

DIN EN ISO 15796

ICS 71.040.40

**Gasanalyse –
Untersuchung und Behandlung von systematischen Abweichungen
(ISO 15796:2005);
Deutsche Fassung EN ISO 15796:2008**

Gas analysis –
Investigation and treatment of analytical bias (ISO 15796:2005);
German version EN ISO 15796:2008

Analyse des gaz –
Investigation et traitement des biais analytiques (ISO 15796:2005);
Version allemande EN ISO 15796:2008

Gesamtumfang 40 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 15796:2008) enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 15796:2005, die im Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of gases“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) ausgearbeitet wurde. Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

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

ISO 14111	siehe DIN EN ISO 14111
ISO 7504	siehe DIN V 51897
ISO 6143	siehe DIN EN ISO 6143
ISO 5725-3	siehe DIN ISO 5725-3
ISO 14956	siehe DIN EN ISO 14596

Zudem sei darauf hingewiesen, dass der „*Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*“ als DIN V ENV 13005 veröffentlicht wurde.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN V 51897, *Gasanalyse — Begriffe und Erläuterungen*

DIN V ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

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

DIN EN ISO 14111, *Erdgas — Leitlinien für die Rückführbarkeit in der Analytik*

DIN EN ISO 14596, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Schwefelgehaltes — Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN ISO 5725-3, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter Zwischenbedingungen*

Deutsche Fassung

**Gasanalyse —
Untersuchung und Behandlung von systematischen
Abweichungen
(ISO 15796:2005)**

Gas analysis —
Investigation and treatment of analytical bias
(ISO 15796:2005)

Analyse des gaz —
Investigation et traitement des biais analytiques
(ISO 15796:2005)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 30. Juli 2008 angenommen.

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

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

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



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

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

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Begriffe	5
3 Symbole	7
4 Systematische Abweichungen aufgrund von Gerätedrift	7
4.1 Kurzbeschreibung	7
4.2 Stabilitätsüberwachung	8
4.3 Driftkorrektur	10
5 Systematische Abweichungen aufgrund von Effekten der Probenzusammensetzung	14
5.1 Kurzbeschreibung	14
5.2 Lokale Behandlung systematischer Abweichungen.....	16
5.3 Behandlung systematischer Abweichungen bei weitem Messbereich.....	28
6 Behandlung von Querempfindlichkeiten	33
Anhang A (normativ) Kritische Werte für den Trendtest	34
Anhang B (informativ) Spezielles zur Messunsicherheit	35
Literaturhinweise	38

Vorwort

Der Text von ISO 15796:2005 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of gases“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 15796:2008 durch das Technische Komitee CEN/SS 21 „Gaseous fuels and combustible gas“ übernommen, dessen Sekretariat vom CMC gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2009, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2009 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können, ohne dass diese vorstehend identifiziert wurden. CEN [und/oder] CENELEC sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 15796:2005 wurde vom CEN als EN ISO 15796:2008 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Die messtechnische Rückführung gehört zu den zentralen Themen der Qualitätssicherung in der Gasanalyse. Im Allgemeinen wird sie definiert durch eine ununterbrochene Kette von Vergleichsmessungen, die das Analyseergebnis mit anerkannten Messnormalen in Beziehung bringen. Genauer gesagt, gilt ein Analyseergebnis als rückgeführt, wenn durch diese Vergleichsmessungen ein Nachweis erbracht ist, dass das Analyseergebnis keine signifikante systematische Abweichung aufweist – signifikant in Bezug auf die angegebene Messunsicherheit.

In der Regel erfolgt die Rückführung nicht individuell für einzelne Analyseergebnisse sondern pauschal für die Ergebnisse eines definierten Analysenverfahrens mit festgelegten Bereichen der Analytkonzentration und der Matrixzusammensetzung, kurz: für definierte Analysenverfahren. In diesem Sinne gilt ein Analysenverfahren als rückgeführt, wenn durch Messungen an repräsentativen Proben bekannter rückgeführter Zusammensetzung nachgewiesen wurde, dass es frei ist von systematischen Abweichungen, oder wenn solche Abweichungen korrigiert wurden. Für diese Messungen können Proben geeigneter Referenzgasgemische verwendet werden. Alternativ können andere repräsentative Gasproben parallel mit einem anerkannten Referenzverfahren analysiert werden.

Diese Internationale Norm stellt allgemein anwendbare Methoden bereit, mit denen die messtechnische Rückführung von Analysenverfahren hergestellt und nachgewiesen werden kann. Hierfür werden Referenzgasgemische oder analytische Referenzverfahren verwendet. Zweck dieser Norm ist die praktische Umsetzung der Prinzipien der ISO 14111 [1] und der ISO/TS 14167 [2] in Übereinstimmung mit den Prinzipien des Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement [Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen] (GUM) [3].

In dieser Internationalen Norm wird der Begriff „Konzentration“ mit zwei verschiedenen Bedeutungen verwendet:

- als allgemeiner Begriff für Größen, die bei der Analyse der Zusammensetzung von Gasgemischen gemessen werden, anstelle des Begriffs „Gehalt“ (englisch „content“, siehe ISO 7504 [4]);
- als Platzhalter für alle speziellen Größen, die bei der Analyse der Zusammensetzung von Gasgemischen gemessen werden, wie z. B. die Massenkonzentration oder der Stoffmengenanteil eines bestimmten Analyten (siehe ISO 7504 [4]).

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt eine allgemeine Methoden zur Ermittlung und Korrektur systematischer Abweichungen (Bias) bei Gasanalyseverfahren unter Verwendung von Referenzgasgemischen oder analytischen Referenzverfahren, sowie zur Ermittlung der mit einer Korrektur verbundenen Unsicherheit fest.

Die hauptsächlichen Quellen (bzw. Einflussfaktoren) für systematische Abweichungen von Analysenverfahren sind Gerätedrift (Zeit) und Querempfindlichkeiten (Matrixzusammensetzung). Darüber hinaus ändern sich die systematische Abweichungen in der Regel mit der Analytkonzentration. Dementsprechend werden in dieser Internationalen Norm Prozeduren für die beiden folgenden Teilaufgaben angegeben:

- Ermittlung und Korrektur von Drift für ein gasanalytisches Messsystem begrenzter Stabilität,
- Untersuchung und Behandlung systematischer Abweichungen bei einem stabilen gasanalytischen Messsystem für einen festgelegten Bereich der Probenzusammensetzung.

Die Prozeduren sind zur Verwendung bei der Entwicklung und Validierung von Gasanalyseverfahren gedacht, sowohl getrennt als auch in Kombination.

In dieser Internationalen Norm werden zwei verschiedene Vorgehensweisen bei der Behandlung systematischer Effekte für einen definierten Anwendungsbereich (Probenzusammensetzung) berücksichtigt:

- a) Verfolgung des beobachteten Abweichungsmusters und probenspezifische Korrektur des Effekts,
- b) Mittelung über die Effekte und Vergrößerung der Unsicherheit.

Dabei führt in der Regel die erste Vorgehensweise zu kleineren Unsicherheiten bei höherem Aufwand.

Der Einfachheit halber werden die in dieser Internationalen Norm behandelten Methoden als Prozeduren für die Analyse der Gaszusammensetzung, d. h. für die Messung der Konzentration eines festgelegten Analyten in einem Gasgemisch dargestellt. Sie sind jedoch ebenso anwendbar bei der Messung physikalisch-chemischer Kenngrößen von Gasen oder Gasgemischen, die für die Gasanalyse von Bedeutung sind, und die Übertragung in dieses Sachgebiet ist unproblematisch.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

2.1

Bias

Schätzwert für die systematische Abweichung

ANMERKUNG Da der wahre Wert einer Messgröße nicht genau bekannt sein kann, können systematische Abweichungen nicht genau bestimmt werden, sondern müssen unter Verwendung von Referenzwerten geschätzt werden.

2.2

Korrektur

Prozedur, mit der das unkorrigierte Ergebnis einer Messung berichtigt wird, um die systematische Abweichung auszugleichen

ANMERKUNG 1 Da systematische Abweichungen nicht genau bestimmt werden können, kann eine Korrektur niemals vollständig sein.

ANMERKUNG 2 Im VIM [5] wird der Begriff (dort als „Korrektion“ übersetzt) mit einer anderen Bedeutung verwendet.

2.3

Unsicherheit

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnten

[GUM:1993 [3], Definition 2.3.2]

2.4

Rückführbarkeit

Eigenschaft eines Messergebnisses oder des Wertes eines Normals, durch eine ununterbrochene Kette von Vergleichsmessungen mit angegebenen Messunsicherheiten auf geeignete Normale, im Allgemeinen internationale oder nationale Normale, bezogen zu sein

[VIM:1993 [5], Definition 6.10]

ANMERKUNG In ISO 14111 [1] wird der Begriff Rückführbarkeit definiert als Fähigkeit, durch dokumentierte Kalibrierungen unter Verwendung von Normalen bekannter Genauigkeit und Vergleichsmessungen bekannter Leistung einen Nachweis für die einem Messergebnis zugeschriebene Genauigkeit zu erbringen.

2.5

Referenzwert

Schätzwert einer Größe, mit angemessener Rückführung und angegebener Unsicherheit, der für einen festgelegten Zweck als Bezugswert verwendet wird

ANMERKUNG In der Gasanalyse werden die Referenzwerte für die Zusammensetzung oder für die physikalisch-chemischen Eigenschaften sehr oft mittels Referenzgasgemischen und analytischen Referenzverfahren erhalten.

2.6

Referenzgasgemisch

Gasgemisch, dessen Zusammensetzung hinreichend genau bekannt und stabil ist, um als Bezugsnormale der Zusammensetzung verwendet zu werden, von dem andere Zusammensetzungsdaten abgeleitet werden

[ISO 7504:2001 [4], Definition 4.1.1]

2.7

analytisches Referenzverfahren

Analysenverfahren mit der Fähigkeit, rückgeführte Ergebnisse mit hinreichend genau bekannter Unsicherheit zur Verwendung als Referenzwerte zu liefern

2.8

Drift

Langsame Änderung der Ausgangsgröße eines Messsystems bei konstanten Eingangsgrößen

2.9

Stabilität

<eines Messsystems>

Abwesenheit signifikanter Drift

2.10

Querempfindlichkeit

Durch Änderung der Matrixzusammensetzung hervorgerufene Änderung des analytischen Response für einen festgelegten Analyten

3 Symbole

A, B	festgelegte Driftkontrollgemische
b_i	Parameter eines Driftkorrekturmodells
δ	Abweichung (von einem Referenzwert)
I	betrachtete Störkomponente
M	betrachtetes Gasgemisch
m, n, N	Anzahl der Daten in einer Datenreihe
p	Anzahl der Korrekturparameter
Q	Wiederfindung (bezogen auf einen Referenzwert)
r	Anzahl der Referenzgasgemische bei einer Untersuchung auf systematische Abweichungen
R_i	Referenzgasgemische bei einer Untersuchung auf systematische Abweichungen
s	Standardabweichung einer Datenreihe
s_r	relative Standardabweichung einer Datenreihe (Variationskoeffizient)
s^2	Varianz einer Datenreihe
t	Zeit
$u(x)$	Standardunsicherheit eines Schätzwerts x
$u^2(x)$	Varianz eines Schätzwerts x
$u_r(x)$	relative Standardunsicherheit eines Schätzwerts x
$u(x, y)$	Kovarianz zwischen zwei Schätzwerten x und y
x, y	betrachteter Schätzwert
$\langle x \rangle$	Mittelwert mehrerer Schätzwerte x_i
X	betrachteter Analyt
Δ^2	mittlere quadratische sukzessive Differenz einer Datenreihe

4 Systematische Abweichungen aufgrund von Gerätedrift

4.1 Kurzbeschreibung

Dieser Abschnitt legt Prozeduren fest, um ein analytisches Messsystem auf Drift zu untersuchen und Korrekturmaßnahmen durchzuführen, falls signifikante Drift festgestellt wird.

Wenn erwartet wird, dass das analytische Messsystem stabil ist, wird ein „Driftkontrollgemisch“ in regelmäßigen Abständen gemessen. Für jeden festgelegten Analyten werden die Ergebnisse in einer Regelkarte festgehalten, und die Zeitreihe der Kontrolldaten wird fortlaufend überwacht. So lange diese Daten zufällig innerhalb der festgelegten Kontrollgrenzen variieren, ist damit der Nachweis erbracht, dass das Messsystem stabil ist. Monotoner Abfall oder Anstieg der Kontrolldaten weist auf Drift hin. Als Alternative zu dieser Sichtprüfung kann ein statistischer Test unter Verwendung sukzessiver Differenzen eingesetzt werden, um einen signifikanten Trend zu erkennen. Sobald die Drift signifikant wird, d. h. wenn Daten Kontrollgrenzen überschreiten, oder wenn ein signifikanter Trend festgestellt wird, wird das Messsystem für weitere Messungen gesperrt. Nach Beheben der Ursache und Rekalibrierung wird das Messsystem wieder in Betrieb genommen.

Das „Driftkontrollgemisch“ sollte alle aktuell gemessenen Analyten enthalten. Bei hinreichender Information über das Responseverhalten des Messsystems genügt gegebenenfalls eine repräsentative Teilmenge von Analyten.

Ist bereits bekannt, dass bei dem analytischen Messsystem signifikanter Drift auftritt, so besteht doch immerhin die Möglichkeit, dass das Driftverhalten nicht wesentlich von der Probenzusammensetzung abhängt. Dann könnte eine Driftkorrektur auf der Grundlage von Messungen an geeigneten „Driftkontrollgemischen“ durchgeführt werden. Um diese Möglichkeit zu prüfen, werden zwei Gemische verschiedener Zusammensetzung (verschiedene Konzentration der betreffenden Analyten, verschiedene Matrixzusammensetzung) in regelmäßigen Abständen gemessen. Die Ergebnisse werden aufgezeichnet, und für jeden Analyten werden die beiden Zeitreihen der Driftmessdaten miteinander verglichen, um festzustellen, ob sich das Driftverhalten durch konzentrationsunabhängige Kenngrößen erfassen lässt. Ist das für jeden der betreffenden Analyten der Fall, so werden für jeden Analyten die beiden Zeitreihen zusammengefasst und aus den kombinierten Daten eine Driftkorrektur abgeleitet. In günstigen Fällen kann eine gemeinsame Driftkorrektur für mehrere oder sogar alle Analyten verwendet werden.

Zeigt das Messsystem signifikante Drift, und hängt überdies das Driftverhalten von der Konzentration ab, so muss die Driftkorrektur in die Kalibrierung einbezogen werden. Dieses Thema geht über den Rahmen der vorliegenden Norm hinaus.

4.2 Stabilitätsüberwachung

4.2.1 Allgemeines

Hierfür wird ein Driftkontrollgemisch benötigt, das typisch ist für die Gase, bei denen das Analysenverfahren eingesetzt wird. Die Zusammensetzung des Gemischs muss stabil sein, aber es ist nicht erforderlich, dass die Konzentration der für die Stabilitätsüberwachung festgelegten Analyte bereits im Vorfeld mit hoher Genauigkeit bestimmt wurde.

Das Driftkontrollgemisch sollte zusammen mit jeder Probencharge analysiert werden. Unter der Voraussetzung, dass seine Zusammensetzung stabil ist, liefern die fortlaufenden Analysenergebnisse gegebenenfalls einen Hinweis, dass das Analysenverfahren nicht mehr einwandfrei funktioniert, oder dass eine Rekalibrierung nötig ist, oder beides.

Zur Stabilitätsüberwachung können sowohl die Konzentrationsdaten als auch die entsprechenden Responsedaten verwendet werden.

4.2.2 Verwendung von Regelkarten nach Shewhart

Vor dem ersten Einsatz als Driftkontrollgemisch wird das Gasgemisch mindestens 10-mal analysiert, um die zur Ermittlung der Präzision benötigten Daten zu bestimmen. Für jeden der zwecks Driftüberwachung festgelegten Analyten in dem Gemisch werden der Mittelwert der Konzentration (oder des Response) und die Standardabweichung berechnet. Ist die Verfahrensstandardabweichung innerhalb eines Tages kleiner als die Verfahrensstandardabweichung zwischen den Tagen, so müssen die Präzisionsdaten einmal täglich über 10 verschiedene Tage gesammelt werden.

Für jeden festgelegten Analyten im Driftkontrollgemisch wird eine Regelkarte angelegt. Dabei werden auf der Y-Achse Punkte für die folgenden Kenngrößen eingetragen:

- a) der Mittelwert der Konzentration (bzw. des Response),
- b) dieser Mittelwert ± 1 Standardabweichung,
- c) dieser Mittelwert ± 2 Standardabweichungen (Warn Grenzen),
- d) dieser Mittelwert ± 3 Standardabweichungen (Eingriffsgrenzen).

Ausgehend von diesen Punkten werden Parallelen zur X-Achse gezogen. Nach jeder Analyse des Driftkontrollgemischs wird der entsprechende Wert eingetragen, wobei die X-Achse als Zeitskala verwendet wird. Des Weiteren können mit der zusätzlichen Information (d. h. den hinzugekommenen Daten) der Mittelwert und die Standardabweichung aktualisiert werden. Voraussetzung dafür ist, dass das analytische Messsystem stabil geblieben ist. Deshalb dürfen abweichende Daten, die klar als fehlerbehaftet zu erkennen sind, nicht bei einer Revision der Kontrollgrenzen verwendet werden.

Die eingetragenen Werte (Punkte) aus der Analyse des Driftkontrollgemischs werden mit dem Mittelwert und den Linien für ± 1 , ± 2 und ± 3 Standardabweichungen verglichen. Dabei wird angenommen, dass die Zusammensetzung des Driftkontrollgemischs stabil ist, und dass die Analysenwerte einer Normalverteilung folgen. Unter dieser Voraussetzung gilt, dass bei einwandfreiem Verhalten des Messsystems einzelne Werte für die jeweilige Komponente in einem von 20 Fällen außerhalb der Warn Grenzen liegen dürfen. Das bedeutet: falls einzelne Werte öfter als nur gelegentlich außerhalb der Warn Grenzen liegen, so ist das ein Hinweis, dass möglicherweise eine systematische Tendenz zu Überbefunden (oder Unterbefunden) vorliegt, oder dass die zufälligen Messabweichungen für diese Komponente größer geworden sind. Ebenso dürfen einzelne Werte für die jeweilige Komponente in 3 von 1 000 Fällen außerhalb der Eingriffsgrenzen liegen.

Nach ISO 8258 [6] können die folgenden Prüfkriterien als Hinweis auf abweichendes Verhalten des Messsystems verwendet werden:

- ein Punkt außerhalb ± 3 Standardabweichungen;
- neun Punkte in Folge auf derselben Seite des Mittelwerts;
- sechs Punkte in Folge stetig ansteigend oder abfallend;
- vierzehn Punkte in Folge im Zickzack (abwechselnd steigend und fallend);
- zwei von drei Punkten in Folge außerhalb $+2$ Standardabweichungen oder -2 Standardabweichungen;
- vier von fünf Punkten in Folge außerhalb $+1$ Standardabweichung oder -1 Standardabweichung;
- fünfzehn Punkte in Folge oberhalb und unterhalb des Mittelwerts, aber nicht weiter als ± 1 Standardabweichung;
- acht Punkte in Folge oberhalb und unterhalb des Mittelwerts, alle außerhalb ± 1 Standardabweichung.

Wenn eines dieser Prüfkriterien abweichendes Verhalten anzeigt, dann muss das untersucht und entsprechende Korrekturmaßnahmen ergriffen werden. Ergibt die Untersuchung, dass das Messverfahren einwandfrei funktioniert, dann muss das Messsystem rekali brier t werden.

4.2.3 Statistischer Trendtest

Als Alternative zur Überwachung hinsichtlich monotoner Zunahme oder Abnahme können die Kontrolldaten mit einem statistischen Drift Test unter Verwendung sukzessiver Differenzen auf Trends untersucht werden. Bei einer Zeitreihe von Driftkontrolldaten $x_1, x_2, \dots, x_N$ mit Mittelwert $\langle x \rangle$ wird nach Gleichung (1) die mittlere quadratische sukzessive Differenz Δ^2 berechnet.

$$\Delta^2 = \left[(x_1 - x_2)^2 + (x_2 - x_3)^2 + \dots + (x_{N-1} - x_N)^2 \right] / (N-1) \quad (1)$$

Diese Größe wird verglichen mit der Varianz s^2 , berechnet nach

$$s^2 = \left[(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_N - \bar{x})^2 \right] / (N - 1) \quad (2)$$

Sofern aufeinander folgende Werte in der Datenreihe voneinander unabhängig sind (und überdies aus einer Normalverteilung stammen), gilt $\Delta^2 \approx 2s^2$. Liegt ein Trend vor, so gilt $\Delta^2 < 2s^2$, denn dann liegen aufeinander folgende Werte dichter bei einander als für zufällig aus einer Normalverteilung gezogene Werte zu erwarten ist.

Bei der Prüfung auf Signifikanz wird die Prüfgröße $\Delta^2/2s^2$ mit dem kritischen Wert für die jeweilige Länge N der untersuchten Datenreihe und das festgelegte Signifikanzniveau verglichen. Werte der Prüfgröße unterhalb des kritischen Wertes deuten auf einen signifikanten Trend hin. In dieser Internationalen Norm wird ein Signifikanzniveau von 95 % oder 99 % empfohlen. Kritische Werte für diese Signifikanzniveaus sind in Tabelle A.1, Anhang A angegeben.

BEISPIEL Gegeben eine Reihe von Driftkontrolldaten (CO in Stickstoff in mmol/mol): 1,28; 1,30; 1,30; 1,28; 1,26; 1,24; 1,27; 1,27; 1,24; 1,26. Für diese Daten ergibt sich eine mittlere quadratische sukzessive Differenz Δ^2 von $38 \times 10^{-4}/9$, während sich die Varianz s^2 zu $40 \times 10^{-4}/9$ ergibt. Damit folgt für die Prüfgröße Δ^2/s^2 ein Wert von 0,95. Mit $N = 10$ beträgt der kritische Wert 0,751 8 für ein Signifikanzniveau von 99 % und 1,062 3 für ein Signifikanzniveau von 95 %. Also zeigen die Driftkontrolldaten einen signifikanten Trend auf dem 95 %-Niveau, wohingegen dieser Trend auf dem 99 %-Niveau nicht signifikant ist.

Zum Vergleich betrachten wir nun die abgewandelte Datenreihe, die durch Vertauschung des 3ten und 9ten Wertes entsteht: 1,28; 1,30; 1,24; 1,28; 1,26; 1,24; 1,27; 1,27; 1,30; 1,26. Für diese Daten beträgt die mittlere quadratische sukzessive Differenz Δ^2 nunmehr $98 \times 10^{-4}/9$, während die Varianz s^2 unverändert den Wert $40 \times 10^{-4}/9$ hat. Somit folgt für die Prüfgröße Δ^2/s^2 ein Wert von 2,45, was bedeutet, dass die abgewandelte Datenreihe keinerlei Anzeichen von Drift aufweist.

Für die Stabilitätsüberwachung auf Grundlage regelmäßiger Driftkontrollmessungen wird ein gleitendes Zeitfenster von 10 bis 20 Daten empfohlen.

Falls eine der oben beschriebenen Prüfungen auf abweichendes Verhalten hinweist, dann muss das untersucht und entsprechende Korrekturmaßnahmen ergriffen werden. Ergibt die Untersuchung, dass das Messverfahren einwandfrei funktioniert, dann muss das Messsystem rekaliert werden.

4.3 Driftkorrektur

4.3.1 Allgemeines

Dieser Abschnitt beschreibt eine allgemeine Methode für die Nachbearbeitung von Analysendaten zwecks Driftkorrektur. Zu diesem Zweck wird das analytische Messsystem als „black box“ behandelt. Dabei ist der Input der Wert der Messgröße, d. h. die (tatsächliche) Konzentration des jeweiligen Analyten in der Analysenprobe, und der Output ist der gemessene Wert der Analytkonzentration.

Dieser Abschnitt ist anwendbar bei Absolutmethoden, d. h. Analysenmethoden, bei denen die Analytkonzentration direkt bestimmt wird, und bei Relativmethoden, bei denen die Beziehung zwischen dem gemessenen Response (Signalwert) und der Analytkonzentration bekannt ist. Er ist auch anwendbar bei Vergleichsmethoden, d. h. Methoden, bei denen die Beziehung zwischen dem gemessenen Response und der Analytkonzentration empirisch durch Kalibrierung ermittelt wird.

Benötigt werden zwei Driftkontrollgemische, die typisch sind für die Gase, bei denen das Analysenverfahren eingesetzt wird. In beiden Gemischen müssen alle Analyte, die mit dem Analysenverfahren bestimmt werden sollen, enthalten sein – mit verschiedenen Gehalten, die jeweils einen angemessenen Konzentrationsbereich einschließen. Die Zusammensetzung der Gemische muss stabil sein, und die Konzentration der für die Driftuntersuchung vorgesehenen Analyte einschließlich ihrer Messunsicherheit muss bekannt sein.