'} (g_j^2 / 2L') \right] - M_c \quad (6)$$

Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen den Laboratorien, Q :

$$Q = \left[\sum_{i=1}^{L'} (h_i^2 / 2S') \right] - M_c \quad (7)$$

Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen Paaren, U :

$$U = 1/2 \left[\sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} a_{ij}^2 \right] - M_c \quad (8)$$

Die Summe der Quadrate der Abweichungen von Laboratorien $\times$ Proben-Wechselwirkungen, I , wird gegeben durch:

$I = (\text{Summe der Quadrate der Abweichungen der Paare}) - (\text{Summe der Quadrate der Abweichungen der Laboratorien}) - (\text{Summe der Quadrate der Abweichungen der Proben})$

Alle Paare, in denen geschätzte Werte sind, werden vernachlässigt.

$$E = \text{Summe der Quadrate der Abweichungen von Wiederholungen} = (1/2) \sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} e_{ij}^2 \quad (9)$$

Der Zweck dieser angenäherten Varianzanalyse ist, die kleinste Summe der Quadrate der Abweichungen für Laboratorien $\times$ Proben-Wechselwirkungen, I , zu erhalten. Diese wird dann, wie in 6.2.2 erwähnt, benutzt, um die Summe der Quadrate der Abweichungen für die Laboratorien zu erhalten.

Wenn keine Schätzwerte vorliegen, ist die oben angeführte Varianzanalyse genau und 6.2.2 kann außer Acht gelassen werden.

6.2.1.2 Beispiel

$$\text{Korrektur des Mittelwertes} = \frac{350,815^2}{144} = 854,6605$$

Summe der Quadrate der Abweichungen der Proben

$$= \frac{22,302^2 + 72,512^2 + \dots + 19,192^2}{18} - 854,6605 = 293,5409$$

Summe der Quadrate der Abweichungen der Laboratorien

$$= \frac{38,992^2 + 39,020^2 + \dots + 39,387^2}{16} - 854,6605 = 0,0356$$