

DIN EN ISO 4259-1



ICS 75.080

Entwurf

Einsprüche bis 2016-03-08
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 4259:2006-10

**Mineralölerzeugnisse –
Präzision von Messverfahren und Ergebnissen –
Teil 1: Bestimmung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren
(ISO/DIS 4259-1:2016);
Deutsche und Englische Fassung prEN 4259-1:2016**

Petroleum products –

Precision of measurement methods and results –

Part 1: Determination of precision data in relation to methods of test (ISO/DIS 4259-1:2016);
German and English version prEN 4259-1:2016

Produits pétroliers –

Fidélité des méthodes de mesure et résultats –

Partie 1 : Détermination des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai
(ISO/DIS 4259-1:2016);

Version allemande et anglaise prEN 4259-1:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-01-08 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an stellungnahme@fam-hamburg.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP, 22205 Hamburg, Postfach 60 05 49 (Hausanschrift: Überseering 40, 22297 Hamburg).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

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

Gesamtumfang 147 Seiten

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 4259-1:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum products and related products of synthetic or biological origin“, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird, 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.

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

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 4259-1 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

DIN EN ISO 4259 *Mineralölerzeugnisse — Präzision von Messverfahren und Ergebnissen* besteht aus folgenden Teilen:

— Teil 1: *Bestimmung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*

— Teil 2: *Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*

Die Veröffentlichung eines dritten Teils über die *Überwachung und das Management der Werte für die Präzision von Prüfverfahren* ist für einen späteren Zeitpunkt geplant.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3534 siehe DIN ISO 3534-2

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 4259:2006-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aufteilung dieser Norm in 2 Teile;
- b) umfassende Überarbeitung der früheren Abschnitte 1 bis 6 sowie der Anhänge A bis G.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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 (ISO 5725-2)*

— Leerseite —

**Mineralölerzeugnisse — Präzision von Messverfahren und Ergebnissen —
Teil 1: Bestimmung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren
(ISO/DIS 4259-1:2016)**

Produits pétroliers — Fidélité des méthodes de mesure et resultats — Partie 1 : Détermination des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai (ISO/DIS 4259-1:2016)

Petroleum products — Precision of measurement methods and results — Part 1: Determination of precision data in relation to methods of test (ISO/DIS 4259-1:2016)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.7g

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Planungsschritte für eine Laborvergleichsuntersuchung zur Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens	11
4.1 Allgemeines	11
4.2 Erstellung eines Entwurfs für das Prüfverfahren	11
4.3 Planung einer Pilotuntersuchung mit mindestens zwei Prüflaboratorien	11
4.4 Planung der ILS	12
4.5 Durchführung der ILS	13
5 Statistische Auswertung der ILS-Ergebnisse	14
5.1 Allgemeine Empfehlung	14
5.2 Vorauswahl mittels GESD-Technik	14
5.3 Transformation der Daten	15
5.3.1 Allgemeines	15
5.3.2 Ausgearbeitetes Beispiel	16
5.4 Ausreißerprüfung	19
5.4.1 Allgemeines	19
5.4.2 Einheitlichkeit der Werte hinsichtlich der Wiederholbarkeit	19
5.4.3 Einheitlichkeit der Werte hinsichtlich der Vergleichbarkeit	20
5.5 Eliminierung eines vollständigen Datensatzes einer Probe	21
5.5.1 Allgemeines	21
5.5.2 Ausgearbeitetes Beispiel	22
5.6 Schätzung von fehlenden oder eliminierten Ergebnissen	23
5.6.1 Eines von zwei Wiederholprüfergebnissen fehlt oder wurde eliminiert	23
5.6.2 Zwei Wiederholprüfergebnisse fehlen oder wurden eliminiert	23
5.7 Ausreißerprüfung für Laboratorien mit abweichenden Prüfergebnissen	25
5.7.1 Allgemeines	25
5.7.2 Ausgearbeitetes Beispiel	25
5.8 Bestätigung der gewählten Transformation	25
5.8.1 Allgemeines	25
5.8.2 Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben	26
6 Varianzanalyse, Berechnung und Angabe der Schätzwerte für die Präzision	27
6.1 Allgemeines	27
6.2 Varianzanalyse	27
6.2.1 Bildung der Summen der Quadrate der Abweichungen für die Laboratorien × Proben- Wechselwirkungsquadratsumme	27
6.2.2 Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse	29
6.2.3 Freiheitsgrade	30
6.2.4 Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse	30

6.3	Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen und Berechnung der Schätzwerte für die Präzision	31
6.3.1	Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen ohne Schätzwerte	31
6.3.2	Erwartungswert für die mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten	31
6.3.3	Berechnung der Schätzwerte für die Präzision	32
6.4	Angabe der Schätzwerte für die Präzision eines Prüfverfahrens	34
7	Verhältnis R/r	35
Anhang A (normativ) Bestimmung der erforderlichen Anzahl der Proben		36
Anhang B (informativ) Ableitung der Formel für die Berechnung der erforderlichen Anzahl der Proben		38
B.1	Freiheitsgrade	38
B.2	Mindest-Freiheitsgrade	39
Anhang C (normativ) Bezeichnungen und Prüfungen		40
C.1	Einleitung	40
C.2	Anordnung der Doppelbestimmungen	40
C.3	Aufstellung der Summen von Doppelbestimmungen	41
C.4	Summe der Quadrate der Abweichungen und Varianzen	41
C.5	Prüfung nach Cochran	42
C.6	Prüfung nach Hawkins	43
C.7	Varianz-Verhältnis- Prüfung (F - Prüfung)	45
Anhang D (informativ) Beispiele von Prüfergebnissen für die Bestimmung der Bromzahl		46
D.1	Statistische Tabellen auf der Grundlage von Beispielen der Bromzahl	46
D.2	Kritische Werte für F	51
D.2.1	Allgemeines	51
D.2.2	Näherungsformel für kritische Werte von F	53
D.3	Kritische Werte der Normalverteilung	54
Anhang E (normativ) Formen der Abhängigkeit und entsprechende Transformationen		55
E.1	Formen der Abhängigkeit	55
E.2	Durchführung der Transformation	56
Anhang F (normativ) Gewichtete lineare Regressionsanalyse		59
F.1	Erklärung für den Gebrauch einer Scheinvariablen	59
F.2	Ableitung der Gewichtsfaktoren für die Regressionsanalyse	60
F.3	Berechnungsverfahren für die Regressionsanalyse	61
F.4	Ausgearbeitetes Beispiel	63
Anhang G (normativ) Regeln für das Runden von Ergebnissen		67
Anhang H (normativ) GESD-Technik für das gleichzeitige Identifizieren mehrerer Ausreißer in einem Datensatz		68
H.1	Hintergrund	68
H.2	Anwendung des GESD-Identifizierungsverfahrens für Ausreißer in ILS-Daten	68
H.2.1	Allgemeines Beispiel	68
Literaturhinweise		75

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 4259-1:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum products and related products of synthetic or biological origin“ 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.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 4259-1:2016 wurde vom CEN als prEN ISO 4259-1:2016 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees 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 Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen 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. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien 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 empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der WTO-Grundsätze zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: Foreword - Supplementary information.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 28, Petroleum products and related products of synthetic or biological origin.

Diese Ausgabe ersetzt gemeinsam mit Teil 2 die dritte Ausgabe (ISO 4259:2006). Im Wesentlichen enthält sie die früheren Abschnitte 1 bis 6 sowie zusammenhängend die Anhänge A bis G, die umfassend überprüft und überarbeitet wurden. Die verbleibenden Abschnitte sowie die Anhänge H und I der dritten Ausgabe (ISO 4259:2006) werden zurückgezogen und durch ISO 4259-2 ersetzt.

ISO 4259 besteht unter dem allgemeinen Titel Petroleum and related products — Precision of measurement methods and results aus folgenden Teilen:

- *Part 1: Determination of precision data in relation to methods of test;*
- *Part 2: Interpretation and Application of precision data in relation to methods of test.*

Die Veröffentlichung eines dritten Teils über die Überwachung und das Management der Werte für die Präzision von Prüfverfahren ist für einen späteren Zeitpunkt geplant.

Einleitung

Für die Qualitätslenkung und zur Überprüfung der Übereinstimmung mit Anforderungen (Spezifikationen) werden die Merkmale von Mineralölerzeugnissen nach Standardprüfverfahren bewertet. Zwei oder mehr Messungen desselben Merkmals einer vorgegebenen Probe nach einem bestimmten Prüfverfahren oder nach unterschiedlichen Prüfverfahren für die Messung desselben Merkmals werden gewöhnlich nicht genau dasselbe Ergebnis liefern. Es ist daher notwendig, dieser Gegebenheit durch die auf statistischer Grundlage beruhenden Schätzwerte für die Präzision eines Prüfverfahrens Rechnung zu tragen – d. h. ein objektiv zu erwartendes Maß der Übereinstimmung zwischen zwei oder mehr unter bestimmten Umständen erzielten Ergebnissen.

ISO 4259-1 verweist auf ISO 3534-2 [1], welche eine andere Definition des wahren Wertes (siehe 3.26) gibt. ISO 4259-1 verweist auch auf ISO 5725-2. Letztere ist für einzelne ungewöhnliche Umstände (siehe 5.2) zur Abschätzung der Präzision erforderlich.

Die zwei Teile von ISO 4259 umfassen sowohl die Bestimmung von Schätzwerten für die Präzision als auch die Anwendung von Präzisionswerten. Sie kombinieren die Angaben nach ASTM D 6300 [2] bezüglich der Bestimmung von Schätzwerten für die Präzision und die Angaben nach ASTM D 3244 [3] bezüglich der Anwendung von Prüfwerten.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm umfasst die Methodik für die Auslegung einer Laborvergleichsuntersuchung (ILS, en: Interlaboratory Study) und die Berechnung von Schätzwerten für die Präzision eines durch die Untersuchung festgelegten Prüfverfahrens. Insbesondere enthält sie Definitionen für wichtige statistische Begriffe (siehe Abschnitt 3), die zu ergreifenden Maßnahmen für die Planung von ILS zur Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens (siehe Abschnitt 4) und die Methodik zur Berechnung der Präzision aus den Ergebnissen einer derartigen Untersuchung (Abschnitte 5 und 6).

Die Verfahren in dieser Internationalen Norm wurden speziell für Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte entwickelt, die im Allgemeinen homogene Produkte sind. Die in dieser Internationalen Norm beschriebenen Verfahren können jedoch auch auf andere Arten von homogenen Erzeugnissen angewendet werden. Vor der Anwendung dieser Internationalen Norm auf andere Erzeugnisse, bei denen die Ausnahme der Homogenität hinterfragt werden kann, sind sorgfältige Untersuchungen hinsichtlich der Anwendbarkeit erforderlich.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 eines Prüfverfahrens in einzelne Komponenten gestattet

3.2

anerkannter Bezugswert (ARV)

en: accepted reference value

anerkannter Bezugswert für ein bestimmtes Merkmal eines Materials, der unter Verwendung eines anerkannten Bezugsverfahrens und -protokolls bestimmt wurde

3.3

Varianz zwischen den Laboratorien

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

Anmerkung 1 zum Begriff: 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 zum Begriff: Es existiert auch eine entsprechende Definition für die Varianz zwischen unterschiedlichen Bearbeitern.

Anmerkung 3 zum Begriff: 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“.

3.4

systematische Abweichung (eines Prüfverfahrens)

Differenz zwischen dem Mittelwert der Gesamtheit von Prüfergebnissen von einer sehr großen Anzahl von Laboratorien für das Merkmal eines Materials, die mit einem bestimmten Prüfverfahren erzielt wurden und dem anerkannten Bezugswert für dieses Merkmal, wenn dieser verfügbar ist

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

3.5

Verschlüsselung

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

3.6

Schiedsprobe

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

3.7

Freiheitsgrade

Divisor, der bei der Berechnung der Varianz Anwendung findet

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Definition gilt genau genommen nur in den einfachsten Fällen. Definitionen zu komplexeren Fällen gehen über den Anwendungsbereich dieser Internationalen Norm hinaus.

3.8

Bestimmung

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

3.9

Laborvergleichsuntersuchung

ILS

Untersuchung, die speziell ausgelegt ist für das Abschätzen der Wiederholbarkeit und der Vergleichbarkeit eines Standardprüfverfahrens, die zu einem festgelegten Zeitpunkt von mehreren Laboratorien durch die statistische Auswertung ihrer an Teilproben aus mehreren Materialien erzielten Prüfergebnisse erreicht werden

3.10

anerkannter Wert

quantitativer Wert für ein Merkmal, der theoretisch abgeleitet werden kann oder durch die Herstellung der Probe gegeben ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Der anerkannte Wert kann nicht immer ermittelt werden, z. B. für empirische 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 Formel (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 3.26) des Merkmals, ermittelt mit einem bestimmten Prüfverfahren; σ ist die Standardabweichung der Normalverteilung, verwendet zur Beschreibung der Verteilung einer unendlichen Anzahl von Prüfergebnissen, die mit demselben Prüfverfahren von einer unendlichen Anzahl Prüflaboratorien erzielt wurden ($\sigma > 0$).

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 unvorhersagbarer Weise schwankt

3.18

Wiederholbarkeit

<qualitativ> Maß für die Übereinstimmung zwischen unabhängigen Ergebnissen, die in üblicher und korrekter Durchführung desselben Prüfverfahrens an im Wesentlichen gleichem Prüfmaterial in kurzen Zeitintervallen unter den gleichen Prüfbedingungen erhalten worden sind (gleicher Bearbeiter, gleiches Prüfgerät, gleiche Kalibrierung, gleiches Laboratorium), das als zufällige Abweichung schwankt

Anmerkung 1 zum Begriff: Die repräsentativen Einflussgrößen auf die Streuung der Gesamtheit, die mit den Ergebnissen verknüpft sein können, werden mit dem Ausdruck „Wiederholbarkeit“, z. B. Wiederholbarkeitsstandardabweichung oder Wiederholbarkeitsvarianz, charakterisiert. Es ist wichtig, den Ausdruck „Wiederholbarkeit“ nicht zu verwechseln 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 Schwankungen aufgrund von Veränderungen in der Umgebung oder durch mehrfache Kalibrierung ausgeschlossen werden.

3.19

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 1 zum Begriff: Zu den Einzelheiten der festgelegten Bedingungen siehe 3.18.

3.20

Vergleichbarkeit

<qualitativ> Maß der Übereinstimmung zwischen einzelnen Ergebnissen, die bei einer üblichen und korrekten Durchführung desselben Prüfverfahrens an im Wesentlichen gleichem Prüfmaterial, aber unter unterschiedlichen Prüfbedingungen erhalten wurden (verschiedene Bearbeiter, unterschiedliches Prüfgerät, unterschiedliche Kalibrierungen und verschiedene Laboratorien), das als zufällige Abweichung schwankt

Anmerkung 1 zum Begriff: Die maßgeblichen Parameter der Streuung der Gesamtheit, die mit dem Ergebnis zusammenhängen können, 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, die unter festgelegten Bedingungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erhalten werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Zu den Einzelheiten der festgelegten Bedingungen siehe 3.20.

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 1 zum Begriff: 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

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 zum Begriff: Ein solch wahrer Wert ist an das spezielle Prüfverfahren gebunden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Eine andere und idealisierte Definition wird in ISO 3534-2 [11] gegeben.

3.26

Varianz

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

4 Planungsschritte für eine Laborvergleichsuntersuchung zur Bestimmung der Präzision eines Prüfverfahrens

4.1 Allgemeines

Die einzelnen Planungsschritte für eine Laborvergleichsuntersuchung (ILS) sind die Folgenden:

- a) Erstellung eines Entwurfs für das Prüfverfahren;
- b) Planung einer Pilotuntersuchung mit mindestens zwei Prüflaboratorien;
- c) Planung der ILS;
- d) Durchführung der ILS.

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 Maßnahmen, die Einfluss auf das Ergebnis haben könnten, 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 in der ILS ermittelten Wertes, und mindestens um $2R$ größer als der kleinste erreichte Wert, wobei R die geschätzte Vergleichbarkeit ist. Gleichmaßen wird empfohlen, dass die obere Grenze für den Anwendungsbereich des Prüfverfahrens nicht größer ist als der Bereich des höchsten in der ILS ermittelten Wertes, und um mindestens $2R$ kleiner als das höchste erreichte Ergebnis.

4.3 Planung einer Pilotuntersuchung mit mindestens zwei Prüflaboratorien

Eine Pilotuntersuchung ist aus folgenden Gründen erforderlich:

- a) um die Einzelheiten 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 Bereich der Prüfergebnisse abdecken, für die das Prüfverfahren vorgesehen ist, allerdings müssen mindestens 12 Laboratorium/Probe-Kombinationen einbezogen werden. Jede Probe wird zweimal von jedem Laboratorium unter Wiederholbedingungen untersucht. Die Proben sollten gleichmäßig über den Bereich des Prüfverfahrens verteilt sein und die wesentlichen, in den Anwendungsbereich des Prüfverfahrens fallenden Produktgruppen abdecken. Wenn irgendwelche Mängel oder Ungenauigkeiten in dem Entwurf des Prüfverfahrens festgestellt werden, müssen sie jetzt korrigiert werden. Die Ergebnisse werden auf systematische Abweichung geprüft und die Präzision berechnet; wenn ein Parameter von beiden als zu groß angesehen wird, muss eine Überarbeitung des Prüfverfahrens erwogen werden.

4.4 Planung der ILS

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

Die Anzahl der Proben muss ausreichend sein, um für die dem Prüfverfahren unterzogenen Materialarten angemessen repräsentativ zu sein, um den Messbereich für das zu untersuchende Merkmal annähernd gleichen Abständen abzudecken und eine zuverlässige Abschätzung der Präzision zu gestatten. Wenn eine Abhängigkeit der Präzision vom Niveau der Prüfergebnisse in der Pilotuntersuchung beobachtet wird, sind mindestens fünf Proben im Laborvergleichsprogramm zu verwenden. Für eine korrekte Abschätzung der Präzision in Abhängigkeit vom Niveauverhältnis ist es wichtig, dass die Auswahl der Proben gleichmäßig den Bereich und die Werkstoffe für das zu bestimmende Merkmal abdeckt, so dass ein Schätzwert des Verhältnisses nicht übermäßig abhängig vom Einfluss einer Probe mit einem extremen Wert für dieses Merkmal ist.

Es wird dringend empfohlen, den Einfluss jeder geplanten Probe bei der Auslegung der Probenreihe unter Verwendung der nachstehenden Formel (2) zu bewerten. Keine Probe sollte einen Einfluss von über 0,5 aufweisen. Ein Beispiel für die Berechnung des Einflusses ist Anhang F, Tabelle F.5, zu entnehmen (zweite Spalte von rechts unter „ h_{ii} “).

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

Dabei ist

- h_{ii} der Einfluss von Probe i ;
- n die Gesamtanzahl geplanter Proben;
- p_i der geplante Wert des Merkmals für Probe i ;
- x_i $\ln(p_i)$;
- $\bar{x}$ Gesamtmittel aller Werte x_i .

In jedem Fall ist es notwendig, mindestens 30 Freiheitsgrade sowohl für die Wiederholbarkeit als auch für die Vergleichbarkeit zu erzielen (siehe Anhang B zu der entsprechenden Begründung). Für die Wiederholbarkeit bedeutet dies, dass mindestens 30 Ergebnispaare in der ILS erhalten werden müssen.

Für die Vergleichbarkeit gibt Tabelle A.1 die Mindestanzahl der erforderlichen 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 verwendete Formel. Wenn Q viel größer als P ist, können 30 Freiheitsgrade nicht erreicht werden; die offenen Stellen 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 Laboratorien wahrscheinlich.

In Abwesenheit von Angaben des Pilotprogramms, welche die Anwendung von Tabelle A.1 ermöglichen, muss die Anzahl der Proben höher als fünf sein, und die Auswahl muss so erfolgen, dass das Produkt aus der Anzahl der Laboratorien und der Anzahl der Proben größer oder gleich 42 ist.

Wenn bekannt ist oder angenommen wird, dass unterschiedliche Arten von Materialien bei Prüfung mit dem Prüfverfahren unterschiedliche Präzisionsniveaus aufweisen, sollte die Durchführung einer gesonderten ILS für jede Art von Material erwogen werden.

4.5 Durchführung der ILS

Eine Person muss für die Durchführung der gesamten ILS 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 Laboratorien so rechtzeitig verteilt werden, dass eventuelle Unklarheiten vor Prüfbeginn geklärt werden können. Wenn ein Laboratorium das Prüfverfahren vorher ausprobieren möchte, so darf dies nicht mit den Proben für die ILS erfolgen.

Die Proben müssen gesammelt, geteilt und vom Versuchsleiter verteilt werden, der auch ein Reservemuster jeder Probe für Notfälle zurückbehalten muss. Es ist sehr wichtig, dass alle Einzelmengen für die Laboratorien während der gesamten Dauer des ILS-Programms homogen und stabil für das jeweilige Merkmal sind. Vor der Verteilung muss die ILS-Probenreihe so verschlüsselt werden, dass die Anonymität der Art des zu untersuchenden Materials und der zu erwartende Wert des Merkmals gewahrt werden. Die folgenden Informationen müssen mit der ILS-Probenreihe versandt werden:

- a) das/der abgestimmte (Entwurf des) Prüfverfahren(s);
- b) die Anforderungen für die Handhabung und Aufbewahrung der Proben;
- c) die Reihenfolge, in der die Proben zu untersuchen sind (eine unterschiedliche Zufallsfolge für jedes Laboratorium);
- d) bei verschlüsselter Wiederholung die Festlegung, dass von jeder Probe ein einzelnes Prüfergebnis in der festgelegten Prüfreihefolge vom gleichen Bearbeiter mit dem gleichen Gerät innerhalb kurzer Zeit zu ermitteln ist. Aus statistischen Gründen ist es zwingend erforderlich, dass die Wiederholerergebnisse unabhängig voneinander erhalten werden, d. h. das zweite Ergebnis wird nicht durch die Kenntnis des ersten Ergebnisses beeinflusst. Dies wird durch die Verschlüsselung erreicht, wodurch die Wiederholprobe in die zu prüfende Reihe aufgenommen wird, ohne preiszugeben, dass es sich um eine Wiederholung handelt. Wird diese Verschlüsselung mit dem betreffenden Bearbeiter als nicht durchführbar angesehen, muss festgelegt sein, dass ein Ergebnispaar für eine Probe vom gleichen Bearbeiter mit dem gleichen Gerät innerhalb kurzer Zeit zu ermitteln ist, ohne die Art der Probe preiszugeben;
- 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 Untersuchungsdatum, die Prüfergebnisse und jegliche außergewöhnlichen Vorkommnisse vorgesehen werden. Die Genauigkeit, mit der die Prüfergebnisse anzugeben sind, muss festgelegt werden;
- g) eine Festlegung, 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 zum Prüfgerät, Reagenzien und Werkstoffe, 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 Pilotuntersuchung teilnahmen, dürfen auch an der ILS teilnehmen. Wenn ihre zusätzliche Erfahrung bei der Prüfung von einigen zusätzlichen Proben einen merkbaren Einfluss zeigt, ist dies ein Warnzeichen dafür, dass das Prüfverfahren nicht zufriedenstellend ist. 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 einer ILS sind ASTM D 7778[3] und ASTM D 6300[2] heranzuziehen

5 Statistische Auswertung der ILS-Ergebnisse

5.1 Allgemeine Empfehlung

Obwohl die Verfahren nach 5.2 bis 5.8 in einer auch für eine manuelle Berechnung geeigneten Form beschrieben sind, wird dringend empfohlen, für die Durchführung dieser Verfahren elektronische Datenverarbeitung mit angemessen validierter Software zu verwenden, die speziell für die Speicherung und Auswertung der ILS-Prüfergebnisse auf der Grundlage der Verfahren dieser Internationalen Norm ausgelegt ist (siehe z. B. [4]). Darüber hinaus wird dringend empfohlen, diese Verfahren unter Anleitung eines Statistikers durchzuführen.

5.2 Vorauswahl mittels GESD-Technik

Vor der Durchführung nach 5.3 bis 5.8 werden sämtliche von den ILS-Teilnehmern zurückgesendeten Informationen untersucht, um die Übereinstimmung mit vereinbarten Programmprotokollen und Prüfverfahren zu bestimmen. Wurden bei der Untersuchung keine Schreib-, Probenahme- oder Verfahrensfehler festgestellt, wird die in Anhang H beschriebene GESD-Technik auf die für jedes ILS-Material erzielten Prüfergebnisse angewendet, um ungewöhnliche oder extreme Ergebnisse zu identifizieren. Untersuchungen der Ursachen für ungewöhnliche Ergebnisse sind durchzuführen. Ergibt die Untersuchung (eine) zulässige Ursache(n), müssen die ungewöhnlichen Ergebnisse entweder korrigiert, ersetzt oder verworfen werden. Das Korrigieren oder Ersetzen der ungewöhnlichen Prüfergebnisse durch eine neue Reihe von Ergebnissen muss vom ILS-Leiter unter Hinzuziehen des ILS-Statistikers anerkannt werden. Wird keine zulässige Ursache festgestellt, sind die mit der GESD-Technik beim 99 %-Vertrauensniveau identifizierten ungewöhnlichen oder extremen Ergebnisse zu verwerfen.

Eine Zusammenfassung dieser gesamten GESD-Vorauswahltechnik ist nachstehend angegeben. Einzelheiten sind Anhang H zu entnehmen.

Für jedes ILS-Material sind die folgenden Schritte durchzuführen:

1. Der Mittelwert der Probe wird unter Verwendung aller für die Probe erzielten Ergebnisse berechnet.
2. Die Differenz für jedes Ergebnispaar, wie von den Laboratorien erhalten, die beide Ergebnisse angegeben haben, wird berechnet.
3. Ausreißer im Datensatz der nach Schritt 2) erzielten Differenzwerte werden entsprechend der Methodik nach Anhang H identifiziert.
4. Für jeden identifizierten Ausreißer der Differenzwerte wird der Teil des Paares mit der größten Abweichung von dem in Schritt 1) berechneten Mittelwert der Probe eliminiert und durch den Wert des verbliebenen Ergebnisses ersetzt.
5. Wenn Laboratorien 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 Ergebnispaares jedes Laboratoriums wird berechnet. Bei Laboratorien, die beide Prüfergebnisse angegeben haben, wovon 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 Zweifache 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 werden entsprechend der Methodik nach Anhang H identifiziert.
8. Für jeden Ausreißer der Ergebnissummen werden beide Ergebnisse von der weiteren statistischen Auswertung ausgeschlossen.

9. Für die Ergebnispaare mit Summen, die nicht verworfen wurden, werden beide angegebenen Ergebnisse für die Auswertung beibehalten, sofern beide Ergebnisse wie ursprünglich erhalten sind. Handelt es sich bei einem der beiden Ergebnisse um einen nach Schritt 4) oder 5) eingesetzten Wert, wird das angegebene Ergebnis für die Auswertung 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 5.8.

Siehe Anhang H zu einem Beispiel für GESD-Vorauswahl.

In 5.3 bis 5.8 sind Verfahren für die Auswertung der nach der ILS-Vorauswahl angegebenen Ergebnisse festgelegt, um Folgendes festzustellen:

- a) die Unabhängigkeit oder Abhängigkeit der Präzision vom Niveau der Prüfergebnisse;
- b) die Einheitlichkeit der Präzision von Laboratorium zu Laboratorium;
- c) das Vorliegen von Ausreißern.

Die Verfahren werden in mathematischen Ausdrücken auf der Grundlage der Formelzeichen nach Anhang C beschrieben und durch Bezugnahme auf die Werte eines Beispiels (Berechnung der Bromzahl) nach Anhang D veranschaulicht.

In allen Schritten nach 5.3 bis 5.8 (und Abschnitt 6) werden die angewendeten Verfahren zunächst beschrieben und dann an einem ausgearbeiteten Beispiel unter Verwendung der Werte nach Anhang D veranschaulicht.

Es wird in diesem gesamten Abschnitt davon ausgegangen, dass alle Prüfergebnisse entweder aus einer einzelnen Normalverteilung stammen oder in eine derartige Verteilung transformiert werden können (siehe 5.3). Andere Fälle (die selten sind) erfordern eine andere Behandlung, die außerhalb des Anwendungsbereichs dieser Internationalen Norm liegt. Siehe [5] zu einer statistischen Prüfung auf Normalverteilung.

5.3 Transformation der Daten

5.3.1 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. Das in dieser Internationalen Norm beschriebene Auswertungsverfahren erfordert, dass dies nicht der Fall sein darf und eine derartige Erscheinung erforderlichenfalls durch eine Transformation berichtigt wird.

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 (siehe Anhang E) aufgetragen. Wenn die so aufgetragenen Punkte als Geraden angesehen werden können, die parallel zur m -Achse verlaufen, dann ist keine Transformation erforderlich. Wenn jedoch die aufgetragenen Punkte keine horizontalen Geraden 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 $d = f_2(m)$ sind im Allgemeinen nicht identisch. Die statistischen Verfahren in dieser Internationalen Norm erfordern jedoch, dass die gleiche Transformation für sowohl Wiederholbarkeit als auch 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 ungewichtete Regression eine zufriedenstellende Annäherung ergibt. Die Ableitung der Gewichtungen wird in F.2 beschrieben und das Rechenverfahren für die Regressionsanalyse ist in F.3 angegeben. Typische Formen für die Abhängigkeit $D = f(m)$ sind in E.1 angegeben. Diese werden in der Form der beiden 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 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 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 Laboratoriumsabweichungen für alle Proben (siehe 5.7) oder eine separate Abschätzung der Wechselwirkungskomponente der Varianz (siehe 6.2) nicht möglich.

Wenn bei dem Signifikanzniveau von 5 % festgestellt wurde, dass eine signifikante 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 Formel (3) angegeben:

$$F(x) = K \int \frac{dx}{f(x)} \quad (3)$$

Dabei ist

K eine Konstante.

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 Vorliegen von Ausreißern kann die Entscheidung über die Art der erforderlichen Transformation gegebenenfalls beeinflussen (siehe 5.8). Aus diesem Grund müssen extrem abweichende Ergebnisse entsprechend vorstehender Beschreibung in 5.1 eliminiert werden, bevor eine Beurteilung der Transformation(en) erfolgt.

Das Verfahren der Transformation und Ausreißer wird nachstehend in Form eines Ablaufdiagramms in Bild 1 dargestellt. Zu beachten ist, dass dies (die Transformation) ein iteratives Verfahren ist, welches die Bestätigung der Wahl 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.

5.3.2 Ausgearbeitetes Beispiel

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

Tabelle 1 — Ausgearbeitetes Beispiel

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 graphische Darstellung dieser Zahlen auf doppelt-logarithmischem Papier (d. h. eine graphische Darstellung von $\log D$ und $\log d$ gegen $\log m$) zeigt, dass mit gutem Grund davon ausgegangen werden darf, dass die Punkte auf zwei Geraden liegen (siehe Bild F.1). Nach den Berechnungen des Beispiels in F.4 zeigt 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 darf 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 Formel (4) beschrieben wird:

$$\int x^{-2/3} dx = 3x^{1/3} \quad (4)$$

Da die Konstante als Multiplikator vernachlässigt werden darf, 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 sind.

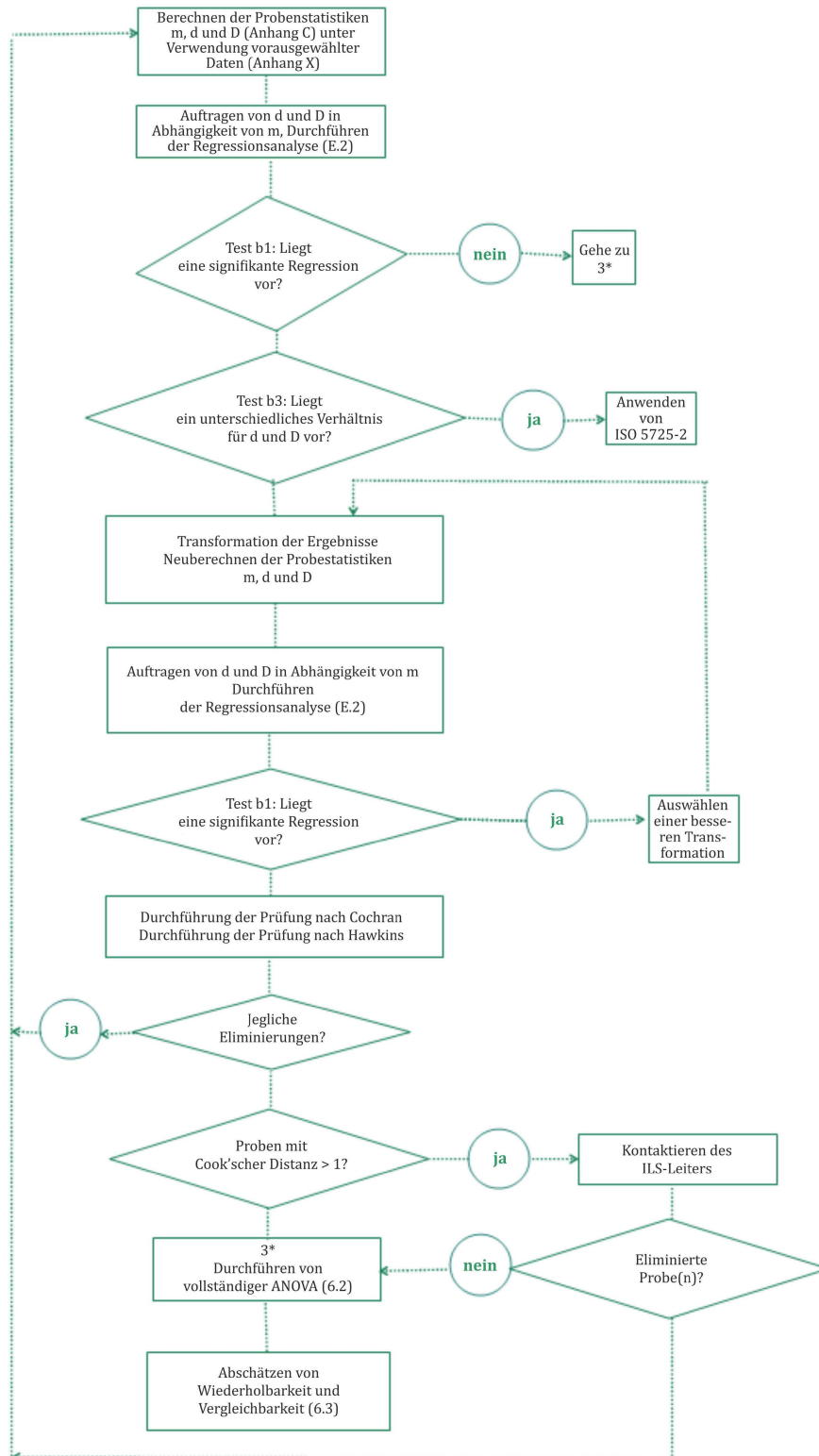


Bild 1 — Verfahren für Transformation und Ausreißer

5.4 Ausreißerprüfung

5.4.1 Allgemeines

Die vorausgewählten Ergebnisse oder – wenn entschieden wurde, dass eine Transformation erforderlich ist – die vorausgewählten und transformierten Ergebnisse sind einer statistischen Prüfung auf Ausreißer zu unterziehen. Dies sind Werte, die so stark von den übrigen abweichen, dass nur geschlussfolgert werden kann, 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 variieren, aber die nachstehend angegebenen Prüfungen haben sich für diese Internationale Norm als am besten geeignet erwiesen. Alle diese Ausreißerprüfungen setzen eine Normalverteilung der Abweichungen voraus (siehe 5.1).

5.4.2 Einheitlichkeit der Werte hinsichtlich der Wiederholbarkeit

5.4.2.1 Allgemeines

Die erste Ausreißerprüfung befasst sich mit der Ermittlung von abweichenden Ergebnissen in einem Paar von Wiederholprüfergebnissen. Diese Prüfung [6] schließt die Berechnung von e_{ij}^2 für alle Labor/Probe-Kombinationen ein. Es wird das Cochran-Kriterium auf dem Signifikanzniveau von 1 % eingesetzt, um das Verhältnis des größten dieser e_{ij}^2 -Zahlenwerte zu deren Summe zu prüfen (siehe C.5). Wenn dieses Verhältnis den in Tabelle D.3 angegebenen Wert für einen Freiheitsgrad überschreitet, wobei n die Anzahl der für den Vergleich verfügbaren Paare ist, dann ist der Wert des Ergebnispaares, der am stärksten vom Mittelwert der Probe abweicht, zu eliminieren und der Vorgang zu wiederholen, wobei jeweils n durch $(n - 1)$ ersetzt wird, bis keine weiteren Eliminierungen mehr erforderlich sind. In einzelnen Fällen tritt bei Anwendung dieser Prüfung ein „Lawineneffekt“ auf, der zu einem unverhältnismäßig großen Anteil an Eliminierungen führt (etwa mehr als 10 %). In einem solchen Fall muss die Eliminierung wieder rückgängig gemacht und müssen einige oder alle eliminierten Werte wieder aufgenommen werden. In diesem Fall ist notwendigerweise eine freie Entscheidung auf sinnvoller Ermessensgrundlage zu treffen.

5.4.2.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Für das Beispiel aus Anhang D enthält Tabelle 2 die absoluten Differenzen (Bereiche) zwischen den transformierten Wiederholprüfergebnissen, d. h. von den Wertepaaren in Tabelle D.2, auf drei Dezimalstellen angegeben.

**Tabelle 2 — Beispiele für absolute Differenzen
zwischen transformierten Wiederholprüfergebnissen**

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 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 Abstände, und danach Tabelle D.3 der kritische Wert für 80 Abstände 0,1709 beträgt, ist dieses Verhältnis ist nicht signifikant.

5.4.3 Einheitlichkeit der Werte hinsichtlich der Vergleichbarkeit

5.4.3.1 Allgemeines

Die folgenden Ausreißerprüfungen beziehen sich auf die Feststellung der Einheitlichkeit für die Abschätzung der Vergleichbarkeit und sind dafür vorgesehen, entweder ein abweichendes Paar von Prüfergebnissen eines Laboratoriums für eine bestimmte Probe oder einen abweichenden Satz Prüfergebnisse eines Laboratoriums für alle Proben aufzuspüren. Für beide Zwecke ist die Hawkins-Prüfung [7] geeignet.

Diese Prüfung umfasst für jede Probe und schließlich für die Gesamtlaboratoriumsmittelwerte (siehe 5.7) die Bildung des Verhältnisses der größten absoluten Abweichung des Laboratoriumsmittelwertes vom Proben- (oder Gesamt-)Mittelwert zur Quadratwurzel bestimmter Summen der Quadrate der Abweichungen (siehe C.6).

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

Wenn ein signifikanter Wert bei Einzelproben festgestellt wird, müssen die entsprechenden Extremwerte verworfen und der Vorgang muss wiederholt werden. Wenn Extremwerte bei den Gesamtlaboratoriumswerten festgestellt werden, sind alle Prüfergebnisse dieses Laboratoriums zu eliminieren.

Wenn bei der Prüfung ein „Lawineneffekt“ auftritt, der zu einem unverhältnismäßig großen Anteil zu eliminierender Werte 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.

5.4.3.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Die Anwendung der Hawkins-Prüfung 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 wird die Summe der Quadrate der Abweichungen für jede Probe berechnet. Sie sind ebenfalls in Tabelle 3 in Einheiten der 3. Dezimalstelle enthalten.

Tabelle 3 — Abweichungen der Zellenmittelwerte von den entsprechenden Probenmittelwerten für das gesamte Datenmaterial

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 der Abweichungen	117	15	4	6	3	11	13	17

Die geprüfte Zelle ist die mit der größten Abweichung. Die größte Abweichung tritt bei Laboratorium D bei Probe 1 auf. Das entsprechende Verhältnis (Prüfwert) bei der Hawkins-Prüfung ist daher:

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

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 0,372 9. Da der Prüfwert größer als der kritische Wert ist, werden die Prüfergebnisse von Laboratorium D für Probe 1 eliminiert.

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 bei der Hawkins-Prüfung 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 0,375 6 erhalten. Da dieser Prüfwert kleiner als der kritische Wert ist, werden keine weiteren Eliminierungen vorgenommen.

5.5 Eliminierung eines vollständigen Datensatzes einer Probe

5.5.1 Allgemeines

Die Laboratoriumsstandardabweichung und die Wiederholstandardabweichung müssen hierbei für jegliche Ausreißer unter den Proben 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 verwendet werden, wenn die Standardabweichungen auf der gleichen Anzahl Freiheitsgrade beruhen. Dies schließt die Berechnung des Verhältnisses der größten entsprechenden Summen der Quadrate der Abweichungen (Laboratorien oder Wiederholungen, sofern zutreffend) zu ihrer Gesamtheit (siehe C.5) ein. 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 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 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 bis 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.

5.5.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Die Standardabweichungen der transformierten Prüfergebnisse nach der Eliminierung des Ergebnispaars von Laboratorium D für Probe 1 sind in ansteigender Anordnung des Probenmittelwertes auf drei signifikante Stellen in Tabelle 4 aufgeführt. Die entsprechenden Freiheitsgrade stehen in Klammern.

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

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

Bei näherer Betrachtung ist eindeutig, 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 — Standardabweichungen der transformierten Prüfergebnisse des Beispiels

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 — Darstellung des Falls einer Probeneliminierung

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)
Wiederholstandardabweichung	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 die Varianz-Verhältnis-Prüfung angewendet. Die Varianz, zusammengenommen von allen Proben mit Ausnahme von 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 bis D.10 ergibt sich ein kritischer Wert, der einem Signifikanzniveau von $0,01/8 = 0,00125$ bei 8 und 63 Freiheitsgraden entspricht, von annähernd 4. Das ist weniger als das Prüfungs-Verhältnis, und die Prüfergebnisse von Probe 93 müssen daher eliminiert werden.

Kehrt man zu den Wiederholstandardabweichungen zurück, so ist festzustellen, dass die Freiheitsgrade für alle Proben gleich sind und dass daher die Cochran-Prüfung angewendet 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, der $n = 8$ und $\nu = 8$ (siehe Tabelle D.3) entspricht und bestätigt, dass die Prüfergebnisse von Probe 93 eliminiert werden müssen.

5.6 Schätzung von fehlenden oder eliminierten Ergebnissen

5.6.1 Eines von zwei Wiederholprüfergebnissen fehlt oder wurde eliminiert

Wenn ein Wiederholprüfergebnis von einem Paar (y_{ij1} oder y_{ij2}) fehlt oder eliminiert wurde, ist anzunehmen, dass es in Übereinstimmung mit dem Verfahren der kleinsten Abweichungsquadrate den gleichen Wert wie das andere Wiederholprüfergebnis besitzt.

5.6.2 Zwei Wiederholprüfergebnisse fehlen oder wurden eliminiert

5.6.2.1 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-Ergebnispaare als unbekannte Variable durchzuführen. Jedes Laboratorium 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 von simultanen Formeln zu lösen.

Formel (5) darf verwendet werden, wenn nur die Summe eines Paares zu schätzen ist. Wenn mehr Schätzungen erforderlich sind, kann die Technik der schrittweisen Annäherung angewendet werden. Dabei wird die Summe jedes Paares nacheinander mittels Formel (5) 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; dieses Verfahren nähert sich üblicherweise innerhalb von drei vollständigen Iterationen dem erforderlichen Niveau der Genauigkeit an. Siehe [8] zu weiteren Einzelheiten.

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

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

Dabei ist

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

L_1 die Gesamtsumme der verbleibenden Ergebnispaare des i -ten Laboratoriums;

S_1 die Gesamtsumme der verbleibenden Ergebnispaare der j -ten Probe;

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

5.6.2.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Die zwei Prüfergebnisse von Laboratorium D bei Probe 1 wurden eliminiert (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.

Darüber hinaus ist $S' = 8$ und $L = 9$.

Damit ergibt sich die Schätzung von a_{ij} zu:

$$a_{ij} = \frac{1}{(9-1)(8-1)} [(9 \times 36,354) + (8 \times 19,845) - 348,358]$$

Somit ist

$$a_{ij} = \frac{137,588}{56} = 2,457$$

5.7 Ausreißerprüfung für Laboratorien mit abweichenden Prüfergebnissen

5.7.1 Allgemeines

An dieser Stelle ist noch eine weitere Ausreißerprüfung durchzuführen. Er bestimmt, ob es notwendig ist, die gesamte Serie von Prüfergebnissen eines bestimmten Laboratoriums zu eliminieren. Er kann nicht an früherer Stelle durchgeführt werden, es sei denn, dass keine Einzelprüfergebnisse oder Ergebnispaaire fehlen oder eliminiert worden sind. Das Verfahren beruht wieder auf der Hawkins-Prüfung (siehe 5.4.3), der auf die Mittelwerte der Laboratorien über alle Proben, einschließlich der geschätzten Werte, angewendet wird. Wenn ein Laboratorium für alle Proben ausgeschlossen wird, sind neue Schätzwerte für jeden verbleibenden fehlenden Wert zu berechnen (siehe 5.6).

5.7.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Das Verfahren für die Laboratoriumsmittelwerte, die nachstehend in Tabelle 6 aufgeführt sind, erfolgt in der gleichen Art wie in 5.4.3 festgelegt.

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

Das Hawkins-Prüf-Verhältnis ergibt sich daraus zu:

$$B^* = 0,0263 / \sqrt{0,0022219} = 0,5580$$

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

Tabelle 6 — Laboratoriumsmittelwerte des Beispiels

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 Schätzwert.									

Tabelle 7 — Abweichungen der Laboratoriumsmittelwerte vom Gesamtmittelwert

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 der Abweichungen.										

5.8 Bestätigung der gewählten Transformation

5.8.1 Allgemeines

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

5.8.2 Identifizierung übermäßig einflussreicher Proben

Der letzte Schritt vor dem Fortfahren mit der Varianzanalyse und der Berechnung von Schätzwerten der Präzision im nachfolgenden Abschnitt (6) ist die Feststellung, ob die Auswahl der Transformationsfunktion übermäßig von einer oder mehreren Probe(n) beeinflusst wird. Die Cook'sche Distanz ist die empfohlene Statistik für die Auswertung. Sie (die Cook'sche Distanz) wird für jede Probe in der ungewichteten linearen Regression von $\ln(D_i)$ gegen $\ln(m_i)$ anhand der untransformierten ILS-Ergebnisse unter Ausschluss der in 5.1 und 5.2 bis 5.6 identifizierten Ausreißer berechnet. Die Cook'sche Distanz ist eine kombinierte Metrik, welche den Einfluss (h_{ii} , siehe 4.4) einer Probe und den Anpassungsgrad mit und ohne Verwendung dieser Probe in der Regression kombiniert, um festzustellen, ob das Regressionsverhältnis übermäßig abhängig von der Probe ist. Eine Probe mit einer Cook'schen Distanz über 1 ist eine sehr einflussreiche Probe und ein Ausschlusskandidat. Der ILS-Leiter ist von (einer) Probe(n) mit einer Cook'schen Distanz über 1 in Kenntnis zu setzen. Der Ausschluss von (einer) Probe(n) aufgrund der Cook'schen Distanz ist mit dem ILS-Leiter zu erörtern, dem die endgültige Entscheidung nach Hinzuziehen aller Interessengruppen und des Statistikers obliegt.

Die Cook'sche Distanz wird wie folgt berechnet:

$$\text{Cook'sche Distanz} = \frac{r_i^2}{p} \cdot \frac{h_{ii}}{(1 - h_{ii})} \quad (6a)$$

Dabei ist

$p = 2$ (bei Regression mit Steigung und Achsabschnitt);

h_{ii} der Einfluss der Probe i [siehe Gleichung (2)];

r_i der studentisierte Restwert der Probe i [siehe Gleichung (6b)];

$$r_i = \frac{e_i}{s(i)\sqrt{1 - h_{ii}}} \quad (6b)$$

e_i in Gleichung (6b) ist der Restwert der Probe i [siehe Gleichung (7)];

$$e_i = \ln(D_i) - \ln(D_i)_{\text{fitted}} \text{ von der Regression;} \quad (7)$$

$s(i)$ der Restwert des quadratischen Mittelwertes, erzielt durch Regression unter Ausschluss der Probe i ;

$s(i)$ durch Lösen von Gleichung (8) berechenbar.

$$(n - 3)[s(i)]^2 = (n - 2)s^2 - \frac{e_i^2}{(1 - h_{ii})} \quad (8)$$

Dabei ist

$$s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{e_i^2}{(n - 2)} \quad (8a)$$

Siehe letztes Beispiel in Anhang F.

6 Varianzanalyse, Berechnung und Angabe der Schätzwerte für die Präzision

6.1 Allgemeines

Nachdem das Datenmaterial auf Einheitlichkeit betrachtet, erforderlichenfalls eine Transformation durchgeführt und die Ausreißer eliminiert wurde(n) (siehe Abschnitt 5), muss eine 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-Wechselwirkungsquadratsumme

6.2.1.1 Allgemeines

Die Schätzwerte, sofern vorhanden, werden in die Aufstellung eingefügt und eine näherungsweise Varianzanalyse durchgeführt.

Korrektion des Mittelwertes:

$$M_c = T^2 / 2L' S' \quad (10)$$

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 =

$$\left[\sum_{j=1}^{S'} (g_j^2 / 2L') \right] - M_c \quad (11)$$

Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen den Laboratorien =

$$\left[\sum_{i=1}^{L'} (h_i^2 / 2S') \right] - M_c \quad (12)$$

Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen Ergebnispaares =

$$(1/2) \left[\sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} a_{ij}^2 \right] - M_c \quad (13)$$

Die Summe der Quadrate der Abweichungen von Laboratorien × 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, die geschätzte Werte enthalten, werden vernachlässigt.

E = Summe der Quadrate der Abweichungen von Wiederholungen =

$$(1/2) \sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} e_{ij}^2 \quad (14)$$

Der Zweck dieser angenäherten Varianzanalyse ist die Ermittlung der kleinsten Summe der Quadrate der Abweichungen für Laboratorien $\times$ Proben-Wechselwirkungen I . Diese wird dann entsprechend 6.2.2 verwendet, 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 muss vernachlässigt werden.

6.2.1.2 Ausgearbeitetes Beispiel

$$\text{Korrektur des Mittelwertes} = \frac{350,815^2}{144} = 854,660\,5$$

Summe der Quadrate der Abweichungen der Proben

$$= \frac{22,302^2 + 72,512^2 + \dots + 19,192^2}{18} - 854,660\,5 = 293,540\,9$$

Summe der Quadrate der Abweichungen der Laboratorien

$$= \frac{38,992^2 + 39,020^2 + \dots + 39,387^2}{16} - 854,660\,5 = 0,035\,6$$

Summe der Quadrate der Abweichungen der Paare

$$= (1/2) (2,520^2 + 8,041^2 + \dots + 2,238^2) - 854,660\,5 = 239,690\,8$$

Summe der Quadrate der Abweichungen für die Wiederholungen

$$= (1/2) (0,042^2 + 0,021^2 + \dots + 0^2) = 0,021\,9$$

Mit diesen Ergebnissen kann dann Tabelle 8 ausgefüllt werden.

Tabelle 8 — Summe der Quadrate der Abweichungen des Beispiels

Quelle der Streuung	Summe der Quadrate der Abweichungen
Proben	293,540 9
Laboratorien	0,035 6
Laboratorien $\times$ Proben	0,114 3
Paare	239,690 8
Wiederholung	0,021 9

6.2.2 Bildung der Summe der Quadrate der Abweichungen für die genaue Varianzanalyse

6.2.2.1 Allgemeines

In diesem Unterabschnitt werden alle geschätzten Ergebnisaare an Prüfergebnissen unberücksichtigt gelassen und neue Werte für g_j berechnet. Die folgenden Summen der Quadrate der Abweichungen werden für die genaue Analyse der Varianz (siehe [9]) gebildet.

Unkorrigierte Summe der Quadrate der Abweichungen der Proben =

$$\sum_{j=1}^{S'} \frac{g_j^2}{S_j} \quad (15)$$

Dabei ist

$S_j = 2$ (L' – die Anzahl der fehlenden Ergebnisaare in dieser Probe).

Unkorrigierte Summe der Quadrate der Abweichungen der Ergebnisaare =

$$(1/2) \left[\sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} a_{ij}^2 \right] \quad (16)$$

Die Summe der Quadrate der Abweichungen der Laboratorien ist gegeben durch

(Summe der Quadrate der Abweichungen der Paare) – (Summe der Quadrate der Abweichungen der Proben) – (kleinste Summe der Quadrate der Abweichungen der Wechselwirkungen zwischen Laboratorien und Proben)

$$= (1/2) \left[\sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} a_{ij}^2 \right] - \left[\sum_{j=1}^{S'} \frac{g_j^2}{S_j} \right] - I \quad (17)$$

6.2.2.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Unkorrigierte Summe der Quadrate der Abweichungen der Proben

$$= \frac{19,845^2}{16} + \frac{75,512^2}{18} + \dots + \frac{19,192^2}{18} = 1\,145,183\,4$$

Unkorrigierte Summe der Quadrate der Abweichungen für die Ergebnisaare

$$= \frac{2,520^2}{2} + \frac{8,041^2}{2} + \dots + \frac{2,238^2}{2} = 1\,145,332\,9$$

Daraus ergibt sich folgende Summe der Quadrate der Abweichungen für die Laboratorien

$$= 1\,145,332\,9 - 1\,145,183\,4 - 0,114\,3 = 0,035\,2.$$

6.2.3 Freiheitsgrade

6.2.3.1 Allgemeines

Die Anzahl der Freiheitsgrade für die Laboratorien ist $(L' - 1)$. Die Freiheitsgrade für die Wechselwirkung zwischen Laboratorien und Proben sind $(L' - 1)(S' - 1)$ für das gesamte Zahlenmaterial und werden um 1 für jedes geschätzte Paar reduziert. Die Freiheitsgrade für die Wiederholungen sind $(L'S')$ und werden für jedes Paar, in dem ein oder beide Werte geschätzt wurden, um 1 reduziert.

6.2.3.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Dieses Beispiel umfasst acht Proben und neun Laboratorien. Da weder ein Laboratorium noch eine Probe vollständig eliminiert wurde, ergibt sich $S' = 8$ und $L' = 9$.

Die Anzahl Freiheitsgrade für die Laboratorien beträgt $L' - 1 = 8$.

Die Anzahl Freiheitsgrade für die Wechselwirkung zwischen Laboratorien und Proben wäre, wenn keine Schätzwerte vorhanden wären, $(9 - 1)(8 - 1) = 56$. Da aber ein Paar geschätzt wurde, ist die Anzahl Freiheitsgrade für die Wechselwirkung zwischen Laboratorien und Proben = 55. Ohne Vorliegen von Schätzwerten wäre die Anzahl Freiheitsgrade für Wiederholungen 72. In diesem Fall wurde ein Paar geschätzt, und daher ist die Anzahl Freiheitsgrade für Wiederholungen 71.

6.2.4 Mittlere Quadrate der Abweichungen und Varianzanalyse

6.2.4.1 Allgemeines

Das mittlere Quadrat der Abweichungen für jeden Fall ist die Summe der Quadrate der Abweichungen dividiert durch die Freiheitsgrade. Dies führt zu der in Tabelle 9 angegebenen Varianzanalyse.

Tabelle 9 — Varianzanalyse

Quelle der Streuung	Freiheitsgrade	Summe der Quadrate der Abweichungen	Mittleres Quadrat der Abweichungen
Laboratorien	$L' - 1$	Summe der Quadrate der Abweichungen der Laboratorien	M_L
Laboratorien × Proben	$(L - 1)(S' - 1) - \text{Anzahl der geschätzten Paare}$	I	M_{LS}
Wiederholungen	$L'S' - \text{Anzahl der Paare, bei denen ein Wert oder beide geschätzt wurden}$	E	M_r

Das Verhältnis M_L/M_{LS} folgt einer F -Verteilung mit den entsprechenden Freiheitsgraden für die Laboratorien und Wechselwirkungen (siehe C.7). Wenn dieses Verhältnis den kritischen 5 %-Wert nach Tabelle D.6 überschreitet, bedeutet dies, dass eine systematische Abweichung zwischen den Laboratorien existiert, und die für das Programm verantwortliche Person muss informiert werden (siehe 4.5). Eine weitere Vereinheitlichung und Präzisierung des Prüfverfahrens kann erforderlich sein.

6.2.4.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Die Varianzanalyse ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10 — Varianzanalyse eines ausgearbeiteten Beispiels

Quelle der Streuung	Freiheitsgrade	Summe der Quadrate der Abweichungen	Mittleres Quadrat der Abweichungen
Laboratorien	8	0,035 2	0,004 400
Laboratorien × Proben	55	0,114 3	0,002 078
Wiederholungen	71	0,021 9	0,000 308

Das Verhältnis $M_L/M_{LS} = 0,004\,4/0,002\,078$ hat einen Wert von 2,117. Dieser Wert ist größer als der kritische 5 %-Wert nach Tabelle D.6 und deutet auf eine systematische Abweichung zwischen den Laboratorien hin.

6.3 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen und Berechnung der Schätzwerte für die Präzision

6.3.1 Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen ohne Schätzwerte

Für das gesamte Zahlenmaterial ohne Schätzwerte sind die Erwartungswerte für die mittleren Quadrate der Abweichungen:

$$\text{Laboratorien:} \quad \sigma_0^2 + 2\sigma_1^2 + 2S' \sigma_0^2$$

$$\text{Laboratorien} \times \text{Proben:} \quad \sigma_0^2 + 2\sigma_1^2$$

$$\text{Wiederholung:} \quad \sigma_0^2$$

Dabei ist

σ_1^2 die Komponente der Varianz aus der Wechselwirkung zwischen Laboratorien und Proben;

σ_2^2 die Komponente der Varianz aus der Differenz zwischen den Laboratorien.

6.3.2 Erwartungswert für die mittleren Quadrate der Abweichungen mit Schätzwerten

6.3.2.1 Allgemeines

Die Koeffizienten von σ_0^2 und σ_2^2 in den Erwartungswerten für die mittleren Quadrate der Abweichungen verändern sich im Falle des Vorliegens von Schätzwerten. Die Erwartungswerte der mittleren Quadrate der Abweichungen lauten dann:

$$\text{Laboratorien:} \quad \alpha\sigma_0^2 + 2\sigma_1^2 + \beta\sigma_2^2$$

$$\text{Laboratorien} \times \text{Proben:} \quad \gamma\sigma_0^2 + 2\sigma_1^2$$

$$\text{Wiederholung:} \quad \sigma_0^2$$

Dabei ist

$$\beta = 2 \frac{(K - S')}{(L' - 1)};$$

K die Anzahl von $L \times S$ Zellen, die mindestens ein Prüfergebnis enthalten.

α und γ werden wie folgt berechnet:

- Falls keine Zellen mit nur einem einzelnen geschätzten Ergebnis vorliegen, dann gilt $\alpha = \gamma = 1$.
- Falls keine leeren Zellen vorliegen (d. h. jedes Labor hat jede Probe mindestens einmal untersucht und $K = L' \times S'$), sind sowohl α als auch γ gleich 1 plus dem Anteil der Zellen mit nur einem Ergebnis.
- Falls sowohl leere Zellen als auch Zellen mit nur einem Ergebnis vorkommen, dann wird für jedes Laboratorium der Anteil p_i der untersuchten Proben mit nur einem Ergebnis sowie die Summe P dieser Anteile über alle Laboratorien berechnet. Für jede Probe wird der Anteil q_j der Laboratorien, welche die Probe untersucht haben und für die nur ein Ergebnis vorliegt, sowie die Summe Q dieser Anteile über alle Proben berechnet. Anschließend wird die Gesamtanzahl der Zellen, W , mit nur einem Ergebnis und der Anteil dieser an allen nicht leeren Zellen, W/K , berechnet. Dann gilt:

$$\alpha = 1 + \frac{P - (W/K)}{L' - 1}$$

und

$$\gamma = 1 + \frac{W - P - Q + (W/K)}{K - L' - S' + 1}$$

ANMERKUNG Das vorstehend genannte Vorgehen beruht auf der Annahme, dass sowohl bei den Proben als auch bei den Laboratorien nur Zufallseffekte maßgeblich sind.

6.3.2.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Für das Beispiel mit den acht Proben und neun Laboratorien ist eine Zelle leer (Laboratorium D für Probe 1); somit ist $K = 71$ und es gilt:

$$\beta = 2 \frac{(71 - 8)}{(9 - 1)} = 15,75$$

Keine der nicht leeren Zellen besitzt nur ein einzelnes Ergebnis, somit ist $\alpha = \gamma = 1$.

6.3.3 Berechnung der Schätzwerte für die Präzision

6.3.3.1 Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeitsvarianz ist der doppelte Wert des mittleren Quadrats der Abweichungen für die Wiederholung. Der Schätzwert für die Wiederholbarkeit ist das Produkt aus der Wiederholbarkeitsstandardabweichung und dem „t-Wert“, t_v , mit den zugehörigen Freiheitsgraden v (siehe Tabelle D.5) bei einer doppelseitigen Wahrscheinlichkeit von 95 %.

Dieser berechnete Schätzwert ist auf nicht weniger als 3 und nicht mehr als 4 signifikante Stellen zu runden.

Es ist zu beachten, dass, wenn eine Transformation $Y = F(x)$ vorgenommen wurde, gilt:

$$r(x) = \left| \frac{dx}{dy} \right| r(y) \quad (18)$$

Dabei sind

$r(x)$, $r(y)$ die entsprechenden Wiederholbarkeitsfunktionen (siehe Tabelle E.1).

Ein ähnlicher Zusammenhang gilt auch für die Vergleichbarkeitsfunktionen $R(x)$, $R(y)$.

6.3.3.2 Ausgearbeitetes Beispiel

Wiederholbarkeitsvarianz $V_r = 2\sigma_0^2 = 0,000\,616$

Wiederholbarkeit von $y = t_{71}\sqrt{0,000\,616} = 0,049\,5$

Wiederholbarkeit von $x = 3x^{2/3} \times 0,049\,5 = 0,148x^{2/3}$

6.3.3.3 Vergleichbarkeit

Die Vergleichbarkeitsvarianz V_R wird ausgedrückt als

$$V_R = 2(\sigma_0^2 + \sigma_1^2 + \sigma_2^2)$$

und kann mittels Formel (15) berechnet werden:

$$V_R = \frac{2}{\beta} M_L + \left(1 - \frac{2}{\beta}\right) M_{LS} + \left(2 - \gamma + \frac{2}{\beta}(\gamma - \alpha)\right) M_r \quad (19)$$

wobei die Symbole die gleichen Bedeutungen wie in 6.2.4 und 6.3.2 haben.

Der Schätzwert für die Vergleichbarkeit ist das Produkt aus der Vergleichbarkeitsstandardabweichung und dem „t-Wert“, t_v , mit den zugehörigen Freiheitsgraden v (siehe Tabelle D.5) bei einer zweiseitigen Wahrscheinlichkeit von 95 %. Eine Näherungsrechnung [10] der Anzahl der Freiheitsgrade der Vergleichbarkeitsvarianz gibt Formel (16).

$$v = \frac{V_R^2}{\frac{r_1^2}{L' - 1} + \frac{r_2^2}{v_{LS}} + \frac{r_3^2}{v_r}} \quad (20)$$

Dabei ist/sind

r_1, r_2 und r_3 die drei aufeinanderfolgenden Glieder in der Formel (15);

v_{LS} die Anzahl der Freiheitsgrade für die Wechselwirkungskomponente zwischen Laboratorien und Proben;

v_r die Anzahl der Freiheitsgrade für die Wiederholungskomponente.

Der berechnete Schätzwert der Vergleichbarkeit ist ebenfalls auf mindestens drei und höchstens vier signifikante Stellen zu runden.

Wesentliche systematische Abweichungen zwischen den Laboratorien führen zu einem Verlust an den nach Formel (16) berechneten Freiheitsgraden. Wenn die Anzahl der Freiheitsgrade für die Vergleichbarkeit 30 unterschreitet, ist die für das Programm verantwortliche Person zu informieren (siehe 4.5), und eine weitere Standardisierung des Prüfverfahrens kann erforderlich sein.

Statistisch ist zu erwarten, dass die Wiederholbarkeit geringer ist als die Vergleichbarkeit. Für den seltenen Fall, dass der numerische Wert der Vergleichbarkeit geringer ist als der Wert der Wiederholbarkeit, sollte die statistische Auswertung überprüft werden. Werden keine Diskrepanzen festgestellt, ist der numerische Wert der Wiederholbarkeit auch für die Vergleichbarkeit zu verwenden.

6.3.3.4 Ausgearbeitetes Beispiel

$$\begin{aligned}\text{Vergleichbarkeitsvarianz} &= \left(\frac{2}{15,75} \times 0,004\,40\right) + \left(\frac{13,75}{15,75} \times 0,002\,078\right) + 0,000\,308 \\ &= 0,000\,559 + 0,001\,814 + 0,000\,308 \\ &= 0,002\,681\end{aligned}$$

$$v = 7\,188 / (39 + 60 + 1) = 72 \text{ (auf 1 Ganzzahl genau)}$$

$$\text{Vergleichbarkeit von } y = t_{72} \sqrt{0,002\,681} = 0,103\,4$$

$$\text{Vergleichbarkeit von } x = 0,310x^{2/3}$$

6.4 Angabe der Schätzwerte für die Präzision eines Prüfverfahrens

6.4.1 Wenn die Präzision eines Prüfverfahrens nach den Verfahren dieser Internationalen Norm ermittelt worden ist, so muss sie in das Prüfverfahren wie folgt aufgenommen werden.

„X Präzision

X.1 Allgemeines

Die Präzision, wurde durch statistische Untersuchungen nach ISO 4259 anhand von Ringversuchsergebnissen (für Probenotypen) ermittelt; die erhaltenen Prüfergebnisse für den Messbereich von (x bis y) sind in X.2 und X.3 angegeben.

X.2 Wiederholbarkeit

Der Unterschied zwischen zwei Prüfergebnissen, die vom gleichen Bearbeiter mit den gleichen Geräten bei konstanten Betriebsbedingungen an im Wesentlichen gleichem Probenmaterial erzielt wurden, würde langfristig bei üblicher und korrekter Anwendung des Prüfverfahrens den folgenden Wert (Wert in Tabelle M) (Wert in Bild N) nur in einem von zwanzig Fällen überschreiten:

$$r = f_r(x)$$

Dabei ist

x der Mittelwert aus den beiden zu vergleichenden Prüfergebnissen.

X.3 Vergleichbarkeit

Der Unterschied zwischen zwei einzelnen, unabhängigen Prüfergebnissen, die von verschiedenen Bearbeitern in verschiedenen Laboratorien mit unterschiedlichen Geräten an im Wesentlichen gleichem Probenmaterial erzielt wurden, würde langfristig bei üblicher und korrekter Anwendung des Prüfverfahrens den folgenden Wert (Wert in Tabelle M) (Wert in Bild N) nur in einem von zwanzig Fällen überschreiten:

$$R = f_R(x)$$

Dabei ist

x der Mittelwert aus den beiden zu vergleichenden Ergebnissen.“

6.4.2 Nur in Ausnahmefällen ist ein Schätzwert für die Präzision, der nicht auf ISO 4259 beruht oder deren Anforderungen erfüllt, zulässig. In solchen Fällen ist die folgende Einleitungsklausel zu verwenden:

„Das Verfahren zur Ermittlung der Präzision für einen Probensatz mit (p) Gehalten im Bereich (q bis r) genügt nicht den von ISO 4259 getroffenen Anforderungen. Daher können die in X.2 und X.3 angegebenen Präzisionsangaben nur als aus Ringversuchsergebnissen angenäherte Schätzwerte verstanden werden.“

Die Begründung für die Anerkennung des Schätzwertes für die Präzision sowie die Art der Nichtübereinstimmung (sofern vorhanden) ist gemeinsam mit vorstehender Festlegung anzugeben.

6.4.3 Eine Angabe der Größe der in der Ermittlung der Präzisionsangaben verwendeten Probenmatrix ist nur dann zulässig, wenn die Ermittlung der Präzision allein nach 6.4.2 erfolgt ist (beispielsweise, wenn die erforderlichen 30 Freiheitsgrade weder für Wiederholbarkeit noch für Vergleichbarkeit erfüllt sind).

7 Verhältnis R/r

Das Verhältnis R/r kann als Indikator des Anteils systematischer Abweichung zwischen Laboratorien in Zusammenhang mit der Vergleichbarkeit R dienen. Überschreitet das Verhältnis diese Situation, müssen die Entwickler des Prüfverfahrens davon in Kenntnis gesetzt werden. Ein hoher Verhältniswert R/r weist darauf hin, dass die systematische Abweichung zwischen Laboratorien einen vorherrschenden Anteil an R hat, weswegen (R) durch ein zusätzliches Standardisierungsprotokoll zwischen Laboratorien verringert werden kann.

ANMERKUNG Ein Kriterium $R/r > 4$ beruht auf umfassender Erfahrung in der Durchführung von Analysen von Prüfverfahren der Mineralölindustrie nach dieser Norm.

Anhang A (normativ)

Bestimmung der erforderlichen Anzahl der Proben

Dieser Anhang beschreibt die für die Planung einer ILS nach 4.4 erforderliche Anzahl der Proben.

Tabelle A.1 — Bestimmung der erforderlichen Anzahl der Proben

	<i>L</i> = 6 Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 3 1 4 11 2 5 7 3 5 7 14 4 5 6 10 5 6 6 8 15 6 6 6 8 11 7 6 6 7 10 15 8 6 6 7 9 12 9 6 6 7 8 10 15	<i>L</i> = 7 Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 3 1 4 7 2 4 6 17 3 4 5 9 4 5 5 7 13 5 5 5 6 9 19 6 5 5 6 8 12 7 5 5 6 7 10 15 8 5 5 6 7 8 12 20 9 5 5 6 6 8 10 14
<i>L</i> = 8 Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 3 1 3 5 2 4 5 9 3 4 5 7 14 4 4 4 6 9 20 5 4 4 5 7 11 6 4 4 5 6 8 13 7 4 4 5 6 7 10 16 8 4 5 5 6 6 8 11 18 9 4 5 5 5 6 7 9 13	<i>L</i> = 9 Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 1 3 4 2 3 4 7 3 3 4 5 9 4 4 4 5 6 11 5 4 4 5 6 7 12 6 4 4 4 5 6 9 14 7 4 4 4 5 6 7 10 15 8 4 4 4 5 5 6 8 10 16 9 4 4 4 5 5 6 7 8 11 18	<i>L</i> = 10 Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 8 1 3 4 11 2 3 4 5 12 3 3 3 4 6 13 4 3 4 4 5 7 14 5 3 4 4 5 6 8 14 6 3 4 4 4 5 6 9 14 7 3 4 4 4 5 6 7 9 14 8 3 4 4 4 5 5 6 7 10 14 9 4 4 4 4 4 5 6 6 8 10
<i>L</i> = 11 Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 4 1 2 3 5 2 3 3 3 7 3 3 3 4 5 8 4 3 3 4 4 6 8 18 5 3 3 4 4 5 6 9 15 6 3 3 3 4 4 5 6 9 14 7 3 3 3 4 4 5 5 7 9 13 8 3 3 3 4 4 4 5 6 7 9 9 3 3 3 4 4 4 5 5 6 7	<i>L</i> = 12 Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 4 1 2 3 5 2 2 3 4 6 14 3 3 3 3 4 6 11 4 3 3 3 4 5 6 9 5 3 3 3 4 4 5 6 9 16 6 3 3 3 3 4 4 5 6 9 13 7 3 3 3 3 4 4 5 5 6 8 8 3 3 3 3 4 4 4 5 5 6 9 3 3 3 3 3 4 4 4 5 6	<i>L</i> = 13 Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 3 1 2 3 4 12 2 2 3 3 4 8 3 2 3 3 4 5 7 14 4 3 3 3 3 4 5 7 10 5 3 3 3 3 4 4 5 6 9 15 6 3 3 3 3 3 4 4 5 6 8 7 3 3 3 3 3 4 4 4 5 6 8 3 3 3 3 3 3 4 4 5 5 9 3 3 3 3 3 3 4 4 4 5

Tabelle A.1 (fortgesetzt)

$L = 14$											$L = 15$											$L = 16$															
$Q:$ 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9											$Q:$ 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9											$Q:$ 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9															
$P:$	0	2	3									$P:$	0	2	2	13									$P:$	0	1	2	5								
	1	2	2	3	7								1	2	2	3	5	19								1	2	2	3	4	8						
	2	2	2	3	4	6	12						2	2	2	3	3	4	7						2	2	2	2	3	4	5	9					
	3	2	2	3	3	4	5	8	18			3	2	2	3	3	3	4	6	9			3	2	2	2	3	3	4	4	6	9					
	4	2	3	3	3	3	4	5	7	11			4	2	2	3	3	3	4	4	5	7	10			4	2	2	2	3	3	3	4	4	5	6	
	5	2	3	3	3	3	4	4	5	6	8			5	2	2	3	3	3	3	4	4	5	6			5	2	2	2	3	3	3	3	4	4	5
	6	3	3	3	3	3	3	4	4	5	6			6	2	2	3	3	3	3	3	4	4	5			6	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4
	7	3	3	3	3	3	3	3	4	4	5			7	2	2	3	3	3	3	3	3	4	4			7	2	2	2	3	3	3	3	3	3	4
	8	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4			8	2	2	3	3	3	3	3	3	3	4			8	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3
	9	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4			9	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3			9	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3

L = Anzahl der teilnehmenden Laboratorien
 $P = \frac{\text{Wechselwirkungsvarianz-Komponente}}{\text{Wiederholungsvarianz-Komponente}}$
 $Q = \frac{\text{Laboratoriumsvarianz-Komponente}}{\text{Wiederholungsvarianz-Komponente}}$

Anhang B (informativ)

Ableitung der Formel für die Berechnung der erforderlichen Anzahl der Proben

B.1 Freiheitsgrade

Dieser Anhang erläutert die Begründung für die nach 4.4 erforderlichen 30 Freiheitsgrade.

Eine Varianzanalyse wird mit den Prüfergebnissen des Pilotprogramms durchgeführt. Dies ergibt grobe Schätzwerte für die drei Komponenten der Varianz, d. h.:

- σ_0^2 für die Wiederholung;
- σ_1^2 für die Wechselwirkung zwischen Laboratorien und Proben;
- σ_2^2 für die Laboratorien.

Setzt man die obigen Ausdrücke in die Formel (16) (siehe 6.3.3.3) zur Berechnung der Freiheitsgrade für die Vergleichbarkeit ein, so führt dies zu

$$\frac{(1 + P + Q)^2}{\nu} = \frac{\left[\left(\frac{1}{2} + P\right)/S + Q\right]^2}{(L - 1)} + \frac{(S - 1)\left(\frac{1}{2} + P\right)^2}{S^2(L - 1)} + \frac{1}{4LS} \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist

- P das Verhältnis σ_1^2/σ_0^2 ;
- Q das Verhältnis σ_2^2/σ_0^2 ;
- ν die Anzahl der Freiheitsgrade für die Vergleichbarkeit;
- L die Anzahl der Laboratorien;
- S die Anzahl der Proben.

Die Formel wird umgestellt in die Form

$$aS + b = 0$$

wobei

$$a = \nu Q^2 - (1 + P + Q)^2(L - 1)$$

$$b = \nu \left[\left(2Q + \frac{1}{2} + P \right) \left(\frac{1}{2} + P \right) + 0,25(L - 1)/L \right]$$

Somit ist

$$S = -\frac{b}{a} \quad (\text{B.2})$$

und ergibt die Werte für S für die vorgegebenen Daten von L , P , Q und ν .

Tabelle A.1 beruht auf $\nu = 30$ Freiheitsgraden. Für nicht ganzzahlige Werte von P und Q kann S durch eine Interpolation 2. Ordnung nach Tabelle A.1 abgeschätzt werden.

B.2 Mindest-Freiheitsgrade

Das vorstehende Verfahren beruht auf $\nu = 30$ Freiheitsgraden. Der Grund für die Wahl der Zahl 30 ist erläutert in Bild B.1, eine Darstellung der Breite des 95 %-Vertrauensintervalls eines Schätzwertes der Standardabweichung in Abhängigkeit von den Freiheitsgraden. Schätzwerte der Präzision werden annähernd identische Vertrauensintervallverhältnisse aufweisen. Unter der Annahme, dass das Vertrauensintervall die in einem Schätzwert vorliegende Unsicherheit quantifiziert, wird deutlich, dass jenseits von 30 Freiheitsgraden die Verbesserungsrate (Verringerung der Breite des Vertrauensintervalls) in diesem Zusammenhang minimal ist. 30 wird daher als die Mindestanzahl der Freiheitsgrade angenommen, für die ein annehmbares Maß an Vertrauen in einen Schätzwert vorliegt.

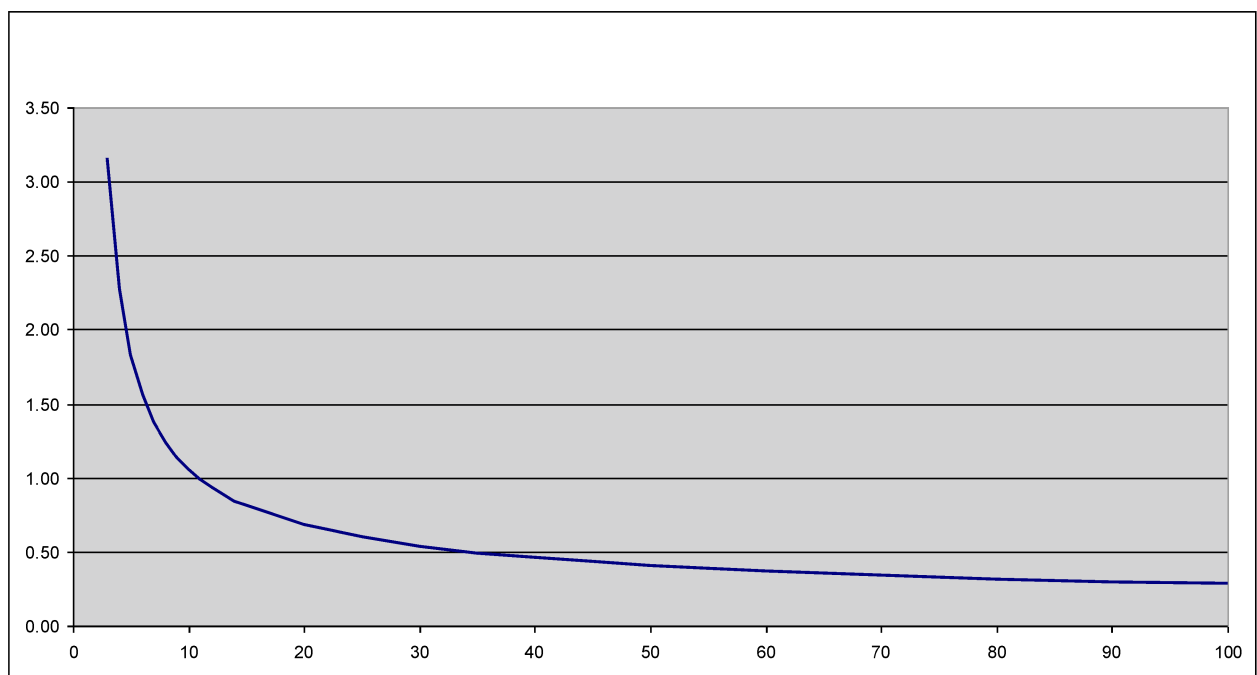


**Bild B.1 — [Breite des 95 %- Vertrauensintervalls für Sigma]/[Sigma]
in Abhängigkeit von den Freiheitsgraden**

Anhang C (normativ)

Bezeichnungen und Prüfungen

C.1 Einleitung

In dieser Internationalen Norm werden durchgehend folgende Bezeichnungen verwendet:

- S ist die Anzahl der Proben;
- L ist die Anzahl der Laboratorien;
- i ist der tiefgestellte Index für die Laboratorien;
- j ist der tiefgestellte Index für die Proben;
- x ein einzelnes Prüfergebnis;
- a ist die Summe von Doppelbestimmungen;
- e ist die Differenz zwischen Doppelbestimmungen;
- ν ist die Anzahl der Freiheitsgrade.

C.2 Anordnung der Doppelbestimmungen

Tabelle C.1 zeigt die Anordnung der Doppelbestimmungen von jedem der L Laboratorien an S Proben und die entsprechenden Mittelwerte m_j .

Tabelle C.1 — Anordnung der Doppelbestimmungen

Laboratorium	Probe			
	1	2	j	S
1	x_{111}	x_{121}	x_{1j1}	x_{1S1}
	x_{112}	x_{122}	x_{1j2}	x_{1S2}
2	x_{211}	x_{221}	x_{2j1}	x_{2S1}
	x_{212}	x_{222}	x_{2j2}	x_{2S2}
i	x_{i11}	x_{i21}	x_{ij1}	x_{iS1}
	x_{i12}	x_{i22}	x_{ij2}	x_{iS2}
L	x_{L11}	x_{L21}	x_{Lj1}	x_{LS1}
	x_{L12}	x_{L22}	x_{Lj2}	x_{LS2}
Summe	g_1	g_2	g_j	g_S
Mittelwert	m_1	m_2	m_j	m_S
ANMERKUNG Ist eine Transformation $y = F(x)$ der gemeldeten Daten erforderlich (siehe 5.3), werden die entsprechenden Symbole y_{ij1} und y_{ij2} statt x_{ij1} und x_{ij2} verwendet.				

C.3 Aufstellung der Summen von Doppelbestimmungen

Tabelle C.2 zeigt die Aufstellung der Summen von Doppelbestimmungen von Laboratoriumsgesamtsummen h_i und Probengesamtsummen g_j .

Tabelle C.2 — Aufstellung der Summen von Doppelbestimmungen

Laboratorium	Probe				
	1	2	j	S	Summe
1	a_{11}	a_{12}	a_{1j}	a_{1S}	h_1
2	a_{21}	a_{22}	a_{2j}	a_{2S}	h_2
i	a_{i1}	a_{i2}	a_{ij}	a_{iS}	h_i
L	a_{L1}	a_{L2}	a_{Lj}	a_{LS}	h_L
Summe	g_1	g_2	g_j	g_S	T

In Tabelle C.2 gilt Folgendes:

$$a_{ij} = x_{ij1} + x_{ij2} \text{ (oder } a_{ij} = y_{ij1} + y_{ij2}, \text{ wenn eine Transformation angewendet wurde)} \quad (\text{C.1})$$

$$e_{ij} = x_{ij1} - x_{ij2} \text{ (oder } e_{ij} = y_{ij1} - y_{ij2}, \text{ wenn eine Transformation angewendet wurde)} \quad (\text{C.2})$$

$$g_j = \sum_{i=1}^{L'} a_{ij} \quad (\text{C.3})$$

$$h_i = \sum_{j=1}^{S'} a_{ij} \quad (\text{C.4})$$

$$m_j = g_j / 2L \quad (\text{C.5})$$

$$T = \sum_{i=1}^{L'} h_i = \sum_{j=1}^{S'} g_j \quad (\text{C.6})$$

Wenn in der Gesamtaufstellung Ergebnisse fehlen, wird der Divisor in dem Ausdruck für m_j entsprechend reduziert.

C.4 Summe der Quadrate der Abweichungen und Varianzen

ANMERKUNG Siehe 5.3 zur weiteren Erläuterung der Durchführung und der Variablen.

Wiederholvarianz für Probe j :

$$d_j^2 = \sum_{i=1}^{L'} e_{ij}^2 / 2L \quad (\text{C.7})$$

Dabei ist

L die Anzahl der Wiederholfreiheitsgrade für die Probe j .