

DIN EN ISO 6143



ICS 71.040.30

Einsprüche bis 2023-10-04
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 6143:2006-11

Entwurf

**Gasanalyse –
Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der
Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen (ISO/DIS 6143:2023);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 6143:2023**

Gas analysis –

Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures (ISO/DIS 6143:2023);

German and English version prEN ISO 6143:2023

Analyse des gaz –

Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage (ISO/DIS 6143:2023);

Version allemande et anglaise prEN ISO 6143:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-08-04 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

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

Gesamtumfang 97 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)
DIN-Normenausschuss Gastechnik (NAGas)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 6143:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of gases“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

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

ISO 6141:2015	siehe	DIN EN ISO 6141:2020-05
ISO 14912:2003	siehe	DIN EN ISO 14912:2006-11
ISO 15796:2005	siehe	DIN EN ISO 15796:2008-11
ISO 17034:2016	siehe	DIN EN ISO 17034:2017-04
ISO 11843-1:1997	siehe	DIN ISO 11843-1:2004-09
ISO/IEC 17025:2017	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 6143:2006-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung der Definitionen, insbesondere derjenigen, die aus dem VIM übernommen wurden;
- b) Aktualisierung des Literaturverzeichnisses und der entsprechenden Verweisungen im Text;
- c) Aktualisierung der Informationen in Anhang C über das Computerprogramm B_LEAST; Informationen über alternative Software (Anhang D);
- d) Änderung von 6.2 (jetzt 7.2) „Vergleich mehrerer Kalibriergasgemische“ und damit zusammenhängende Aussagen in anderen Teilen des Dokuments;
- e) Änderung der Empfehlungen bezüglich der Anzahl der Wiederholungsmessungen pro Probe;
- f) Überarbeitung der Anforderungen an den Bericht über die Ergebnisse („Prüfbericht“);
- g) neuer Anhang D (informativ) „Zusätzliche Informationen zur Datenauswertung“, einschließlich eines Vergleichs zwischen der in ISO 6143 verwendeten Regressionsmethode und der gewöhnlichen Kleinstquadrat-Regression, mit Informationen über relevante Dokumente und Software sowie über die Auswertung von Wiederholungsreaktionsmessungen;
- h) Streichung des Abschnitts A.1 „Unsicherheitsspezifikationen für Referenzgasgemische“, der nicht mehr erforderlich ist;
- i) zusätzliche Verweisungen auf relevante ISO-Normen (ISO 12963, ISO 14912, ISO 15796);
- j) Korrektur der Formel für die Potenzfunktion.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6141:2020-05, *Gasanalyse — Inhalte von Zertifikaten für Kalibriergasgemische (ISO 6141:2015 + Amd. 1:2020)*; Deutsche Fassung EN ISO 6141:2015 + A1:2020

DIN EN ISO 14912:2006-11, *Gasanalyse — Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische (ISO 14912:2003)*; Deutsche Fassung EN ISO 14912:2006

DIN EN ISO 15796:2008-11; *Gasanalyse — Untersuchung und Behandlung von systematischen Abweichungen (ISO 15796:2005)*; Deutsche Fassung EN ISO 15796:2008

DIN EN ISO 17034:2017-04; *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Referenzmaterialherstellern (ISO 17034:2016)*; Deutsche und Englische Fassung EN ISO 17034:2016

DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017)*; Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2017

DIN ISO 11843-1:2004-09, *Erkennungsfähigkeit — Teil 1: Begriffe (ISO 11843-1:1997 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2003)*

– *Entwurf* –

E DIN EN ISO 6143:2023-09

– Leerseite –

Gasanalyse – Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen (ISO/DIS 6143:2023)

Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures (ISO/DIS 6143:2023)

Analyse des gaz – Méthodes comparatives pour la détermination et la vérification de la composition des mélanges de gaz pour étalonnage (ISO/DIS 6143:2023)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Symbole und Abkürzungen	10
5 Kurzbeschreibung	11
6 Allgemeines Verfahren	13
6.1 Bestimmung der Analysenfunktion	13
6.2 Validierung der Analysenfunktion	16
6.2.1 Zweck	16
6.2.2 Validierung des Response-Modells	16
6.2.3 Prüfung betreffs Anforderungen an die Ergebnisunsicherheit	17
6.2.4 Driftkontrolle des Messsystems	18
6.2.5 Absicherung der Anwendbarkeit auf Kalibriergase mit abweichender Matrix	19
6.3 Bestimmung der Zusammensetzung eines Kalibriergasgemisches	19
6.4 Ergänzende Anweisungen	21
6.4.1 Außergewöhnliche Ergebnisunsicherheiten	21
6.4.2 Korrelation zwischen Referenzgasgemischen	21
7 Spezielle Verfahren	22
7.1 Überprüfung einer vorgelegten Zusammensetzung	22
7.2 Vergleich verschiedener Kalibriergemische	23
8 Angabe der Ergebnisse	23
Anhang A (normativ) Verfahren zur Datenauswertung	24
A.1 Berechnung der Parameter der Analysenfunktion	24
A.2 Berechnung der Varianzen und Kovarianzen der Parameter	25
A.2.1 Allgemeines	25
A.2.2 Transformationsmatrix-Methode	26
A.2.3 Numerische Differentiation	26
A.3 Korrelationen zwischen Referenzgasen	27
A.4 Indirekte Bestimmung der Analysenfunktion	28
Anhang B (informativ) Beispiele	30
B.1 Allgemeine Betrachtungen	30
B.2 Beispiele	31
B.2.1 Beispiel 1	31
B.2.2 Beispiel 2	33
B.2.3 Beispiel 3	36
Anhang C (informativ) Computer-Umsetzung der empfohlenen Verfahren	39
Anhang D (informativ) Zusätzliche Informationen zur Datenauswertung	41
D.1 Bestimmung und Anwendung der Analysefunktion — Vergleich von ISO 6143 mit anderen gängigen Ansätzen	41
D.1.1 Anmerkungen zu GLS/ISO 6143	41
D.1.2 Anmerkungen zur OLS	42
D.1.3 Anmerkungen zu TPC/ISO 12963	42
D.2 Dokumente und Software	43
D.2.1 Dokumente	43
D.3 Auswertung von Wiederholungen von Responsemessungen	44
D.3.1 Auswirkung eines geringen Probenumfangs	44
D.3.2 Anwendung von kollektiven Schätzungen von Standardabweichungen	45
Literaturhinweise	49

Tabellen

Tabelle B.1 —	31
Tabelle B.2 —	31
Tabelle B.3 —	32
Tabelle B.4 —	32
Tabelle B.5 —	32
Tabelle B.6 —	33
Tabelle B.7 —	33
Tabelle B.8 —	34
Tabelle B.9 —	35
Tabelle B.10	35
Tabelle B.11	36
Tabelle B.12	37
Tabelle D.1	41
Tabelle D.2	44
Tabelle D.3	45
Tabelle D.4	46
Tabelle D.5	47

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 6143:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of Gases“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 6143:2006 ersetzen.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 6143:2023 wurde von CEN als prEN ISO 6143:2023 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC Directives, Teil 1, beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC Directives, Teil 2, erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

ISO weist auf die Möglichkeit hin, dass die Anwendung dieses Dokuments mit der Verwendung eines oder mehrerer Patente verbunden sein kann. ISO bezieht jedoch in dieser Hinsicht keinerlei Stellung bezüglich Nachweis, Gültigkeit oder Anwendbarkeit jeglicher beanspruchten Patentrechte. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Dokuments lag ISO [eine/keine] Mitteilung über ein Patent bzw. mehrere Patente vor, welche/s zur Umsetzung dieses Dokuments erforderlich sein könnte/n. Anwender werden jedoch darauf hingewiesen, dass dies möglicherweise nicht der aktuelle Informationsstand ist. Dieser kann jedoch der Patentdatenbank unter www.iso.org/patents entnommen werden. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158, *Analysis of gases*, erarbeitet.

Diese dritte Ausgabe ersetzt die zweite Ausgabe (ISO 6143:2001), die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- Aktualisierung der Definitionen, insbesondere derjenigen, die dem VIM entnommen wurden;
- Aktualisierung der Literaturhinweise und der entsprechenden Verweisungen im Text;
- Aktualisierung der Informationen in Anhang C über das Computerprogramm B_LEAST; Informationen über alternative Software (Anhang D);
- Änderung von 6.2 (jetzt 7.2) „Vergleich verschiedener Kalibriergemische“ und damit zusammenhängender Aussagen in anderen Teilen des Dokuments;
- Änderung der Empfehlungen bezüglich der Anzahl der Wiederholungsmessungen je Probe;
- Überarbeitung der Anforderungen an die Angabe der Ergebnisse („Prüfbericht“);

- neuer Anhang D (informativ) „Zusätzliche Informationen zur Datenauswertung“, der einen Vergleich zwischen der in ISO 6143 verwendeten Regressionsmethode und der üblichen Methode der kleinsten Quadrate enthält, Informationen über relevante Dokumente und Software bereitstellt und sich mit der Auswertung von Wiederholungen von Responsemessungen beschäftigt;
- Streichung von Abschnitt A.1 „Unsicherheitsangaben für Referenzgasgemische“, der nicht länger benötigt wird;
- zusätzliche Verweise auf einschlägige ISO-Normen (ISO 12963, ISO 14912, ISO 15796);
- Korrektur der Gleichung für die Potenzfunktion.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

In der Gasanalyse beschränkt sich die Kalibrierung von Analysensystemen meistens 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). Diese Vorgehensweise wurde auch in der ersten Ausgabe (1981) von ISO 6143 übernommen. In ISO 6143 wird sich mit einer ganz speziellen Aufgabe befasst: der Ableitung von Kalibriergasen aus geeigneten Referenzgasen. Der Multiplikatoreffekt von Fehlern in Kalibriergasen – ein Fehler in einem Kalibriergas führt möglicherweise in Tausenden von Analyseergebnissen zu Fehlern – stellt deshalb hohe Anforderungen an die messtechnische Qualität bei der Analyse von Kalibriergasen. Bei der Erstellung der zweiten Ausgabe (2001) wurde deshalb entschieden die beste verfügbare Messstrategie und das beste verfügbare Datenauswertungsverfahren anzuwenden. Die wichtigsten Änderungen bei der Überarbeitung der Ausgabe (1981) betrafen sowohl die Kalibrierung als auch die Beurteilung der Unsicherheit:

- 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.

Nach 20 Jahren sind die in der zweiten Ausgabe beschriebenen Grundsätze und Verfahren immer noch zweckmäßig. Die aktuelle Überarbeitung betrifft daher hauptsächlich zusätzliche unterstützende Informationen.

Aufgrund der Verwendung nicht-linearer Response-Modelle, fortgeschrittener Regressionstechniken (Fehler in beiden Variablen) und Unsicherheitsfortpflanzung können die hauptsächlichen Rechenverfahren nur auf einem Computer mit Hilfe eines speziellen Programms durchgeführt werden. Es gibt ein spezielles Programm (B_LEAST) und wird kostenlos zur Verfügung gestellt (siehe Anhang C). Anhang D enthält Informationen über andere öffentlich verfügbare Software, die mindestens für die große Mehrzahl der in ISO 6143 geforderten Berechnungen verwendet werden kann. Alternativ werden dem Anwender im Dokument genügend Informationen zur Verfügung gestellt, um ihn in die Lage zu versetzen, ein eigenes Programm zu entwickeln.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument 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,
- Prüfung der Konsistenz und Suche nach Außreißern bei Kalibriergasgemischen nahe benachbarter Zusammensetzung.

ANMERKUNG Im Prinzip ist die in diesem Dokument beschriebene Methodik auch anwendbar auf die Analyse (weitgehend) unbekannter Proben anstelle prospektiver Kalibriergasgemische (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. Andererseits wird in vielen Anwendungen die Ein- und Zweipunktkalibrierung der Mehrpunktkalibrierung bevorzugt. ISO 12963 [5] ist für darartige Anwendungen ausgelegt.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Zusammensetzung

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

Anmerkung 1 zum Begriff: In diesem Dokument wird der Analytgehalt ausschließlich als Mengenanteil angegeben. Mengenanteile 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. Die Verfahren zur Umrechnung zwischen verschiedenen Größen der Zusammensetzung sind in ISO 14912 festgelegt.

3.2

Vergleichsverfahren

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

Anmerkung 1 zum Begriff: 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.

3.3

Kalibrierung

Tätigkeit, die unter festgelegten Bedingungen in einem ersten Schritt eine Beziehung zwischen den durch Normale zur Verfügung gestellten Größenwerten mit ihren Messunsicherheiten und den entsprechenden Anzeigen mit ihren beigeordneten Messunsicherheiten herstellt und in einem zweiten Schritt diese Informationen verwendet, um eine Beziehung herzustellen, mit deren Hilfe ein Messergebnis aus einer Anzeige erhalten wird

[QUELLE: VIM 3, 2.39]

3.4

Responsefunktion

funktioneller Zusammenhang zwischen instrumentellem Response und Analytgehalt

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Responsefunktion kann auf zwei verschiedene Weisen angegeben werden, als Kalibrierfunktion oder Analysenfunktion, je nach Wahl der abhängigen und der unabhängigen Variablen.

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

3.4.1

Kalibrierfunktion

instrumenteller Response, angegeben als Funktion des Analytgehalts

3.4.2

Analysenfunktion

Analytgehalt, angegeben als Funktion des instrumentellen Response

3.5

Messunsicherheit

Unsicherheit

nichtnegativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist

[QUELLE: VIM 3, 2.26]

3.6

metrologische Rückführbarkeit

Rückführbarkeit

Eigenschaft eines Messergebnisses, wobei das Ergebnis durch eine dokumentierte, ununterbrochene Kette von Kalibrierungen, von denen jede zur Messunsicherheit beiträgt, auf eine Referenz bezogen werden kann

[QUELLE: VIM 3, 2.41]

3.7

Normal

Realisierung der Definition einer Größe, mit angegebenem Größenwert und beigeordneter Messunsicherheit, benutzt als Referenz

[QUELLE: VIM 3, 5.1]

3.8

Bezugsnormal

Normal zur Kalibrierung anderer Normale für eine Größenart in einer Organisation oder an einem Ort

[QUELLE: VIM 3, 5.6]

3.9

Gebrauchsnormal

Normal, das routinemäßig benutzt wird, um Messgeräte oder Messsysteme zu kalibrieren oder zu verifizieren

[QUELLE: VIM 3, 5.7]

3.10

Referenzmaterial

Material, das in Bezug auf spezifizierte Eigenschaften ausreichend homogen und stabil ist und sich für den beabsichtigten Verwendungszweck zur Messung oder zur Überprüfung von Nominalmerkmalen als geeignet erwiesen hat

[QUELLE: VIM 3, 5.13]

3.11

Kalibriergasgemisch

Gasgemisch von bekannter Stabilität und Homogenität, dessen Zusammensetzung auf einem für die Verwendung zur Kalibrierung oder Verifizierung eines Messgeräts oder zur Validierung eines Messverfahrens etablierten Niveau ermittelt wurde

[QUELLE: ISO 7504, 5.1]

3.12

Referenzgasgemisch

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

[QUELLE: ISO 7504, 5.2]

4 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	Standardabweichung eines Datensatzes (Standardabweichung einer Probe)
S	Summe gewichteter Abweichungsquadrate
S_{res}	Summe gewichteter Abweichungsquadrate
$t_{\nu; (1-\alpha)}$	Quantil der t-Verteilung (ν Freiheitsgrade, Vertrauensniveau $(1-\alpha)$)
$U(q)$	erweiterte Unsicherheit einer geschätzten Größe q , $U(q) = ku(q)$
$u(q)$	Unsicherheit einer geschätzten Größe q , angegeben 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
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
$\chi^2_{\nu; (1-\alpha)}$	Quantil der Chi2-Verteilung (ν Freiheitsgrade, Vertrauensniveau $(1-\alpha)$)
γ	Verdünnungsfaktor
σ	Standardabweichung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung
Γ	Maß der Anpassungsgüte

5 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 gegebenenfalls zu berücksichtigen. Dies ist jedoch nicht Gegenstand dieses Dokuments.

Dieses Dokument ist auch bei Verwendung anderer Zusammensetzungsgrößen als Stoffmengenanteile anwendbar. Es wird jedoch empfohlen, das Endergebnis als Stoffmengenanteil anzugeben. Die Verfahren zur Umrechnung zwischen verschiedenen Größen der Zusammensetzung sind in ISO 14912 [6] festgelegt.

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 zusammengefasst werden.

- Der interessierende Analysenbereich, d. h. der Bereich der zu bestimmenden Stoffmengenanteile x , sowie das akzeptable Unsicherheitsniveau sind festzulegen (siehe 6.1, Schritt A).
- Das zu verwendende Analysenverfahren und das Messsystem sind festzulegen (siehe 6.1, Schritt B).
- Die vorhandene Information über das relevante Responseverhalten 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 6.1, Schritt C), ist festzulegen.
- Für das Kalibrierexperiment ist ein Design zu erarbeiten 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 6.1, Schritte D, E, F).
- e) Das Kalibrierexperiment ist durchzuführen, d. h., der Response y ist an Proben der ausgewählten Referenzgasgemische zu messen und die Unsicherheit $u(y)$ dieser Responsewerte zu ermitteln (siehe 6.1, Schritt G).
- f) Aus den Kalibrierdaten ist die Analysenfunktion $x = G(y)$ mittels Regressionsanalyse (siehe 6.1, 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 6.2.2) 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 j) fortzufahren. Andernfalls ist das Kalibrierdesign (siehe 6.2.3) 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 6.2.4). 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 6.2.5) 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 des Response y ,
 - Bestimmen der Unsicherheit $u(y)$ des Response y ,
 - Berechnen des Stoffmengenanteils $x = G(y)$ mittels der in f) bestimmten Analysenfunktion,
 - Berechnen der Unsicherheit $u(x)$ des Stoffmengenanteils x mittels Fortpflanzung der Sicherheit des gemessenen Response und der Parameter der Analysenfunktion (siehe 6.3).
- k) Das Ergebnis der gesamten Analyse ist anzugeben (siehe Abschnitt 8).

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 7 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 darf auch bei der Prüfung der Konsistenz und Suche nach Ausreißern bei Kalibrier-
gasgemischen nahe benachbarter Zusammensetzung verwendet werden. In Abschnitt 7 wird ein Verfahren
festgelegt, bei dem ganze Reihen von Kalibriergasen in einem Kalibrierversuch mithilfe einem Analysator mit
linearem Response gemessen werden. Für jeden betrachteten Analyten werden die Kalibrierdaten auf Ver-
träglichkeit mit einer linearen Responsekurve geprüft. Durch ein positives Prüfergebnis wird bestätigt, dass
die zugewiesenen Gehalte und deren Unsicherheiten miteinander verträglich sind. Die Beschränkung auf Teil-
mengen stellt ein Werkzeug für die Suche nach Ausreißern im Falle eines negativen Prüfergebnisses dar.

6 Allgemeines Verfahren

6.1 Bestimmung der Analysenfunktion

Für einen festgelegten Analyten und ein festgelegtes Messsystem, einschließlich relevanter Betriebsbedingun-
gen, 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 Analytgehal-
ten $x_1, x_2, \dots, x_n$ darstellt. Umgekehrt stellt die Analysenfunktion $x = G(y)$ näherungsweise die bekannten Ana-
lytgehalte $x_1, x_2, \dots, x_n$ 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 Kalibrier-
funktion und anschließende Umkehrung. Es wird empfohlen, die Analysenfunktion direkt zu bestimmen. Daher
wird im Hauptteil dieses Dokuments nur diese Vorgehensweise behandelt. In besonderen Anwendungsfällen
kann jedoch die indirekte Bestimmung über die Kalibrierfunktion von Vorteil sein. Für solche Anwendungen
wird in Abschnitt A.4 eine Kurzbeschreibung der Vorgehensweise gegeben.

In der nachfolgenden Beschreibung des Kalibrierexperiments und seiner Auswertung in einer Abfolge von
Schritten werden die in Abschnitt 5 skizzierten Prinzipien näher ausgeführt.

- a) **Schritt A:** Der Analysenbereich, d. h. der Bereich des Analytgehalts x in den betrachteten Kalibriergasge-
mischen, 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 Funktionen

$$x = b_0 + b_1 y \quad (1)$$

— Polynome zweiten Grades

$$x = b_0 + b_1 y + b_2 y^2 \quad (2)$$

— Polynome dritten Grades

$$x = b_0 + b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3 \quad (3)$$

— Potenzfunktionen

$$x = b_0 + b_1 y^{(1+b_2)} \quad (4)$$

— Exponentialfunktionen

$$x = b_0 + b_1 e^{b_2 y} \quad (5)$$

Die Parameter b_j 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 nicht-linear sein kann. Obwohl das in diesem Dokument festgelegte Verfahren dem Grundsatz nach völlig allgemein ist, wird empfohlen, seine Anwendung auf lineare Responsekurven oder nicht-lineare Responsekurven, die nur mäßig von einer Geraden abweichen, zu beschränken.

ANMERKUNG In diesem Dokument 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.

Die empfohlene Zahl von Kalibrierpunkten ist größer als die Zahl der unbestimmten Parameter der Analysenfunktion, da die ausgewählte Funktion auch validiert werden muss. Bei Kalibrierexperimenten, die sich nur auf das absolute Minimum von Kalibrierpunkten stützen, müsste die Analysenfunktion mittels zusätzlicher Referenzgasgemische validiert werden. Es ist jedoch besser, stattdessen diese zusätzlichen „Bezugspunkte“ in den Satz der Kalibrierpunkte einzubeziehen, um dadurch die Kalibrierunsicherheit der ermittelten Parameter zu verringern.

Für die meisten Vergleichsverfahren erhält man mit einem geeigneten „Nullgas“ einen gültigen Kalibrierpunkt.

- e) **Schritt E:** Die Referenzgasgemische $M_{\text{ref},1}$, $M_{\text{ref},2}$, ..., $M_{\text{ref},n}$ sind mit Analytgehalten x_1 , x_2 , ..., x_n zu wählen, die auf den Analysebereich zugeschnitten sind, d. h. mit annähernd gleichen Abständen und mit jeweils einem Wert unterhalb der unteren Grenze und einem Wert oberhalb der oberen Grenze.

Die Analytgehalte müssen so weit wie irgend möglich unabhängig voneinander bestimmt sein. Verdünnungsreihen dürfen nur unter den in 6.4.2 festgelegten Bedingungen verwendet werden.

Sofern Wechselwirkungen zwischen Gemischkomponenten nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, kann es erforderlich sein, Referenzgase zu verwenden, die hinsichtlich der kritischen Komponenten ähnlich zusammengesetzt sind wie die Kalibriergase. In jedem Fall wird empfohlen, Referenzgase mit demselben Grundgas zu verwenden.

Kalibrierdesigns mit äquidistanten Werten des Analytgehalts sind bei stark nicht-linearem Response nicht optimal. Sie sind jedoch gut geeignet für linearen und mäßig nicht-linearen Response, wie in diesem Dokument vorausgesetzt [siehe 6.1, Schritt C].

- f) **Schritt F:** Die Standardunsicherheiten $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_n)$ die Analytgehalte $x_1, x_2, \dots, x_n$ sind zu ermitteln.

Bei Referenzgasgemischen, die nach den derzeit vorhandenen Normverfahren hergestellt oder analysiert wurden, sollte die Standardunsicherheit des Gehalts jeder angegebenen Komponente im Zertifikat der Gemischzusammensetzung enthalten sein.

Bei Referenzgasgemischen mit anderen Unsicherheitsangaben, z. B. als Toleranzgrenzen, müssen diese Daten in Standardunsicherheiten umgerechnet werden. Sind $x_{\min}$ und $x_{\max}$ die untere bzw. obere Toleranzgrenze des Analytgehalts, und kommen alle Werte innerhalb dieses Intervalls gleichermaßen als Kandidaten für den wahren Wert in Betracht, dann wird empfohlen, für den Analytgehalt und dessen Standardunsicherheit den Mittelwert und die Standardabweichung einer Rechteckverteilung zwischen den Toleranzgrenzen zu verwenden:

$$x = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2}; u(x) = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\sqrt{12}} \quad (6)$$

Wird das Grundgas als Referenzgas für den Analytgehalt null verwendet, so gilt $x_{\min} = 0, x_{\max} = L_x$. Hierbei ist L_x die Erfassungsgrenze (siehe Literaturhinweis [11]) des Analysenverfahrens, d. h. der höchste Analytgehalt im Grundgas, der mit dem Analysenverfahren nicht gefunden wird.

- g) **Schritt G:** Die Responsewerte $y_1, y_2, \dots, y_n$ zu den Analytgehalten $x_1, x_2, \dots, x_n$ sind zusammen mit ihren Standardunsicherheiten $u(y_1), u(y_2), \dots, u(y_n)$ zu bestimmen.

Um die Responsedaten y_i und $u(y_i)$ zu einem gegebenen x_i zu bestimmen, wird empfohlen, den Mittelwert aus zehn individuellen Responsewerten $y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{i10}$ zu verwenden, die unabhängig voneinander unter angemessenen Bedingungen gemessen wurden, sowie die Standardabweichung dieses Mittelwertes.

$$y_i = \frac{1}{10} \sum_{j=1}^{10} y_{ij}; u(y_i) = \frac{1}{\sqrt{90}} \sqrt{\sum_{j=1}^{10} (y_{ij} - y_i)^2} \quad (7)$$

Einflussreiche Messbedingungen (d. h. die, die einen Einfluss auf die Funktionstüchtigkeit des Analysesystems haben) sollten konstant gehalten werden. Wenn das nicht möglich ist, müssen die Responsedaten auf geeignete Referenzbedingungen korrigiert werden. Die Unsicherheit im Zusammenhang mit dieser Korrektur muss bei der Unsicherheit der Responsedaten berücksichtigt werden.

Um die Unabhängigkeit der einzelnen Responsemessungen sicherzustellen und um probenbedingte Wechselwirkungseffekte, z. B. Memory-Effekte, zu randomisieren, wird empfohlen, die Responsemessungen an den Referenzgasgemischen $M_{\text{ref},1}, M_{\text{ref},2}, \dots, M_{\text{ref},n}$ in unregelmäßiger Reihenfolge durchzuführen.

Die Anforderung zehn unabhängiger Messungen für jedes Referenzgas stellt sicher, dass die Responsedaten y_i und $u(y_i)$ mit akzeptabler Präzision bestimmt werden (siehe nachfolgende Anmerkung). Unter bestimmten Bedingungen darf jedoch eine geringere Anzahl von Wiederholungen (z. B. $n = 6$) je Probe ausreichend sein. Wird das Analysesystem beispielsweise ausschließlich für Gase mit ähnlicher Zusammensetzung (z. B. Erdgas oder Kraftfahrzeugabgase) verwendet, dürfen die Mittelwerte y_i aus einer geringeren Anzahl unabhängiger Messungen (z. B. $n = 6$) bestimmt und die Standardunsicherheiten $u(y_i)$ aus der durch Fähigkeitsbeurteilung ermittelten Standardabweichung des Verfahrens berechnet werden. Bei mindestens fünf Kalibrierpunkten ist möglicherweise auch das Zusammenfassen von Standardabweichungen, die aus einer geringeren Anzahl unabhängiger Messungen erhalten wurden, eine sinnvolle Option (weitere Informationen siehe Anhang D).

ANMERKUNG Je nach der Anzahl von Wiederholungsmessungen kann die „Unsicherheit der Unsicherheit“ eines Mittelwertes (d. h. die relative Standardabweichung der Standardabweichung eines Mittelwertes) überraschend groß sein. Für zehn Messungen beträgt sie z. B. 24 % und für fünf Messungen 36 % (siehe GUM [2], Anhang E, Tabelle E.1). Deshalb sollte eine kleinere Zahl von Wiederholungsmessungen nicht verwendet werden, um die Standardabweichung eines Mittelwertes zu bestimmen.

Falls das Grundgas als Referenzgas für den Analytgehalt null verwendet wird, und falls dem Analytgehalt null auch der Response null (und Analytgehalten ungleich null ein positiver Responsewert) entspricht, können hierfür die Werte y und $u(y)$ aus der Erfassungsgrenze L_y für den Response wie folgt berechnet werden:

$$y = \frac{L_y}{2}; u(y) = \frac{L_y}{\sqrt{12}} \quad (8)$$

Hierbei wird unter der Response-Erfassungsgrenze die obere Grenze der Responseschwankungen beim Analytgehalt null verstanden.

- h) **Schritt H:** Die Parameter b_j der mathematischen Funktion, die als Analysenfunktion verwendet werden soll, sind zu berechnen.

Der Satz der Eingangsdaten für diese Rechnung besteht aus:

- den Analytgehalten (angegeben als Stoffmengenanteile) $x_1, x_2, \dots, x_n$,
- den Standardunsicherheiten der Analytgehalte, $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_n)$,
- den Responsewerten zu den Analytgehalten, $y_1, y_2, \dots, y_n$,
- den Standardunsicherheiten der Responsewerte, $u(y_1), u(y_2), \dots, u(y_n)$.

Die Parameter werden mittels Regressionsanalyse nach der in A.1 beschriebenen Vorgehensweise berechnet.

Im Gegensatz zur Regression nach der üblichen Methode der kleinsten Quadrate werden bei der in diesem Dokument verwendeten Regressionstechnik gleichermaßen die Unsicherheit der Zusammensetzung der Referenzgasgemische und die Unsicherheit der Responsemessungen berücksichtigt.

6.2 Validierung der Analysenfunktion

6.2.1 Zweck

Vor Gebrauch der nach 6.1 bestimmten Analysenfunktion müssen Validierungen durchgeführt werden. Diese Validierungen dienen mehreren verschiedenen Zwecken:

- Validierung des Response-Modells,
- Prüfung betreffs Anforderungen an die Ergebnisunsicherheit,
- Driftkontrolle des Messsystems,
- Absicherung der Anwendbarkeit auf Kalibriergase mit abweichender Matrix.

6.2.2 Validierung des Response-Modells

Das Response-Modell muss abgesichert werden, indem geprüft wird, ob die Analysenfunktion des ausgewählten Typs mit dem Kalibrierdatensatz verträglich ist:

- den Analytgehalten (in Stoffmengenanteilen) $x_1, x_2, \dots, x_n$,
- den Standardunsicherheiten der Analytgehalte, $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_n)$,
- den Responsewerten zu den Analytgehalten, $y_1, y_2, \dots, y_n$,
- den Standardunsicherheiten der Responsewerte, $u(y_1), u(y_2), \dots, u(y_n)$.

Um die globale Anpassung der berechneten Responsekurve an die Kalibrierdaten zu beurteilen, wird die Restsumme der gewichteten Abweichungsquadrate S_{res} mit der entsprechenden Zahl von Freiheitsgraden (gleich der Zahl der Kalibrierpunkte abzüglich der Zahl der Parameter der Responsekurve) verglichen, wie in Abschnitt A.1 beschrieben. Für den Zweck dieses Dokuments wird jedoch eine hinreichend gute Anpassung an jedem einzelnen Kalibrierpunkt verlangt. Hierfür wird folgendes Prüfverfahren verwendet. Als Nebenprodukt der Regressionsanalyse zur Bestimmung der Analysenfunktion wird zu jedem Kalibrierpunkt (x_i, y_i) ein angepasster Kalibrierpunkt $(\hat{x}_i, \hat{y}_i)$ berechnet (siehe Abschnitt A.1). Die Koordinaten $\hat{x}_i$ und $\hat{y}_i$ der angepassten Kalibrierpunkte sind Schätzwerte des wahren Analytgehalts bzw. des wahren Response für das Referenzgas $M_{\text{ref},i}$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Konstruktionsbedingt schneidet die berechnete Responsekurve durch die angepassten Kalibrierpunkte. Das ausgewählte Response-Modell gilt als verträglich mit dem Kalibrierdatensatz, wenn für jeden Kalibrierpunkt ($i = 1, 2, \dots, n$) die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

$$|\hat{x}_i - x_i| \leq 2u(x_i) \text{ und } |\hat{y}_i - y_i| \leq 2u(y_i) \quad (9)$$

ANMERKUNG In fast allen Fällen ist diese Bedingung gleichbedeutend mit der Anforderung, dass die berechnete Responsekurve jedes experimentelle „Kalibrier-Rechteck“ $[x_i \pm 2u(x_i), y_i \pm 2u(y_i)]$, basierend auf der erweiterten Unsicherheit $U = ku$ mit dem Standardwert $k = 2$ des Erweiterungsfaktors, schneidet.

Fällt die Prüfung zur Modellabsicherung negativ aus, so besteht eine Möglichkeit darin, andere Response-Modelle zu untersuchen, bis ein Modell gefunden wird, das mit den Kalibrierdaten verträglich ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Kalibrierdaten zu überprüfen und gegebenenfalls zu revidieren.

Um die Verträglichkeitsprüfung effizient durchzuführen, berechnet man das Gütemaß Γ , definiert als der Maximalwert der gewichteten Abweichungen $|\hat{x}_i - x_i| / u(x_i)$ und $|\hat{y}_i - y_i| / u(y_i)$, zwischen den Koordinaten der gemessenen und angepassten Kalibrierpunkte ($i = 1, 2, \dots, n$). Eine Funktion ist zulässig, wenn $\Gamma \leq 2$.

ANMERKUNG Die einzelnen gewichteten Differenzen können als diagnostisches Werkzeug zur Identifikation möglicher Ausreißer unter den Kalibrierdaten verwendet werden.

Falls mehrere Funktionen in Betracht kommen und sich als zulässig erweisen, ist die Entscheidung wie folgt zu treffen:

- a) Ist ein physikalisches Modell für das Responseverhalten des Analysensystems vorhanden, und ist die diesem Modell entsprechende Funktion zulässig, so ist diese Funktion zu wählen.
- b) Ist kein solches physikalische Modell vorhanden, und ist für mehrere Funktionen die Anpassung in etwa dieselbe, d. h., das Gütemaß Γ hat ähnliche Werte, so ist die einfachste Funktion, d. h. die mit der kleinsten Anzahl von Parametern, zu wählen.
- c) Ist kein physikalisches Modell vorhanden, und unterscheiden sich die zulässigen Funktionen erheblich hinsichtlich ihrer Anpassungsgüte, so ist die Funktion mit der besten Anpassung, d. h. die mit dem kleinsten Wert von Γ , zu wählen.

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Verfahren muss jede berechnete Responsekurve visuell geprüft werden. Diese visuelle Prüfung ist nötig, um „unsinnige Korrelationen“ aufzudecken, die auftreten können, ohne bei der lokalen Prüfung der Kurvenanpassung an die Kalibrierpunkte bemerkt zu werden. Solche unsinnigen Korrelationen sind bei Responsefunktionen vom Polynomtyp zu erwarten, bei denen nicht-monotones Verhalten bei ausgezeichneter lokaler Anpassung auftreten kann. Ein anderer Fall unsinniger Korrelationen kann auftreten, wenn irrtümlich bei einem der Kalibrierdaten die Unsicherheit sehr klein ausfällt. Dann erhält der betreffende Kalibrierpunkt irrtümlich ein sehr hohes Gewicht. Folglich wird die Responsekurve durch diesen Punkt gezwungen, wobei die anderen Kalibrierpunkte nur von untergeordneter Bedeutung sind.

6.2.3 Prüfung betreffs Anforderungen an die Ergebnisunsicherheit

Für den festgelegten Analysenbereich wird eine obere Schranke für die Unsicherheit der künftigen Ergebnisse auf der Grundlage der Analysenfunktion bestimmt. Diese obere Schranke wird mit der akzeptablen Unsicherheit verglichen.

Um diese obere Schranke zu bestimmen, wird die Rechnung in 6.3 unter Verwendung simulierter extremer Responsedaten y_{l0} , $u(y_{l0})$ bzw. y_{hi} , $u(y_{hi})$ durchgeführt. Hierbei sind y_{l0} und $u(y_{l0})$ der Response des Referenzgases mit dem niedrigsten Analytgehalt und die Standardunsicherheit dieser Response, wie im Kalibrierexperiment bestimmt. Entsprechend sind y_{hi} und $u(y_{hi})$ die Kalibrierdaten für das Referenzgas mit dem höchsten Analytgehalt. Aus diesen Responsedaten werden die Werte von $u(x_{l0})$ und $u(x_{hi})$ berechnet. Der größte dieser beiden Werte, $\max\{u(x_{l0}), u(x_{hi})\}$, stellt eine obere Schranke für die Unsicherheit der künftigen Ergebnisse auf der Grundlage der Analysenfunktion dar.

ANMERKUNG Die berechnete Ergebnisunsicherheit erreicht ihre höchsten Werte an den Grenzen des Kalibrierbereichs, gegeben durch x_{l0} und x_{hi} . Dieser Kalibrierbereich schließt den festgelegten Analysenbereich ein.

6.2.4 Driftkontrolle des Messsystems

Falls signifikante Veränderungen in der Response des Analysensystems nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, muss eine Driftprüfung durchgeführt werden. Im Folgenden wird ein einfaches Einpunkt-Verfahren beschrieben, das als Minimalprogramm zur Gewährleistung des Schutzes vor driftbedingten systematischen Abweichungen gedacht ist. Sind mehr Informationen über das Verhalten des Analysensystems vorhanden, z. B. aufgrund umfangreicher Systemüberwachung, so sollten leistungsfähigere Driftprüfungen verwendet werden. Derartige Tests sind in ISO 15796 [7] beschrieben.

Driftkontrolle bedeutet prüfen, ob eine zuvor bestimmte Analysenfunktion noch gültig ist, oder ob sich das Responseverhalten des Analysensystems signifikant verändert hat.

Die Driftkontrolle wird problemspezifisch, d. h. zugeschnitten auf das jeweilige prospektive Kalibriergasgemisch M_{cal} durchgeführt; hierzu wird an einem der beiden Referenzgasgemische in der Reihe $M_{ref,1}$, $M_{ref,2}$, ..., $M_{ref,n}$, die dem Analytgehalt des Kalibriergasgemisches M_{cal} unmittelbar benachbart sind, der Response gemessen.

Vor und nach den Responsemessungen am Kalibriergasgemisch M_{cal} werden zehn unabhängige Messungen an dem ausgewählten Referenzgasgemisch $M_{ref,i}$ durchgeführt. Aus diesen Daten werden Response-Mittelwerte y_i (davor) und y_i (danach) bestimmt, und diese werden mit dem Response-Mittelwert y_i (kalib) verglichen, der an $M_{ref,i}$ zum Zeitpunkt der Kalibrierung erhalten wurde. Die Driftprüfung gilt als bestanden, wenn keine der drei Differenzen $|y_i(\text{davor}) - y_i(\text{kalib})|$, $|y_i(\text{kalib}) - y_i(\text{danach})|$ und $|y_i(\text{davor}) - y_i(\text{danach})|$ den kritischen Wert für diese Differenzen überschreitet. Dieser kritische Wert beträgt $2,83u[y_i(\text{kalib})]$, wobei $u[y_i(\text{kalib})]$ die Standardabweichung des Response-Mittelwertes aus der Kalibrierung ist (siehe 6.1, Schritt G). Ist eine dieser Differenzen größer als der kritische Wert, so ist das Ergebnis der Driftprüfung negativ, und das Analysensystem muss rekaliert werden.

ANMERKUNG Die Driftprüfung setzt voraus, dass für jede der beiden Messreihen am Driftkontrollgemisch $M_{ref,i}$ vor und nach den Messungen am Kalibriergasgemisch M_{cal} die Standardabweichung annähernd dieselbe ist wie für die Reihe der an $M_{ref,i}$ durchgeführten Kalibriermessungen. Ausgehend von dieser Voraussetzung sowie einem Signifikanzniveau von 95 % ergibt sich der kritische Wert für jede der drei Differenzen als das $2\sqrt{2}$ -fache der Standardabweichung des bei der Kalibrierung erhaltenen Response-Mittelwertes.

Falls es nicht praktikabel ist, am Driftkontrollgas je zehn Messungen ($n = 10$) vor und nach den Messungen an dem prospektiven Kalibriergas zu machen, dürfen auch weniger Messungen ($n < 10$) gemacht werden. Das hat jedoch ein vermindertes Nachweisvermögen für Drift zur Folge. Werden weniger Messungen gemacht, so müssen die kritischen Werte für die Differenzen entsprechend geändert werden. Die Bedingungen für eine erfolgreiche Driftkontrollprüfung lauten dann wie folgt:

$$|y_i(\text{davor}) - y_i(\text{kalib})| \leq 2 \sqrt{1 + \frac{10}{n}} \times u[y_i(\text{kalib})] \quad (10)$$

$$|y_i(\text{kalib}) - y_i(\text{danach})| \leq 2 \sqrt{1 + \frac{10}{n}} \times u[y_i(\text{kalib})] \quad (11)$$

$$|y_i \text{ (davor)} - y_i \text{ (danach)}| \leq 2 \sqrt{1 + \frac{20}{n}} \times u[y_i \text{ (kalib)}] \quad (12)$$

Die zwischen den beiden Messreihen am Driftkontrollgas befindliche Zeitspanne darf dahingehend ausgedehnt werden, dass sie Messungen an mehreren prospektiven Kalibriergasen ähnlicher Zusammensetzung einschließt. Hierbei geht man das Risiko ein, gegebenenfalls eine größere Zahl von Messungen verwerfen zu müssen.

Ist das Ergebnis der Driftkontrollprüfung negativ, so muss das Analysensystem rekali­briert werden.

6.2.5 Absicherung der Anwendbarkeit auf Kalibriergase mit abweichender Matrix

Enthält das untersuchte Kalibriergasgemisch andere Komponenten als die zur Bestimmung der Analysenfunktion verwendeten Referenzgasgemische, so muss die Anwendbarkeit der Analysenfunktion abgesichert werden. Diese Absicherung erfordert mindestens ein zusätzliches Referenzgasgemisch mit einer Zusammensetzung, die derjenigen des prospektiven Kalibriergasgemischs hinreichend ähnlich ist, um sicherzustellen, dass die Unsicherheit aufgrund der Matrixabweichung unter angemessener Kontrolle bleibt.

Diese Validierungsmaßnahme wird folgendermaßen durchgeführt. Erstens identifiziert man die kritischen Analyten, deren Bestimmung voraussichtlich störanfällig gegenüber Matrixabweichungen ist. Zweitens misst man für jeden kritischen Analyten der Response des Referenzgasgemisches. Drittens berechnet man mittels der Analysenfunktion aus den Respon­sedaten den Analytgehalt x_{obs} und dessen Standardunsicherheit $u(x_{\text{obs}})$. Schließlich vergleicht man den erhaltenen Wert x_{obs} mit dem gegebenen Referenzwert x_{ref} für den Analytgehalt des Referenzgasgemisches, wobei die Unsicherheit dieser Werte berücksichtigt wird. Die Analysefunktion kann zur Bestimmung der Zusammensetzung des abweichenden Gasgemisches verwendet werden, wenn die folgende Bedingung für jeden kritischen Analyten erfüllt ist:

$$|x_{\text{obs}} - x_{\text{ref}}| \leq 2 \sqrt{u^2(x_{\text{obs}}) + u^2(x_{\text{ref}})} \quad (13)$$

ANMERKUNG Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung eines Analyten (z. B. das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis in CO) führen möglicherweise zu erheblichen Unterschieden in der Response eines Analysators (z. B. NDIR), siehe beispielsweise [8]. Derartige Unterschiede in der Kette Referenzgas — (abgeleitetes) Kalibriergas — Probe können daher zu wesentlichen Messfehlern führen. Hersteller und Anwender von Kalibriergasen sollten sich dieser Auswirkung von Variationen bezüglich des Isotopenverhältnisses bewusst sein.

6.3 Bestimmung der Zusammensetzung eines Kalibriergasgemisches

Unter der Zusammensetzung eines (prospektiven) Kalibriergasgemisches M_{cal} wird die Bestimmung des Gehalts (als Stoffmengenanteil) x und dessen Standardunsicherheit $u(x)$ für jeden spezifizierten Analyten verstanden. Diese Daten werden für jeden spezifizierten Analyten in eine Abfolge von drei Schritten wie folgt bestimmt.

- a) **Schritt I:** Der Response y zum Analytgehalt ist zusammen mit seiner Standardunsicherheit $u(y)$ zu bestimmen. Um diese Daten zu bestimmen, wird empfohlen, den Mittelwert aus zehn individuellen Responsewerten $y_1, y_2, \dots, y_{10}$ zu verwenden, die unabhängig voneinander gemessen wurden, sowie die Standardabweichung dieses Mittelwertes.

$$y = \frac{1}{10} \sum_{j=1}^{10} y_j ; u(y) = \frac{1}{\sqrt{90}} \sqrt{\sum_{j=1}^{10} (y_j - y)^2} \quad (14)$$

Die Anforderung zur Durchführung zehn unabhängiger Messungen stellt sicher, dass die Respon­sedaten y und $u(y)$ mit akzeptabler Präzision bestimmt werden. Sofern das Analysensystem unter statistischer Kontrolle ist, darf der Mittelwert y aus einer kleineren Anzahl unabhängiger Messungen bestimmt werden, und

die Standardunsicherheit $u(y)$ darf aus der bekannten Verfahrensstandardabweichung berechnet werden, weitere Informationen siehe Schritt G von 6.1 und Anhang D.

Die Messbedingungen sollten die gleichen sein wie bei der Kalibrierung. Andernfalls müssen die Responsesdaten auf die Bedingungen bei der Kalibrierung oder die dort angewendeten Referenzbedingungen korrigiert werden. Die Unsicherheit im Zusammenhang mit dieser Korrektur muss bei der Unsicherheit der Responsesdaten berücksichtigt werden.

Der Response y muss innerhalb des Bereichs der bei der Kalibrierung erhaltenen Responsewerte liegen, damit sichergestellt ist, dass der Analytgehalt x in dem festgelegten Analysenbereich liegt.

Ein voraussichtliches Kalibriergasgemisch darf zusammen mit den Referenzgasgemischen gemessen werden, d. h. Schritt I darf mit Schritt G von 6.1 kombiniert werden.

- b) **Schritt J:** Der Analytgehalt nach $x = G(y)$ ist mittels der Analysenfunktion, die entsprechend der in 6.1 beschriebenen Vorgehensweise bestimmt wurde, zu berechnen. Die Eingangsgröße für diese Rechnung ist der in a) Schritt I ermittelte Response y .
- c) **Schritt K:** Die Standardunsicherheit $u(x)$ des Analytgehalts ist mittels Fortpflanzung der Unsicherheit der gemessenen Response sowie der Parameter der Analysenfunktion wie folgt zu berechnen.

$$u^2(x) = \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)^2 u^2(y) + \sum_{j=0}^N \left(\frac{\partial G}{\partial b_j}\right)^2 u^2(b_j) + 2 \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{l=j+1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial b_j}\right) \left(\frac{\partial G}{\partial b_l}\right) u(b_j, b_l) \quad (15)$$

Dabei ist

$u(x)$ die Standardunsicherheit des nach $x = G(y)$ berechneten Analytgehalts x ;

$u(y)$ die Standardunsicherheit des in a) Schritt I bestimmten Response y ;

$u^2(b_j)$ die Varianz des Parameters b_j der Analysenfunktion;

$u(b_j, b_l)$ die Kovarianz der Parameter b_j, b_l der Analysenfunktion.

Die zur Berechnung der Standardunsicherheit $u(x)$ nach dieser Gleichung benötigten Eingangsdaten werden wie folgt bestimmt.

Die partiellen Ableitungen $(\partial G/\partial y)$ und $(\partial G/\partial b_j)$ werden durch Differentiation des mathematischen Ausdrucks der Analysenfunktion bestimmt.

Die Standardunsicherheit $u(y)$ der Response wird nach a) Schritt I bestimmt.

Die Varianzen $u^2(b_j)$ werden mittels Fortpflanzung der Unsicherheit der Kalibrierdaten nach der in Abschnitt A.2 beschriebenen Vorgehensweise berechnet.

Die Kovarianzen $u(b_j, b_l)$ werden mittels Fortpflanzung der Unsicherheit der Kalibrierdaten nach der in Abschnitt A.2 beschriebenen Vorgehensweise berechnet.

ANMERKUNG Im Allgemeinen sind die Parameter der Analysenfunktion unabhängige physikalische Größen. Jedoch sind die Schätzwerte dieser Größen in der Regel voneinander abhängig, da sie aus demselben Kalibrierdatensatz abgeleitet werden. Deshalb müssen bei der Unsicherheitsberechnung die Kovarianzen $u(b_j, b_l)$ der Parameter einbezogen werden. Das Vorzeichen der Kovarianzen kann positiv oder negativ sein (positive oder negative Korrelation). Daher kann ihr Beitrag additiv oder subtraktiv sein.

Werden mehrere prospektive Kalibriergase unter Verwendung derselben Analysenfunktion analysiert, so sind die Ergebnisse korreliert. Diese Korrelation muss berücksichtigt werden, wenn diese Gase gemeinsam

in derselben Anwendung eingesetzt werden. Für diesen Zweck muss zusätzlich zu der Standardunsicherheit des Analytgehalts die Kovarianz des Analytgehalts für jedes Paar von Gasen bekannt sein. Diese Kovarianz kann mittels Fortpflanzung der Unsicherheit der gemessenen Responseedaten sowie der Parameter der Analysenfunktion nach einer ähnlichen Gleichung wie der zur Berechnung der Standardunsicherheit berechnet werden. Eine entsprechende Gleichung wird in A.2 angegeben, wo die Kovarianz zwischen verschiedenen Parametern der Analysenfunktion mittels Unsicherheitsfortpflanzung berechnet wird.

Als gültige Alternative könnte die Unsicherheit der berechneten Zusammensetzungsdaten von Kalibriergas durch Fortpflanzung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die den Eingangsdaten zugeordnet sind, unter Anwendung der Monte-Carlo-Methode erhalten werden.

6.4 Ergänzende Anweisungen

6.4.1 Außergewöhnliche Ergebnisunsicherheiten

In Ausnahmefällen kann es vorkommen, dass die für den Analytgehalt eines Kalibriergases M_{cal} berechnete Unsicherheit kleiner ausfällt als die Unsicherheit des Analytgehalts einiger oder sogar aller Referenzgasgemische $M_{ref,1}$, $M_{ref,2}$, ..., $M_{ref,n}$. Dieser Effekt kann auftreten, wenn eine große Zahl von Referenzgasgemischen mit voneinander unabhängig bestimmten Analytgehalten verwendet wird und außerdem ein hochpräzises Vergleichsverfahren, das Responsewerte mit einer relativen Unsicherheit liefert, die kleiner ist als die relative Unsicherheit der Analytgehalte in den Referenzgasgemischen. Eine derartige Unsicherheitsangabe kann jedoch keinerlei Gültigkeit beanspruchen, falls versäumt wird, Korrelationen zu berücksichtigen, die z. B. in Verdünnungsreihen auftreten, oder falls die Unsicherheit der Responseedaten unterschätzt wird. Soll eine außergewöhnliche Ergebnisunsicherheit in dem zuvor spezifizierten Sinne beansprucht werden, so ist hierfür ein Positivnachweis in folgenden Punkten erforderlich.

- a) zwischen den Analytgehalten der verschiedenen Referenzgasgemische bestehen keine wesentlichen Korrelationen,
- b) die Unsicherheit der Responsemessungen wurde nicht unterschätzt,
- c) die Analysenfunktion wurde streng validiert.

Wesentliche Korrelationen zwischen den Analytgehalten verschiedener Referenzgasgemische treten dann auf, wenn sie eine gemeinsame wesentliche Unsicherheitskomponente haben. Das ist sehr häufig bei Verdünnungsreihen der Fall, siehe 6.4.2.

Die Unsicherheit von Responsemessungen könnte durch ungerechtfertigtes Entfernen oder Ersetzen von abweichenden Messungen als Ausreißer stark unterschätzt werden.

Strenge Validierung beinhaltet den Nachweis,

- dass die Analysenfunktion mit den Kalibrierdaten verträglich ist, und
- dass es keine wesentlichen Unsicherheitsbeiträge aus anderen Quellen wie Instrumentendrift oder Matrixabweichungen gibt.

6.4.2 Korrelation zwischen Referenzgasgemischen

ANMERKUNG In diesem Abschnitt werden schwerfällige Wortkonstruktionen wie „Korrelation zwischen den Gehalten des jeweiligen Analyten in verschiedenen Referenzgasgemischen“ vereinfacht zu „Korrelation zwischen verschiedenen Gemischen“ und ähnlichen Kurzformen.

Die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Analysenfunktion ist beschränkt auf unkorrelierte oder allenfalls schwach korrelierte Referenzgasgemische, d. h., es dürfen keine oder allenfalls schwache Korrelationen zwischen den Analytgehalten der verschiedenen Referenzgasgemische vorhanden sein. Daher müssen die Analytgehalte, soweit irgend möglich, bei allen eingesetzten Referenzgasgemischen voneinander unabhängig

bestimmt worden sein. Das ist jedoch bei Verdünnungsreihen, die häufig zur Mehrpunkt-Kalibrierung verwendet werden, nicht der Fall. Gemische, die durch Verdünnung aus demselben Muttergemisch hergestellt werden, sind immer korreliert. Deshalb müssen die folgenden Maßnahmen getroffen werden, um das Ausmaß (Anzahl und Stärke) solcher Korrelationen auf ein akzeptables Niveau zu beschränken.

- In Minimalreihen von Referenzgasen, d. h. Reihen, die gerade nur die für den Analysenfunktionsstyp erforderliche Mindestzahl enthalten (siehe 6.1, Schritt D), müssen alle Gemische völlig unabhängig voneinander sein. In umfangreicheren Reihen von Referenzgasen, d. h. Reihen, die mehr als diese Minimalzahl enthalten, darf zwischen Gemischen oberhalb der Mindestzahl eine Verdünnungsbeziehung bestehen.
- Als Teilmengen von Gemischen, zwischen denen eine Verdünnungsbeziehung besteht, sind zulässig: zwei unabhängige Verdünnungen desselben Muttergases oder eine einzelne Verdünnung zusammen mit dem Muttergas. Sukzessive Verdünnungen und größere Teilmengen von Verdünnungsreihen als Paare dürfen nicht verwendet werden. Für jeden der beiden Fälle zulässiger Paare muss die relative Unsicherheit des Muttergemischs erheblich kleiner sein (Faktor 1/3 oder weniger) als die relative Unsicherheit des Verdünnungsfaktors.

ANMERKUNG Bei korrelierten Referenzgasgemischen muss das Datenauswertungsverfahren modifiziert werden, indem Kovarianzen in die gewichtete Regression und die Unsicherheitsfortpflanzung einbezogen werden. Wie in Literaturhinweis [23] gezeigt wurde, wirken sich Korrelationen hauptsächlich auf die Unsicherheit der Parameter aus, während der Einfluss auf die Parameterwerte selbst weitaus geringer ist. Bei schwachen Korrelationen dürfen die Parameter mit Hilfe des Regressionsverfahrens ohne Korrelation ermittelt werden, während bei der Ermittlung der Unsicherheit der Parameter Korrelationen einbezogen werden müssen. Dieser Fall wird durch dieses Dokument abgedeckt. Starke Korrelationen müssen auch bei der Regression berücksichtigt werden. Derartige Verfahren stehen in [11,12] zur Verfügung.

7 Spezielle Verfahren

7.1 Überprüfung einer vorgelegten Zusammensetzung

Für jeden der betreffenden Analyten werden ermittelt:

- der Gehalt;
- die Unsicherheit des Gehalts.

Dann wird geprüft, ob der ermittelte Gehalt und der vorgelegte Gehalt innerhalb ihrer Unsicherheitsgrenzen übereinstimmen.

Hierfür dient das folgende Verträglichkeitskriterium, bei dem der Erweiterungsfaktor $k = 2$ verwendet wird (siehe 6.2.5).

$$|x_{\text{det}} - x_{\text{pas}}| \leq 2 \sqrt{u^2(x_{\text{det}}) + u^2(x_{\text{pas}})} \quad (16)$$

In dieser Ungleichung bezeichnen x_{det} und x_{pas} den ermittelten (en: determined) bzw. den vorgelegten (en: pre-assigned) Gehalt, und $u(x_{\text{det}})$, $u(x_{\text{pas}})$ bezeichnen die Standardunsicherheiten dieser Größen.

Stimmen der ermittelte Gehalt und der vorgelegte Gehalt im Rahmen ihrer Unsicherheitsgrenzen überein, dann ist dies eine unabhängige Bestätigung des vorgelegten Gehalts. Der Grad des zusätzlich gewonnenen Vertrauens hängt vom Verhältnis der Unsicherheiten ab. Sind $u(x_{\text{det}})$ und $u(x_{\text{pas}})$ ungefähr gleich, so bedeutet Übereinstimmung mit $x_{\text{det}} \pm u(x_{\text{det}})$ einen erheblichen Vertrauenszuwachs für $x_{\text{pas}} \pm u(x_{\text{pas}})$. Dem kann durch Verwendung des Mittelwertes und der Standardunsicherheit dieses Mittelwertes Rechnung getragen werden, womit eine Verringerung der Unsicherheit um den Faktor $1/\sqrt{2}$ verbunden ist. Ist $u(x_{\text{det}})$ viel größer als $u(x_{\text{pas}})$, dann bedeutet Übereinstimmung mit $x_{\text{det}} \pm u(x_{\text{det}})$ nur einen unerheblichen Vertrauenszuwachs für $x_{\text{pas}} \pm u(x_{\text{pas}})$.

7.2 Vergleich verschiedener Kalibriergemische

Die Verfahrensweise erfordert ein Analysensystem, dessen Responsetyp bekannt ist, vorzugsweise linear. Ist das gegeben, so ist für jeden betreffenden Analyten an allen Kalibriergasgemischen die Response und deren Unsicherheit zu bestimmen.

Dann wird geprüft, ob die zugewiesenen Gehalte und Unsicherheiten zusammen mit den gemessenen Responserwerten und deren Unsicherheiten mit dem bekannten Responsetyp verträglich sind, d. h., es wird geprüft, ob es eine Gerade gibt, die alle Unsicherheitsrechtecke schneidet (siehe 6.2.2).

Ein positives Prüfergebnis stellt die metrologische Vergleichbarkeit der ganzen Reihe von Mischungen, d. h. die relative Richtigkeit der zugewiesenen Analytgehalte für alle beteiligten Kalibriergasgemischen sicher.

Weitere Anwendungen der vorstehend angegebenen Basisprüfung der Konsistenz sind die Erweiterung auf Teilmengen und die Kombination mit einer Kreuzvalidierung [27]. Durch diese Werkzeuge wird eine erweiterte Prüfung auf Konsistenz mit verbesserter Funktionsfähigkeit sowie die Identifizierung von Ausreißern zur Verfügung gestellt.

8 Angabe der Ergebnisse

Die folgenden Informationen müssen für jedes analysierte Kalibriergasgemisch angegeben werden:

- die Zusammensetzungsdaten (Analyt, Analytgehalt und zugewiesene Unsicherheit)
- der für die Analysefunktion (oder die Kalibrierfunktion, falls das Verfahren nach Abschnitt A.4 angewendet wird) angewendete mathematische Funktionstyp
- die Anzahl von Kalibrierpunkten
- der Wert des Gütemaßes Γ .

Weitere Anforderungen hängen vom jeweiligen Fall ab, z. B. ob (i) formale Kalibriergasgemisch-Zertifikate ausgestellt werden (siehe ISO 6141 [4]), (ii) die Analyse von Kalibriergasgemischen eine akkreditierte Tätigkeit in den Bereichen Prüfung oder Kalibrierung (siehe ISO/IEC 17025 [9]) oder Herstellung von Referenzmaterialien (siehe ISO 17034 [11]) ist, und ob (iii) eine externe oder interne Berichterstattung betroffen ist.

In jedem Fall muss auf dieses Dokument, d. h. ISO 6143:2022, verwiesen werden.

Anhang A (normativ)

Verfahren zur Datenauswertung

A.1 Berechnung der Parameter der Analysenfunktion

Die Parameter der Analysenfunktion werden nach Demings Methode der verallgemeinerten kleinsten Quadrate (siehe Literaturhinweis [15]) berechnet. Die in den Literaturhinweisen [16] bis [21] beschriebenen Umsetzungen und Anwendungen dieser Methode waren die Hauptquellen für die Entwicklung der Datenbewertungsverfahren in der Ausgabe 2001 von ISO 6143 und des Computerprogramms B_LEAST.

ANMERKUNG In aktuellen Veröffentlichungen über die Methode der kleinsten Quadrate wird die in diesem Dokument verwendete Methode meist als „gewichtete Summe der kleinsten Quadrate“ (WTLS, en: weighted total least-squares) bezeichnet. Da jedoch der Begriff „verallgemeinerten Methode der kleinsten Quadrate“ (GLS, en: generalized least squares) in der Gemeinschaft für Gasanalyse (ISO/TC 158, ISO/TC 193/SC 1) hinreichend genau bekannt ist, wird dieser Begriff beibehalten.

Das Prinzip dieser Methode lautet wie folgt: Zu jedem Kalibrierpunkt (x_i, y_i) wird ein angepasster Punkt bestimmt, so dass die entsprechende Summe von Abweichungsquadraten, gewichtet mit den inversen Quadraten der zugehörigen Unsicherheiten, ein Minimum ist.

$$S = \sum_{i=1}^n \left[\frac{|\hat{x}_i - x_i|^2}{u^2(x_i)} + \frac{|\hat{y}_i - y_i|^2}{u^2(y_i)} \right] = \text{Minimum} \quad (\text{A.1})$$

Hierbei ist Bedingung, dass die Koordinaten $(\hat{x}_i, \hat{y}_i)$ der angepassten Punkte die für die Analysenfunktion ange-setzte Gleichung erfüllen.

$$\hat{x}_i = G(\hat{y}_i) \text{ für } i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.2})$$

Im Fall einer linearen Analysenfunktion bedeutet diese Bedingung, dass die angepassten Punkte auf einer Geraden liegen müssen. Bei einer nicht-linearen Analysenfunktion müssen die angepassten Punkte auf einer entsprechenden Responsekurve liegen.

Durch Einsetzen der Bedingungen $\hat{x}_i = G(\hat{y}_i)$ in den Ausdruck für die Summe S nimmt das Anpassungsproblem nach der verallgemeinerten Methode der kleinsten Quadrate folgende Form an

$$S = \sum_{i=1}^n \left[\frac{|G(\hat{y}_i) - x_i|^2}{u^2(x_i)} + \frac{|\hat{y}_i - y_i|^2}{u^2(y_i)} \right] = \text{Minimum} \quad (\text{A.3})$$

wobei die Analysenfunktion G von einer festgelegten Zahl unbestimmter Parameter $b_0, b_1, \dots, b_N$ abhängt. Die Aufgabe besteht also darin, gleichzeitig Optimalwerte der Parameter b_j und der y -Koordinaten $\hat{y}_i$ der angepassten Punkte zu bestimmen, die die Summe S zum Minimum werden lassen. Zu diesem Zweck wird die Bedingung $S = \text{Minimum}$ in ein Gleichungssystem für die unbekannten Parameter b_j und die y -Koordinaten $\hat{y}_i$ überführt (die sogenannten Normalgleichungen).

Eine Funktion mehrerer Variablen oder Parameter hat ein Minimum, wenn die partiellen Ableitungen der Funktion nach allen Variablen bzw. Parametern gleich null sind. Folglich sind die Optimalwerte der Parameter b_j und der y -Koordinaten durch die Lösung des folgenden Systems von $(N + 1) + n$ Gleichungen gegeben.

$$\frac{\partial S}{\partial b_j} = 0 \quad (j = 0, 1, \dots, N) \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial S}{\partial \hat{y}_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.5})$$

Diese Gleichung werden mit numerischen Methoden gelöst, die im Folgenden kurz beschrieben werden. Die fehlenden x -Koordinaten $\hat{x}_i$ werden aus den y -Koordinaten $\hat{y}_i$ mittels der zuvor bestimmten Analysenfunktion berechnet.

ANMERKUNG Bei der verallgemeinerten Methode der kleinsten Quadrate sind die Normalgleichungen immer nicht-linear, auch für eine lineare Analysenfunktion. Deshalb gibt es keine analytische Lösung in geschlossener Form, und man ist auf numerische Methoden angewiesen. Das ist jedoch kein Problem, wenn die Rechnungen auf einem Personalcomputer durchgeführt werden.

Das empfohlene numerische Verfahren ist eine Zweischritt-Iteration, wobei im ersten Schritt jeweils neue Schätzwerte der Parameter der Analysenfunktion berechnet werden, während im zweiten Schritt die Koordinaten weiter angepasst werden. Diese beiden Schritte werden abwechselnd wiederholt, bis Konvergenz erreicht ist.

Die zuvor beschriebene Methode liefert unverzerrte Schätzwerte für die Parameter b_j ($j = 0, 1, \dots, N$) der Analysenfunktion. Zusätzlich liefert die Methode zu jedem Referenzgasgemisch $M_{\text{ref},i}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) einen Schätzwert $\hat{x}_i$ für den wahren Analytgehalt und einen Schätzwert $\hat{y}_i$ für den wahren Response.

Die Restsumme S_{res} der gewichteten Abweichungsquadrate, d. h. das Minimum von S nach Erreichen der Konvergenz, stellt ein Globalmaß für die Anpassung dar. Der Erwartungswert für dieses Minimum ist $n - (N + 1)$, Anzahl der Kalibrierpunkte minus Anzahl der Parameter, und dieser Wert sollte nicht um mehr als den Faktor 2 überschritten werden. Für den Zweck dieses Dokuments ist jedoch die in 6.2.2 festgelegte Prüfung der Anpassungsgüte maßgeblich. Bei dieser Prüfung wird die Anpassung lokal, d. h. an jedem einzelnen Kalibrierpunkt untersucht.

A.2 Berechnung der Varianzen und Kovarianzen der Parameter

A.2.1 Allgemeines

Die Varianzen $u^2(b_j)$ und die Kovarianzen $u(b_j, b_l)$ der Parameter der Analysenfunktion werden wie folgt aus den Kalibrierdaten berechnet:

$$u^2(b_j) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial b_j}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial b_j}{\partial y_i} \right)^2 u^2(y_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{h=i+1}^n \left(\frac{\partial b_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial b_j}{\partial x_h} \right) u(x_i, x_h) \quad (\text{A.6})$$

$$u(b_j, b_l) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial b_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial b_l}{\partial x_i} \right) u^2(x_i) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial b_j}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial b_l}{\partial y_i} \right) u^2(y_i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{h=i+1}^n \left[\left(\frac{\partial b_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial b_l}{\partial x_h} \right) + \left(\frac{\partial b_l}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial b_j}{\partial x_h} \right) \right] u(x_i, x_h) \quad (\text{A.7})$$

Dabei ist

$u^2(x_i)$ die Varianz des Analytgehalts x_i des Referenzgasgemisches $M_{\text{ref},i}$;

$u^2(y_i)$ die Varianz des zugehörigen Response y_i ;

$u(x_i, x_h)$ die Kovarianz der Analytgehalte x_i und x_h der Referenzgasgemische $M_{\text{ref},i}$

In den meisten Fällen kann in beiden Gleichungen der dritte Term gleich null gesetzt werden, weil im Allgemeinen die Analytgehalte der verschiedenen Referenzgasgemische unabhängig voneinander bestimmt wurden. Es gibt jedoch auch andere Fälle wie Verdünnungsreihen. Stammen zwei Tochtergase $M_{\text{ref},i}$ und $M_{\text{ref},h}$ von demselben Muttergas ab, dann pflanzt sich die Unsicherheit des Analytgehalts des Muttergases in (positiv) korrelierter

Weise in den Tochtergasen fort. In der Folge ist die zugehörige Kovarianz $u(x_i, x_h)$ ungleich null und muss in der Rechnung berücksichtigt werden.

Die Eingangsdaten, die für die Berechnung der Varianzen und Kovarianzen nach diesen Gleichungen erforderlich sind, werden wie folgt bestimmt:

Die Ableitungen $(\partial b_j / \partial x_i)$, $(\partial b_j / \partial y_i)$ werden durch numerische Differentiation der Funktion $b_j = f_j(x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_n)$ bestimmt, die durch den in Abschnitt A.1 beschriebenen Regressionsalgorithmus implizit gegeben ist.

Die Varianzen $u^2(x_i)$ und $u^2(y_i)$ sind gegeben durch die Quadrate der Standardunsicherheiten, d.h. $u^2(x_i) = [u(x_i)]^2$ und $u^2(y_i) = [u(y_i)]^2$.

Falls relevant, werden die Kovarianzen $u(x_i, x_h)$ durch Fortpflanzung der Unsicherheit derjenigen Variablen berechnet, von denen beide Analytgehalte abhängen. Das Rechenverfahren hierfür wird in Abschnitt A.3 beschrieben.

Für die praktische Umsetzung der zuvor beschriebenen Verfahrensweise werden die folgenden Methoden empfohlen.

A.2.2 Transformationsmatrix-Methode

Bei dieser Vorgehensweise wird die Varianz/Kovarianzmatrix V_{out} für die Ausgangsvariablen der Regressionsrechnung aus der Varianz/Kovarianz-Matrix V_{in} für die Eingangsvariablen der Regressionsrechnung mittels einer Transformationsmatrix Q nach folgender Gleichung berechnet:

$$V_{\text{out}} = Q \cdot V_{\text{in}} \cdot Q^T \quad (\text{A.8})$$

Dabei sind die Ausgangsvariablen die Parameter b_j der Analysenfunktion und die y -Koordinaten $\hat{y}_i$ der angepassten Kalibrierpunkte. Die Eingangsvariablen sind die Analytgehalte x_i der zur Kalibrierung verwendeten Referenzgase und die zugehörigen Responsewerte y_i .

Die Transformationsmatrix Q wird aus den Empfindlichkeitsmatrizen D_{in} und D_{out} für die Normalgleichungen (siehe Abschnitt A.1) berechnet. Diese Matrizen bestehen aus den zweiten Ableitungen $\partial^2 S / (\partial p \partial q)$, wobei S die zu minimierende Zielfunktion ist, p eine der Ausgangsvariablen und q bei D_{out} ebenfalls eine der Ausgangsvariablen, bei D_{in} hingegen eine der Eingangsvariablen. Mit Hilfe dieser Empfindlichkeitsmatrizen ergibt sich die Transformationsmatrix zu

$$Q = D_{\text{out}}^{-1} \cdot D_{\text{in}} \quad (\text{A.9})$$

Ein Hauptproblem bei dieser Vorgehensweise ist die Inversion der Matrix D_{out} .

Die Varianzen und Kovarianzen, $u^2(b_j)$ und $u(b_j, b_l)$, der Parameter der Analysenfunktion bilden einen Diagonalblock der Ausgangs-Varianz/Kovarianzmatrix V_{out} .

A.2.3 Numerische Differentiation

Diese Vorgehensweise beruht auf dem Umstand, dass jedes Produkt $(\partial F / \partial z)u(z)$ aus einer Ableitung $(\partial F / \partial z)$ und der Standardunsicherheit $u(z)$ der betreffenden Variablen näherungsweise wie folgt berechnet werden kann:

$$(\partial F / \partial z)u(z) \approx \Delta_z = F[z + u(z)/2] - F[z - u(z)/2] \quad (\text{A.10})$$

Aufgrund der Tatsache, dass eine Varianz gemäß $u^2(z) = [u(z)]^2$ das Quadrat einer Standardunsicherheit ist, und dass eine Kovarianz gemäß $u(z, z') = r(z, z')u(z)u(z')$ als Produkt zweier Standardunsicherheiten und des Korrelationskoeffizienten angegeben werden kann, sind die Ausdrücke für die Varianzen $u^2(b_j)$ und die Kova-