

DIN EN ISO 6974-1

ICS 75.060

Entwurf

Einsprüche bis 2010-06-06
Vorgesehen mit
E DIN EN ISO 6974-2:2010-03
als Ersatz für
DIN EN ISO 6974-1:2002-06 und
DIN EN ISO 6974-2:2002-07

**Erdgas –
Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit
durch Gaschromatographie –
Teil 1: Allgemeine Leitlinien und Berechnung der Unsicherheit
(ISO/DIS 6974-1:2010);
Deutsche Fassung prEN ISO 6974-1:2010**

Natural gas –
Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography –
Part 1: General guidelines and calculation of composition (ISO/DIS 6974-1:2010);
German version prEN ISO 6974-1:2010

Gaz naturel –
Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en
phase gazeuse –
Partie 1: Guide générale et calcul de la composition (ISO/DIS 6974-1:2010);
Version allemande prEN ISO 6974-1:2010

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2010-04-06 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an nmp@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann
im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN, 10772 Berlin
(Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

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

Gesamtumfang 53 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Normenausschuss Bergbau (FABERG) im DIN
Normenausschuss Gastechnik (NAGas) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 6974-1) enthält die deutsche Übersetzung des internationalen Norm-Entwurfs ISO/DIS 6974-1, der vom Technischen Komitee ISO/TC 193/SC 1 „Analysis of natural gas“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) ausgearbeitet wurde.

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

DIN EN ISO 6974, *Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch Gaschromatographie* besteht aus:

- *Teil 1: Allgemeine Unsicherheitsberechnungen (zz. Entwurf, in Überarbeitung)*
- *Teil 3: Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen bis zu C₈ mit zwei gepackten Säulen*
- *Teil 4: Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C₁- bis C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffen für ein Labor- und Online-Messsystem mit zwei Säulen*
- *Teil 5: Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C₁- bis C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffen für eine Labor- und Online-Prozessanwendung mit drei Säulen*
- *Teil 6: Bestimmung des Wasserstoffs, Heliums, Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenstoffdioxids und der Kohlenwasserstoffe C₁ bis C₈ mit drei Kapillarsäulen*

Für den Begriff „Gebrauchsnorm“ wird im Text die Abkürzung „GN“ (entsprechend dem GUM) verwendet, in den Gleichungen in 6.7 wird als Index die Abkürzung „wms“, abgeleitet aus der englischen Benennung „working measurement standard“, verwendet, siehe 4.2

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

ISO 6143	siehe DIN EN ISO 6143
ISO 10715	siehe DIN EN ISO 10715
ISO 10723	siehe DIN EN ISO 10723

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 6974-1:2002-06 und DIN EN ISO 6974-2:2002-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel der Norm geändert;
- b) Inhalt beider Normen sachlich überarbeitet, sodass Teil 1 nunmehr Leitlinien für die quantitative Analyse von Erdgas enthält und Anforderungen an die Datenverarbeitung zur Bestimmung der Molfraktionen der Komponenten (Schritte 1–8) beschreibt, Teil 2 beinhaltet die Berechnung der Unsicherheit für jede Komponenten-Molfraktion (Schritte 9 und 10) (vormals Schritte 1 bis 10);
- c) Verwendung der Kontrollkarte gestrichen;
- d) redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

DIN EN ISO 10715, *Erdgas — Probenahmerichtlinien*

DIN EN ISO 10723, *Erdgas — Bewertung der Leistungsfähigkeit von On-line-Analysensystemen*

— Leerseite —

Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 1: Allgemeine Leitlinien und Berechnung der Zusammensetzung (ISO/DIS 6974-1:2010)

Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1 : Guide generale et calcul de la composition (ISO/DIS 6974-1:2010)

Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 1: General guidelines and calculation of composition (ISO/DIS 6974-1:2010)

ICS: 75.060

Deskriptoren:

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

STD Version 2.3a

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen.....	7
3 Begriffe	7
4 Symbole (und Abkürzungen).....	11
4.1 Symbole	11
4.2 Indizes	12
4.3 Exponenten	12
5 Grundlagen der Analyse	13
5.1 Einleitung.....	13
5.2 Verfahren mit Einzel- und mit Mehrfachbestimmung	13
5.2.1 Verfahren mit Einzelbestimmung.....	13
5.2.2 Verfahren mit kombinierter Mehrfachbestimmung	13
5.2.3 Verfahren mit Mehrfachbestimmung ohne Kombination	14
5.3 Betriebsart	14
5.4 Direkt und indirekt bestimmte Komponenten.....	14
5.5 Normalisierung.....	15
6 Durchführung der Analyse	15
6.1 Allgemeines	15
6.2 Schritt 1 — Definition des Arbeitsbereiches.....	19
6.3 Schritt 2 — Definition der Anforderungen des Analysenverfahrens.....	20
6.4 Schritt 3 — Ausrüstung und Arbeitsbedingungen	20
6.5 Schritt 4 — Responsekenngrößen (Primärkalibrierung oder Leistungsbewertung)	20
6.5.1 Allgemeines	21
6.5.2 Häufigkeit.....	21
6.5.3 Auswahl des Referenzgases	21
6.5.4 Messung von Referenzgasen	22
6.5.5 Regressionsanalyse	22
6.5.6 Auswahl der Regressionsfunktionen	24
6.6 Schritt 5 — Relative Responsefaktoren	25
6.7 Schritt 6 — Routinemäßige Kalibrierung/Überprüfung im Zusammenhang mit der Qualitätssicherung	25
6.7.1 Häufigkeit.....	26
6.7.2 Durchführung	26
6.8 Schritt 7 — Probenanalyse	27
6.9 Schritt 8 — Berechnung der Molfraktionen der Komponenten	27
6.9.1 Berechnung der Molfraktionen der Komponenten unter Anwendung des Verfahrens mit „Mittelwertnormalisierung“	28
6.9.2 Berechnung der Molfraktionen der Komponenten unter Anwendung des Verfahrens mit „Normalisierung je Durchlauf“	29
6.9.3 Nichtlinearitätsfehler (Typ-2-Analysen).....	30
7 Regelkarte.....	31
8 Prüfbericht.....	31

Anhang A (informativ) Vergleich der Einsatzbereiche und Kennwerte der Analysenverfahren nach den Teilen 3 bis 6 von ISO 6974	32
Anhang B (normativ) Alternativer Ansatz zur Kombination und Normalisierung	33
B.1 Einleitung	33
B.2 Kombination — Normalisierung	35
B.2.1 Erstellung von Σ	36
B.2.2 Erstellung von B	36
B.2.3 Erstellung von A	37
B.2.4 Erstellung von D	37
B.2.5 Erstellung von Y	37
B.2.6 Erstellung von H	38
B.2.7 Erstellung von Z	38
B.3 Berechnung der Unsicherheit	39
Anhang C (informativ) Methan-Differenz-Verfahren	40
C.1 Einleitung	40
C.2 Berechnung der bearbeiteten Molfraktionen der Komponenten	40
Anhang D (normativ) Relative Responsefaktoren	41
D.1 Relative Responsefaktoren für Flammenionisationsdetektoren (FID)	41
D.2 Relative Responsefaktoren für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD)	41
Anhang E (informativ) Prüfung auf Ausreißer	43
E.1 Allgemeine Anmerkungen	43
E.2 Zusätzliche Angaben	43
Anhang F (normativ) Druckkorrektur	44
F.1 Druckkorrektur während Kalibrierung und Probenanalyse	44
F.1.1 Allgemeine Anmerkungen	44
F.1.2 Normalisierung	44
F.1.3 Kalibrierung	44
F.1.4 Probenanalyse	45
F.1.5 Unsicherheit beim Druckkorrekturverfahren	45
Anhang G (informativ) Für die Regressionsanalyse nach der verallgemeinerten Methode der kleinsten Quadrate geeignete Software	46
G.1 Allgemeine Anmerkungen	46
G.2 XLGENLINE	46
G.3 B_LEAST	46
G.4 GasTools	47
G.5 Haftungsausschluss	47
Anhang H (informativ) Anwendung von Regelkarten	48
Literaturhinweise	49

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 6974-1:2010) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“ erarbeitet und als prEN ISO 6974-1:2010 von CEN übernommen.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird gemeinsam mit prEN ISO 6974-2:2010 EN ISO 6974-1:2001 und EN ISO 6974-2:2002 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 6974-1:2010 wurde vom CEN als prEN ISO 6974-1:2010 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

ISO 6974 (alle Teile) beschreibt Verfahren zur Analyse von Erdgas sowie Verfahren zur Berechnung der Molfraktionen (Stoffmengenanteile) der Komponenten und der Unsicherheiten. ISO 6974 (alle Teile) ist dafür ausgelegt, H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 und Kohlenwasserstoffe entweder als einzelne Komponenten oder als Gruppe zu messen, beispielsweise eine als C_{6+} definierte Summe von Kohlenwasserstoffen mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen. Diese Herangehensweise ist für eine Reihe von Endanwendungen, z. B. für die Kalibrierung von Gasgemischen oder zur Gewinnung von Daten zur Zusammensetzung von Erdgas und zur Unsicherheit für die Anwendung in der Berechnung des Wärmewerts und weiterer zusätzlicher physikalischer Eigenschaften des Gases, geeignet. Einzelheiten zu diesen Endanwendungen sind in Teil 3 und den nachfolgenden Teilen der ISO 6974 angegeben.

Der vorliegende Teil der ISO 6974 enthält allgemeine Leitlinien für die gaschromatographische Analyse von Erdgas sowie Verfahren zur Datenverarbeitung für die Bestimmung der Zusammensetzung der Molfraktionen der Komponenten. Die vorliegende zweite Ausgabe ersetzt gemeinsam mit der zweiten Ausgabe von ISO 6974, Teil 2, sowohl ISO 6974-1: 2000 als auch ISO 6974-2:2000.

Teil 2 der ISO 6974 beschreibt die zur Berechnung der Unsicherheit für jede Komponenten-Molfraktion erforderlichen Schritte.

In Teil 3 und den nachfolgenden Teilen der ISO 6974 werden verschiedene gaschromatographische Verfahren beschrieben. Diese Verfahren decken sowohl die tägliche Laborpraxis als auch Online-Feldanwendungen ab. Der informative Anhang A dieses Teils enthält einen Vergleich der Kennwerte der in Teil 3 und den nachfolgenden Teilen der ISO 6974 beschriebenen Analysenverfahren.

Die Übereinstimmung mit dieser Norm erfordert Folgendes:

- Sofern nur die Molfraktionen der Komponenten erforderlich sind: Die Anwendung dieses Teils und eines Analyseverfahrens, das die Anforderungen dieses Teils erfüllt und in Übereinstimmung mit ihm ausgeführt wird. Dabei kann es sich um Teil 3 oder jeden der nachfolgenden Teile dieser Norm oder ein weiteres chromatographisches Verfahren der Wahl handeln. Jedes chromatographische Verfahren, das nicht Teil dieser Norm ist, ist auf die gleiche Weise und mit der gleichen Ausführlichkeit zu dokumentieren wie bei der Festlegung der Verfahren nach Teil 3 und den nachfolgenden Teilen dieser Norm.
- Sofern die Molfraktionen der Komponenten und die zugehörigen Unsicherheiten gefordert sind: Die Anwendung dieses Teils zusammen mit Teil 2 und einem Analyseverfahren, das die Anforderungen dieses Teils erfüllt und in Übereinstimmung mit ihm ausgeführt wird (wie im vorstehenden Anstrich beschrieben).

Der vorliegende Teil der ISO 6974 beschreibt alle wesentlichen Schritte bei der Erstellung einer Analyse, einschließlich der Übersicht über die Analysenstruktur, der Festlegung der Arbeitsbereiche und des Einrichtens des Analysenverfahrens. Wenn die Arbeitsbereiche für die Komponenten festgelegt wurden, erfolgt eine Bewertung, um zu bestimmen, ob die Komponenten als zu den folgenden Kategorien gehörig anzusehen sind:

- Hauptkomponenten oder Komponentengruppen, die durch Direktbestimmung zu analysieren sind (direkt bestimmte Komponenten);
- Komponenten oder Komponentengruppen, die durch indirekte Bestimmung, d. h. durch Bezugnahme auf eine andere Referenzkomponente im Kalibriergasgemisch, zu analysieren sind (indirekt bestimmte Komponenten);
- Komponenten, die nicht bestimmt werden und bei denen von konstanten Molfraktionen ausgegangen werden kann (nicht bestimmte Komponenten).

1 Anwendungsbereich

Der vorliegende Teil dieser Norm enthält Leitlinien für die quantitative Analyse von Erdgas und beschreibt die Anforderungen an die Datenverarbeitung zur Bestimmung der Molfraktionen der Komponenten. Teil 2 dieser Norm beschreibt die zur Berechnung der Unsicherheit für jede Komponenten-Molfraktion erforderlichen Schritte. In Teil 3 und den nachfolgenden Teilen der Norm ist eine Reihe analytischer Konfigurationen dargestellt, die die Anforderungen dieses Teils erfüllen. Anhang A enthält Beispiele für Einsatzbereiche aller Teile dieser Norm. Diese Herangehensweise ist für eine Reihe von Endanwendungen, z. B. für die Kalibrierung von Gasgemischen oder zur Gewinnung von Daten zur Zusammensetzung von Erdgas und zur Unsicherheit für die Anwendung in der Berechnung des Wärmewerts und weiterer zusätzlicher physikalischer Eigenschaften des Gases, geeignet. Einzelheiten zu diesen Endanwendungen sind in Teil 3 und den nachfolgenden Teilen der ISO 6974 angegeben.

Die im vorliegenden Teil dieser Norm angegebenen analytischen Leitlinien decken sowohl Verfahren mit Einfach- und Mehrfachbestimmung als auch entweder die Mehrpunktkalibrierung oder eine Leistungsbewertung des Analysegeräts, gefolgt von einer Einpunktkalibrierung, ab. Es werden Verfahrensweisen für die Berechnung der unbearbeiteten und der bearbeiteten (z. B. normalisierten) Molfraktionen sowie der zugehörigen Unsicherheiten für alle Komponenten angegeben. Die Verfahrensweisen können angewendet werden, um Daten aus Wiederhol- oder Einzelanalysen von Erdgasproben zu bearbeiten.

Die Übereinstimmung mit dieser Norm erfordert Folgendes:

- Sofern nur die Molfraktionen der Komponenten erforderlich sind: Die Anwendung dieses Teils und eines Analyseverfahrens, das die Anforderungen dieses Teils erfüllt und in Übereinstimmung mit ihm ausgeführt wird. Dabei kann es sich um Teil 3 oder jeden der nachfolgenden Teile dieser Norm oder ein weiteres chromatographisches Verfahren der Wahl handeln. Jedes chromatographische Verfahren, das nicht Teil dieser Norm ist, ist auf die gleiche Weise und mit der gleichen Ausführlichkeit zu dokumentieren wie bei der Festlegung der Verfahren nach Teil 3 und den nachfolgenden Teilen dieser Norm.
- Sofern die Molfraktionen der Komponenten und die zugehörigen Unsicherheiten gefordert sind: Die Anwendung dieses Teils mit Teil 2 und einem Analyseverfahren, das die Anforderungen dieses Teils erfüllt und in Übereinstimmung mit ihm ausgeführt wird (wie im vorstehenden Anstrich beschrieben).

Der vorliegende Teil dieser Norm erlaubt die Anwendung von drei Arten des Verfahrens: Einzelbestimmung, kombinierte Mehrfachbestimmung und Mehrfachbestimmung ohne Kombination. Beim letzten dieser Verfahren handelt es sich um einen Sonderfall eines Verfahrens mit Einzelbestimmung.

Der Hauptteil des vorliegenden Teils dieser Norm beschreibt die Herangehensweise der „konventionellen Normalisierung“ bei der Berechnung bearbeiteter Molfraktionen aus unbearbeiteten Molfraktionen (siehe 5.5). Wird für die Mehrfachbestimmung ohne Kombination die konventionelle Normalisierung angewendet, sind auch die Unsicherheiten bei den berechneten Molfraktionen konservativ. Ist eine genauere Beurteilung der Unsicherheit erforderlich, darf eine alternative Herangehensweise zur Normalisierung unter Anwendung der verallgemeinerten Methode der kleinsten Quadrate angewendet werden — diese ist in Anhang B beschrieben, der im Zusammenhang mit Teil 2 dieser Norm angewendet werden muss.

ANMERKUNG Es existieren alternative Analysenverfahren, einschließlich Methan-Differenz-Verfahren (Anhang C) und Datenharmonisierung [1].

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 6143, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*

ISO 6974-2, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations*

ISO 6974-3, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using two packed columns*

ISO 6974-4, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns*

ISO 6974-5, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns*

ISO 6974-6, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using three capillary columns*

ISO 10715, *Natural gas — Sampling guidelines*

ISO 10723, *Natural gas — Performance evaluation for on-line analytical systems*

Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1. Ausgabe, korrigiert und neu gedruckt 1995

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Teils von ISO 6974 gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Response

Messsignal

Ausgangssignal des Messsystems für eine Komponente, gemessen als Peakfläche oder Peakhöhe

3.2

Referenzkomponente

Komponente eines zertifizierten Referenzgasgemischs (ZRM, siehe 3.11), die zum Kalibrieren des Responses des Analysegeräts für weitere, vergleichbare Komponenten in der Probe verwendet wird, die ihrerseits nicht in dem ZRM enthalten sind

ANMERKUNG Wenn das ZRM z. B. Kohlenwasserstoffe bis einschließlich *n*-Butan enthält, aber keine Pentane oder höheren Kohlenwasserstoffe, dann kann das im ZRM enthaltene *n*-Butan als Referenzkomponente für die quantitative Bestimmung von Pentanen und schwereren Komponenten in der Probe verwendet werden. Die Referenzkomponente sollte eine Responsefunktion aufweisen, bei der es sich üblicherweise um ein Polynom ersten Grades ohne Achsenabschnitt handelt, d. h. eine gerade Linie durch den Koordinatenursprung.

3.3

relativer Responsefaktor

Verhältnis der Stoffmenge der Komponente j zur Stoffmenge der Referenzkomponente, die den gleichen Detektorresponse ergibt

ANMERKUNG 1 Relative Responsefaktoren für Flammenionisationsdetektoren werden als das Verhältnis der Anzahl der Kohlenstoffatome der Referenzkomponente zur Anzahl der Kohlenstoffatome der Probenkomponente berechnet (siehe D.1).

ANMERKUNG 2 Relative Responsefaktoren für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren werden experimentell bestimmt (siehe D.2).

3.4

weitere Komponenten

Komponenten in der Gasprobe, die nicht durch Analyse nach allen Teilen dieser Norm bestimmt werden und/oder deren Molfraktionen als konstant betrachtet werden können

3.5

Gruppen von Komponenten

Komponenten mit so niedrigen Molfraktionen, dass ihre Erfassung als Einzelkomponenten schwierig wäre oder übermäßig viel Zeit beanspruchen würde, und die daher als Gruppe erfasst werden

ANMERKUNG Dies lässt sich durch besondere chromatographische Verfahrensweisen wie z. B. Rückspülen oder durch Datenverarbeitung erreichen, bei der z. B. eine Folge von Komponenten so integriert wird, als ob es eine einzelne Komponente wäre.

3.6

(Mess-)Unsicherheit (GUM, 2.2.3)

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

ANMERKUNG 1 Der Parameter kann beispielsweise eine Standardabweichung (oder ein gegebenes Vielfaches davon) oder die halbe Breite eines Bereichs sein, der ein festgelegtes Vertrauensniveau aufweist.

ANMERKUNG 2 Die Messunsicherheit enthält im Allgemeinen viele Komponenten. Einige dieser Komponenten können aus der statistischen Verteilung der Ergebnisse von Messreihen ermittelt werden und durch die experimentelle Standardabweichung gekennzeichnet sein. Weitere Komponenten, die ebenfalls durch Standardabweichungen gekennzeichnet sein können, werden auf der Grundlage von auf Erfahrungen oder anderen Informationen beruhenden angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen bewertet.

ANMERKUNG 3 Es wird vorausgesetzt, dass das Messergebnis der beste Schätzwert für den Wert der Messgröße ist und dass alle Komponenten der Unsicherheit zur Streuung beitragen, einschließlich derjenigen, die sich aus systematischen Einwirkungen ergeben, z. B. solche, die von Korrekturen und Referenznormalen stammen.

3.7

Standardunsicherheit (GUM, 2.3.1)

als Standardabweichung angegebene Unsicherheit der Ergebnisse einer Messung

3.8

kombinierte Standardunsicherheit (GUM, 2.3.4)

Standardunsicherheit eines Messergebnisses, wenn dieses Ergebnis aus den Werten einer Anzahl weiterer Größen gewonnen wird; sie ist gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe von Gliedern, wobei die Glieder die Varianzen oder Kovarianzen dieser weiteren Größen sind, gewichtet danach, wie das Messergebnis mit Änderungen dieser Größen variiert

3.9

erweiterte Unsicherheit (GUM, 2.3.5)

Größe, die einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden könnten

ANMERKUNG 1 Der Anteil kann als Überdeckungswahrscheinlichkeit oder Vertrauensniveau des Bereiches angesehen werden.

ANMERKUNG 2 Um dem durch die erweiterte Unsicherheit gekennzeichneten Bereich ein spezielles Vertrauensniveau zuzuordnen, sind explizite oder implizite Annahmen hinsichtlich der Wahrscheinlichkeitsverteilung erforderlich, die durch die Messergebnisse und die zugehörige kombinierte Standardunsicherheit charakterisiert ist. Das Vertrauensniveau, das diesem Bereich zugeordnet werden kann, kann nur in dem Maße bekannt sein, in dem solche Annahmen gerechtfertigt sind.

3.10

relative Standardmessunsicherheit (VIM [2], 2.32)

Standardmessunsicherheit, geteilt durch den absoluten Wert der Messgröße

3.11

zertifiziertes Referenzgasgemisch (ZRM)

Referenzgasgemisch, gekennzeichnet durch ein messtechnisch gültiges Verfahren für eine oder mehrere festgelegte Eigenschaft(en), dem ein Zertifikat beigelegt ist, dass den Wert der festgelegten Eigenschaft, die zugehörige Unsicherheit und eine Angabe zur messtechnischen Rückverfolgbarkeit liefert

ANMERKUNG 1 Die vorstehend angegebene Definition beruht auf der Definition des „zertifizierten Referenzmaterials“ nach ISO Guide 35 [3]. „Zertifiziertes Referenzmaterial“ ist ein allgemeiner Begriff, „zertifiziertes Referenzgasgemisch“ ist für diese Anwendung besser geeignet.

ANMERKUNG 2 Das Konzept des Wertes umfasst qualitative Attribute wie z. B. Identität und Abfolge. Die Unsicherheiten für derartige Attribute dürfen als Wahrscheinlichkeiten angegeben werden.

ANMERKUNG 3 Messtechnisch gültige Verfahren für die Herstellung und Zertifizierung von Referenzmaterialien (wie z. B. zertifizierte Referenzgasgemische) sind u. a. in den ISO Guides 34 [4] und 35 [3] angegeben.

ANMERKUNG 4 ISO Guide 31 [5] enthält eine Anleitung zu den Inhalten der Zertifikate.

3.12

Gebrauchsnorm (GN) (VIM [2], 5.7)

Normal, das routinemäßig für die Kalibrierung oder Verifizierung von Messgeräten oder Messsystemen angewendet wird

ANMERKUNG In der vorliegenden Norm handelt es sich bei einem Gebrauchsnorm um ein ZRM, das für routinemäßige Kalibrierungen oder eine Überprüfung im Zusammenhang mit der Qualitätssicherung angewendet wird (siehe 6.7).

3.13

direkte Bestimmung

Bestimmung, bei der Einzelkomponenten und/oder Gruppen von Komponenten durch Vergleich mit identischen Komponenten im/in den ZRM bestimmt werden

3.14

indirekte Bestimmung

Bestimmung, bei der Einzelkomponenten und/oder Gruppen von Komponenten, die ihrerseits nicht im/in den ZRM enthalten sind, unter Verwendung relativer Responsefaktoren bezogen auf eine Referenzkomponente im/in den ZRM bestimmt werden

3.15

Wiederholpräzision (von Messergebnissen) (GUM, B.2.15)

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen aufeinanderfolgender Messungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Messbedingungen

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen werden „Wiederholbedingungen“ genannt.

ANMERKUNG 2 Wiederholbedingungen umfassen: dasselbe Messverfahren, denselben Beobachter, dasselbe Messgerät, eingesetzt unter denselben Bedingungen, denselben Ort und die Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

ANMERKUNG 3 Die Wiederholpräzision kann quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

3.16

Arbeitsbereich

eingegrenzter Bereich von Molfraktionen, der für die in den Teilen dieser Norm beschriebenen Verfahren spezifisch ist

3.17

unbearbeitete Molfraktion

Molfraktion jeder Komponente vor der Anwendung eines Prozesses zur Korrektur der Summe der Molfraktionen auf eins

ANMERKUNG Der Prozess der Korrektur der Summe der Molfraktionen auf eins erfolgt durch Normalisierung oder seltener das Methan-Differenz-Verfahren.

3.18

bearbeitete Molfraktion

Molfraktion jeder Komponente nach Anwendung eines Prozesses zur Korrektur der Summe der Molfraktionen auf eins

ANMERKUNG Der Prozess der Korrektur der Summe der Molfraktionen auf eins erfolgt durch Normalisierung oder seltener das Methan-Differenz-Verfahren.

3.19

Kombinationskomponente

Brückenkomponente

Komponente, die ausgewählt wurde, um die Kombination („Brückenbildung“) der Ergebnisse von Komponenten zuzulassen, die durch verschiedene Analysenverfahren gemessen werden

ANMERKUNG Bei den verschiedenen Verfahren kann es sich um zwei oder mehr Probenaufgaben und/oder zwei oder mehr Detektoren handeln.

3.20

konventionelle Normalisierung

Normalisierung, bei der die Summe der unbearbeiteten Molfraktionen auf eins korrigiert wird, indem die gleiche proportionale Anpassung auf alle gemessenen Komponenten angewendet wird

ANMERKUNG Eine umfassende Beschreibung der konventionellen Normalisierung ist unter 5.5 angegeben.

3.21

Mittelwertnormalisierung

Normalisierungsverfahren, bei dem die Wiederholungsanalysen für jede Komponente gemittelt werden, sodass sich ein Mittelwert der Reihe ergibt; diese Mittelwerte werden dann normalisiert

ANMERKUNG Die Behandlung der Daten bei Anwendung dieses Verfahrens ist unter 6.9.1 beschrieben.

3.22

Normalisierung je Durchlauf

Normalisierungsverfahren, bei dem jede Wiederholungsanalyse unabhängig von den anderen normalisiert wird; der Mittelwert dieser normalisierten Werte wird dann berechnet

ANMERKUNG Die Behandlung der Daten bei Anwendung dieses Verfahrens ist unter 6.9.2 beschrieben.

4 Symbole (und Abkürzungen)

4.1 Symbole

a_z	Koeffizienten der Regressionsfunktion ($z = 0, 1, 2$ oder 3)
A	intermediäre Matrix [Anhang B]
b_z	Parameter der Regressionsfunktion ($z = 0, 1, 2$ oder 3)
$\bar{b}_z$	mittlere Parameter der Regressionsfunktion (beim Verfahren mit „Mittelwertnormalisierung“)
B	Einschränkungen enthaltende Matrix [Anhang B]
D	intermediäre Matrix [Anhang B]
$du(\dots)$	Gesamtanzahl der Doppelbestimmungen (der in Klammern angegebenen Kombinationskomponente) [Anhang B]
H	intermediäre Matrix [Anhang B]
k	Erweiterungsfaktor
K	relativer Responsefaktor in Bezug auf die Referenzkomponente
n_b	Gesamtanzahl der Kombinationskomponenten
n_{br}	Gesamtanzahl der Doppelbestimmungen ($\sum_{i=1}^{n_b} [du(br_i) - 1]$) [Anhang B]
n_i	Gesamtanzahl der Komponenten (direkte plus indirekte, jedoch ausgenommen die „weiteren Komponenten“)
n_j	Gesamtanzahl der Gasnormale oder -gemische
n_I	Gesamtanzahl der Aufgaben (und damit Gesamtanzahl der Responses)
p	Druck
P	Parameter [Anhang H]
T	Gesamt molfraktion aller unbearbeiteten Komponenten
$u(\dots)$	Standardunsicherheit (der in Klammern angegebenen Größe)
$U(\dots)$	erweiterte Unsicherheit (der in Klammern angegebenen Größe)
x	normalisierte Molfraktion [Anhang C]
x^*	unbearbeitete Molfraktion (d. h. die Molfraktion vor der Bearbeitung durch entweder Normalisierung oder Methan-Differenz-Verfahren)
x'	Molfraktion, berechnet nach dem Methan-Differenz-Verfahren
x^+	unbearbeitete kombinierte Molfraktion (d. h. die Molfraktion vor der Bearbeitung durch entweder Normalisierung oder Methan-Differenz-Verfahren, jedoch nach der Kombination) [Anhang B]
$\hat{x}$	angepasste Molfraktion (aus der Responsefunktion der Kalibrierkurve)

y	Geräteresponse des festgelegten Analyts
$\bar{y}$	mittlerer Geräteresponse (beim Verfahren mit „Mittelwertnormalisierung“)
$\hat{y}$	angepasster Geräteresponse (aus der Responsefunktion der Kalibrierkurve)
$\mathbf{Y}$	Matrix zur Berücksichtigung der unbearbeiteten Molfraktionen aller Analysen [Anhang B]
$\mathbf{Z}$	Matrix, die die berechneten Ergebnisse enthält [Anhang B]
$\bar{\delta}$	mittlere Verteilung der Nichtlinearitätsfehler
μ	Mittelwert [Anhang H]
Γ	Maß der Anpassungsgüte
Σ	Varianz-Kovarianz-Matrix der Eingabedaten [Anhang B]
ω	Gesamtanzahl der Zeiträume [Anhang H]

4.2 Indizes

br	Kombinationskomponente ($bc_1, bc_2, \dots, bc_m$, wobei die Anzahl der Kombinationskomponenten = n_b beträgt)
cert	zertifiziert (entsprechend dem Zertifikat des ZRM)
d1, d2	Detektor (wobei d1 und d2 zwei unabhängige Detektoren sind)
i	Komponente
ind	Komponenten oder Komponentengruppen, die durch indirekte Bestimmung zu analysieren sind
inj	(Luftdruck zum Zeitpunkt der) Aufgabe [Anhang F]
j	Gasnormal/-gemisch
l	Aufgabe
meas	Messung
oc	weitere Komponenten, die nicht bestimmt werden und als mit konstanter Molfraktion vorliegend betrachtet werden können
ref	Referenz (Komponente oder Druck)
wms	Gebrauchsnormal (GN)
ε	Zeitraum [Anhang H] (Gesamtanzahl der Zeiträume = ω)

4.3 Exponenten

o	ursprünglicher Wert (Response) zum Zeitpunkt der Primärkalibrierung oder Leistungsbewertung
-----	---