

DIN EN ISO 6143

ICS 71.040.40

Ersatz für
DIN ISO 6143:2004-05

**Gasanalyse –
Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der
Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen (ISO 6143:2001);
Deutsche Fassung EN ISO 6143:2006**

Gas analysis –

Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures (ISO 6143:2001);

German version EN ISO 6143:2006

Analyse des gaz –

Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage (ISO 6143:2001);

Version allemande EN ISO 6143:2006

Gesamtumfang 39 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Normenausschuss Bergbau (FABERG) im DIN
Normenausschuss Gastechnik (NAGas) im DIN
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Nationales Vorwort

Diese Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 6143:2001, die im Technischen Komitee ISO/TC 158 „Gasanalyse“, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird, ausgearbeitet wurde.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

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

GUM.1995	siehe DIN V ENV 13005
VIM.1993	siehe Internationales Wörterbuch der Metrologie
ISO Guide 30	siehe ISO Guide 30 (de)
ISO 6141	siehe DIN EN ISO 6141
ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025
ISO 11843-1	siehe DIN 55350-34

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 6143:2004-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Übernahme der EN ISO 6143:2006;
- b) es gibt keine technischen Änderungen, da die EN ISO 6143:2006, genau wie DIN ISO 6143:2004-05, die Übernahme der ISO 6143:2001 darstellt.

Frühere Ausgaben

DIN ISO 6143: 1985-05; 2004-05

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 55350-34, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Erkennungsgrenze, Erfassungsgrenze und Erfassungsvermögen*

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

DIN EN ISO 6141, *Gasanalyse — Anforderungen an Zertifikate für Kalibriergase und Kalibriergasgemische*

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

ISO Guide 30, *Begriffe und Definitionen im Zusammenhang mit Referenzmaterialien*

Deutsche Fassung

**Gasanalyse —
Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der
Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen
(ISO 6143:2001)**

Gas analysis —
Comparison methods for determining and checking the
composition of calibration gas mixtures
(ISO 6143:2001)

Analyse des gaz —
Méthodes comparatives pour la détermination et la
vérification de la composition des mélanges de gaz pour
étalonnage
(ISO 6143:2001)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 21. Juli 2006 angenommen.

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

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

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



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

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

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Begriffe	5
3 Symbole und Abkürzungen	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Allgemeines Verfahren.....	10
6 Spezielle Verfahren.....	18
7 Prüfbericht.....	19
Anhang A (normativ) Verfahren zur Datenauswertung.....	20
Anhang B (informativ) Beispiele	27
Anhang C (informativ) Computer-Umsetzung der empfohlenen Verfahren	35
Literaturhinweise	37

Vorwort

Der Text von ISO 6143:2001 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Gasanalyse“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 6143:2006 durch das Technische Komitee CEN/SS N21 „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 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2007 zurückgezogen werden.

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

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 6143:2001 wurde vom CEN als EN ISO 6143:2006 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

In der Gasanalyse beschränkte sich in der Vergangenheit die Kalibrierung von Analysensystemen, wie in der ersten Ausgabe der ISO 6143 festgelegt, weitgehend auf die Bestimmung einer Geraden durch den Nullpunkt oder eines Geradenabschnitts, unter Verwendung der Minimalzahl von Kalibrierstandards (einer für eine Gerade durch den Nullpunkt, zwei für einen Geradenabschnitt). Die bei der Überarbeitung zugrunde gelegte Verfahrensweise, sowohl bei der Kalibrierung als auch bei der Unsicherheitsermittlung, geht weit über dieses einfache Schema hinaus durch

- Einbeziehung nicht-linearer Responsekurven und/oder -funktionen,
- Ersatz von Interpolation durch Regression,
- Berücksichtigung der Unsicherheit der Kalibrierstandards,
- Einschluss der Validierung berechneter Responsekurven und/oder -funktionen,
- Berechnung von Unsicherheiten durch Unsicherheitsfortpflanzung.

Aufgrund der Verwendung nicht-linearer Responsemodelle, fortgeschrittener Regressionstechniken (Fehler in beiden Variablen) und Unsicherheitsfortpflanzung können die hauptsächlichen Rechenverfahren nur auf einem Computer mit Hilfe eines speziellen Programms durchgeführt werden. Ein solches Programm ist verfügbar (siehe Anhang C). Alternativ wird dem Anwender im Normentext genügend Information zur Verfügung gestellt, um ihn in die Lage zu versetzen, ein eigenes Programm zu entwickeln.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt Verfahren fest zur

- Bestimmung der Zusammensetzung eines Kalibriergasgemisches durch Vergleich mit geeigneten Referenzgasgemischen,
- Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung eines Kalibriergasgemisches unter Einbeziehung der bekannten Unsicherheit der Zusammensetzung der Referenzgasgemische, mit denen es verglichen wurde,
- Überprüfung der einem Kalibriergasgemisch zugeschriebenen Zusammensetzung durch Vergleich mit geeigneten Referenzgasgemischen,
- Vergleich der Zusammensetzung mehrerer Kalibriergasgemische, z. B. zwecks Vergleichs verschiedener Verfahren zur Herstellung von Gasgemischen oder zwecks Prüfung der Konsistenz zwischen Gasgemischen nahe benachbarter Zusammensetzung.

ANMERKUNG Im Prinzip ist die in diesem Dokument beschriebene Methodik auch anwendbar auf die Analyse (weitgehend) unbekannter Proben anstelle prospektiver Kalibriergasgemische^{N1)} (d. h. Gasgemische, die zur Verwendung als Kalibriergasgemische vorgesehen sind). Solche Anwendungen erfordern jedoch besondere Vorsichtsmaßnahmen und die Betrachtung zusätzlicher Unsicherheitskomponenten, beispielsweise für den Einfluss von Matrixunterschieden zwischen den zur Kalibrierung benutzten Referenzgasen und der Analysenprobe.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Begriffe.

2.1

Zusammensetzung

Merkmal eines Gasgemischs, gegeben durch Art und Gehalt jeder spezifizierten Gemischkomponente (Analyt) und die Zusammensetzung des Grundgases (Matrix)

ANMERKUNG In dieser Internationalen Norm wird der Analytgehalt ausschließlich als Stoffmengenanteil angegeben. Stoffmengenanteile haben den Vorteil, vollständig unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches zu sein. Deshalb wird ihre Verwendung empfohlen. Für bestimmte Messsysteme können jedoch andere Zusammensetzungsgrößen (z. B. Massenkonzentrationen) zweckmäßiger sein. Ihre Verwendung erfordert dann die sorgfältige Beachtung der Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

2.2

Vergleichsverfahren

Verfahren zur Bestimmung einer festgelegten Gasgemischkomponente (Analyt) durch Messung eines instrumentellen Response

ANMERKUNG Vergleichsmesssysteme erfordern eine Kalibrierung, bei der der Zusammenhang zwischen Response (Messsignal) und Analytgehalt ermittelt wird. Zu diesem Zweck wird an Referenzgasgemischen der Response für bekannte Werte des Analytgehalts gemessen.

N1) Nationale Fußnote: Der Inhalt des englischen Adjektivs „prospective“ lässt sich im vorliegenden Sachzusammenhang durch kein deutsches Adjektiv treffend wiedergeben. Deshalb wird das Kunstwort „prospektiv“ verwendet.

2.3

Kalibrierung

Gesamtheit der Tätigkeiten zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen den von einem Messgerät oder einer Messeinrichtung ausgegebenen Werten oder den von einer Maßverkörperung oder von einem Referenzmaterial dargestellten Werten und den zugehörigen, durch Normale festgelegten Werten einer Messgröße unter vorgegebenen Bedingungen

[VIM]

2.4

Responsefunktion

funktioneller Zusammenhang zwischen instrumentellem Response^{N2)} und Analytgehalt

ANMERKUNG 1 Die Responsefunktion kann auf zwei verschiedene Weisen ausgedrückt werden, als Kalibrierfunktion oder Analysenfunktion, je nach Wahl der abhängigen und der unabhängigen Variablen.

ANMERKUNG 2 Die Responsefunktion ist eine begriffliche Konstruktion und kann nicht exakt bestimmt werden. Sie wird näherungsweise durch Kalibrierung ermittelt.

2.4.1

Kalibrierfunktion

instrumenteller Response, ausgedrückt als Funktion des Analytgehalts

2.4.2

Analysenfunktion

Analytgehalt, ausgedrückt als Funktion des instrumentellen Response

2.5

Messunsicherheit

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

[GUM]

ANMERKUNG In Einklang mit dem GUM wird in dieser Internationalen Norm die Unsicherheit der Zusammensetzung eines Gasgemisches als Standardunsicherheit, d. h. als einfache Standardabweichung angegeben.

2.6

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]

2.7

Normal

Maßverkörperung, Messgerät, Referenzmaterial oder Messeinrichtung zum Zweck, eine Einheit oder einen oder mehrere Größenwerte festzulegen, zu verkörpern, zu bewahren oder zu reproduzieren

[VIM]

N2) Nationale Fußnote: Für den englischen Begriff „response“ wäre „Antwort“ im Sinne von Systemantwort eine angemessene Übersetzung, die jedoch im deutschen Sprachraum nur in der Systemtheorie nahe stehenden Gebieten der Ingenieurwissenschaften gebräuchlich ist. Deshalb werden hier Wortverbindungen mit „Response“ bevorzugt.

2.8**Bezugsnormal**

Normal, im Allgemeinen von der höchsten verfügbaren Genauigkeit an einem betrachteten Ort oder bei einer Organisation, von dem dort Messungen abgeleitet werden

[VIM]

2.9**Gebrauchsnormal**

Normal, das routinemäßig benutzt wird, um Maßverkörperungen, Messgeräte oder Referenzmaterialien zu kalibrieren oder zu prüfen

[VIM]

ANMERKUNG Ein Gebrauchsnormal wird üblicherweise gegen ein Bezugsnormal kalibriert.

2.10**Referenzmaterial**

Material oder Substanz von ausreichender Homogenität, vom dem bzw. der ein oder mehrere Merkmalswerte so genau festgelegt sind, dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Beurteilung von Messverfahren oder zur Zuweisung von Stoffwerten verwendet werden können

[ISO Guide 30]

2.11**Kalibriergasgemisch**

Gasgemisch, dessen Zusammensetzung hinreichend genau bekannt und stabil ist, um als Gebrauchsnormal der Zusammensetzung verwendet zu werden

2.12**Referenzgasgemisch**

Gasgemisch, dessen Zusammensetzung hinreichend genau bekannt und stabil ist, um als Bezugsnormal der Zusammensetzung verwendet zu werden

3 Symbole und Abkürzungen

a_j	Parameter der Kalibrierfunktion F ($j = 0, 1, \dots, N$)
b_j	Parameter der Analysenfunktion F ($j = 0, 1, \dots, N$)
D	Empfindlichkeitsmatrix
F	Kalibrierfunktion, $y = F(x)$, für den festgelegten Analyten
G	Analysenfunktion, $x = G(y)$, für den festgelegten Analyten
k	Erweiterungsfaktor
L	Erfassungsgrenze
M_{cal}	Kalibriergas (-probe)
M_{ref}	Referenzgas (-probe)
Q	Transformationsmatrix
S	Summe gewichteter Abweichungsquadrate

S_{res}	Restsumme gewichteter Abweichungsquadrate
t	t -Faktor (Quantil der Student- t -Verteilung)
$U(q)$	erweiterte Unsicherheit einer geschätzten Größe q , $U(q) = ku(q)$
$u(q)$	Unsicherheit einer geschätzten Größe q , ausgedrückt als eine Standardabweichung (Standardunsicherheit)
$u(p,q)$	Kovarianz zweier geschätzter Größen p und q
$u^2(q)$	Varianz einer geschätzten Größe q
V	Varianz/Kovarianz-Matrix
W	halbe Breite eines Vertrauensbereichs
x	Stoffmengenanteil des festgelegten Analyten
(x_i, y_i)	Kalibrierpunkte ($i = 1, 2, \dots, n$)
$(\hat{x}_i, \hat{y}_i)$	angepasste Kalibrierpunkte ($i = 1, 2, \dots, n$)
y	instrumenteller Response für den festgelegten Analyten
Z	Quantil der Normalverteilung
δ	relative analytische Genauigkeit
γ	Verdünnungsfaktor
Γ	Maß der Anpassungsgüte

4 Kurzbeschreibung

Die Zusammensetzung eines Gasgemisches wird üblicherweise ermittelt, indem der Stoffmengenanteil jedes festgelegten Analyten getrennt bestimmt wird. Deshalb wird hier nur das Verfahren zur Bestimmung des Stoffmengenanteils eines einzelnen Analyten beschrieben. Es ist Aufgabe des Anwenders, mögliche Wechselwirkungen anderer Komponenten auf die Messung des betrachteten Analyten in Betracht zu ziehen und ggf. zu berücksichtigen. Dies ist jedoch nicht Gegenstand dieser Internationalen Norm.

Diese Internationale Norm ist auch bei Verwendung anderer Zusammensetzungsgrößen als Stoffmengenanteile anwendbar. Es wird jedoch empfohlen, das Endergebnis als Stoffmengenanteil auszudrücken.

Das allgemeine Verfahren zur Bestimmung des Stoffmengenanteils x eines festgelegten Analyten in einer Kalibriergasprobe oder in einer Reihe derartiger Proben wird in einer Reihe von Schritten durchgeführt, die im Folgenden skizziert werden.

- Der interessierende Analysenbereich, d. h. der Bereich der zu bestimmenden Stoffmengenanteile x , sowie das akzeptable Unsicherheitsniveau sind festzulegen (siehe 5.1, Schritt A).
- Das zu verwendende Analysenverfahren und das Messsystem sind festzulegen (siehe 5.1, Schritt B).
- Die vorhandene Information über die relevanten Verfahrenskenngrößen des Messsystems (z. B. Linearität und Empfindlichkeit) ist unter Beachtung möglicher Wechselwirkungen zu prüfen. Die zur Fähigkeitsbeurteilung des Systems erforderlichen Kenngrößen sind nötigenfalls zu ermitteln. Der mathematische Funktionstyp, der zur Beschreibung des Response in dem festgelegten Bereich in Betracht kommt (siehe 5.1, Schritt C), ist festzulegen.

- d) Für das Kalibrierexperiment ist ein Versuchsplan (ein Kalibrierdesign) auszuarbeiten, in dem die relevanten Versuchsparameter festgelegt sind, z. B.
- Kalibrierbereich (muss den Analysenbereich einschließen),
 - Zusammensetzung, einschließlich Unsicherheit, der Referenzgasgemische für die Kalibrierung,
 - Parameter des Analysenverfahrens,
 - Messbedingungen, soweit relevant,
 - Anzahl und Reihenfolge der Kalibriermessungen (siehe 5.1, Schritte D, E, F).
- e) Das Kalibrierexperiment ist durchzuführen, d. h., die Response y ist an Proben der ausgewählten Referenzgasgemische zu messen und die Unsicherheit $u(y)$ dieser Responsewerte zu ermitteln (siehe 5.1, Schritt G).
- f) Aus den Kalibrierdaten ist die Analysenfunktion $x = G(y)$ mittels Regressionsanalyse (siehe 5.1, Schritt H) zu berechnen.
- g) Es ist zu untersuchen, ob die berechnete Analysenfunktion innerhalb der relevanten Unsicherheiten mit den Kalibrierdaten verträglich ist. Ist das Ergebnis akzeptabel, so ist mit h) fortzufahren, andernfalls ist das Kalibrierdesign (siehe 5.2.1) zu revidieren.
- h) Das Unsicherheitsniveau der zu erwartenden Ergebnisse ist zu bestimmen, basierend auf der Analysenfunktion für die relevanten Bereiche von Response und Analytgehalt. Ist das Ergebnis akzeptabel, so ist mit i) fortzufahren, andernfalls ist das Kalibrierdesign (siehe 5.2.2) zu revidieren.
- i) Vor der Analyse einer Probe eines prospektiven Kalibriergases ist eine Driftprüfung durchzuführen, um sicherzustellen, dass die Analysenfunktion für die anstehende Analyse noch gültig ist (siehe 5.2.3). Ist das Ergebnis akzeptabel, so ist mit j) fortzufahren. Andernfalls ist das Messsystem zu rekalisieren.

Falls das prospektive Kalibriergas andere Komponenten enthält als die zur Kalibrierung verwendeten Referenzgasgemische, so ist die Anwendbarkeit der Analysenfunktion mit Hilfe mindestens eines zusätzlichen Referenzgasgemisches geeigneter Zusammensetzung (siehe 5.2.4) zu validieren.

ANMERKUNG Es ist nicht nötig, bei jeder Analyse einer Kalibriergasprobe eine Driftprüfung durchzuführen. Die Häufigkeit sollte aus den Erfahrungen hinsichtlich der Stabilität des Messsystems abgeleitet werden.

Ebenso sollte die Zusammensetzung zusätzlicher Referenzgasgemische für Validierungszwecke aus den Erfahrungen hinsichtlich Querempfindlichkeiten des Messsystems abgeleitet werden.

- j) Die Zusammensetzung der prospektiven Kalibriergase ist wie folgt zu bestimmen:
- Messen der Response y ,
 - Bestimmen der Unsicherheit $u(y)$ der Response y ,
 - Berechnen des Stoffmengenanteils $x = G(y)$ mittels der in f) bestimmten Analysenfunktion,
 - Berechnen der Unsicherheit $u(x)$ des Stoffmengenanteils x mittels der in h) erhaltenen Ergebnisse (siehe 5.3).
- k) Das Ergebnis der gesamten Analyse ist anzugeben (siehe Abschnitt 7).

Zusätzlich zur Bestimmung der Zusammensetzung eines (prospektiven) Kalibriergasgemisches kann das allgemeine Verfahren benutzt werden, um eine vorgelegte Zusammensetzung zu überprüfen. Zu diesem Zweck wird das betreffende Gemisch nach dem zuvor skizzierten Verfahren analysiert, und das Ergebnis wird mit der vorgelegten Zusammensetzung verglichen. In Abschnitt 6 wird hierfür ein Verfahren festgelegt, bei dem für jeden betrachteten Analyten geprüft wird, ob die Differenz zwischen dem durch die Bestätigungsanalyse erhaltenen Gehalt und dem vorgelegten Gehalt im Verhältnis zu der Unsicherheit dieser Differenz signifikant von null verschieden ist.

Das allgemeine Verfahren kann auch dazu verwendet werden, die gegenseitige Konsistenz vorgelegter Zusammensetzungsdaten einer Reihe von Kalibriergasgemischen oder Referenzgasgemischen zu prüfen. In Abschnitt 6 wird hierfür ein Verfahren festgelegt, bei dem für jeden betrachteten Analyten geprüft wird, ob die gemessenen Responsewerte und die vorgelegten Analytgehalte aller betrachteten Kalibriergase mit dem bekannten Responseverhalten des Messsystems verträglich sind.

5 Allgemeines Verfahren

5.1 Bestimmung der Analysenfunktion

Für einen festgelegten Analyten und ein festgelegtes Messsystem, einschließlich relevanter Betriebsbedingungen, ist die Kalibrierfunktion $y = F(x)$ eine mathematische Funktion, die näherungsweise den an geeigneten Referenzgasgemischen gemessenen Response $y_1, y_2, \dots, y_n$ in Abhängigkeit von den bekannten Analytgehalten $x_1, x_2, \dots, x_n$ darstellt. Umgekehrt stellt die Analysenfunktion $x = G(y)$ näherungsweise die bekannten Analytgehalte $x_1, x_2, \dots, x_n$ in Abhängigkeit von dem gemessenen Response $y_1, y_2, \dots, y_n$ dar. Die Analysenfunktion wird benötigt, um den unbekannten Analytgehalt x von Kalibriergasgemischen aus gemessenem Response y zu berechnen.

Die Analysenfunktion kann entweder direkt bestimmt werden oder indirekt durch Bestimmung der Kalibrierfunktion und anschließende Umkehrung. Es wird empfohlen, die Analysenfunktion direkt zu bestimmen. Daher wird im Hauptteil dieser Internationalen Norm nur diese Vorgehensweise behandelt. In besonderen Anwendungsfällen kann jedoch die indirekte Bestimmung über die Kalibrierfunktion von Vorteil sein. Für solche Anwendungen wird in A.5 eine Kurzbeschreibung der Vorgehensweise gegeben.

In der nachfolgende Beschreibung des Kalibrierexperiments und seiner Auswertung in einer Abfolge von Schritten werden die in Abschnitt 4 skizzierten Prinzipien näher ausgeführt.

- a) **Schritt A:** Der Analysenbereich, d. h. der Bereich des Analytgehalts x in den betrachteten Kalibriergasgemischen, sowie das akzeptable Unsicherheitsniveau der Analysenergebnisse sind festzulegen.
- b) **Schritt B:** Das zu verwendende Messsystem und seine Betriebsbedingungen, z. B. Druck, Temperatur und Volumenstrom der Probe, sind festzulegen.
- c) **Schritt C:** Der mathematische Funktionstyp ist festzulegen, der für die Analysenfunktion $x = G(y)$ in Betracht kommt. Hierfür ist eine Auswahl unter den folgenden Funktionen zu treffen:

— Lineare Funktion	$x = b_0 + b_1 y$
— Polynom zweiten Grades	$x = b_0 + b_1 y + b_2 y^2$
— Polynom dritten Grades	$x = b_0 + b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3$
— Potenzfunktion	$x = b_0 + b_1 y^{b_2}$
— Exponentialfunktion	$x = b_0 + b_1 e^{b_2 y}$

Die Parameter b_i der Analysenfunktion werden durch Regressionsanalyse aus den Werten des Kalibrierdatensatzes bestimmt, d. h. aus den im Kalibrierexperiment gesammelten Responsedaten und den Zusammensetzungsdaten aus der Spezifikation der für die Kalibrierung verwendeten Referenzgase.

Der mathematische Funktionstyp wird entsprechend dem Responseverhalten des Messsystems gewählt, das linear oder nichtlinear sein kann. Obwohl das in dieser Internationalen Norm festgelegte Verfahren dem Grundsatz nach völlig allgemein ist, wird empfohlen, seine Anwendung auf lineare Responsekurven oder nichtlineare Responsekurven, die nur mäßig von einer Geraden abweichen, zu beschränken.

ANMERKUNG In dieser Internationalen Norm wird nur eine begrenzte Zahl von Funktionstypen explizit behandelt. Die Verfahrensschritte lassen sich jedoch sinngemäß auch auf andere Funktionstypen, z. B. die Umkehrfunktionen der zuvor angegebenen Funktionstypen, übertragen.

- d) **Schritt D:** Unter Berücksichtigung des für die Analysenfunktion ausgewählten mathematischen Funktionstyps ist die Anzahl n der benötigten Kalibrierpunkte (x_i, y_i) festzulegen.

Für die verschiedenen Funktionstypen wird die folgende Mindestanzahl von Kalibrierpunkten empfohlen:

- 3 für eine lineare Funktion,
- 5 für ein Polynom zweiten Grades,
- 7 für ein Polynom dritten Grades,
- 5 für eine Potenzfunktion,
- 5 für eine Exponentialfunktion.