

DIN ISO 21087



ICS 71.100.20

Einsprüche bis 2021-07-28

Entwurf

**Gasanalyse –
Analytische Methoden für Wasserstoff als Brennstoff –
Protonenaustauschmembran(PEM)-Brennstoffzellenanwendung für
Straßenfahrzeuge (ISO 21087:2019);
Text Deutsch und Englisch**

Gas analysis –
Analytical methods for hydrogen fuel –
Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles (ISO 21087:2019);
Text in German and English

Analyse des gaz –
Méthodes analytiques pour carburant hydrogène –
Applications utilisant des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (MEP)
pour véhicules routiers (ISO 21087:2019);
Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-05-28 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 Saatwinkler Damm 42/43, 13627 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 46 Seiten

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

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Symbole	7
5 Qualitätseigenschaften des Brennstoffs	8
6 Anforderungen an die Validierung des analytischen Verfahrens und seiner Zweckmäßigkeit	8
6.1 Allgemeines	8
6.2 Eigenschaften der analytischen Methoden	9
6.2.1 Liste der Haupteigenschaften	9
6.2.2 Selektivität	9
6.2.3 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	10
6.2.4 Arbeitsbereich	11
6.2.5 Richtigkeit	12
6.2.6 Präzision	13
6.2.7 Messunsicherheit	14
6.2.8 Robustheit	15
6.3 Validierungsbericht	15
6.4 Qualitätskontrolle des analytischen Verfahrens	16
7 Analyseverfahren	16
8 Probenahme	19
8.1 Probenahmestrategie	19
8.2 Probenahmebehälter	19
8.3 Proben	20
9 Analysenbericht	20
Literaturhinweise	22

Tabellen

Tabelle 1 — Überblick über die Eigenschaften	9
Tabelle 2 — Geeignete analytische Verfahren zur Messung von Verunreinigungen in Wasserstoff	17

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 21087:2019, die vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of gases“ erarbeitet wurde, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

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

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

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

ISO 3534 (all parts)	siehe	DIN ISO 3534 (alle Teile)
ISO 5725 (all parts)	siehe	DIN ISO 5725 (alle Teile)
ISO 6142-1	siehe	DIN EN ISO 6142-1
ISO 6143	siehe	DIN EN ISO 6143
ISO 6145 (all parts)	siehe	DIN EN ISO 6145 (alle Teile)
ISO 19880-1:—	siehe	DIN ISO 19880-1:—*
ISO/IEC 17025:2017	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03
ISO 21748	siehe	DIN ISO 21748

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

* Das Dokument DIN ISO 19880-1 befindet sich gegenwärtig in Erarbeitung, während ISO 19880-1 im Jahr 2020 veröffentlicht wurde.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6142-1, *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasen — Teil 1: Wägeverfahren für Gemische der Klasse I*

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

DIN EN ISO 6145 (alle Teile), *Gasanalyse — Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamischen Verfahren*

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 3534 (alle Teile), *Statistik — Begriffe und Formelzeichen*

DIN ISO 5725 (alle Teile), *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*

DIN ISO 19880-1, *Gasförmiger Wasserstoff — Betankungsanlagen — Teil 1: Allgemeine Anforderungen*

DIN ISO 21748, *Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichpräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit*

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-Direktiven, 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-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

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, *Gas analysis*, in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee ISO/TC 197, *Hydrogen technologies*, erarbeitet.

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

Die Infrastruktur der Wasserstoffversorgung für Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuge (FCVs, en: fuel cell electric vehicles) erfordert Spezifikationen und ein Betriebsprotokoll für die Aufrechterhaltung der Qualität des Wasserstoffs, das zum Betanken der Fahrzeuge verwendet wird. Um die Anforderungen zu erfüllen, wurden mehrere Dokumente verfasst: ISO 14687, die die Qualitätsspezifikationen für Wasserstoff festlegt und ISO 19880-8 [1], die das Qualitätssicherungs- und Kontrollprotokoll zur Sicherstellung beschreibt. Es bestand immer noch Bedarf an der Entwicklung einer Norm für Analysemethoden zur Messung des Gehalts an Verunreinigungen, die im gasförmigen Wasserstoffkraftstoff gefunden werden. Die Entwicklung und Validierung dieser analytischen Protokolle ist notwendig, um die von der ISO 14687 geforderte Wasserstoffqualität für die Durchdringung kommerzialisierter FCVs und der Wasserstoffinfrastruktur auf dem Markt zu sicherzustellen. Dieses Dokument legt Kriterien zur Validierung der analytischen Methoden fest, die für die Qualitätskontrolle in Wasserstoffverteilungsanlagen verwendet werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument spezifiziert das Validierungsprotokoll für analytische Methoden, die zur Qualitätssicherung für gasförmigen Wasserstoff (H_2) an Wasserstoffverteilungszentren und Wasserstofftankstellen für Straßenfahrzeuge mit Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen) verwendet werden. Darüber hinaus enthält es auch Empfehlungen zur Berechnung der Unsicherheitsbilanz für den Mengenanteil.

Dieses Dokument ist hauptsächlich für Analytik erstellt, die nach der Probenahme des Wasserstoffs an Wasserstoffverteilungszentren oder an Wasserstofftankstellen in Laboratorien durchgeführt werden. Die spezifischen Anforderungen für die Online-Überwachung werden nicht von diesem Dokument abgedeckt.

Dieses Dokument liefert eine Liste anwendbarer analytischer Verfahren zur Messung der einzelnen Verunreinigungen in Wasserstoff nach den in ISO 14687:—¹ definierten Spezifikationen für Wasserstoff Klasse D.

Darüber hinaus werden Empfehlungen zur Aufrechterhaltung der Integrität der Proben gegeben, um die Qualität der Messungen sicher zu stellen. Außerdem werden Anforderungen an den Analysenbericht genannt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 14687:—^{N1}, *Hydrogen fuel quality — Product specification*

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

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 <http://www.electropedia.org/>

4 Symbole

b	absoluter Bias
$b(\%)$	relativer Bias in %
k_Q	Faktor zur Berechnung der Bestimmungsgrenze
m	Anzahl der Wiederholmessungen zur Validierung des analytischen Verfahrens
n	Anzahl der Wiederholmessungen für die Mittelwertbildung für den Analysenbericht
R	relative Wiederfindung (scheinbare Wiederfindung) in %
R'	relative Wiederfindung der Aufstockung in %
s	Standardabweichung

1 In Vorbereitung. Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: ISO/DIS 14687:2018.

N1 Nationale Fußnote: Veröffentlicht als ISO 14687:2019.

s_0	geschätzte Standardabweichung des Einzelwertes an oder nahe der Null-Konzentration
s'_0	Standardabweichung für die Berechnung der Nachweisgrenze (LOD) oder der Bestimmungsgrenze (LOQ)
s_r	Standardabweichung unter Wiederholbedingungen
s_R	Standardabweichung der Reproduzierbarkeit
u	Standardunsicherheit
x_{CRM}	zertifizierter Eigenschaftswert eines zertifizierten Referenzmaterials
x_{LOD}	Wert der Nachweisgrenze
x_{LOQ}	Wert der Bestimmungsgrenze
$x_{threshold}$	Wert der Spezifikation der einzelnen Verunreinigungen nach ISO 14687:— Klasse D
x_{mean}	Mittelwert (arithmetisches Mittel)
x_{ref}	Referenzwert
x'_{blank}	Mittelwert einer nicht-aufgestockten Probe in einem Wiederfindungsversuch
x'_{mean}	Mittelwert einer aufgestockten Probe in einem Wiederfindungsversuch
$x_{refproficiency}$	durch Eignungsprüfung zugewiesener Referenzwert
x_{spike}	aufgestockte Konzentration in einem Wiederfindungsversuch

5 Qualitätseigenschaften des Brennstoffs

Die Qualitätsanforderungen für Wasserstoffbrennstoff, der an Straßenfahrzeuge mit PEM-Brennstoffzellen abgegeben wird, sind in ISO 14687:— aufgelistet. Für die Anwendung des Wasserstoffbrennstoffs in Straßenfahrzeugen mit PEM-Brennstoffzellen muss die Brennstoffqualität am Zapfhahn die Anforderungen der Klasse D in ISO 14687:— erfüllen.

6 Anforderungen an die Validierung des analytischen Verfahrens und seiner Zweckmäßigkeit

6.1 Allgemeines

Die Validierung der Zweckmäßigkeit eines Verfahrens ist im Grunde der Prozess der Definition der Anforderungen der Anwendung und der Bestätigung, dass die Fähigkeiten des betrachteten Verfahrens mit den Anforderungen der Anwendung übereinstimmen. Die der Verfahrensvalidierung zugeordneten Leistungsmerkmale (Tabelle 1) müssen nach der Beschreibung des Eurachem-Leitfadens [2] evaluiert werden. Anhand der bei der Validierung gesammelten Informationen muss das Labor feststellen, ob das Verfahren für die Analyse von Verunreinigungen in H_2 geeignet ist. Es werden Kriterien für den Nachweis der Zweckmäßigkeit des entwickelten Verfahrens festgelegt. Erfüllt das Verfahren diese Kriterien nicht, darf es nicht für die Analyse von Verunreinigungen in H_2 verwendet werden; es muss ein anderes Verfahren angewendet werden.

Ein Labor darf ein validiertes Verfahren anwenden, welches als Norm veröffentlicht wurde, oder ein komplettes Messsystem für eine bestimmte Anwendung von einem kommerziellen Hersteller beziehen. In beiden Fällen wurden bereits die grundlegenden Validierungsarbeiten durchgeführt, aber das Labor muss bestätigen, dass es die Fähigkeit hat, das Verfahren anzuwenden. Dies bedeutet, dass experimentelle Arbeiten durchgeführt werden müssen, um nachzuweisen, dass das Verfahren im Labor des Endbenutzers funktioniert. Das Labor muss auch feststellen, ob das Verfahren für die Analyse von Verunreinigungen in H_2 geeignet ist.

6.2 Eigenschaften der analytischen Methoden

6.2.1 Liste der Haupteigenschaften

Die Liste der üblicherweise bei der Verfahrensvalidierung evaluierten Haupteigenschaften ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 — Überblick über die Eigenschaften

Leistungsmerkmal	Abschnitt/Unterabschnitt
Selektivität	6.2.2
Nachweisgrenze (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ)	6.2.3
Arbeitsbereich	6.2.4
Richtigkeit Bias, Wiederfindungsrate	6.2.5
Präzision Wiederholbarkeit, Laborpräzision und Reproduzierbarkeit	6.2.6
Messunsicherheit	6.2.7
Robustheit	6.2.8

6.2.2 Selektivität

6.2.2.1 Definition und Abschätzung

Die analytische Selektivität bezieht sich auf „das Ausmaß, in dem die Methode zur Bestimmung festgelegter Analyse in Mischungen oder Matrices ohne Interferenzen durch andere Bestandteile mit ähnlichem Verhalten verwendet werden kann“ [3] (en: „Analytical selectivity relates to the extent to which the method can be used to determine particular analytes in mixtures or matrices without interferences from other components of similar behaviour“ [3]).

Die Selektivität einer Methode wird in der Regel untersucht, indem ihre Fähigkeit betrachtet wird, den betreffenden Analyten in Proben zu messen, in die absichtlich bestimmte interferierende Komponenten eingeführt wurden (die vermutlich in Proben vorhanden sind).

6.2.2.2 Zweckmäßige Anwendung für die H₂-Analyse

Die Selektivität ist annehmbar, wenn

- die Auswirkungen von Interferenzen durch die Analyse von Proben untersucht wird, die verschiedene mutmaßliche interferierende Komponenten in Gegenwart des betreffenden Analyten enthalten,
- das Vorhandensein mutmaßlicher interferierender Komponenten die Erkennung oder Quantifizierung der Analyten nicht behindert, und
- das Vorhandensein mutmaßlicher interferierender Komponenten die Messunsicherheit nicht erhöht.

Wird der Nachweis oder die Quantifizierung durch Interferenzen behindert, ist eine weitergehende Methodenentwicklung erforderlich oder eine andere Methode muss angewendet werden.

Bei Verunreinigungen im Wasserstoff sind die Interferenzen mit den anderen Verunreinigungen spezifiziert in ISO 14687:— zu untersuchen. Wenn andere nicht spezifizierte Verunreinigungen Auswirkungen auf die Messung haben könnten, müssen diese ebenfalls untersucht werden.

6.2.3 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

6.2.3.1 Definition und Berechnung

Es ist notwendig, zwischen der Gerätenachweisgrenze und der Verfahrensnachweisgrenze (x_{LOD}) zu unterscheiden. Die Nachweisgrenze des Geräts kann auf der Analyse einer Probe, oft einer Leerprobe, basieren, die direkt dem Gerät vorgelegt wird (d. h. ohne Probenvorbereitungsschritte), oder auf dem Signal-Rausch-Verhältnis basieren, z. B. aus einem Chromatogramm.

Um die Nachweisgrenze des Verfahrens x_{LOD} zu erhalten, muss die Berechnung auf der Analyse von Proben nach Anwendung des gesamten Messverfahrens (einschließlich Probenvorbereitung oder Anreicherung) beruhen und mit der gleichen Formel wie bei den Testproben berechnet werden.

Die Bestimmungsgrenze oder Quantifizierungsgrenze (x_{LOQ}) ist die kleinste Stoffmenge des Analyten in einer Probe, die unter angegebenen experimentellen Bedingungen quantitativ mit einer angegebenen akzeptablen Präzision und Genauigkeit bestimmt werden kann. Je nach der erforderlichen Genauigkeit oder dem Irrtumrisiko, welches toleriert werden kann, ist x_{LOQ} in der Regel die 4-fache bis 20-fache Standardabweichung bei Messung einer niedrig konzentrierten Probe oder einer Leermessung [2].

Geeigneten Proben zur Abschätzung von x_{LOD} und x_{LOQ} sollten vorzugsweise sein:

- a) Leerproben, d. h. Matrices, die keinen nachweisbaren Analyten enthalten;
- b) Proben mit Analytkonzentrationen nahe der erwarteten x_{LOD} .

Leerproben sind gut für Methoden anwendbar, bei denen ein messbares Signal für eine Leerprobe erhalten wird, wie Spektro-Photometrie und Atomspektroskopie. Für Techniken wie die Chromatographie, die auf die Erkennung eines Peaks über dem Rauschen angewiesen sind, sind jedoch Proben mit Konzentrationen in der Nähe oder über der x_{LOD} erforderlich. Diese können durch Aufstocken einer Leerprobe hergestellt werden.

Die Standardabweichung s_0 wird normalerweise unter Wiederholbedingungen ermittelt. Es ist wichtig, dass diese Standardabweichung repräsentativ für die für typische Proben erhaltene Genauigkeit ist und dass eine ausreichende Anzahl an Wiederholungsmessungen durchgeführt werden, um einen zuverlässigen Schätzer zu erhalten. Die Anzahl der Wiederholungen (m) sollte mindestens 6 betragen, um einen repräsentativen Wert zu erhalten. In Validierungsprotokollen werden häufig 10 Wiederholungen empfohlen. Die Standardabweichung s_0 wird durch folgende Formel (1) ermittelt.

$$s_0 = \sqrt{\sum (x_i - x_{\text{mean}})^2 / (m - 1)} \quad (1)$$

Dabei ist

x_i der Messwert i ;

x_{mean} der Mittelwert;

m die Anzahl an Wiederholungen bei Validierung des analytischen Verfahrens.

Bei vielen Messverfahren wird der Mittelwert der n Wiederholungen bei der routinemäßigen Anwendung des Verfahrens verwendet, wobei bei jeder Wiederholung die gesamte Messprozedur durchlaufen wird. In diesem Fall sollte die Standardabweichung des Einzelwertes (s_0) durch Division mit der Quadratwurzel von n berechnet werden, wobei n die Anzahl der Wiederholungen in der Routineanwendung ist, nach Formel (2):

$$s'_0 = s_0 / \sqrt{n} \quad (2)$$

x_{LOD} und x_{LOQ} werden normalerweise durch Multiplikation der Standardabweichung s'_0 mit einem entsprechenden Faktor berechnet [4]. x_{LOD} muss nach Formel (3) berechnet werden:

$$x_{\text{LOD}} = 3 \times s'_0 \quad (3)$$

x_{LOQ} ist nach Formel (4) zu berechnen:

$$x_{\text{LOQ}} = k_Q \times s'_0 \quad (4)$$

Dies ist ausreichend, wenn mit der Schätzung der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze nur gezeigt werden soll, dass die Probenkonzentrationen weit über diesen Werten liegen. Wenn für die Laborproben eine geringe Konzentration des Analyten erwartet wird, sollten sowohl die Nachweis- als auch die Bestimmungsgrenze regelmäßig überwacht werden. Dies könnte bei den Verunreinigungen mit den niedrigsten Qualitätspezifikationen der Fall sein, bei denen die Bestimmungsgrenze nahe am Spezifikationswert liegen könnte (z. B. Schwefelverbindungen-Analyse).

6.2.3.2 Zweckmäßige Anwendung für die H₂-Analyse

Die Berechnung von x_{LOQ} muss nach Formel (4) mit folgenden Regeln erfolgen:

- $k_Q = 10$ für Spezifikationswerte gleich oder über 1 µmol/mol;
- $k_Q = 5$ für Spezifikationswerte kleiner als 1 µmol/mol und über 10 nmol/mol;
- $k_Q = 3$ für Spezifikationswerte gleich oder weniger als 10 nmol/mol, d. h., die Quantifizierungsgrenze entspricht der Nachweisgrenze.

Die Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens muss unterhalb des Spezifikationswerts liegen, um die Verunreinigung in der Probe quantifizieren zu können. Das Zulassungskriterium muss die in Formel (5) genannten Bedingungen erfüllen

$$x_{\text{LOQ}} + u_{\text{LOQ}} < x_{\text{threshold}} \quad (5)$$

wobei u_{LOQ} die Unsicherheit des x_{LOQ} -Wertes ist.

Die Nachweisgrenze und die Quantifizierungsgrenze sollten nur dann bestimmt werden, wenn sie in der Nähe des in ISO 14687:— für H₂-Klasse D geforderten Schwellenwerts liegen.

6.2.4 Arbeitsbereich

6.2.4.1 Definition und Berechnung

Der „Arbeitsbereich“ ist das Intervall, in dem das Verfahren Ergebnisse mit einer akzeptablen Unsicherheit liefert [2].

Das untere Ende des Arbeitsbereichs ist im Allgemeinen an die Bestimmungsgrenze gebunden. Dieses untere Ende kann auch durch die Konzentration des bei der Validierung des Verfahrens verwendeten unteren Kalibriergasstandards definiert werden.

Das obere Ende des Arbeitsbereichs wird durch die Konzentration definiert, bei der signifikante Anomalien für die analytische Empfindlichkeit beobachtet werden (Ende der Modelllinearität oder Sättigung des Signals). Dieses obere Ende sollte auch durch die Konzentration des bei der Validierung des Verfahrens verwendeten oberen Kalibrierstandards definiert werden.

Zwischen dem unteren und oberen Ende des Instrumentenarbeitsbereichs folgt die Reaktion des Instruments einer bekannten Beziehung, z. B. linear, kurvenlinear usw. Bei der Validierung ist es erforderlich

- a) den Analysator mit Kalibriergas oder Flüssigkeitsgemischen mit definierten Unsicherheiten zu kalibrieren. Es sind beispielsweise Kalibriergasgemische, die gravimetrisch (siehe [5]) oder mittels dynamischer Methoden hergestellt werden (siehe ISO 6145-Serie), und
- b) diese Beziehung zu ermitteln.

6.2.4.2 Zweckmäßige Anwendung für die H₂-Analyse

Zur Bestimmung des Arbeitsbereichs der Methode muss folgendes zur Verfügung stehen:

- a) Proben mit bekannten Konzentrationen und Leerproben;
- b) das Gerät muss mit Methoden kalibriert worden sein, die z. B. unter ISO 12963 (1-Punkt-Kalibrierung oder Einklammerung)^{N2} oder ISO 6143 (Mehrpunkt-Kalibrierung) beschrieben sind. Ein alternatives Protokoll mittels Standardadditionsmethode wird auch in ISO 19229 beschrieben.

Bei der Analyse von Verunreinigungen in H₂ muss der höhere Wert des Arbeitsbereichs mindestens dem 2-Fachen des Spezifikationswertes entsprechen. Der niedrigere Wert des Arbeitsbereichs (entweder Bestimmungsgrenze oder niedrigster Kalibrierstandard) muss die in Formel (5) aufgestellten Bedingungen erfüllen.

6.2.5 Richtigkeit

6.2.5.1 Definition und Berechnung

Die „Richtigkeit“ eines Messergebnisses ist ein Ausdruck dafür, wie nahe der Mittelwert einer großen Anzahl von Messwerten (die durch das Verfahren erzeugt werden) an einem Referenzwert liegt. Die Richtigkeit kann durch wiederholte Messungen eines Referenzmaterials experimentell ermittelt werden. Das Maß für die Richtigkeit wird in der Regel quantitativ als „Bias“ ausgedrückt, siehe [4] und [10].

Eine experimentelle Bestimmung der Richtigkeit basiert auf der Messung des Bias, einem Vergleich des Mittelwerts der Messwerte (x_{mean}) nach Anwendung des Messverfahrens mit einem geeigneten Referenzwert (x_{ref}). Einer der drei folgenden Ansätze muss angewendet werden:

- a) Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien

Zur Bestimmung des Bias mithilfe von zertifizierten Referenzmaterialien (CRM) (en: Certified Reference Material) werden der Mittelwert (x_{mean}) und die Standardabweichung aus einer Reihe von Wiederholungsmessungen bestimmt und das Ergebnis wird mit dem CRM zugeschriebenen Merkmalswert (x_{CRM}) verglichen. Im Rahmen dieses Dokuments ist das ideale CRM ein zertifiziertes Gasgemisch mit Wasserstoff als Matrixgas.

Der Bias, b , kann in absoluten Zahlen nach Formel (6) ausgedrückt werden:

$$b = x_{\text{mean}} - x_{\text{CRM}} \quad (6)$$

oder relativ in Prozent nach Formel (7):

$$b (\%) = [(x_{\text{mean}} - x_{\text{CRM}}) / x_{\text{CRM}}] \times 100 \quad (7)$$

- b) Experimente zur Wiederfindung unter Verwendung aufgestockter Proben

N2 Nationale Fußnote: In ISO 21087 muss der eingeklammerte Ausdruck korrekt lauten: „(single point calibration or bracketing)“ und wurde hier mit „(1-Punkt-Kalibrierung oder Einklammerung)“ übersetzt.

In Ermangelung geeigneter CRMs können Studien zur Wiederfindung mit aufgestockten und nicht-aufgestockten Proben verwendet werden, um Aufschluss über die wahrscheinliche Höhe des Bias zu geben. Die Aufstockung der Probe muss nach einem genauen Protokoll folgen. Das analytische Ergebnis der aufgestockten Probe wird mit der erwarteten Aufstockungskonzentration verglichen.

In diesem Fall kann der Bias als die relative Wiederfindung der Aufstockung nach Formel (8) ausgedrückt werden:

$$R'(\%) = \left[(x'_{\text{mean}} - x'_{\text{blank}}) / x_{\text{spike}} \right] \times 100 \quad (8)$$

Dabei ist

x'_{mean} der Mittelwert der aufgestockten Probe;

x'_{blank} der Mittelwert der nicht-aufgestockten Probe;

x'_{spike} die zur Probe hinzugefügte Konzentration.

c) Teilnahme an einem Ringversuch

Es ist auch möglich den Bias zu bewerten, indem die Ergebnisse des vom Labor verwendeten Verfahrens (x_{mean}) mit einem Referenzwert vergleicht, der innerhalb einer Eignungsprüfung zugewiesen worden ist ($x_{\text{refproficiency}}$). Der Bias des Labors wird durch Formel (9) gemessen:

$$b = x_{\text{mean}} - x_{\text{refproficiency}} \quad (9)$$

6.2.5.2 Zweckmäßige Anwendung für die H₂-Analyse

Zur Beurteilung der Zweckmäßigkeit für die Analysemethode muss der Bias des Verfahrens bei Konzentrationen in der Nähe des Spezifikationswerts anhand einem der drei oben genannten Ansätze bestimmt werden.

Der Bias muss klein genug sein, damit seine relative kombinierte Standardunsicherheit grundsätzlich unter 10 % bezogen auf die Konzentration liegt. Eine Ausnahme kann für Stoffmengenanteile gleich oder kleiner als 10 nmol/mol akzeptiert werden. In diesen Fällen könnten höhere relative kombinierte Standardmessunsicherheiten akzeptiert werden, allerdings sollten diese nicht höher als 50 % des Stoffmengenanteils sein.

6.2.6 Präzision

6.2.6.1 Definition und Berechnung

Präzision (Messpräzision) ist ein Maß dafür, wie nah Ergebnisse beieinanderliegen [2], [6]. Sie wird in der Regel durch die Standardabweichung (oder relative Standardabweichung) ausgedrückt, die aus Ergebnissen berechnet wird, die aus Wiederholungsmessungen an einem geeigneten Material unter definierten Bedingungen erzielt werden.

„Wiederholbarkeit einer Messung“ und „Reproduzierbarkeit einer Messung“ stellen die beiden Extremmaße dar, die für die Präzision erreicht werden können.

Die Wiederholbarkeit ist ein Maß für die Variabilität der Ergebnisse, wenn eine Messung von einem einzelnen Analytiker mit derselben Ausrüstung über einen kurzen Zeitrahmen durchgeführt wird. Von ihr wird die geringste Streuung der Ergebnisse erwartet.

Die Reproduzierbarkeit ist ein Maß für die Variabilität der Ergebnisse zwischen Laboratorien. Von ihr wird die größte Streuung der Ergebnisse erwartet.

Zwischen diesen beiden Extremen liefert die „(Mess-)Präzision unter Zwischenbedingungen“ (Laborpräzision) eine Schätzung der Streuung der Ergebnisse, wenn Messungen in einem Labor durchgeführt werden, jedoch

unter Bedingungen, die variabler sind als unter Wiederholbedingungen. Die genauen Bedingungen sollten jeweils angegeben werden. Ziel ist es, einen Schätzer für die Präzision zu erhalten, die alle Variationsquellen widerspiegelt, die in einem einzigen Labor unter Routinebedingungen auftreten (verschiedene Analytiker, größerer Zeitrahmen, verschiedene Geräte usw.).

Die Präzision ist in der Regel von der Analytkonzentration abhängig und sollte daher bei einer Reihe von Konzentrationen im gesamten interessierenden Bereich bestimmt werden. Für die Zwecke dieses Dokuments könnte die Präzision anhand von Proben mit Konzentrationen an den Grenzen des Messintervalls bestimmt werden. Gegebenenfalls sollte der Zusammenhang zwischen Präzisions- und Analytkonzentration bestimmt werden. In den Fällen, in denen die gemessene Konzentration deutlich über der Nachweisgrenze liegt, ist die Präzision oft proportional zur Analytkonzentration. In solchen Fällen kann es zweckmäßiger sein, die Präzision als relative Standardabweichung auszudrücken, da diese über den gesamten interessierenden Bereich näherungsweise konstant ist.

Die Bewertung der Präzision erfordert eine ausreichende Anzahl an Wiederholungsmessungen an geeigneten Materialien. Die Materialien sollten für Prüfproben hinsichtlich Matrix und Analytkonzentration, Homogenität und Stabilität repräsentativ sein, brauchen aber keine zertifizierten Referenzmaterialien zu sein. Die angegebene Mindestanzahl von Wiederholungen variiert bei verschiedenen Vorschriften, sie sollte aber mindestens 6 betragen.

In der Regel werden zwischen 6 und 15 Wiederholungen empfohlen.

6.2.6.2 Zweckmäßige Anwendung für die H₂-Analyse

Zur Beurteilung der Zweckmäßigkeit der Analysenmethode muss die Präzision der Methode mindestens für einen Stoffmengenanteil nahe des Spezifikationswertes bestimmt werden. Die Präzision für diesen Stoffmengenanteil muss klein genug sein, damit die relative kombinierte Standardunsicherheit grundsätzlich unter 10 % bezogen auf die Konzentration liegt.

Eine Ausnahme könnte für Stoffmengenanteile gleich oder kleiner als 10 nmol/mol akzeptabel sein. In diesen Fällen könnte eine höhere relative kombinierte Standardmessunsicherheit akzeptiert werden, allerdings sollte diese nicht höher als 50 % des Stoffmengenanteils sein.

6.2.7 Messunsicherheit

6.2.7.1 Definition und Berechnung

Die Unsicherheit eines analytischen Verfahrens bewertet seine Fähigkeit, genaue Ergebnisse zu liefern. Daher ist die Unsicherheitsschätzung von grundlegender Bedeutung, um die Aussagekraft eines Verfahrens zu beurteilen. Diese Unsicherheit ergibt sich hauptsächlich aus der Richtigkeit (Bias) und der Präzision sowie aus den Auswirkungen von Kalibrierung oder externen Parametern, wie Temperatur oder Druck.

Eine umfassende Diskussion über (Mess-)Unsicherheit geht über den Rahmen dieses Dokuments hinaus, aber detaillierte Informationen können dazu an anderer Stelle gefunden werden. Die Unsicherheit ist einem Messergebnis zugeordnet und drückt den Wertebereich aus, der vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden kann. Bei der Unsicherheitsschätzung sollten alle erfassten Effekte auf das Ergebnis berücksichtigt werden. Die mit jedem Effekt verbundenen Unsicherheiten werden nach etablierten Verfahren zusammengefasst [11].

Es sind in [12], [14], [15], [16] mehrere Ansätze zur Unsicherheitsschätzung für die Ergebnisse chemischer Messungen beschrieben. Diese berücksichtigen

- die allgemeine Langzeit-Präzision des Verfahrens (d. h. die Laborpräzision oder Reproduzierbarkeit),
- den Bias und dessen Unsicherheit, einschließlich der statistischen Unsicherheit bezogen auf die Messung des Bias, und die Unsicherheit des Referenzwerts, siehe [17] bis [21],
- die Gerätekalibrierung: Unsicherheiten im Zusammenhang mit der Kalibrierung von Analysegeräten, und