

DIN 51899**DIN**

ICS 71.040.40

**Gasanalyse –
Messprogramme und Auswertungsverfahren für die
Gaschromatographie und andere Vergleichsmethoden;
nur auf CD-ROM**

Gas analysis –

Measurement programs and data evaluation procedures for gas chromatography and other comparison methods;
only on CD-ROM

Analyse des gaz –

Programmes de mesure et évaluation des données pour la chromatographie en phase gazeuse et autres méthodes de comparaison;
seulement en CD-ROM

Gesamtumfang 75 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Formelzeichen	7
5 Messprogramm	9
6 Auswertung der Messergebnisse für einzelne Komponenten	9
6.1 Kalibrierverfahren	9
6.1.1 Allgemeines	9
6.1.2 Einpunktkalibrierung	10
6.1.3 Zweipunktkalibrierung (Eingabelungsverfahren)	11
6.1.4 Mehrpunktkalibrierung (Regressionsverfahren)	12
6.2 Serienanalysen	13
6.2.1 Kalibrierung	13
6.2.2 Überprüfung und Aktualisierung der Kalibrierung	13
6.2.3 Validierungsmessungen	14
6.2.4 Anforderungen bezüglich der Messbedingungen	15
6.2.5 Serienanalysen mit Driftkorrektur	15
6.3 Einzelanalysen/verschachtelte Messungen	16
6.3.1 Allgemeines	16
6.3.2 Ein- und Zweipunktkalibrierung	16
6.3.3 Mehrpunktkalibrierung (Regressionsverfahren)	17
7 Auswertung der Messergebnisse für die vollständige Zusammensetzung	18
7.1 Allgemeines	18
7.2 Normierung	18
7.3 Differenzverfahren	19
Anhang A (normativ) Routinen zur Auswertung von Messergebnissen	20
A.1 Bestimmung der Standardunsicherheit von Signalwerten	20
A.2 Validierung und Messunsicherheit für die Einpunktkalibrierung	20
A.3 Validierung und Messunsicherheit für die Zweipunktkalibrierung	21
A.4 Aufteilung der Messunsicherheit nach systematischen und zufälligen Effekten	22
A.5 Zweipunktkalibrierung bei verschachtelten Messungen	23
A.6 Datenauswertung bei Normierung	24
A.7 Datenauswertung beim Differenzverfahren	25
A.8 Auswirkungen veränderlicher Messbedingungen	26
A.8.1 Allgemeines	26
A.8.2 Anforderungen an die Messbedingungen; einfache Korrekturen	27
Anhang B (informativ) Ergänzende Informationen zur Auswertung von Messergebnissen	30
B.1 Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit	30
B.2 Formel zur Unsicherheitsberechnung bei der Zweipunktkalibrierung	31
B.3 Prozeduren zur Driftbehandlung	31
B.3.1 Allgemeines	31
B.3.2 Driftkorrektur	32
B.3.3 Driftkompensation	33
B.4 Auswertungstechnische Behandlung veränderlicher Messbedingungen	33
B.4.1 Allgemeines	33

B.4.2	Peakflächenkorrektur für den Fall a	34
B.4.3	Peakflächenkorrektur für den Fall b	35
B.4.4	Peakflächenkorrektur für den Fall c	38
B.4.5	Schlussbemerkung	39
Anhang C	(informativ) Beispielrechnungen	40
C.1	Beispiele für die Datenauswertung bei den verschiedenen Kalibrierverfahren	40
C.1.1	Allgemeines: Eingangs- und Ergebnisdaten	40
C.1.2	Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid (CO) im ppm-Bereich mit NDIR	42
C.1.3	Bestimmung von Schwefeldioxid (SO ₂) im ppm-Bereich mit FTIR	47
C.1.4	Bestimmung von Methan (CH ₄) in Erdgas mit GC-FID	49
C.2	Beispiel für die Datenauswertung bei der Analyse der vollständigen Zusammensetzung (Erdgas)	51
C.2.1	Eingangsdaten	51
C.2.2	Ergebnisdaten	52
C.2.3	Durchführung der Unsicherheitsberechnungen	56
C.2.4	Beispiele für die Unsicherheitsberechnungen	61
C.3	Beispiel für die Auswertung verschachtelter Messungen (Driftkorrektur)	71
Anhang D	(informativ) Computerumsetzung	75

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

Diese Norm beschreibt Messprogramme und Auswertungsverfahren für Gasanalysen. Dabei sind die verschiedenen Alternativen so aufeinander abgestimmt, dass bei normkonformer Durchführung ein einheitliches Niveau für die Zuverlässigkeit der Analysenergebnisse einschließlich ihrer Messunsicherheit erreicht wird. Das kann z. B. bedeuten, dass verringerter Aufwand bei der Kalibrierung durch zusätzliche Qualitätskontrollmaßnahmen oder durch eine Vergrößerung der Messunsicherheit ausgeglichen wird.

Die in dieser Norm behandelten Analysenmethoden sind Vergleichsmethoden, die mit Referenzgasgemischen (Kalibriergasen) kalibriert werden. Bei allen Messprogrammen wird die Gültigkeit der jeweiligen Kalibrierung durch Validierung mit unabhängigen Referenzgasgemischen (Qualitätskontrollgasen) abgesichert.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt Messprogramme und Auswertungsverfahren für gaschromatographische Analysen unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmung der Messunsicherheit fest. Sie ist darüber hinaus auch bei anderen Vergleichsmethoden anwendbar.

Die Norm behandelt im Wesentlichen univariate Auswertungsverfahren, d. h. die Auswertung von Messergebnissen für einzelne Analyte. Als einzige multivariate Auswertung wird die Bestimmung der vollständigen Zusammensetzung von Gasgemischen am Beispiel von Erdgas behandelt.

In der Norm werden alle gebräuchlichen Kalibrierverfahren behandelt: Einpunktkalibrierung, Zweipunktkalibrierung (Eingabelungsverfahren) und Mehrpunktkalibrierung. Die Norm ist gleichermaßen anwendbar für Serienanalysen und Einzelanalysen.

Die Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit entsprechen den Prinzipien des „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM) [DIN V ENV 13005].

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).

DIN V ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen [deutsche Fassung des „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM)]*

DIN EN ISO 6143, *Gasanalyse — Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Gasgemischen*

DIN EN ISO 15796, *Gasanalyse — Untersuchung und Behandlung von systematischen Abweichungen*

DIN ISO 11095, *Lineare Kalibrierung unter Verwendung von Referenzmaterialien*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Vergleichsmethode

Analysenmethode, bei der der Analytgehalt durch Vergleich des Signalwerts an der Analysenprobe mit dem Signalwert an einem oder mehreren Kalibriergasen bestimmt wird

ANMERKUNG In der Regel erfolgt die Auswertung von Analysen nach einer Vergleichsmethode in zwei Schritten: Kalibrierung mit einem oder mehreren Kalibriergasen, Auswertung von Messungen an Analysenproben.

3.2

univariate Auswertung

Auswertung, bei der jeder Analyt für sich allein behandelt wird

ANMERKUNG Diese Auswertung ist anwendbar, wenn sichergestellt ist, dass Wechselwirkungen zwischen den Komponenten (Querempfindlichkeiten) vernachlässigbar klein sind.

3.3

multivariate Auswertung

Auswertung, bei der mehrere Analyte gemeinsam behandelt werden

ANMERKUNG Bei dieser Auswertung können Wechselwirkungen zwischen den Komponenten (Querempfindlichkeiten) berücksichtigt werden.

3.4

Einpunktkalibrierung

Kalibrierung, bei der der Zusammenhang zwischen Analytgehalt und Signalwert durch Messung an einem einzelnen Kalibriergas ermittelt wird

ANMERKUNG Diese Kalibrierung ist anwendbar, wenn sichergestellt ist, dass im betrachteten Messbereich ein proportionaler Zusammenhang zwischen Analytgehalt und Signalwert besteht.

3.5

Zweipunktkalibrierung (Eingabelungsverfahren)

Kalibrierung, bei der der Zusammenhang zwischen Analytgehalt und Signalwert durch Messung an zwei Kalibriergasen ermittelt wird

ANMERKUNG Diese Kalibrierung ist anwendbar, wenn sichergestellt ist, dass im betrachteten Messbereich ein linearer Zusammenhang zwischen Analytgehalt und Signalwert besteht.

3.6

Mehrpunktkalibrierung (Regressionsverfahren)

Kalibrierung, bei der der Zusammenhang zwischen Analytgehalt und Signalwert durch Messung an drei oder mehr Kalibriergasen ermittelt wird

ANMERKUNG Diese Kalibrierung ist sowohl bei linearem als auch bei nichtlinearem Zusammenhang zwischen Analytgehalt und Signalwert anwendbar. Dabei ist in der Regel die Anzahl der Kalibriergase größer als die Anzahl der zu bestimmenden Parameter, und die Kalibrierdaten werden mittels Regression, z. B. nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.

3.7

Serienanalyse

Analyse von Serien gleichartiger Analysenproben, ausgewertet mit einer gemeinsamen Kalibrierung, die in regelmäßigen Abständen wiederholt bzw. überprüft wird

3.8

Einzelanalyse

Analyse einzelner unterschiedlicher Analysenproben, ausgewertet mit jeweils einer probenspezifischen Kalibrierung

3.9

Referenzwert

Wert des Analytgehalts für ein Referenzgas (Kalibriergas, Qualitätskontrollgas)

ANMERKUNG Referenzwerte sind messtechnisch rückgeführt und haben eine nach dem Stand der Technik ermittelte Messunsicherheit.

4 Formelzeichen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die in Tabelle 1 aufgeführten Symbole und Indizes.

Tabelle 1 — Symbole und Indizes

Symbol	Bedeutung
A	Parameter (Achsenabschnitt) einer linearen Kalibrierfunktion
B	Parameter (Steigung) einer linearen Kalibrierfunktion, Kalibrierfaktor (bei Achsenabschnitt null)
C	Parameter (Achsenabschnitt) einer linearen Analysenfunktion
D	Parameter (Steigung) einer linearen Analysenfunktion
F	allgemeine Kalibrierfunktion
G	allgemeine Analysenfunktion
$u(.)$	Standardunsicherheit
$u_{\text{kal}}(.)$	Kalibrierunsicherheit
$u_{\text{rel}}(.)$	relative Standardunsicherheit
$u_{\text{rep}}(.)$	zufällige Unsicherheitskomponente
$u_{\text{sys}}(.)$	systematische Unsicherheitskomponente
$u_{\text{budget}}(.)$	Standardunsicherheit aus einem potentiell unvollständigen Unsicherheitsbudget
$s(.)$	Standardabweichung
$s_{\text{rel}}(.)$	relative Standardabweichung
$U(.)$	erweiterte Unsicherheit (einer Größe)
k	Erweiterungsfaktor (einer Standardunsicherheit)
X	Prozentsatz bei der Angabe eines Wertebereichs
x	Analytgehalt (z. B. Stoffmengenanteil)
x_{korr}	korrigierter Analytgehalt (Driftkorrektur)
x_{mess}	Messwert eines Analytgehalts
x_{ref}	Referenzwert für einen Analytgehalt (Gehalt eines Kalibriergases oder Qualitätskontrollgases)
y	Signalwert (z. B. Peakfläche)
c	Empfindlichkeitskoeffizient in einem Unsicherheitsbudget (absolute Unsicherheit)
c_x	Empfindlichkeitskoeffizient für einen Analytgehalt (Unsicherheitsbudget)
c_y	Empfindlichkeitskoeffizient für einen Signalwert (Unsicherheitsbudget)

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Symbol	Bedeutung
δ	Abweichung
d	Empfindlichkeitskoeffizient in einem Unsicherheitsbudget (relative Unsicherheit)
Δ_E	zusätzlicher Beitrag zur Messunsicherheit (Einpunktkalibrierung)
Δ_Z	zusätzlicher Beitrag zur Messunsicherheit (Zweipunktkalibrierung)
q	allgemeine Eingangsgröße
Δq	Änderung einer allgemeinen Eingangsgröße
z	allgemeine Ergebnisgröße
t	Zeitpunkt
t_0	Anfangszeitpunkt
Φ_t	Analysenfunktion zum Zeitpunkt t
Φ_0	Analysenfunktion zum Anfangszeitpunkt
m	Anzahl von Werten (z. B. in einer Datenreihe)
n	Anzahl von Werten (z. B. in einer Datenreihe) auch: Stoffmenge (Anhang A, Abschnitt A.8.1)
N	Anzahl der Komponenten eines Gasgemischs
p	Luftdruck bei der Probeninjektion
T	Temperatur bei der Probeninjektion
V	Volumen der Injektorkammer/Probenschleife
R	Allgemeine Gaskonstante
Z	Realgasfaktor der Gasprobe
Index	Bedeutung
K	Kalibriergas (Einpunktkalibrierung)
H	Kalibriergas mit hohem Gehalt (Zweipunktkalibrierung)
T	Kalibriergas mit tiefem Gehalt (Zweipunktkalibrierung)
P	Analysenprobe
Q	Qualitätskontrollgas bzw. weitere Analysenprobe
i, j, k	Laufindizes (1, 2, 3, ...)
d	Differenzverfahren (Bestimmung der vollständigen Zusammensetzung)
n	Normierung (Bestimmung der vollständigen Zusammensetzung)

5 Messprogramm

Das Messprogramm von Analysen mit gaschromatographischen und anderen Vergleichsmethoden besteht aus einer Abfolge von Messungen an verschiedenen Gasproben:

- Kalibrierproben,
- Qualitäts-/Driftkontrollproben,
- Analysenproben.

Die Messungen an den Kalibrierproben dienen zur Ermittlung der Kalibrierfunktion bzw. der Analysenfunktion. Die Messungen an den Qualitäts-/Driftkontrollproben dienen zur Überprüfung der Kalibrierung (z. B. Richtigkeitskontrolle) bzw. zur Bestimmung von Driftkorrekturen. Die Messungen an den Analysenproben werden mit der Analysenfunktion (ggf. unter Verwendung einer Driftkorrektur) ausgewertet.

Die Abfolge der Messungen hängt von verschiedenen Faktoren ab, unter anderem von der

- **Messaufgabe:** Sind über einen längeren Zeitraum Analysenproben ähnlicher Zusammensetzung zu untersuchen (z. B. bei der Produktionskontrolle), so genügt eine Kalibrierung, die in regelmäßigen Abständen wiederholt bzw. überprüft wird. Ist jede Analyse ein Einzelfall, so muss probenspezifisch kalibriert werden.
- **Stabilität/Messunsicherheit:** Bei Auftreten von Drift muss laufend entweder die Kalibrierung aktualisiert oder eine Driftkorrektur bestimmt werden. Die Häufigkeit der betreffenden Messungen hängt vom Ausmaß der Drift und von der geforderten Messunsicherheit ab.

Die Auswertung der Messergebnisse richtet sich nach dem Messprogramm. Im Folgenden werden zwei Typen von Messprogrammen behandelt:

- **Serienanalysen:** Analyse von Serien gleichartiger Analysenproben; Auswertung mit einer gemeinsamen Kalibrierung, die in regelmäßigen Abständen wiederholt bzw. überprüft wird;
- **Einzelanalysen:** Analyse einzelner unterschiedlicher Analysenproben; Auswertung mit jeweils einer probenspezifischen Kalibrierung.

6 Auswertung der Messergebnisse für einzelne Komponenten

6.1 Kalibrierverfahren

6.1.1 Allgemeines

In dieser Norm werden folgende Kalibrierverfahren unterschieden:

- Einpunktkalibrierung,
- Zweipunktkalibrierung (Eingabelungsverfahren),
- Mehrpunktkalibrierung (Regressionsverfahren).

6.1.2 Einpunktkalibrierung

Bei der Einpunktkalibrierung wird die Kalibrierkurve als Gerade durch den Nullpunkt angesetzt:

$$y = B \cdot x \quad (1)$$

Dabei ist

y der Signalwert (z. B. Peakfläche);

x der Gehalt (z. B. Stoffmengenanteil).

Der Kalibrierfaktor B wird durch Messung an einem geeigneten Kalibriergas bestimmt.

$$B = \frac{y_K}{x_{\text{refK}}} \quad (2)$$

Dabei ist

x_{refK} der Kalibrierwert (Referenzwert für das Kalibriergas).

Messungen an Analysenproben werden ausgewertet nach:

$$x_{\text{Probe}} = \frac{y_{\text{Probe}}}{B} = \frac{y_{\text{Probe}} \cdot x_{\text{refK}}}{y_K} \quad (3)$$

ANMERKUNG In der Praxis wird neben dem Kalibrierfaktor auch der Kehrwert verwendet, der häufig als „Responsefaktor“ bezeichnet wird.

Mit dem Ansatz einer Geraden durch den Nullpunkt lässt sich der Zusammenhang zwischen Signalwert und Gehalt in der Regel nicht exakt sondern nur näherungsweise erfassen. Im Rahmen der vorliegenden Norm ist dieser Ansatz nur in einer engen Umgebung des Kalibrierwertes x_{refK} zulässig. Für jede Kalibrierung muss die Gültigkeit vor der Anwendung validiert werden. Zu diesem Zweck wird ein Qualitätskontrollgas bekannten Gehalts mehrfach gemessen. Die Messungen werden mit der aktuellen Kalibrierung ausgewertet, und das Ergebnis wird mit dem Referenzwert verglichen. Ist die am Qualitätskontrollgas festgestellte Abweichung in Bezug auf die geforderte Messunsicherheit nicht relevant, so ist die Gültigkeit der Kalibrierung mit Einschränkungen bestätigt. Näheres dazu in A.2.

Der Näherungscharakter muss durch einen Zusatzbeitrag zur Messunsicherheit berücksichtigt werden. Bei erfolgreicher Validierung gilt für die relative Standardunsicherheit der mit einer Einpunktkalibrierung nach Gleichung (3) erhaltenen Analysenergebnisse:

$$u_{\text{rel}}(x_{\text{Probe}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(y_{\text{Probe}}) + u_{\text{rel}}^2(y_K) + u_{\text{rel}}^2(x_{\text{refK}}) + \Delta_{\text{E,rel}}^2(x_{\text{Probe}})} = \sqrt{u_{\text{budget,rel}}^2(x_{\text{Probe}}) + \Delta_{\text{E,rel}}^2(x_{\text{Probe}})} \quad (4)$$

Dabei ist $u_{\text{budget,rel}}(x_{\text{Probe}})$ die relative kombinierte Standardunsicherheit aus dem Unsicherheitsbudget der Auswertungsgleichung (3). Der Zusatzbeitrag $\Delta_{\text{E,rel}}(x_{\text{Probe}})$ setzt sich aus Kennwerten für die Validierungsmessungen am Qualitätskontrollgas zusammen: der festgestellten Abweichung, der Reproduzierbarkeit sowie der Unsicherheit des Referenzwerts, siehe A.2.

6.1.3 Zweipunktkalibrierung (Eingabelungsverfahren)

Bei der Zweipunktkalibrierung (Eingabelungsverfahren) wird die Kalibrierkurve als Segment einer Geraden angesetzt, die im Allgemeinen nicht durch den Nullpunkt geht.

$$y = A + B \cdot x \quad (5)$$

Die Parameter (A : Achsenabschnitt, B : Steigung) der Kalibrierfunktion werden durch Messung an zwei geeigneten Kalibriergasen (x_{refH} : hoher Gehalt, x_{refT} : tiefer Gehalt) bestimmt. Auf die Wiedergabe der Formeln wird hier verzichtet, da die Parameterform der Geradengleichung im Folgenden nicht verwendet wird.

Messungen an Analysenproben werden mit der Zweipunkteform der Geradengleichung ausgewertet.

$$x_{\text{Probe}} = \frac{(y_{\text{H}} - y_{\text{Probe}})x_{\text{refT}} + (y_{\text{Probe}} - y_{\text{T}})x_{\text{refH}}}{y_{\text{H}} - y_{\text{T}}} \quad (6)$$

Mit dem Ansatz einer Geraden lässt sich der Zusammenhang zwischen Signalwert und Gehalt in einem engen Messbereich häufig relativ genau erfassen. Im Rahmen der vorliegenden Norm gelten für die Anwendung dieses Ansatzes folgende Bedingungen:

- Die Kalibrierwerte x_{refT} und x_{refH} liegen dicht bei einander.
- Es wird nur interpoliert, d. h. das Verfahren wird nur für Gehalte zwischen den Kalibrierwerten verwendet.

Für jede Kalibrierung muss die Gültigkeit vor der Anwendung validiert werden. Zu diesem Zweck wird ein Qualitätskontrollgas bekannten Gehalts mehrfach gemessen. Die Messungen werden mit der aktuellen Kalibrierung ausgewertet, und das Ergebnis wird mit dem Referenzwert verglichen. Ist die am Qualitätskontrollgas festgestellte Abweichung in Bezug auf die geforderte Messunsicherheit nicht relevant, so ist die Validierung erfolgreich. Dann wird die Abweichung zusätzlich auf statistische Signifikanz geprüft. Dementsprechend werden zwei Stufen einer erfolgreichen Validierung unterschieden:

Stufe 1: Ist die am Qualitätskontrollgas festgestellte Abweichung statistisch insignifikant, so ist die Gültigkeit der Kalibrierung uneingeschränkt bestätigt.

Stufe 2: Ist die am Qualitätskontrollgas festgestellte Abweichung zwar statistisch signifikant, aber in Bezug auf die geforderte Messunsicherheit nicht relevant, so ist die Gültigkeit der Kalibrierung mit Einschränkungen bestätigt.

Näheres dazu in A.3.

Auch bei der Zweipunktkalibrierung muss der Näherungscharakter durch einen Zusatzbeitrag zur Messunsicherheit berücksichtigt werden. Bei erfolgreicher Validierung gilt für die relative Standardunsicherheit der mit einer Zweipunktkalibrierung nach Gleichung (6) erhaltenen Analysenergebnisse:

$$u(x_{\text{Probe}}) = \sqrt{u_{\text{budget}}^2(x_{\text{Probe}}) + \Delta_Z^2(x_{\text{Probe}})} \quad (7)$$

Dabei ist $u_{\text{budget}}(x_{\text{Probe}})$ die kombinierte Standardunsicherheit aus dem Unsicherheitsbudget der Auswertungsgleichung (6).

$$u_{\text{budget}}(x_{\text{Probe}}) = \sqrt{c_{yP}^2 \cdot u^2(y_{\text{Probe}}) + c_{yH}^2 \cdot u^2(y_{\text{H}}) + c_{yT}^2 \cdot u^2(y_{\text{T}}) + c_{xH}^2 \cdot u^2(x_{\text{refH}}) + c_{xT}^2 \cdot u^2(x_{\text{refT}})} \quad (8)$$

Die Koeffizienten c können numerisch als Differenzenquotienten (Tabellenkalkulation) oder analytisch als Differentialquotienten (Rechenformel) bestimmt werden, siehe B.1 bzw. B.2.

Der Zusatzbeitrag $\Delta_Z(x_{\text{Probe}})$ wird danach bemessen, ob die am Qualitätskontrollgas festgestellte Abweichung statistisch signifikant oder insignifikant ist. Näheres dazu in A.3.

6.1.4 Mehrpunktkalibrierung (Regressionsverfahren)

Durch zwei Punkte geht immer eine Gerade. Deshalb muss die Gültigkeit einer durch Zweipunktkalibrierung (und erst recht durch Einpunktkalibrierung) bestimmten Kalibriergeraden mit einem zusätzlichen Qualitätskontrollgas validiert werden.

Bei der Mehrpunktkalibrierung nach dem Regressionsverfahren ist die Anzahl der Kalibrierwerte größer als die Anzahl der zu bestimmenden Parameter der Kalibrierkurve. Die Parameter werden durch Ausgleichsrechnung (Regression) nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Anhand der Abweichungen der Kalibrierpunkte von der Ausgleichskurve wird die Gültigkeit des Ansatzes für die Kalibrierkurve beurteilt.

Um die Unabhängigkeit der Kalibrierwerte sicherzustellen, sollten für die Kalibriergase möglichst keine Verdünnungsreihen verwendet werden. Auf keinen Fall dürfen sukzessive Verdünnungen verwendet werden (Akkumulation von Korrelationen zwischen Messabweichungen).

Im Rahmen der vorliegenden Norm wird das Regressionsverfahren nach DIN EN ISO 6143 zu Grunde gelegt. Bei diesem Verfahren wird direkt die Analysenfunktion (Gehalt als Funktion des Signalwerts, z. B. der Peakfläche) bestimmt. Folgende Ansätze werden behandelt: Lineare Funktion, Polynom 2. Grades, Polynom 3. Grades, Potenzfunktion, Exponentialfunktion. Unter diesen Ansätzen wird der einfachste Ansatz ausgewählt, der mit den Kalibrierdaten verträglich ist. Für die meisten Anwendungen genügt die lineare Funktion

$$x = C + D \cdot y \quad (9)$$

Zur Bestimmung einer linearen Analysenfunktion werden mindestens 3 Kalibriergase benötigt. Jedes Gas wird mehrfach analysiert, und aus den Kalibrierdaten

- Gehalt x_{refK} und Standardunsicherheit $u(x_{\text{refK}})$ der Kalibriergase K,
- Signalmittelwert y_K und Standardunsicherheit $u(y_K)$ der Kalibriergase K,

werden die Parameter der Analysenfunktion berechnet. Anschließend erfolgt eine interne Validierung, bei der geprüft wird, ob die Analysenfunktion mit allen Kalibrierdaten im Rahmen ihrer Unsicherheit verträglich ist. Bei positivem Ergebnis wird die Analysenfunktion zur Verwendung freigegeben.

Die Standardunsicherheit der so erhaltenen Analysenergebnisse wird aus dem Unsicherheitsbudget der Analysenfunktion berechnet. Sie hat die allgemeine Form

$$u_{\text{budget}}(x_{\text{Probe}}) = \sqrt{c_{yP}^2 \cdot u^2(y_{\text{Probe}}) + \sum_K \left[c_{yK}^2 \cdot u^2(y_K) + c_{xK}^2 \cdot u^2(x_{\text{refK}}) \right]} \quad (10)$$

Aufgrund der internen Validierung der Analysenfunktion ist eine zusätzliche Validierung mit einem Qualitätskontrollgas nicht erforderlich.

ANMERKUNG Eine zusätzliche (externe) Validierung ist erforderlich, wenn Proben analysiert werden, deren Zusammensetzung (Gehalt der betreffenden Komponente, Zusammensetzung der Matrix) außerhalb des Kalibrierbereichs liegt.

Für die Rechnungen nach DIN EN ISO 6143 ist ein validiertes Computerprogramm verfügbar.

ANMERKUNG Das Verfahren nach DIN EN ISO 6143 verwendet eine (rechentechnisch aufwändige) Variante der Methode der kleinsten Quadrate, bei der die Unsicherheit der Kalibrierwerte berücksichtigt wird und keine Einschränkungen hinsichtlich des Verhaltens der Signalwertstreuung im Kalibrierbereich gemacht werden. Ist die Unsicherheit der Kalibrierwerte gegenüber der Variabilität der Signalwerte (Peakflächen o. ä.) vernachlässigbar, und ist die Variabilität der Signalwerte im Kalibrierbereich annähernd konstant, so kommt auch die übliche Methode der kleinsten Quadrate in Betracht. Dafür werden jedoch mehr Kalibriergase benötigt: mindestens 5 statt 3 für eine lineare Kalibrierkurve, siehe DIN ISO 11095.

6.2 Serienanalysen

6.2.1 Kalibrierung

Bei Serienanalysen werden die Kalibriermessungen blockweise durchgeführt. Aus den Kalibrierdaten wird die Analysenfunktion (der Auswertungsalgorithmus) bestimmt, mit der die bis zur nächsten Kalibrierung anfallenden Probenmessungen ausgewertet werden.

Die Berechnung des Gehalts der Analysenproben und der betreffenden Messunsicherheit wird nach 6.1 (in Verbindung mit A.2 und A.3) durchgeführt.

Die Messungen an den Kalibriergasen werden mehrfach (Empfehlung: mindestens 6-mal, bei der Mehrpunkt-kalibrierung 10-mal) unter laborinternen Vergleichsbedingungen durchgeführt. Die in den Gleichungen auftretenden Signalwerte y_K sind die Mittelwerte aus den betreffenden Einzelwerten. Für die Standardunsicherheiten $u(y_K)$ sind die Standardabweichungen der betreffenden Mittelwerte ($s/\sqrt{n}$) einzusetzen. Für die Signalwerte y_{Probe} und deren Standardunsicherheit $u(y_{Probe})$ gilt sinngemäß dasselbe.

Ist aus Voruntersuchungen (Verfahrensvalidierung) bekannt, dass die Messwertstreuung im Kalibrierbereich annähernd konstant ist (absolut oder relativ), so kann die „Verfahrensstandardabweichung“ s_y aus regelmäßigen Qualitätskontrollmessungen (Regelkarte) für die Bestimmung der benötigten Standardunsicherheiten $u(y_K)$ und $u(y_{Probe})$ verwendet werden. Dann wird aus den Wiederholungsmessungen nur der jeweilige Mittelwert bestimmt. Deshalb kann die Anzahl der Messungen je Gas reduziert werden (Empfehlung: mindestens 4-mal, bei der Mehrpunktkalibrierung 6-mal).

Näheres zur Bestimmung der Standardunsicherheit von Signalwerten in A.1.

Zu beachten ist, dass für einen Mittelwert aus mehreren Analysenergebnissen das bekannte „ $1/\sqrt{n}$ -Gesetz“ nur für die Präzision, nicht aber für die anderen Beiträge zur Messunsicherheit gilt. Näheres in A.4.

6.2.2 Überprüfung und Aktualisierung der Kalibrierung

Bei Serienanalysen werden die „Kalibrierblöcke“ in regelmäßigen Abständen bzw. bei gegebenem Anlass wiederholt, um (a) die Gültigkeit der vorangegangenen Kalibrierung zu prüfen und (b) die Kalibrierung zu aktualisieren.

Bei der Prüfung der vorangegangenen Kalibrierung werden die aktuellen Messergebnisse y_K an den Kalibriergasen mit der „alten“ Analysenfunktion ausgewertet, und die Ergebnisse x_{messK} werden mit den Referenzwerten x_{refK} verglichen. Für die Bewertung der festgestellten Abweichung $\delta_K = x_{messK} - x_{refK}$ gilt folgendes Kriterium:

- Bei $(x_{messK} - x_{refK})^2 \leq 4[u^2(x_{messK}) + u^2(x_{refK})]$ ist die Abweichung nicht signifikant.
- Bei $(x_{messK} - x_{refK})^2 > 4[u^2(x_{messK}) + u^2(x_{refK})]$ ist die Abweichung signifikant.

Ist bei allen Kalibriergasen die festgestellte Abweichung nicht signifikant, so gilt die letzte Kalibrierung als bestätigt. Dessen ungeachtet wird aus den aktuellen Kalibrierdaten eine aktualisierte Analysenfunktion für die Auswertung der anschließenden Probenmessungen bestimmt.

ANMERKUNG Grundsätzlich könnte in dieser Situation auch die letzte Analysenfunktion weiter verwendet werden. Dann besteht jedoch die Gefahr, dass eine Anhäufung insignifikanter Abweichungen schließlich zu signifikanten Abweichungen führt.

Treten signifikante Abweichungen auf, so müssen die mit der letzten Kalibrierung erhaltenen Analysenergebnisse revidiert oder verworfen werden. Eine Revision ist möglich, wenn die Abweichungen in Hinblick

auf die geforderte Messunsicherheit noch akzeptabel sind. Dann wird die Unsicherheit der Analysenergebnisse durch einen zusätzlichen Beitrag vergrößert:

$$u_{\text{revidiert}}(x_{\text{Probe}}) = \sqrt{u^2(x_{\text{Probe}}) + x_{\text{Probe}}^2 \cdot \frac{1}{m_{(K)}} \sum_{(K)} \left(\frac{x_{\text{messK}} - x_{\text{refK}}}{x_{\text{refK}}} \right)^2} \quad (11)$$

Dabei läuft die Summe über alle Kalibriergase, bei denen signifikante Abweichungen festgestellt wurden, und $m_{(K)}$ ist die Anzahl dieser Kalibriergase.

Bei inakzeptablen Abweichungen müssen die Analysenergebnisse gesperrt und die Analysen gegebenenfalls wiederholt werden.

Bei größeren Abständen zwischen den Kalibrierblöcken werden zusätzlich regelmäßige Richtigkeitskontrollen mit einem Qualitätskontrollgas empfohlen (siehe 6.2.3).

6.2.3 Validierungsmessungen

Bei Verwendung der Einpunktkalibrierung oder der Zweipunktkalibrierung muss die Richtigkeit durch Messung an einem von den Kalibriergasen unabhängigen Qualitätskontrollgas (d. h. kein bereits für die Kalibrierung verwendetes Gas, auch keine Verdünnung eines solchen Kalibriergases) überprüft werden. Das Ergebnis der Richtigkeitskontrolle wird bei der Ermittlung der Messunsicherheit für die mit der Kalibrierung erhaltenen Analysenergebnisse berücksichtigt.

Bei blockweise getrennten Kalibriermessungen (Kalibriergase) und Probenmessungen (Analysenproben) gibt es mehrere Möglichkeiten für die Durchführung der Messungen an dem Qualitätskontrollgas: a) unmittelbar nach oder zwischen den Kalibriermessungen, b) in regelmäßigen Abständen bis zur nächsten Kalibrierung, c) unmittelbar nach oder zwischen den Messungen an der jeweiligen Analysenprobe.

Bei arbeitstägllicher Kalibrierung vor den Probenmessungen können die o. a. Möglichkeiten folgendermaßen konkretisiert werden:

- a) Nach den Kalibriermessungen (oder abwechselnd mit ihnen) wird mindestens 6-mal das Qualitätskontrollgas gemessen, und die Messungen werden mit der aktuellen Kalibrierung ausgewertet. Für jeden Analyten werden der Mittelwert und die Standardabweichung des Stoffmengenanteils bestimmt. Diese Kenndaten gelten für den ganzen Tag.
- b) Über den Tag verteilt, wird mindestens 6-mal das Qualitätskontrollgas gemessen, und die Messungen werden mit der aktuellen Kalibrierung ausgewertet. Für jeden Analyten werden der Mittelwert und die Standardabweichung des Stoffmengenanteils bestimmt. Diese Kenndaten gelten für den ganzen Tag.
- c) Bei jeder Analysenprobe wird unmittelbar nach oder zwischen den Probenmessungen mindestens 6-mal das Qualitätskontrollgas gemessen, und die Messungen werden mit der aktuellen Kalibrierung ausgewertet. Für jeden Analyten werden der Mittelwert und die Standardabweichung des Stoffmengenanteils bestimmt. Diese Kenndaten gelten nur für die betreffende Messreihe an der jeweiligen Analysenprobe.

Bei Variante a) gehören die Validierungsmessungen zur Kalibrierung. Dann müssen zusätzlich regelmäßige Messungen an einem Qualitätskontrollgas (demselben oder einem anderen) durchgeführt werden, um die Stabilität des Messsystems und damit die Gültigkeit der Kalibrierung zu überprüfen (Regelkarte).

Bei Variante b) sind keine zusätzlichen Messungen wie bei Variante a) erforderlich. Die Messungen am Qualitätskontrollgas müssen jedoch zusätzlich auf abweichendes Verhalten geprüft werden (Regelkarte). Die Auswertung der Analysendaten kann erst nach der letzten Validierungsmessung abgeschlossen werden.

Variante c) ist sehr aufwendig und sollte nur verwendet werden, wenn ein besonders hohes Zuverlässigkeitsniveau gefordert ist.

6.2.4 Anforderungen bezüglich der Messbedingungen

Dieser Abschnitt gilt für alle Analysenmethoden, bei denen gleiche Volumina von Gasproben (Analysenproben und Kalibriergase) gemessen und die Signalwerte für den/die Analyten miteinander verglichen werden. Der Prototyp solcher Methoden ist die Gaschromatographie.

Da die in einem Gasvolumen enthaltene Stoffmenge — und damit die Stoffmenge jeder Komponente in der Probe — von den Messbedingungen (dem Luftdruck und der Temperatur des Injektors bzw. der Probenschleife) abhängt und die Signalwerte Funktionen der Stoffmenge der betreffenden Komponente sind, erfordert bei diesen Methoden der Vergleich von Stoffmengenanteilen in verschiedenen Gasproben anhand der betreffenden Signalwerte gleiche Messbedingungen. Das bedeutet:

- Kalibriermessungen müssen unter (annähernd) konstanten Messbedingungen (Druck und Temperatur des Injektors bzw. der Probenschleife) durchgeführt werden. Andernfalls müssen die Signalwerte auf einheitliche Referenzbedingungen korrigiert werden. Näheres dazu in B.4.
- Messungen an Analysenproben und Qualitätskontrollproben müssen unter (annähernd) den gleichen Messbedingungen durchgeführt werden wie die Messungen für die Kalibrierung, mit der die Probenmessungen ausgewertet werden. Andernfalls müssen entweder die Signalwerte oder die Gehaltswerte auf die für diese Kalibrierung gültigen Messbedingungen bzw. Referenzbedingungen korrigiert werden. Näheres dazu in A.8 und B.4.

Die Messbedingungen müssen fortlaufend erfasst und aufgezeichnet werden.

6.2.5 Serienanalysen mit Driftkorrektur

Dieser Absatz gilt nicht für die Korrektur von Drift, die durch Veränderungen der Messbedingungen (Luftdruck, Temperatur des Injektors bzw. der Probenschleife) verursacht wird. Bei entsprechender Erfassung der Messbedingungen lassen sich diese Effekte mit den in A.8 und B.4 beschriebenen Auswertungsverfahren vollständig beherrschen.

Das Schema der Serienanalyse — blockweise Durchführung von Kalibrier- und Probenmessungen — setzt ein stabiles Messsystem voraus. Es kann jedoch mit Einschränkungen auch bei instabilen Messsystemen verwendet werden: Die Drift muss so schwach ausgeprägt sein, dass in dem für eine Kalibrierung erforderlichen Zeitraum keine signifikanten Änderungen der Signalwerte (d. h. kein signifikanter Trend in den Messreihen für die einzelnen Kalibriergase) auftreten. Dann werden Kalibrierungen „wie gewöhnlich“, d. h. ohne Beachtung von Drift durchgeführt. Über längere Zeiträume wirkt sich jedoch die Drift dahingehend aus, dass die Kalibrierung „nicht mehr stimmt“. Um dem zu begegnen, wird neu kalibriert (siehe 6.2.2). Zusätzlich werden die Drifteffekte, die zwischen den beiden Kalibrierungen aufgetreten sind, korrigiert. Das kann alternativ auf der Ebene der Signalwerte (Peakflächen o. ä.) oder auf der Ebene der Analysenwerte (Analytgehalte) geschehen. Näheres dazu in B.3.2.

Ist die Drift so stark ausgeprägt, dass bereits in dem für eine Kalibrierung erforderlichen Zeitraum signifikante Änderungen der Signalwerte (d. h. signifikante Trends in den Messreihen für die einzelnen Kalibriergase) auftreten, so muss die Drift bereits bei der Kalibrierung berücksichtigt werden. Dazu sind Messstrategien erforderlich, bei denen die Kalibriergase nicht vor und nach einer längeren Serie von Probenmessungen sondern abwechselnd mit den Analysenproben gemessen werden („verschachtelte Messungen“). Das ermöglicht ein „Nachführen“ der Kalibrierung. Näheres dazu in B.3.3.

6.3 Einzelanalysen/verschachtelte Messungen

6.3.1 Allgemeines

Die blockweise Durchführung von Kalibrier- und Probenmessungen eignet sich für die Analyse von Serien gleichartiger Analysenproben mit einem stabilen Messsystem. Bei Einzelanalysen — für jede Probe wird eine spezifische Kalibrierung durchgeführt — mit einem stabilen Messsystem ist zwar eine Trennung von Kalibriermessungen und Probenmessungen grundsätzlich möglich, aber eine Verschachtelung der Messungen wirkt der Unterschätzung der Reproduzierbarkeiten (laborinterne Vergleichsbedingungen) entgegen. Bei Drift ist die Verschachtelung von Kalibrier- und Probenmessungen eine bewährte Strategie zur Kompensation von Drifteffekten.

Korrekturen von Abweichungen bei den Messbedingungen sind bei verschachtelten Messungen in der Regel nicht erforderlich. Da in diesem Fall die Kalibriergase, das Qualitätskontrollgas und die Analysenproben abwechselnd nacheinander gemessen und ausschließlich zeitlich benachbarte Messungen gemeinsam ausgewertet werden, kann von annähernd identischen Messbedingungen bei den miteinander verglichenen Signalwerten ausgegangen werden.

Bei verschachtelten Messungen muss die in 6.1 beschriebene Datenauswertung abgewandelt werden. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten für Sequenzen von Messungen an Kalibrier- und Analysenproben ist eine umfassende Beschreibung im Rahmen dieser Norm nicht möglich. Stattdessen werden im Folgenden einige Grundsätze für die Durchführung und Auswertung derartiger Messungen sowie beispielhaft für einige Sequenzen die Bestimmung des Probengehalts und seiner Unsicherheit beschrieben.

6.3.2 Ein- und Zweipunktkalibrierung

6.3.2.1 Grundsätze

Sequenzen für die Analyse einer Probe: Eine Sequenz besteht aus Messungen an der betreffenden Probe und allen erforderlichen Kalibriergasen. Sie wird in geeignete, gleichartige Teilsequenzen zerlegt. Jede derartige Teilsequenz wird ausgewertet, d. h. aus den Messwerten der Teilsequenz wird ein Schätzwert für den Gehalt der Probe bestimmt. Von den so erhaltenen Schätzwerten werden der Mittelwert und die Standardabweichung des Mittelwertes berechnet. Der Mittelwert ist das Ergebnis der Analyse. Die Unsicherheit des Mittelwerts wird berechnet aus der Standardabweichung des Mittelwertes und der Unsicherheit der (Referenzwerte der) Kalibriergase.

Die Teilsequenzen dürfen nicht überlappen, müssen Messungen an der betreffenden Probe und allen erforderlichen Kalibriergasen enthalten und sollten möglichst kurz sein, damit sich Drift so wenig wie möglich auswirkt.

Hinweis Bei überlappenden Teilsequenzen sind die aus den einzelnen Teilsequenzen erhaltenen Werte für den Analytgehalt der Probe nicht unabhängig und dürfen deshalb nicht nach dem üblichen statistischen Schema für Messreihen (Bildung von Mittelwert, Standardabweichung, Standardabweichung des Mittelwerts) ausgewertet werden.

Sequenzen für die Analyse mehrerer Proben: Für die Teilsequenzen zu je einer Probe gelten die obigen Regeln. Wird auf Unabhängigkeit der Ergebnisse für die beiden Proben Wert gelegt (z. B. bei Messung einer Analysenprobe und einer Qualitätskontrollprobe in einer Sequenz), so dürfen auch die Teilsequenzen zu verschiedenen Proben nicht überlappen.

Im Folgenden werden als einfachste Möglichkeit minimale Teilsequenzen, bestehend aus je einer Messung an der jeweiligen Probe (P bzw. Q) und dem Kalibriergas (K) bzw. den beiden Kalibriergasen (H und T) behandelt. Spülgänge sind nicht berücksichtigt.

6.3.2.2 Beispiele für die Einpunktkalibrierung

BEISPIEL 1 KPKPKP..., ausgewertet als n -mal (KP)

Die n Messwertpaare (y_{K_i}, y_{P_i}) werden nach Gleichung (3) ausgewertet. Aus der dabei erhaltenen Folge von Werten x_{P_i} des Gehalts der Probe werden der Mittelwert und die Standardabweichung des Mittelwerts bestimmt:

$$\bar{x}_P = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_{P_i} \quad (12)$$

$$s(\bar{x}_P) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (x_{P_i} - \bar{x}_P)^2} \quad (13)$$

Im Text und in den Gleichungen (12) und (13) wird der Einfachheit halber der Index „P“ anstelle von „Probe“ verwendet.

Für die Validierung und die Berechnung der vollständigen Messunsicherheit werden zusätzlich entsprechende Messergebnisse an einem Qualitätskontrollgas benötigt, siehe nachfolgendes Beispiel.

BEISPIEL 2 KPKQKPKQ..., ausgewertet als n -mal (KP) und n -mal (KQ)

Die Messwertpaare für die Analysenprobe P und das Qualitätskontrollgas Q werden jeweils nach Gleichung (3) ausgewertet. Anschließend werden für beide Proben der Mittelwert und die Standardabweichung des Mittelwerts bestimmt. Ist die Abweichung des Mittelwerts für das Qualitätskontrollgas vom Referenzwert akzeptabel, so wird mit den zuvor genannten Kennwerten (bzw. den entsprechenden relativen Standardabweichungen) die vollständige Messunsicherheit für den Gehalt der Analysenprobe (als relative Standardunsicherheit) wie folgt berechnet.

$$u_{\text{rel}}(\bar{x}_P) = \sqrt{s_{\text{rel}}^2(\bar{x}_P) + s_{\text{rel}}^2(\bar{x}_Q) + u_{\text{rel}}^2(x_{\text{refK}}) + u_{\text{rel}}^2(x_{\text{refQ}}) + \left(\frac{\bar{x}_Q - x_{\text{refQ}}}{x_{\text{refQ}}} \right)^2} \quad (14)$$

In Gleichung (14) werden der Einfachheit halber die Indizes „P“ und „Q“ anstelle von „Probe“ und „messQ“ verwendet.

Hinweis Bei dieser Auswertung wird davon ausgegangen, dass die Auswirkungen der Drift innerhalb der Zeitspanne für die Messung einer Teilsequenz (KP) bzw. (KQ) vernachlässigbar klein sind. Ist die Drift so stark, dass sich das Antwortverhalten des Messsystems bereits zwischen unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen signifikant ändert, so muss mit systematisch falschen Ergebnissen gerechnet werden. Bei fortlaufend fallender Empfindlichkeit des Messsystems „sieht“ in einer Teilsequenz (KP) die Analysenprobe stets eine kleinere Empfindlichkeit als das Kalibriergas, was einen systematischen Unterbefund zur Folge hat. Dieser Effekt tritt jedoch auch bei den Teilsequenzen (KQ) auf und bleibt deshalb nicht unbemerkt.

Beispiele für die Zweipunktkalibrierung werden in A.5 behandelt.

6.3.3 Mehrpunktkalibrierung (Regressionsverfahren)

Die Mehrpunktkalibrierung (Regressionsverfahren) erfordert eine andere Strategie für verschachtelte Messungen als die Ein- und Zweipunktkalibrierung. Eine Auswertung minimaler Teilsequenzen (je einer Messung an der jeweiligen Probe und allen Kalibriergasen) nach der Methode der kleinsten Quadrate ist nicht sinnvoll.

Soll die Verschachtelung lediglich der Unterschätzung der Reproduzierbarkeiten entgegenwirken, so werden die benötigten Mehrfachmessungen an den Kalibriergasen und der Analysenprobe/den Analysenproben „gut gemischt“. Diese Mischung kann systematisch oder zufällig (Zufallszahlengenerator) herbeigeführt werden. Es bleibt bei der getrennten Auswertung der Messungen für jedes Gas: Bildung des Mittelwerts $\bar{y}$, der Standardabweichung $s(y)$ und der Standardabweichung des Mittelwerts $s(\bar{y}) = s(y)/\sqrt{n}$. Soll mit der Verschachtelung eine Driftkompensation erreicht werden, so muss die Abfolge der Messungen so gestaltet werden, dass die Kalibrierung laufend nachgeführt werden kann. Näheres dazu in B.3.3.

7 Auswertung der Messergebnisse für die vollständige Zusammensetzung

7.1 Allgemeines

Bei der Bestimmung der vollständigen Zusammensetzung von Gasgemischen, insbesondere von Erdgas werden häufig zwei Auswertungsschritte verwendet, die bei der Unsicherheitsbetrachtung besonders berücksichtigt werden müssen: Normierung und Differenzverfahren. Dabei ist die Normierung universell anwendbar, während das Differenzverfahren für Gasgemische mit einer dominierenden Hauptkomponente (Stoffmengenanteil mindestens 50 %) gedacht ist. Bei Erdgas (dominierende Hauptkomponente: Methan) werden beide Verfahren alternativ verwendet. Die nachfolgende Beschreibung der Datenauswertung bei Normierung, 7.2 und A.6, ist allgemein gehalten. Die Datenauswertung beim Differenzverfahren, 7.3 und A.7, wird am Beispiel der Erdgasanalyse beschrieben. Die Beschreibung gilt sinngemäß auch für andere Gasgemische mit einer dominierenden Hauptkomponente.

7.2 Normierung

Die analytisch ermittelten Stoffmengenanteile x_i der Komponenten werden mit einem gemeinsamen Faktor auf 1 normiert.

$$x_i^{(n)} = \frac{x_i}{\sum_{k=1}^N x_k} \quad (15)$$

Die Summe der normierten Stoffmengenanteile ist gleich 1. Neben diesem vordergründigen Zweck bewirkt die Normierung eine Kompensation konstant-proportionaler Messabweichungen, z. B. bedingt durch Luftdruckschwankungen bei der Probenaufgabe.

ANMERKUNG Die Normierung nach Gleichung (15) setzt voraus, dass alle Komponenten aus derselben Injektion bestimmt wurden.

Die Normierung ist nur zulässig, wenn die Summe der unnormierten Stoffmengenanteile zwischen 0,98 und 1,02 liegt. Liegt die Summe außerhalb dieses Toleranzbereichs, so ist die Analyse ungültig. Das Ergebnis wird verworfen und die Ursache der Fehlanalyse untersucht.

Es wird empfohlen, vor der Normierung eine Korrektur der Analysenwerte betreffs Abweichungen der Messbedingungen (Druck, Temperatur) von den Kalibrierbedingungen durchzuführen. Dann sollten die Abweichungen der Summe von 1 durch die analytische Messunsicherheit der Komponentengehalte und die Messunsicherheit von Druck und Temperatur erklärbar sein. Andernfalls besteht die Gefahr, dass die Abweichung durch eine fehlerhafte Messung der Hauptkomponente verursacht wurde. In solchen Fällen werden durch die Normierung die Ergebnisse für alle anderen Komponenten verfälscht.

Zwischen den Messabweichungen in den unnormierten Analysenwerten bestehen in der Regel erhebliche Korrelationen, u. a. aufgrund von Abweichungen der Messbedingungen von den Kalibrierbedingungen. Durch die Normierung werden diese Korrelationen weitgehend beseitigt, dafür aber neue Korrelationen eingeführt. Diese Umstände bereiten bei der Berechnung der Messunsicherheit für die normierten Stoffmengenanteile durch Unsicherheitsfortpflanzung auf Grundlage der Auswertungsgleichung (15) erhebliche Probleme. Da die Korrelationen im Wesentlichen die Reproduzierbarkeit betreffen, während die systematischen Effekte (Kalibrierung) für die einzelnen Komponenten weitgehend von einander unabhängig sind, wird die Messunsicherheit der normierten Stoffmengenanteile mit einem Kombinationsverfahren bestimmt.

- Der „Reproduzierbarkeitsanteil“ wird als Standardabweichung des Mittelwerts normierter Analysenwerte aus Mehrfachanalysen bestimmt.
- Der „systematische Anteil“ wird durch Unsicherheitsfortpflanzung aus den Kalibrierunsicherheiten der unnormierten (und unkorrigierten) Analysenwerte bestimmt, ggf. ergänzt durch den jeweiligen Unsicherheitsbeitrag des Qualitätskontrollgases.

Die Analysen werden mehrfach (mindestens 6-mal, für Präzisionsanalysen 10-mal) unter laborinternen Vergleichsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse (Stoffmengenanteile der Komponenten) jeder einzelnen Analyse werden normiert. Die Daten werden nach A.6 ausgewertet.

Ist für sämtliche Komponenten auf dem betreffenden Konzentrationsniveau die „Verfahrensstandardabweichung“ bekannt (Regelkarte), so genügen 4 Analysen je Gas.

7.3 Differenzverfahren

Der Gehalt der Hauptkomponente Methan (Komponente 1) wird nicht direkt sondern als Differenz zu 1 bestimmt.

$$x_1 = 1 - \sum_{k=2}^N x_k \quad (16)$$

Damit wird dem Umstand Rechnung getragen, dass hohe Methangehalte häufig schwierig zu bestimmen sind (Abweichungen von der Linearität).

Dieses Verfahren ist nur nach einer Korrektur der Analysenwerte betreffs Abweichungen der Messbedingungen (Druck, Temperatur) von den Kalibrierbedingungen zulässig. Überdies muss sichergestellt sein, dass der Analyse keine wesentlichen Anteile anderer Bestandteile des Gasgemischs entgangen sind.

Zwischen den Messabweichungen in den Analysenwerten bestehen in der Regel erhebliche Korrelationen, die auch von der o. a. Korrektur nicht völlig beseitigt werden. Durch die Bestimmungen des Methangehalts als Differenz werden überdies Korrelationen zwischen dem Methangehalt und dem Gehalt aller anderen Komponenten eingeführt. Weiterhin bedingt die Korrektur auf Kalibrierbedingungen einen zusätzlichen Unsicherheitsbeitrag, der ebenfalls von Korrelationen betroffen ist. Diese Umstände bereiten bei der Berechnung der Messunsicherheit durch Unsicherheitsfortpflanzung erhebliche Probleme. Da die Korrelationen im Wesentlichen die Reproduzierbarkeit betreffen, während die systematischen Effekte (Kalibrierung) für die einzelnen Komponenten weitgehend von einander unabhängig sind, wird die Messunsicherheit der normierten Stoffmengenanteile mit einem Kombinationsverfahren bestimmt.

- Der „Reproduzierbarkeitsanteil“ wird als Standardabweichung des Mittelwerts der korrigierten Analysenwerte (bzw. des aus den korrigierten Analysenwerten der anderen Komponenten berechneten Methangehalts) aus Mehrfachanalysen bestimmt.
- Der „systematische Anteil“ wird durch Unsicherheitsfortpflanzung aus den Kalibrierunsicherheiten der unkorrigierten Analysenwerte bestimmt, ggf. ergänzt durch den jeweiligen Unsicherheitsbeitrag des Qualitätskontrollgases.

Die Analysen werden mehrfach (mindestens 6-mal, für Präzisionsanalysen 10-mal) unter laborinternen Vergleichsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse (Stoffmengenanteile der Komponenten) jeder einzelnen Analyse werden korrigiert und der Methangehalt als Differenz berechnet. Die Daten werden nach A.7 ausgewertet.

Ist für sämtliche Komponenten auf dem betreffenden Konzentrationsniveau die „Verfahrensstandardabweichung“ bekannt (Regelkarte), so genügen 4 Analysen je Gas.

Anhang A (normativ)

Routinen zur Auswertung von Messergebnissen

A.1 Bestimmung der Standardunsicherheit von Signalwerten

Die Auswertungsgleichungen dieser Norm gelten sowohl für Einzelmessungen als auch für Mehrfachmessungen an den betreffenden Gasen (Analysenproben, Kalibrier gases, Qualitätskontroll gases). Ist y der Signalwert für eine einzelne Messung an einem Gas, so gilt für die betreffende Standardunsicherheit $u(y) = s_y$. Dabei ist s_y die in diesem Bereich gültige Verfahrensstandardabweichung; sie wird aus regelmäßigen Qualitätskontrollmessungen (Regelkarte) an einem hierfür ausgewählten Gasgemisch (in der Regel einem Referenzgas) bestimmt. Ist y der Mittelwert von n Werten aus Mehrfachmessungen an einem Gas, so gilt für die betreffende Standardunsicherheit $u(y) = s_y / \sqrt{n}$. Auch in diesem Fall wird die in diesem Bereich gültige Verfahrensstandardabweichung s_y verwendet. Bei mindestens 6 Messwerten kann alternativ für s_y direkt die Standardabweichung der betreffenden Messreihe verwendet werden.

Hinweis Nach Möglichkeit sollte die Standardabweichung der aktuellen Messreihe auf Verträglichkeit mit einem entsprechenden Schätzwert der Verfahrensstandardabweichung geprüft werden. Ist die aktuelle Standardabweichung erheblich größer als die Verfahrensstandardabweichung, so muss das Analysenverfahren überprüft werden.

A.2 Validierung und Messunsicherheit für die Einpunktkalibrierung

Der Ansatz einer Geraden durch den Ursprung, die durch Einpunktkalibrierung bestimmt wird, ist in der Regel nur in einer engen Umgebung des Kalibrierwertes brauchbar. Wie weit dieser Bereich gewählt wird, hängt entscheidend vom Verhalten des Messsystems und den Ergebnissen der Methodvalidierung ab. Ist z. B. mit Nichtlinearität oder signifikantem Blindwert (Achsenabschnitt) der Kalibrierkurve zu rechnen, so sollte der Anwendungsbereich der Einpunktkalibrierung sehr eng gewählt werden (Richtwert: höchstens ± 10 % relativ). Ist die Kalibrierkurve hingegen über mehrere Zehnerpotenzen nachweislich linear und „blindwertfrei“, und liegt der Kalibrierwert in der Mitte des Linearitätsbereichs, so ist ein relativ weiter Anwendungsbereich der Einpunktkalibrierung zulässig. In jedem Fall muss die Gültigkeit einer Einpunktkalibrierung durch Messung an einem Qualitätskontrollgas validiert werden.

Für die Validierung wird ein Qualitätskontrollgas (in der Regel ein zusätzliches Kalibrier gas, ggf. auch ein anderes mit einem Referenzverfahren analysiertes Gas) mit einem höheren Gehalt, $x_{\text{refQ}} = x_{\text{refK}} \cdot (100 + X) \%$ (siehe jedoch letzter Absatz) verwendet. Das Gas wird mehrfach analysiert und der gefundene Gehalt x_{messQ} wird mit dem Referenzwert x_{refQ} verglichen. Die festgestellte Abweichung $\delta_Q = x_{\text{messQ}} - x_{\text{refQ}}$ wird in Hinblick auf die geforderte Unsicherheit bewertet (z. B. Vorgabe: Abweichung höchstens 2 % relativ). Ist die festgestellte Abweichung akzeptabel, so darf die Auswertungsgleichung

$$x_{\text{Probe}} = \frac{y_{\text{Probe}} \cdot x_{\text{refK}}}{y_{\text{K}}} \quad (\text{A.1})$$

im Messbereich $x_{\text{refK}} \cdot (100 - X) \% \leq x_{\text{Probe}} \leq x_{\text{refK}} \cdot (100 + X) \%$ verwendet werden. Die relative Standardunsicherheit der so erhaltenen Analysenergebnisse wird wie folgt bestimmt.

$$u_{\text{rel}}^2(x_{\text{Probe}}) = u_{\text{budget,rel}}^2(x_{\text{Probe}}) + \Delta_{\text{E,rel}}^2(x_{\text{Probe}}) \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist die „Budgetunsicherheit“ gegeben durch

$$u_{\text{budget,rel}}^2(x_{\text{Probe}}) = u_{\text{rel}}^2(y_{\text{Probe}}) + u_{\text{rel}}^2(y_{\text{K}}) + u_{\text{rel}}^2(x_{\text{refK}}) \quad (\text{A.3})$$

Der zusätzliche Unsicherheitsbeitrag des Qualitätskontrollgases wird wie folgt berechnet.

$$\Delta_{\text{E,rel}}^2(x_{\text{Probe}}) = u_{\text{rel}}^2(y_{\text{Q}}) + u_{\text{rel}}^2(x_{\text{refQ}}) + \left(\frac{x_{\text{messQ}} - x_{\text{refQ}}}{x_{\text{refQ}}} \right)^2 \quad (\text{A.4})$$

ANMERKUNG Von Spurengehalten abgesehen, sind Messabweichungen in der Regel annähernd proportional zum Gehalt. Deshalb werden die Kenngrößen für das Qualitätskontrollgas als relative Größen auf die Analysenproben übertragen.

Werden nur Proben mit Gehalten unterhalb des Kalibrierwertes analysiert, so darf für die Validierung auch ein Qualitätskontrollgas mit einem Gehalt unterhalb des Kalibrierwertes verwendet werden. In diesem Fall gelten die nach den Gleichungen (A.1) bis (A.4) erhaltenen Ergebnisse für den einseitig abgegrenzten Messbereich $x_{\text{refQ}} \leq x_{\text{Probe}} \leq x_{\text{refK}}$.

A.3 Validierung und Messunsicherheit für die Zweipunktkalibrierung

Der Ansatz einer Geraden, die durch Zweipunktkalibrierung bestimmt wird, sollte nur in dem Intervall zwischen den beiden Kalibrierwerten verwendet werden (Interpolation). Eine Extrapolation über diesen Bereich hinaus ist grundsätzlich möglich, erfordert jedoch höheren Aufwand bei der Validierung und wird hier nicht behandelt.

Auch für die Zweipunktkalibrierung gilt: Wie weit der Anwendungsbereich (d. h. das Intervall zwischen den Kalibrierwerten) gewählt wird, hängt entscheidend vom Verhalten des Messsystems und den Ergebnissen der Methodenvalidierung ab. Ist z. B. mit Nichtlinearität der Kalibrierkurve zu rechnen, so sollte der Anwendungsbereich der Zweipunktkalibrierung sehr eng gewählt werden (Richtwert: höchstens $\pm 10 \%$ relativ). Ist die Kalibrierkurve hingegen über mehrere Zehnerpotenzen nachweislich linear, so ist ein entsprechend weiter Kalibrierbereich zulässig. In jedem Fall muss die Gültigkeit einer Zweipunktkalibrierung durch Messung an einem Qualitätskontrollgas validiert werden.

Für die Validierung der Interpolation wird ein Qualitätskontrollgas (in der Regel ein zusätzliches Kalibriergas, ggf. auch ein anderes mit einem Referenzverfahren analysiertes Gas) mit einem Gehalt x_{refQ} zwischen den Kalibrierwerten x_{refT} und x_{refH} verwendet. Das Gas wird mehrfach analysiert, und der gefundene Gehalt x_{messQ} wird mit dem Referenzwert x_{refQ} verglichen. Wie bei der Einpunktkalibrierung wird die festgestellte Abweichung $\delta_{\text{Q}} = x_{\text{messQ}} - x_{\text{refQ}}$ in Hinblick auf die geforderte Unsicherheit bewertet (z. B. Vorgabe: Abweichung höchstens 0,5 % relativ). Zusätzlich erfolgt eine Prüfung auf statistische Signifikanz.

Zu diesem Zweck wird zunächst das Unsicherheitsbudget für die Auswertungsgleichung

$$x_{\text{Probe}} = \frac{(y_{\text{H}} - y_{\text{Probe}})x_{\text{refT}} + (y_{\text{Probe}} - y_{\text{T}})x_{\text{refH}}}{y_{\text{H}} - y_{\text{T}}} \quad (\text{A.5})$$

erstellt. Mit dem Unsicherheitsbudget wird die Standardunsicherheit $u_{\text{budget}}(x_{\text{messQ}})$ berechnet. Für die Signifikanzprüfung der festgestellten Abweichung $\delta_{\text{Q}} = x_{\text{messQ}} - x_{\text{refQ}}$ gilt folgendes Kriterium:

- Bei $(x_{\text{messQ}} - x_{\text{refQ}})^2 \leq 4[u_{\text{budget}}^2(x_{\text{messQ}}) + u^2(x_{\text{refQ}})]$ ist die Abweichung nicht signifikant.
- Bei $(x_{\text{messQ}} - x_{\text{refQ}})^2 > 4[u_{\text{budget}}^2(x_{\text{messQ}}) + u^2(x_{\text{refQ}})]$ ist die Abweichung signifikant.

ANMERKUNG Wird auf beiden Seiten der obigen Ungleichungen die Wurzel gezogen, so wird klar, dass bei dieser Prüfung der Betrag der Abweichung mit der erweiterten Unsicherheit ($k = 2$) der Abweichung verglichen wird.

Ist die festgestellte Abweichung akzeptabel, so darf die Auswertungsgleichung (A.5) wie vorgesehen verwendet werden. Die Standardunsicherheit der so erhaltenen Analysenergebnisse wird wie folgt bestimmt.

$$u^2(x_{\text{Probe}}) = u_{\text{budget}}^2(x_{\text{Probe}}) + \Delta_Z^2(x_{\text{Probe}}) \quad (\text{A.6})$$

Dabei wird die „Budgetunsicherheit“ nach Gleichung (B.6) oder durch numerische Unsicherheitsfortpflanzung (siehe B.1) berechnet. Für den Beitrag des Qualitätskontrollgas gilt

(a) bei nicht-signifikanter Abweichung am Qualitätskontrollgas

$$\Delta_Z^2(x_{\text{Probe}}) = \left(\frac{x_{\text{Probe}}}{x_{\text{refQ}}} \right)^2 \left[u_{\text{rep}}^2(x_{\text{messQ}}) + u^2(x_{\text{refQ}}) \right] \quad (\text{A.7})$$

(b) bei signifikanter Abweichung am Qualitätskontrollgas

$$\Delta_Z^2(x_{\text{Probe}}) = \left(\frac{x_{\text{Probe}}}{x_{\text{refQ}}} \right)^2 \left[u_{\text{rep}}^2(x_{\text{messQ}}) + u^2(x_{\text{refQ}}) + (x_{\text{messQ}} - x_{\text{refQ}})^2 \right] \quad (\text{A.8})$$

Dabei ist $u_{\text{rep}}(x_{\text{messQ}})$ der Reproduzierbarkeitsanteil von $u_{\text{budget}}(x_{\text{messQ}})$, d. h. es gilt

$$u_{\text{rep}}^2(x_{\text{messQ}}) = \frac{u^2(y_{\text{Q}})}{B^2} = \left(\frac{x_{\text{refH}} - x_{\text{refT}}}{y_{\text{H}} - y_{\text{T}}} \right)^2 u^2(y_{\text{Q}}) \quad (\text{A.9})$$

ANMERKUNG Von Spurengehalten abgesehen, sind Messabweichungen in der Regel annähernd proportional zum Gehalt. Deshalb werden die Kenngrößen für das Qualitätskontrollgas als relative Größen auf die Analysenproben übertragen.

A.4 Aufteilung der Messunsicherheit nach systematischen und zufälligen Effekten

Die Standardunsicherheit für ein mittels Kalibrierung erhaltenes Analysenergebnis setzt sich aus zwei Beiträgen von unterschiedlichem Charakter zusammen:

$$u^2(x_{\text{Probe}}) = u_{\text{rep}}^2(x_{\text{Probe}}) + u_{\text{sys}}^2(x_{\text{Probe}}) \quad (\text{A.10})$$

Der erste Summand ist der Beitrag der (begrenzten) Reproduzierbarkeit der Analyse: $u_{\text{rep}}(x_{\text{Probe}})$ ist die Standardabweichung des Mittelwerts der Ergebnisse bei mehrfacher Durchführung der Analyse unter den gegebenen Bedingungen.

Bei blockweiser Messung von Kalibrierproben und Analysenproben erfasst dieser Unsicherheitsanteil die Variabilität der Messungen an der jeweiligen Analysenprobe. Ist $s(y_{\text{Probe}})$ die Standardabweichung der Signalwerte aus Mehrfachanalysen, so gilt: $u_{\text{rep}}(x_{\text{Probe}}) = s(y_{\text{Probe}}) / \text{Steigung der Kalibrierfunktion}$. Bei verschachtelten Messungen an Kalibrierproben und Analysenproben erfasst dieser Unsicherheitsanteil auch die Variabilität der Messungen an den betreffenden Kalibrierproben.

Der zweite Summand $u_{\text{sys}}(x_{\text{Probe}})$ ist der kombinierte Unsicherheitsbeitrag der Effekte, deren Auswirkung auf das Analysenergebnis bei mehrfacher Durchführung gleich ist, und die daher von der Ergebnisstreuung nicht erfasst werden. Bei blockweiser Messung von Kalibrierproben und Analysenproben ist das die Kalibrierunsicherheit, d. h. der kombinierte Beitrag der Streuung der Kalibriermessungen und der Unsicherheit der Kalibrierwerte. Dazu kommt ggf. noch der Beitrag aus den Validierungsmessungen am Qualitätskontrollgas. Bei verschachtelten Messungen an Kalibrierproben und Analysenproben ist der Beitrag der Variabilität der Kalibriermessungen bereits in $u_{\text{rep}}(x_{\text{Probe}})$ erfasst. Dann beschränkt sich $u_{\text{sys}}(x_{\text{Probe}})$ auf die Unsicherheitsbeiträge der Kalibrierwerte und der Validierungsmessungen.

Bei blockweiser Messung von Kalibrierproben und Analysenproben lassen sich die beiden Beiträge rechnerisch wie folgt trennen:

$$u_{\text{rep}}(x_{\text{Probe}}) = c_{yP} \cdot u(y_{\text{Probe}}) \quad (\text{A.11})$$

$$u_{\text{sys}}(x_{\text{Probe}}) = u(x_{\text{Probe}}) \text{ für } u(y_{\text{Probe}}) = 0$$

Dabei ist c_{yP} der Anstieg der Analysenfunktion (bzw. der Kehrwert des Anstiegs der Kalibrierfunktion). Die Kalibrierunsicherheit $u_{\text{kal}}(x_{\text{Probe}})$ wird als $u_{\text{budget}}(x_{\text{Probe}})$ für $u(y_{\text{Probe}}) = 0$ erhalten.

Bei verschachtelten Messungen an Kalibrierproben und Analysenproben wird $u_{\text{rep}}(x_{\text{Probe}})$ direkt als Standardabweichung des Mittelwerts der Ergebnisse bei mehrfacher Durchführung der Analyse bestimmt. Der systematische Anteil $u_{\text{sys}}(x_{\text{Probe}})$ wird aus der Gleichung zur Berechnung der vollständigen Standardunsicherheit erhalten, wobei in diesem Fall (anders als bei blockweisen Messungen) die Unsicherheit aller Signalwerte (Analysenprobe und Kalibrierprobe/n) gleich Null gesetzt wird.

Die Aufteilung der Messunsicherheit nach systematischen und zufälligen Effekten wird für die Berechnung der Standardunsicherheit von Mittelwerten benötigt. Für einen Mittelwert aus n Einzelergebnissen gilt

$$u(\bar{x}_{\text{Probe}}) = \sqrt{\frac{u_{\text{rep}}^2(x_{\text{Probe}})}{n} + u_{\text{sys}}^2(x_{\text{Probe}})} \quad (\text{A.12})$$

wobei $u_{\text{rep}}(x_{\text{Probe}})$ und $u_{\text{sys}}(x_{\text{Probe}})$ die (jeweils als gleich angenommenen) Unsicherheitskomponenten für die Einzelwerte sind.

Von besonderer Bedeutung ist die Aufteilung bei der Ermittlung der Messunsicherheit für die vollständige Zusammensetzung von Gasgemischen. Dabei werden die Kalibrierunsicherheit und der Unsicherheitsbeitrag des Qualitätskontrollgases getrennt behandelt, siehe Abschnitt 7 im Hauptteil und nachfolgende Abschnitte A.6, A.7 und C.2.3.

A.5 Zweipunktkalibrierung bei verschachtelten Messungen

In diesem Abschnitt wird die Auswertung verschachtelter Messungen bei der Zweipunktkalibrierung an zwei einfachen Fällen behandelt. Die Darstellung schließt sich an 6.3.1 an und setzt die dortige Folge von Fallbeispielen fort.

BEISPIEL 1 HPTHPTHTPT..., ausgewertet als n -mal (HPT)

Die n Messwerttripel (y_{Hi}, y_{Pi}, y_{Ti}) werden nach Gleichung (6) ausgewertet. Aus der dabei erhaltenen Folge von Werten x_{Pi} des Gehalts der Probe werden der Mittelwert und die Standardabweichung des Mittelwerts bestimmt. Mit diesen Kennwerten wird die (ggf. unvollständige) kombinierte Standardunsicherheit aus dem Unsicherheitsbudget der Auswertungsgleichung wie folgt berechnet.

$$u_{\text{budget}}(\bar{x}_P) = \sqrt{s^2(\bar{x}_P) + c_{xH}^2 \cdot u^2(x_{\text{refH}}) + c_{xT}^2 \cdot u^2(x_{\text{refT}})} \quad (\text{A.13})$$

Dabei werden die Koeffizienten c_{xH} und c_{xT} aus dem Unsicherheitsbudget nach Gleichung (8) verwendet. Im Text und in Gleichung (A.13) wird der Einfachheit halber der Index „P“ anstelle von „Probe“ verwendet.

Für die Validierung und die Berechnung der vollständigen Messunsicherheit werden zusätzlich entsprechende Messergebnisse für ein Qualitätskontrollgas benötigt, siehe nachfolgendes Beispiel.