



**VORNORM
ÖNORM
CEN/TS 14793**

Ausgabe: 2005-07-01

Normengruppen M, S3Z und U1

Ident (IDT) mit CEN/TS 14793:2005

ICS 13.040.40

**Emissionen aus stationären Quellen – Laborinterne
Validierung von Alternativverfahren durch Vergleich
mit einem Referenzverfahren**

Stationary source emission – Intralaboratory validation procedure for an alternative method compared to a reference method

Emissions de sources fixes – Méthode de validation intralaboratoire d'une méthode "alternative" comparée à une méthode de référence

Die Europäische Technische Spezifikation CEN/TS 14793 hat den Status einer Österreichischen Vornorm.

Die VORNORM ÖNORM CEN/TS 14793 besteht aus

- diesem nationalen Deckblatt sowie
- der offiziellen deutschsprachigen Fassung der CEN/TS 14793:2005.

Fortsetzung
VORNORM ÖNORM CEN/TS 14793 Seite 2 und
CEN/TS 14793 Seiten 1 bis 28

Nationales Vorwort

Diese ÖNORM wurde als Vornorm herausgegeben, weil die europäische Entwicklung auf diesem Fachgebiet noch in Fluss ist und weitere praktische Erfahrungen abgewartet werden sollen. Es wird gebeten, Erfahrungen und Vorschläge schriftlich dem Österreichischen Normungsinstitut mitzuteilen.

TECHNISCHE SPEZIFIKATION

CEN/TS 14793

TECHNICAL SPECIFICATION

SPÉCIFICATION TECHNIQUE

März 2005

ICS 13.040.40

Deutsche Fassung

Emissionen aus stationären Quellen - Laborinterne Validierung von Alternativverfahren durch Vergleich mit einem Referenzverfahren

Stationary source emission - Intralaboratory validation
procedure for an alternative method compared to a
reference method

Emissions de sources fixes - Méthode de validation
intralaboratoire d'une méthode 'alternative' comparée à une
méthode de référence

Diese Technische Spezifikation (CEN/TS) wurde vom CEN am 1. März 2004 als eine künftige Norm zur vorläufigen Anwendung angenommen.

Die Gültigkeitsdauer dieser CEN/TS ist zunächst auf drei Jahre begrenzt. Nach zwei Jahren werden die Mitglieder des CEN gebeten, ihre Stellungnahmen abzugeben, insbesondere über die Frage, ob die CEN/TS in eine Europäische Norm umgewandelt werden kann.

Die CEN Mitglieder sind verpflichtet, das Vorhandensein dieser CEN/TS in der gleichen Weise wie bei einer EN anzukündigen und die CEN/TS verfügbar zu machen. Es ist zulässig, entgegenstehende nationale Normen bis zur Entscheidung über eine mögliche Umwandlung der CEN/TS in eine EN (parallel zur CEN/TS) beizubehalten.

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



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

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

CEN/TS 14793:2005 (D)**Inhalt**

	Seite
Vorwort.....	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe.....	5
3.1 Allgemeines Vokabular.....	5
3.2 Symbole	8
4 Inhalt der Validierung	9
4.1 Allgemeines	9
4.2 Beschreibung des Alternativverfahrens.....	10
4.3 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen	10
4.3.1 Allgemeines	10
4.3.2 Manuelles Verfahren	11
4.3.3 Automatische Verfahren.....	11
4.4 Berechnung der Gesamtunsicherheit.....	12
4.5 Validierung im Feld	12
4.5.1 Umfang der Validierung im Feld.....	12
4.5.2 Ermittlung der Wiederholpräzision und der nichtsystematischen Abweichungen von dem Referenzverfahren.....	13
5 Zusammenfassung der durchgeführten Experimente	16
Anhang A (informativ) Beispiel für die Messung der Wiederholpräzision und der Richtigkeit des Thorin-Verfahrens durch Vergleich mit der Ionenchromatographie bei der SO₂-Messung im Abgaskanal	18
Anhang B (informativ) Statistische Tabellen	26
B.1 Verteilung der Student-Wahrscheinlichkeitsfunktion	26
B.2 Kritische Werte des Grubbs-Tests	27
Literaturhinweise.....	28

Vorwort

Dieses Dokument (CEN/TS 14793:2005) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

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

Die Anhänge A und B sind informativ.

Einleitung

In der Fachliteratur wurde viel über die Validierung von Verfahren durch gemeinsame Untersuchungen veröffentlicht. Die Arbeitsgruppen des CEN/TC 264 bemühen sich, diesen Verfahrenvalidierungen zu folgen, wenn eine neue Norm erarbeitet wird. In diesem Fall ist die gemeinschaftliche Untersuchung wahrscheinlich die bevorzugte Vorgehensweise zur Durchführung der Validierung. Jedoch ist dies nicht immer eine geeignete Vorgehensweise für akkreditierte Labors. Die Anwendung, für die das Verfahren benötigt wird, kann so einzigartig sein, dass kein anderes Labor an einer Zusammenarbeit interessiert wäre. Jene Labors, die Interesse zeigen, können Konkurrenten sein.

Die vorliegende Technische Spezifikation liefert ein mögliches Verfahren zur Überprüfung der Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren.

CEN/TS 14793:2005 (D)**1 Anwendungsbereich**

Der Zweck dieser Technischen Spezifikation ist die Festlegung eines Validierverfahrens zum Nachweis, ob ein Alternativverfahren (AM) an Stelle des Standardreferenzverfahrens (SRM) angewendet werden kann, die beide zur Bestimmung derselben Messgröße eingesetzt werden. Dieses Dokument richtet sich an Laboratorien, die mit der Messung von Luftverunreinigungen befasst sind (daher werden Beispiele aus diesem Bereich in den Anhängen dargestellt)

Diese Technische Spezifikation enthält insbesondere statistische Methoden und verschiedene Kriterien zur Bewertung des Alternativverfahrens. Das entbindet aber nicht die für diese Validierung verantwortliche Person von der Aufgabe, die Auswertung der verschiedenen Kriterien technisch und analytisch zu beurteilen.

Das Validierverfahren beinhaltet drei Schritte:

- Beschreibung des Alternativverfahrens und Festlegung des Äquivalenzbereichs (Spanne und Art der Gaszusammensetzung);
- Bestimmung der Verfahrenskenngrößen des Alternativverfahrens und gegebenenfalls Berechnung der Gesamtunsicherheit sowie Überprüfung der Einhaltung der für das Standardreferenzverfahren maximal zulässigen Gesamtunsicherheit;
- Überprüfung der Wiederholpräzision und des Fehlens systematischer Abweichungen des Alternativverfahrens im Feldeinsatz durch Vergleich mit dem Standardreferenzverfahren für eine dem festgelegten Äquivalenzbereich entsprechende Abgasmatrix.

ANMERKUNG Einige Teile des zweiten Schritts der Validierung des Alternativverfahrens sollten von einem anerkannten Prüflaboratorium durchgeführt werden.

Wenn das Alternativverfahren die Anforderungen des Validierverfahrens erfüllt, darf das Labor, das die gesamte Validierung durchgeführt hat, das Alternativverfahren als Standardreferenzverfahren in dem Anwendungsbereich verwenden, für den die Äquivalenz nachgewiesen wurde.

Wenn jedoch an der Validierung mindestens vier verschiedene akkreditierte Laboratorien beteiligt sind, die gleichzeitig Vergleichsmessungen im Feldeinsatz durchführen, und wenn das Alternativverfahren alle Prüfungen erfolgreich besteht, kann dieses Verfahren CEN vorgeschlagen werden, das dann beschließen kann, dieses Alternativverfahren als neues Referenzverfahren (ARM) zu betrachten.

Die Anwendung dieses Validierverfahrens setzt voraus, dass ein Referenzverfahren von der Behörde oder vertraglich festgelegt und validiert wurde.

Diese Technische Spezifikation befasst sich nur mit linearen quantitativen Methoden.

2 Normative Verweisungen

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

ENV 13005:1999, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*.

EN ISO 14956:2002, *Luftbeschaffenheit – Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit (ISO 14956:2002)*.

ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*.

3 Begriffe

Für den Zweck dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Allgemeines Vokabular

3.1.1

anerkannter Referenzwert (siehe ENV 13005)

Wert, der als anerkannter Referenzwert (oder als vereinbarter richtiger Wert) der Probe dient und der als arithmetischer Mittelwert der Messwerte, die durch wiederholte Anwendung des Standardreferenzverfahrens ermittelt wurden, angegeben wird (siehe 3.1.19)

3.1.2

Alternativverfahren (AM)

Messverfahren (3.1.15), das den in dieser Technischen Spezifikation aufgestellten Kriterien in Bezug auf das Referenzverfahren (SRM) entspricht

ANMERKUNG: Ein alternatives Analysenverfahren kann aus der Vereinfachung des Referenzverfahrens bestehen.

3.1.3

automatische Messeinrichtung (AMS)

Messeinrichtung für eine oder mehrere Luftbeschaffenheitsmerkmale, die als Ausgangssignal die Messergebnisse liefert, die in den physikalischen Einheiten dieser Luftbeschaffenheitsmerkmale angegeben werden

3.1.4

Kalibrierung

Tätigkeiten zur Ermittlung, unter festgelegten Bedingungen, der systematischen Unterschiede, die zwischen den von der Messeinrichtung angezeigten Werten und den entsprechenden Werten einer Referenz bestehen können, wobei die Referenz durch Referenzmaterialien mit ihren anerkannten Werten repräsentiert wird (abgeleitet aus VIM 6.11 und ISO 11095:1996, Abschnitt 4)

ANMERKUNG 1 Das Ergebnis einer Kalibrierung erlaubt sowohl die Zuordnung der Werte der Messgröße zu Messanzeigen als auch die Bestimmung von Korrekturen für die Messanzeigen.

ANMERKUNG 2 Durch Kalibrierungen können auch andere metrologische Eigenschaften bestimmt werden, z. B. die Wirkung von Einflussgrößen.

3.1.5

Anwendungsbereich des Messverfahrens

Verknüpfung der verschiedenen Arten der Matrix (3.1.12) mit dem Konzentrationsbereich (3.1.14) der zu messenden Substanzen, auf die das Messverfahren (3.1.15) angewendet wird

ANMERKUNG Der Anwendungsbereich des Messverfahrens weist nicht nur auf die Bedingungen für zufrieden stellende Leistung für jeden Faktor hin, sondern kann auch Warnungen bezüglich bekannter Störungen durch andere Komponenten oder die Nichtanwendbarkeit bestimmter Matrizen bei bestimmten Bedingungen enthalten.

WARNUNG 1 Der Anwendungsbereich eines Alternativverfahrens kann den Anwendungsbereich des Referenzverfahrens teilweise oder ganz überdecken. Wenn er aber den Anwendungsbereich mehrerer Referenzverfahren abdeckt (Horizontalmethode), sollen mehrere Bewertungen jedes Referenzverfahrens durchgeführt werden (z. B. Mehrkomponenten-messeinrichtungen wie FTIR).

WARNUNG 2 Die Definition des Anwendungsbereichs hängt ganz von dem Laboratorium ab, das für die Validierung verantwortlich ist, und von dem Wissen, das während der Entwicklung des Verfahrens erworben wurde. Es ist manchmal günstig, den Anwendungsbereich in kleinere Bereiche aufzuteilen, statt zu versuchen, das Verfahren über einen weiten Bereich zu validieren. In diesem Fall soll für jeden Anwendungsbereich eine Dokumentation der Validierung angelegt werden.

CEN/TS 14793:2005 (D)**3.1.6****Wiederholbedingungen im Feldeinsatz**

Bedingungen, unter denen unabhängige Messergebnisse von einem Laboratorium erhalten werden, das dasselbe Verfahren mit zwei Messeinrichtungen verwendet, wobei die Messeinrichtungen die Konzentrationen der zu messenden Substanzen nach einer schriftlich festgelegten Vorgehensweise gleichzeitig messen

[ISO 5725-1:1994]

3.1.7**Vergleichbedingungen im Feldeinsatz**

Bedingungen, unter denen unabhängige Messergebnisse von mindestens zwei Laboratorien erhalten werden, die dasselbe Verfahren mit zwei Messeinrichtungen verwenden, wobei die Messeinrichtungen die Konzentrationen der zu messenden Substanzen nach einer schriftlich festgelegten Vorgehensweise gleichzeitig messen

[ISO 5725-1:1994]

3.1.8**Lack-of-fit**

systematische Abweichung innerhalb des Anwendungsbereichs zwischen dem nach Anwendung der linearen Modellgleichung auf das beobachtete Messsignal erhaltenen Messwert und dem entsprechenden anerkannten Wert des Referenzmaterials

ANMERKUNG 1 Lack-of-fit kann eine Funktion des Messergebnisses sein.

ANMERKUNG 2 Weil Bias als zu speziell und zu schwierig experimentell zu bestimmen angesehen wird, wurde für diese Technische Spezifikation der Begriff Lack-of-fit gewählt.

3.1.9**Nachweisgrenze (L_D)**

kleinste Konzentration der Messgröße (3.1.14), die unter den für das Verfahren beschriebenen Bedingungen nachgewiesen, aber nicht quantitativ bestimmt werden kann

3.1.10**Bestimmungsgrenze (L_Q)**

kleinste Konzentration der Messgröße (3.1.14), die unter den für das Verfahren beschriebenen Bedingungen quantitativ bestimmt werden kann

3.1.11**Linearität**

Vermögen eines Messverfahrens (3.1.15), innerhalb gewisser Grenzen ein Messsignal oder Ergebnis zu liefern, das der Messgröße (3.1.14) proportional ist, die in der Probe zu bestimmen ist

ANMERKUNG 1 Die Proportionalität wird durch eine a priori definierte mathematische Gleichung ausgedrückt.

ANMERKUNG 2 Die Linearitätsgrenzen sind die Grenzen der Konzentrationen im Experiment, zwischen denen ein lineares Kalibriermodell mit einem bekannten Vertrauensniveau angewendet werden kann.

3.1.12**Matrix**

alle Bestandteile einer Probe außer der Messgröße (3.1.14), welche die Messungen beeinflussen können

3.1.13**maximal erlaubte Fehler**

für ein betrachtetes Messgerät durch Spezifikationen, Vorschriften usw. zugelassene Extremwerte für einen Fehler (VIM:1994, 5.21)

3.1.14**Messgröße**

Gegenstand der Untersuchung mit einem Messverfahren (3.1.15)

3.1.15**Messverfahren**

schriftlich niedergelegte Vorgehensweise, die alle Mittel und Verfahren zur Probenahme und Analyse enthält, einschließlich des Anwendungsbereichs, Grundlagen und/oder Reaktionen, Definitionen, Reagenzien, Geräte, Verfahren, Darstellung der Ergebnisse, Wiederholpräzision (3.1.16) und andere Anforderungen, Messbericht

3.1.16**Wiederholpräzision**

Maß für die Annäherung zwischen unabhängigen Messergebnissen, die unter vorgegebenen Bedingungen erhalten werden

ANMERKUNG 1 Die Wiederholpräzision hängt ausschließlich von der Verteilung von Zufallsfehlern ab und hängt nicht mit dem wahren oder spezifizierten Wert zusammen.

ANMERKUNG 2 Das Maß der Wiederholpräzision wird aus der Standardabweichung der Messergebnisse berechnet. Eine niedrigere Wiederholpräzision bildet sich in einer größeren Standardabweichung ab.

ANMERKUNG 3 Der Begriff „unabhängiges Messergebnis“ bezeichnet Ergebnisse, die so gefunden wurden, dass sie nicht von einem vorherigen Messergebnis vom gleichen oder einem ähnlichen Messgerät beeinflusst werden konnten. Quantitative Messungen der Wiederholpräzision hängen wesentlich von den vorgegebenen Bedingungen ab. Die Bedingungen für die Messung der Wiederhol- und der Vergleichpräzision sind spezielle Gruppen von Extrembedingungen.

[ISO 5725-1:1994]

3.1.17**Standardabweichung der Feldwiederholpräzision**

Wiederholstandardabweichung zahlreicher Messungen, die von einem Laboratorium unter Wiederholbedingungen im Feldeinsatz durchgeführt werden (siehe 3.1.6)

3.1.18**Standardabweichung der Feldvergleichpräzision**

Vergleichstandardabweichung zahlreicher Messungen, die von zumindest zwei Laboratorien unter Vergleichbedingungen im Feldeinsatz durchgeführt werden (siehe 3.1.7)

3.1.19**Standardreferenzverfahren (SRM)**

von der Fachwelt anerkanntes Messverfahren (3.1.15), das nach Übereinkunft als Referenzverfahren gilt und den Referenzwert der Konzentration der Messgröße (3.1.14) liefert

3.1.20**Richtigkeit**

Ausmaß der Annäherung zwischen dem Mittelwert, der aus einer langen Reihe von Messergebnissen berechnet wurde, und dem anerkannten Referenzwert

[ISO 5725-1:1994]

ANMERKUNG 1 Das Maß für die Richtigkeit wird gewöhnlich ausgedrückt durch einen Bias oder eine systematische Abweichung.

3.1.21**Validierung eines Messverfahrens**

Untersuchung eines Messverfahrens (3.1.15) nach einem standardisiertem und/oder anerkanntem Protokoll zum Nachweis, dass das Messverfahren innerhalb seines Anwendungsbereiches vorher aufgestellte Leistungskriterien erfüllt

ANMERKUNG Im Rahmen dieser Technischen Spezifikation besteht die Validierung einer Methode hauptsächlich in einer Untersuchung im Feldeinsatz, die einen Vergleich mit dem Referenzverfahren einschließt.

CEN/TS 14793:2005 (D)**3.2 Symbole**

In dieser Technischen Spezifikation werden die Symbole aus Tabelle 1 verwendet.

Tabelle 1 — Symbole

Symbol	Beschreibung
C_0	Ordinatenabschnitt der orthogonalen Regressionslinie zwischen den Werten des Alternativverfahrens (AM) und denjenigen des Referenzverfahrens (SRM)
C_1	Steigung der orthogonalen Regressionslinie zwischen AM- und SRM-Werten
dx_i	Unterschied zwischen x_{i1} und x_{i2} für jeden Wert von i
e_i	Relativer Verhältniswert zwischen dx_i und x_{iav} für jeden Wert von i
G_i	Verhältnis zwischen $(e_i - \bar{e})$ und s_{ei}
L_D	Nachweisgrenze
L_Q	Bestimmungsgrenze
p	Anzahl der Versuche
n_i	Anzahl der Vergleichsmessungen mit dem Alternativverfahren
m_i	Anzahl der Vergleichsmessungen mit dem Referenzverfahren
s_{ei}	Standardabweichung der Gesamtheit e_i
$s_r(x)$	Wiederholstandardabweichung des Alternativverfahrens
$s_r(z)$	Wiederholstandardabweichung des Referenzverfahrens
$S_{r\text{ limit}}(z)$	Maximal erlaubte Wiederholstandardabweichung des Referenzverfahrens
$s_R(x)$	Vergleichsstandardabweichung des Alternativverfahrens
$s_R(z)$	Vergleichsstandardabweichung der Referenzverfahrens
u_{cSRM}	Maximale kombinierte Standardunsicherheit, die in der SRM-Norm angegeben ist
x_{ij}	Konzentrationsmessung mit dem Alternativverfahren für Versuch i und Wiederholung j
x_p	Ausreißer
x_{iav}	Mittelwert für jeden Wert i
z_{ij}	Konzentrationsmessung mit dem Referenzverfahren für Versuch i und Wiederholung j

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Symbol	Beschreibung	Formel
$\bar{x}_j$	arithmetischer Mittelwert einer Variablen x , die n_j -mal gemessen wurde	$\bar{x}_j = \sum_{i=1}^{n_j} x_{ij} / n_j$
$\bar{\bar{x}}$	Gesamtmittelwert einer Variablen x , die N -mal gemessen wurde	$\bar{\bar{x}} = \left(\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \right) / N$
$N(x)$	Gesamtanzahl der Messungen mit dem AM	$N(x) = \sum_{i=1}^p n_i$
$N(z)$	Gesamtanzahl der Messungen mit dem SRM	$N(z) = \sum_{i=1}^p m_i$
$SSD(\bar{x})$	Summe der Quadrate der mittleren Abweichungen einer Variablen x	$SSD(\bar{x}) = \sum_{i=1}^p \bar{x}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^p \bar{x}_i \right) / p$
$s^2(\bar{x})$	Varianz einer Variablen $\bar{x}$	$s^2(\bar{x}) = SSD(\bar{x}) / (p - 1)$
$s_r^2(x)$	Wiederholvarianz des Alternativverfahrens	$s_r^2(x) = \left(\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \right) / (N(x) - p)$
k	Koeffizient der orthogonalen Regressionlinie	$k = t_{1-\alpha/2}^2 (1 - r^2) / (n - 2)$
r	Regressionskoeffizient	$r = SPD(\bar{x}, \bar{z}) / \sqrt{SSD(\bar{x}) \cdot SSD(\bar{z})}$
$SPD(\bar{x}, \bar{z})$	Summe des Produkts der Abweichungen von zwei Variablen $\bar{x}$ und $\bar{z}$	$SPD(\bar{x}, \bar{z}) = \sum \bar{x}_i \bar{y}_i - \left(\sum_{i=1}^p \bar{x}_i \sum_{i=1}^p \bar{y}_i \right) / p$

4 Inhalt der Validierung

4.1 Allgemeines

Der Anwender eines Alternativverfahrens ist verantwortlich dafür, dass sie entsprechend validiert wird. Die Validierung muss die folgenden Punkte umfassen:

- Beschreibung des Alternativverfahrens (siehe 4.2);
- Festlegung der Verfahrenskenngrößen (siehe 4.3);
- Berechnung der Gesamtunsicherheit des Verfahrens (siehe 4.4);
- Validierung im Feld (siehe 4.5).

CEN/TS 14793:2005 (D)**4.2 Beschreibung des Alternativverfahrens**

Die Beschreibung muss es einer Fachkraft ermöglichen, das Alternativverfahren (einschließlich der Berechnungen) anzuwenden. Die folgenden Punkte sollten behandelt werden:

- Titel;
- Warnungen und Sicherheitshinweise, falls zutreffend;
- Einleitung;
- Zweck und Anwendungsbereich;
- Angewendete Normen;
- Definitionen;
- Grundlagen (Probenahme und Analyse);
- Reagenzien und Verbrauchsmaterial (soweit zutreffend);
- Geräte (z. B. Beschreibung der Probenahmeleitung und der Messeinrichtung);
- Verfahren zur Qualitätskontrolle;
- Darstellung der Ergebnisse und der Verfahrenskenngrößen;
- Sonderfälle;
- Anmerkungen;
- Messbericht;
- Anhänge;
- Schrifttum.

Der Anwendungsbereich des Alternativverfahrens muss eindeutig festgelegt sein durch die Angabe von:

- Gasmatrizes;
- Konzentrationsbereich (Bestimmungsgrenze (3.1.10) und Obergrenze des erfassbaren Konzentrationsbereichs müssen angegeben werden);
- Umgebungsbedingungen (z. B. Umgebungstemperatur).

ANMERKUNG Einige der angeführten Punkte können für bestimmte Verfahren nicht anwendbar sein.

4.3 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen**4.3.1 Allgemeines**

Alle möglicherweise wichtigen Unsicherheitsquellen sind nach den entsprechenden Normen festzulegen. Eine Verfahrenskenngröße, deren Standardunsicherheit 20% der größten Standardunsicherheit aller anderen Kenngrößen nicht überschreiten kann, kann vernachlässigt werden.

4.3.2 Manuelles Verfahren

Die wichtigsten Ursachen für Unsicherheiten sind:

- Absorptionswirkungsgrad der Absorptionsflaschen;
- Kalibrierung des Gasvolumen-Messgeräts;
- Auswirkung von Temperaturschwankungen im Gasvolumen-Messgerät;
- Auswirkung von Luftdruckschwankungen im Gasvolumen-Messgerät;
- relative Feuchte nach der Trocknerkartusche;
- Lecks in der Probenahmeleitung;
- Absorption im Probenahmeeinrichtung;
- Aufbereitung der Probe für die Analyse;
- Analyse;
- Nachweis- und Bestimmungsgrenze;
- Lack-of-fit;
- Wiederholpräzision;
- Störsubstanzen;
- Absorption in der Probenahmeeinrichtung;
- Referenzmaterial.

4.3.3 Automatische Verfahren

Die wichtigsten Unsicherheiten hängen zusammen mit den Verfahrenskenngrößen des Verfahrens, die mit den entsprechenden, von CEN anerkannten Prüfverfahren ermittelt werden müssen.

- Einstellzeit;
- Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze;
- Lack-of-fit;
- Kurzzeitdrift;
- Langzeitdrift;
- Wiederholpräzision;
- Abhängigkeit vom Gasprobendruck;
- Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur;
- Abhängigkeit von der Netzspannung;

CEN/TS 14793:2005 (D)

- Störsubstanzen;
- Lecks in der Probenahmeleitung;
- Absorption in der Probenahmeeinrichtung;
- Justierung des Analysators;
- Referenzmaterialien (z.B. Kalibriergas).

4.4 Berechnung der Gesamtunsicherheit

Die Gesamtunsicherheit des Alternativverfahrens muss mit einer Unsicherheitsbilanz berechnet werden, die nach EN ISO 14956 oder ENV 13005 aufgestellt wird. Die größte Gesamtunsicherheit des Alternativverfahrens muss mit der des Referenzverfahrens verglichen werden. Sie darf nicht größer sein als die maximal zulässige Gesamtunsicherheit des Standardreferenzverfahrens am Emissionsgrenzwert.

4.5 Validierung im Feld**4.5.1 Umfang der Validierung im Feld****4.5.1.1 Zusammensetzung des Gases**

Für die Validierung im Feld gilt der Anwendungsbereich der Methode, der in der alleinigen Verantwortung des Labors liegt. In der Praxis ist es die Aufgabe des Labors, zu zeigen, dass das Anwendungsbereich der Methode bezüglich der Zusammensetzung des Gases richtig abgedeckt ist. Das Labor kann die Wirkung jeder Substanz bestimmen, die im Abgas vorkommt und im Verdacht steht, das Messergebnis zu beeinflussen. Jedoch können diese Laborarbeiten sich nicht auf alle Substanzen beziehen, welche die Messergebnisse stören könnten. Daher müssen die möglichen Wirkungen von Störsubstanzen dadurch erfasst werden, dass bei den Messungen im Feld beide Methoden parallel angewendet werden. Das Labor muss eine geeignete Anlage finden, bei der das Abgas hohe Anteile von störenden Gasen enthält. Falls der Vergleich mit dem Referenzverfahren zeigt, dass das Alternativverfahren gültige Ergebnisse liefert, und falls keine technischen Gründe dagegen sprechen, ist die Übertragung der Validierung von dieser Anlagenart auf Anlagen anderer Art zulässig.

ANMERKUNG Im Zulassungs- und Zertifizierungsverfahren von Emissionsmessungen gilt die Vereinbarung, dass, falls die Eignung eines Messverfahrens für Müllverbrennungsanlagen nachgewiesen wurde, diese auch für andere Anlagenarten mit anderen Abgaszusammensetzungen gilt, z. B. für Feuerungsanlagen und Mitverbrennungsanlagen.

4.5.1.2 Konzentrationsbereich

Wenn sich gezeigt hat, dass das Alternativverfahren im Laboratorium eine annehmbare Linearität (siehe 4.3) und Gesamtmessunsicherheit (siehe 4.4) besitzt, braucht die Vergleichsuntersuchung im Feld nicht über den gesamten geforderten Konzentrationsbereich durchgeführt zu werden, für den die Linearität geprüft wurde. Dagegen sind zur statistischen Prüfung, ob systematische Abweichungen zwischen den Messungen mit dem Alternativverfahren und dem Standardreferenzverfahren bestehen, Feldmessungen im gesamten geforderten Konzentrationsbereich durchzuführen. Mindestens 30 % aller Vergleichsmessungen müssen in den unteren 20 % des Konzentrationsbereichs und mindestens 30 % im oberen Drittel durchgeführt werden. Kriterien für das Bestehen der Prüfung sind in 4.5.2.2.3 aufgeführt.

Zur Durchführung der Prüfung und um einen weiten Konzentrationsbereich erfolgreich zu untersuchen, kann akzeptiert werden, dass zwei Datensätze zusammengefasst werden, die von Untersuchungen an einer oder mehrerer Anlagen desselben Typs stammen. Als Alternative können die Vergleichsuntersuchungen an einer Versuchsanlage durchgeführt werden, die von der zuständigen Behörde als geeignet angesehen wird, geeignete Gaszusammensetzungen zu erzeugen.

Wenn der geforderte Konzentrationsbereich nicht richtig gewählt wurde, kann er begrenzt werden. Das gilt vor allem, wenn die Untersuchungen zur Wiederholpräzision und zur nichtsystematischen Abweichung gezeigt haben, dass die Kriterien zur Akzeptanz dieser Größen nicht im gesamten Konzentrationsbereich erfüllt werden können. In diesen Fällen muss das Alternativverfahren unter einem oder mehreren begrenzten Bereichen von Bedingungen validiert werden. Für jeden Konzentrationsbereich ist ein Dokument erforderlich, in dem niedergelegt ist, dass die Kriterien zum Bestehen der Prüfung nach 4.6 für jeden Konzentrationsbereich erfüllt sind.

4.5.2 Ermittlung der Wiederholpräzision und der nichtsystematischen Abweichungen von dem Referenzverfahren

4.5.2.1 Organisation

Die Validierung im Feld ermöglicht den Vergleich der Standardabweichungen (Wiederholpräzision, siehe 3.1.16) und die Bestimmung der Regressionsgeraden zwischen den Ergebnissen des Alternativverfahrens und des Standardreferenzverfahrens (nichtsystematische Abweichung oder Richtigkeit, siehe 3.1.20).

Um diesen Versuchsplan durchzuführen werden gleichzeitig n_i Messungen mit dem Alternativverfahren und m_i Messungen mit der Referenzverfahren durchgeführt (n_i kann ungleich m_i sein). Als Ergebnis wird die Tabelle 2 erhalten.

Tabelle 2 — Organisation der Feldvalidierung

Alternativverfahren							
	Vergleichsmessungen			Anzahl der Messungen	Mittelwerte	Varianzen	
Versuche	1	2	n_i	n_i	$\bar{z}_p$	$s^2(x_i)$	
1	x_{11}	x_{12}	x_{1n1}	n_1	$\bar{x}_1$	$s^2(x_1)$	
...	...	...	...	...	...	...	
i	x_{i1}	x_{i2}	x_{ini}	n_i	$\bar{x}_i$	$s^2(x_i)$	
...	...	...	...	...	...	...	
p	x_{p1}	x_{p2}	x_{pnp}	n_p	$\bar{x}_p$	$s^2(x_p)$	
Referenzverfahren							
	Vergleichsmessungen			Anzahl der Messungen	Mittelwerte	Varianzen	Differenzen
Versuche	1	2	m_i	m_i	$\bar{z}_i$	$s^2(z_i)$	$\bar{x}_i - \bar{z}_i$
1	z_{11}	z_{12}	z_{1m1}	m_1	$\bar{z}_1$	$s^2(z_1)$	$\bar{x}_1 - \bar{z}_1$
...	...	...	...	...	...		
i	z_{i1}	z_{i2}	z_{imi}	m_i	$\bar{z}_i$		$\bar{x}_i - \bar{z}_i$
...	...	...	...	...	...		
p	z_{p1}	z_{p2}	z_{pmp}	m_p	$\bar{z}_p$	$s^2(z_p)$	$\bar{x}_p - \bar{z}_p$

CEN/TS 14793:2005 (D)

Die Anzahl der Versuche p und die Anzahl der Vergleichsmessungen n_i, m_i können gemäß ISO 5725-1 gewählt werden:

$p = 10$ und $n = m = 2$. Um jedoch statistisch signifikant zu sein — *siehe das Kriterium zum Bestehen der Prüfung in 4.5.2.2.3* — werden für den Test oft mehr als 30 Vergleichsmessungen benötigt.

Falls sowohl das Standardreferenzverfahren als auch das Alternativverfahren automatische Verfahren sind und beide im Labor und im Feldeinsatz validiert wurden — unter anderem auch bezüglich der Wiederholpräzision — muss die Richtigkeit beider Methoden mit lediglich einem Analysegerät für jede Methode verglichen werden. In diesem Fall ist es nicht notwendig, die in 4.5.2.2.1 und 4.5.2.2.2 detailliert beschriebenen Berechnungen auszuführen.

4.5.2.2 Messung der Wiederholpräzision und der Richtigkeit**4.5.2.2.1 Verifizieren der Wiederholpräzision des Alternativverfahrens und des Standardreferenzverfahrens**

Die Berechnungen werden nach den Vorgaben durchgeführt, die in ISO 5725-2 beschrieben sind. Sie werden jeweils auf jede Datenreihe angewendet. Dies ermöglicht Berechnung der Wiederholpräzision (Varianz) von jedem Verfahren. Diese Varianzen werden mit $s_r^2(x)$ beim Alternativverfahren und mit $s_r^2(z)$ beim Referenzverfahren bezeichnet. Die beiden Standardabweichungen werden aus diesen Varianzen abgeleitet.

Die Varianz jeder Probe wird mit folgender Formel erhalten:

— Die Wiederholpräzision des Alternativverfahrens muss akzeptiert werden, wenn:

$s_r(\bar{x}) \leq s_{r \text{ limit}}(z) \text{ und } s_r(\bar{z}) \leq s_{r \text{ limit}}(z)$	<i>Kriterien für die Akzeptanz der Wiederholpräzision des Alternativverfahrens und des Standardreferenzverfahrens</i>	(1)
--	---	-----

— Dabei ist $s_{r \text{ limit}}(z)$ die maximal zulässige Wiederholstandardabweichung des Standardreferenzverfahrens.

4.5.2.2.2 Verifizieren des Bestehens systematischer Abweichungen zwischen dem Alternativverfahren und dem Standardreferenzverfahren**4.5.2.2.2.1 Allgemeines**

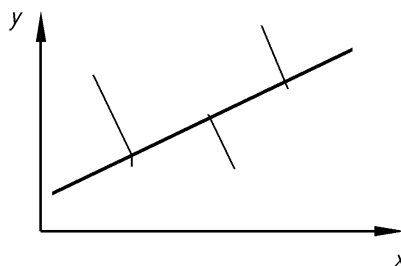
Das Ziel besteht darin, einen möglichen linearen Zusammenhang zwischen den zwei Reihen von Messergebnissen zu finden, die mit dem Standardreferenzverfahren und dem Alternativverfahren erzeugt wurden.

In den meisten Fällen kann die klassische lineare Regressionsanalyse nicht angewendet werden, weil die Unsicherheit, die zu jedem vom Standardreferenzverfahren gelieferten Ergebnis gehört, nicht immer vernachlässigbar ist im Vergleich zur Unsicherheit der einzelnen Ergebnisse des Alternativverfahrens.

Daher muss das orthogonale lineare Regressionsmodell angewendet werden.

Die Gleichung der Regressionsgeraden wird berechnet, indem die Summe der Quadrate der orthogonalen Abstände der Punkte von der Geraden minimal ist.

Die orthogonale Regression ist in "x" und "z" symmetrisch und hängt nicht davon ab, wie die Punkte aufgezichnet wurden.



Die orthogonale lineare Relation zwischen den Variablen x und z ist: $x = C_0 + C_1 z$

Dabei ist $C_1 = \frac{s(x)}{s(z)}$ und $C_0 = \bar{x} - \frac{s(x)}{s(z)} \bar{z}$

Falls mehrere Vergleichsmessungen mit dem Alternativverfahren und dem Standardreferenzverfahren durchgeführt wurden, wird aus der obigen Gleichung:

$$\bar{x}_j = C_0 + C_1 \bar{z}_j, \text{ dabei sind } C_1 = \frac{s(\bar{x})}{s(\bar{z})} \text{ und } C_0 = \bar{x} - \frac{s(\bar{x})}{s(\bar{z})} \bar{z}$$

4.5.2.2.2 Bestimmung von Ausreißern mit dem Grubbs-Test

Wenn ein Messergebnis x_p im Verdacht steht, ein Ausreißer zu sein, wird aus den Messreihen x_{i1} und x_{i2} das Folgende berechnet:

- der Mittelwert x_{iav} für jeden Wert i :
$$x_{iav} = \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2}$$
- die Differenz dx_i zwischen x_{i1} und x_{i2} für jeden Wert i :
$$dx_i = (x_{i1} - x_{i2})$$
- das relative Verhältnis e_i zwischen dx_i und x_{iav} für jeden Wert i :
$$e_i = \frac{100 \cdot dx_i}{x_{iav}}$$
- der Mittelwert $\bar{e}$ der Gesamtheit e_i und die Standardabweichung s_{ei}
- der Wert $G_i = \frac{(e_i - \bar{e})}{s_{ei}}$ für jeden Wert i ,

Der Extremwert G_p wird mit dem kritischen Wert des Grubbs-Tests beim 95 %-Vertrauensniveau verglichen. Die kritischen Werte sind in Tabelle B.2 wiedergegeben.

Wenn G_p größer ist als der kritische Wert von Grubbs, kann der Messwert x_p eliminiert werden.

4.5.2.2.3 Prüfungen zur Akzeptanz des Alternativverfahrens

Die Prüfung zur Akzeptanz des Alternativverfahrens kann nur dann bestätigt werden, wenn

$r \geq 0,97$	<i>Kriterium für die Akzeptanz der Prüfung</i>	(2)
---------------	--	-----

CEN/TS 14793:2005 (D)

ANMERKUNG Damit r das Kriterium erfüllt, müssen oft mindestens 30 Vergleichsmessungen über einen großen Konzentrationsbereich durchgeführt werden.

Um die Annahme zu akzeptieren, dass keine systematische Abweichung zwischen dem Alternativverfahren und dem Standardreferenzverfahren existiert, müssen die folgenden Kriterien für die Akzeptanz erfüllt sein:

$$1 - s_R(\bar{z})/\bar{z} \leq C_1 \leq 1 + s_R(\bar{z})/\bar{z}$$

berechnet am Mittelwert $\bar{z}$ des geforderten Konzentrationsbereichs und ausgedrückt in % rel und $s_R(\bar{z})$ ist die Vergleichsstandardabweichung für das Standardreferenzverfahren.

$$|C_0| \leq s_R(\bar{z}) \quad \text{Kriterium für die Annahme der Wahrheit} \quad (3)$$

4.5.2.3 Darstellung der Ergebnisse

Der Endbericht besteht aus Tabellen ähnlich wie Tabelle 3 und Tabelle 4.

Tabelle 3 — Darstellung der statistischen Ergebnisse der Feldvalidierung

	Einheit	Alternativverfahren	Standardreferenzverfahren
Systematische Abweichung			
Gesamtmittelwerte		$\bar{x}$	$\bar{z}$
Wiederholpräzision			
Wiederholstandardabweichung		$s_r(x)$	$s_r(z)$
Wiederholvarianz		$s_r^2(x)$	$s_r^2(z)$
Gesamtanzahl der Messungen		$N(x)$	$N(z)$

Tabelle 4 — Statistische Ergebnisse der Feldvalidierung

Prüfungen zum Verifizieren	erhaltener Wert	Kritischer Wert	Folgerung
Nichtsystematische Abweichung			
Validierung des Tests	r	$r \geq 0,97$	Akzeptabel J/N
Steigung	C_1	$1 - s_R(\bar{z})/(\bar{z}) \leq C_1 \leq 1 + s_R(\bar{z})/(\bar{z})$	Akzeptabel J/N
Ordinatenabschnitt	C_0	$ C_0 \leq s_R(\bar{z})$	Akzeptabel J/N
Wiederholpräzision			
Standardunsicherheit des AM	$s_r(\bar{z})$ $s_r(\bar{x})$	$s_r(\bar{z}) \leq s_{r \text{ limit}}(\bar{z})$ $s_r(\bar{x}) \leq s_{r \text{ limit}}(\bar{z})$	Akzeptabel J/N

5 Zusammenfassung der durchgeführten Experimente

Die Untersuchung sollte in einer Tabelle zusammengefasst werden, die einen Überblick über die durchgeführten Versuche gibt.

Tabelle 5 — Zusammenfassung der Schlussfolgerungen (optionale Werte in Grau)

Kenngröße	Referenzverfahren	Alternativverfahren	Schlussfolgerung
Anwendungsgebiet			Akzeptabel J/N
Wiederholstandardabweichung			Akzeptabel J/N
Systematische Abweichung			Akzeptabel J/N
Nachweisgrenze			
Bestimmungsgrenze			
Gesamtunsicherheit			Akzeptabel J/N
Steigung der Regressionslinie			Akzeptabel J/N
Ordinatenabschnitt der Regressionslinie			Akzeptabel J/N
Regressionskoeffizient			Akzeptabel J/N

Der Bericht muss eine allgemeine Schlussfolgerung enthalten, in der das Laboratorium feststellen muss, ob die Methode akzeptiert wird oder nicht. Werte, die der Literatur entnommen wurden, können in Tabelle 5 angeführt werden und in der allgemeinen Schlussfolgerung verwendet werden.

Es wird angenommen, dass ein Verfahren, das dem Validierungsverfahren unterzogen wird, keine Abweichungen zeigt. Tatsächlich muss eine Methode, die diese Stufe erreicht hat, bereits statistisch ausgearbeitet sein und vorhandene Abweichungen müssen korrigiert worden sein. Wenn jedoch nach dem Dafürhalten der für die Validierung verantwortlichen Person bestimmte Daten eliminiert werden müssen, so muss dies im Bericht erwähnt und begründet werden.

CEN/TS 14793:2005 (D)
Anhang A
(informativ)

Beispiel für die Messung der Wiederholpräzision und der Richtigkeit des Thorin-Verfahrens durch Vergleich mit der Ionenchromatographie bei der SO₂-Messung im Abgaskanal

In diesem Beispiel werden die Daten wiedergegeben, mit denen die Wiederholpräzision und die Richtigkeit des Thorin-Verfahrens überprüft wird durch Vergleich mit der Ionenchromatographie als Referenzverfahren.

Test Nr.	Ionenchromatographie										
[I]	Vergleichsmessungen		Anzahl Messungen	Mittelwerte		Varianzen					
	Z_{i1}	Z_{i2}	n_i	$\bar{Z}_i$	$\bar{Z}_i^2$	$S_r^2(Z)$	$(Z_{i1} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})$	$(Z_{i2} - \bar{Z})$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$
1	43,81	46,32	2	45,1	2 030,9	3,15005	1,58	- 12,13	- 9,62	147,11	92,52
2	33,84	36,26	2	35,1	1 228,5	2,9282	1,46	- 22,10	- 19,68	488,36	387,26
3	97,30	99,32	2	98,3	9 664,9	2,0402	1,02	41,36	43,38	1 710,75	1 881,93
4	203,72	211,26	2	207,5	43 052,1	28,4258	14,21	147,78	155,32	21 839,28	24 124,68
5	57,07	58,64	2	57,9	3 347,2	1,23245	0,62	1,13	2,70	1,28	7,30
6	165,67	176,66	2	171,2	2 929,5	60,39005	30,20	109,73	120,72	12 040,94	14 573,61
7	42,40	43,85	2	43,1	1 859,8	1,05125	0,53	- 12,54	- 12,09	183,30	146,14
8	89,26	88,62	2	88,9	7 910,3	0,2048	0,10	33,32	32,68	1 110,30	1 068,06
9	87,16	86,56	2	86,9	7 544,7	0,18	0,09	31,22	30,62	974,76	937,66
10	51,93	55,01	2	53,5	2 859,0	4,7432	2,37	- 4,01	- 0,93	16,07	0,86
11	22,37	22,59	2	22,5	505,4	0,0242	0,01	- 33,57	- 33,35	1 126,86	1 112,14
12	108,73	108,82	2	108,8	11 832,0	0,00405	0,00	52,79	52,88	2 786,91	2 796,42

CEN/TS 14793:2005 (D)
Tabelle (fortgesetzt)

Test Nr.	Ionenchromatographie										
[I]	Vergleichsmessungen		Anzahl Messungen	Mittelwerte		Varianzen					
	Z_{i1}	Z_{i2}	n_i	$\bar{Z}_i$	$\bar{Z}_i^2$	$S_i^2(Z)$	$(Z_{i1} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$
13	133,55	139,72	2	136,6	18 669,1	19,03445	9,52	77,61	83,78	3 023,50	7 019,29
14	51,65	55,71	2	53,7	2 881,5	8,2418	4,12	- 4,29	- 0,23	18,39	0,05
15	143,31	146,64	2	145,0	21 017,8	5,54445	2,77	87,37	90,70	7 633,73	8 226,71
16	4,20	3,80	2	4,0	16,0	0,08	0,04	- 51,74	- 52,14	2 676,90	2 718,45
17	3,50	3,20	2	3,4	11,2	0,045	0,02	- 52,44	- 52,74	2 749,83	2 781,38
18	2,00	1,80	2	1,9	3,6	0,02	0,01	- 53,94	- 54,14	2 909,39	2 931,01
19	1,40	1,30	2	1,4	1,8	0,005	0,00	- 54,54	- 54,64	2 974,48	2 985,40
20	1,30	1,20	2	1,3	1,6	0,005	0,00	- 54,64	- 54,74	2 985,40	2 996,34
21	5,80	5,30	2	5,6	30,8	0,125	0,06	- 50,14	- 50,64	2 513,90	2 564,29
22	6,80	6,30	2	6,6	42,9	0,125	0,06	- 49,14	- 49,64	2 414,62	2 464,01
23	8,70	8,00	2	8,4	69,7	0,245	0,12	- 47,24	- 47,94	2 231,50	2 298,13
24	10,00	9,30	2	9,7	93,1	0,245	0,12	- 45,94	- 46,64	2 110,37	2 175,18
25	3,79	1,50	2	2,6	7,0	2,32205	1,31	- 52,15	- 54,44	2 719,50	2 963,58
$N = 50$				55,94	85 749,6	3 572,90	5,63				
				$\bar{Z}$	$SSD(\bar{Z})$	$s^2(\bar{Z})$	$s^2(Z)$				

CEN/TS 14793:2005 (D)
Tabelle (fortgesetzt)

Test Nr.	Thorin-Verfahren											
	Vergleichsmessungen		Anzahl Messungen	Mittelwerte		Varianzen						
[I]	X_{i1}	X_{i2}	N_i	$\bar{X}_i$	$\overline{\overline{X}}_i^2$	$S^2_i(X)$	$\bar{X}_i - \bar{Z}_i$	$(X_{i1} - \bar{X}_i)^2$	$(X_{i1} - \bar{X})$	$(X_{i2} - \bar{X})$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(X_{i2} - \bar{X})^2$
1	45,54	49,64	2	47,6	2 264,8	8,405	2 144,64335	4,2025	- 12,80	- 8,70	163,74	75,62
2	36,08	38,61	2	37,3	1 394,6	3,20045	1 308,94225	1,600225	- 22,26	- 19,73	495,33	389,12
3	99,56	101,36	2	100,5	10 092,2	1,62	9 876,2226	0,81	41,22	43,02	1 699,42	1 851,06
4	205,57	213,09	2	209,3	43 419,0	28,2752	43 433,8817	14,1376	147,23	154,75	21 677,85	23 948,80
5	59,66	60,45	2	60,1	3 606,6	0,31205	3 474,482025	0,156025	1,32	2,11	1,75	4,47
6	173,04	180,16	2	176,6	31 187,6	25,3472	30 227,739	12,6736	114,70	121,82	13 157,01	14 841,09
7	45,77	47,77	2	46,8	2 187,4	2	2 016,95625	1	- 12,57	- 10,57	157,90	111,64
8	93,63	95,25	2	94,4	8 918,9	1,3122	8 399,4936	0,6561	35,29	36,91	1 245,67	1 362,64
9	88,85	89,09	2	89,0	7 915,7	0,0288	7 727,9342	0,0144	30,51	30,75	931,10	945,81
10	55,47	58,38	2	56,9	3 240,5	4,23405	3 043,77975	2,117025	- 2,87	0,04	8,21	0,00
11	24,70	26,44	2	25,6	653,8	1,5138	574,8136	0,7569	- 33,64	- 31,90	1 131,38	1 017,35
12	109,29	112,21	2	110,8	12 265,6	4,2632	12 046,83125	2,1316	50,95	53,87	2 596,31	2 902,41
13	136,94	150,22	2	143,6	20 615,2	88,1792	19 618,0533	44,0896	78,60	91,88	6 178,59	8 442,67
14	54,84	59,15	2	57,0	3 248,4	9,28805	3 059,4916	4,644025	- 3,50	0,81	12,22	0,66
15	114,65	147,19	2	130,9	17 140,0	529,4258	18 980,127	264,7129	56,31	88,85	3 171,27	7 895,03
16	6,70	6,10	2	6,4	41,0	0,18	25,6	0,09	- 51,64	- 52,24	2 666,28	2 728,60
17	5,00	4,60	2	4,8	23,0	0,08	16,08	0,04	- 53,34	- 53,74	2 844,73	2 887,56
18	4,30	3,90	2	4,1	16,8	0,08	7,79	0,04	- 54,04	- 54,44	2 919,89	2 963,28

Tabelle (fortgesetzt)

Test Nr.	Thorin-Verfahren											
[I]	Vergleichs-messungen		Anzahl Messungen	Mittelwerte		Varianzen						
	X_{i1}	X_{i2}	N_i	$\bar{X}_i$	$\bar{\bar{X}}_i^2$	$S^2_i(X)$	$\bar{X}_i - \bar{Z}_i$	$(X_{i1} - \bar{X}_i)^2$	$(X_{i1} - \bar{\bar{X}})^2$	$(X_{i2} - \bar{\bar{X}})^2$	$(X_i - \bar{\bar{X}})^2$	$(X_{i2} - \bar{\bar{X}})^2$
19	4,20	3,90	2	4,1	16,4	0,045	5,4675	0,0225	- 54,14	- 54,44	2 930,71	2 963,28
20	4,20	3,90	2	4,1	16,4	0,045	5,0625	0,0225	- 54,14	- 54,44	2 930,71	2 963,28
21	9,80	9,10	2	9,5	89,3	0,245	52,4475	0,09	- 48,54	- 49,24	2 355,74	2 424,18
22	8,70	8,10	2	8,4	70,6	0,18	55,02	0,16	- 49,64	- 50,24	2 463,73	2 523,66
23	11,20	10,40	2	10,8	116,6	0,32	90,18	0,1225	- 47,14	- 47,94	2 221,80	2 297,86
24	11,10	10,40	2	10,8	115,6	0,245	103,7375	0,09	- 47,24	- 47,94	2 231,24	2 297,86
25	9,60	9,00	2	9,3	86,5	0,18	24,5985	28,36	- 48,74	- 49,34	2 375,20	2 434,04
N = 50				58,34	84 065,4	3 502,72	84 738,23	28,36	0,9980559	0,990131	6 753,59	
				$\bar{\bar{X}}$	$SSD(X_b)$	$S_2(\bar{X})$	$SPD(\bar{BiZ})$	$S_r^2(X)$	R	C_1	$S_r^2(X)$	

$X_{15,1}$ scheint ein Ausreißer zu sein — ein Grubbs-Test muss angewendet werden

CEN/TS 14793:2005 (D)

$$\begin{aligned} C_1 &= 0,9901309 \\ C_0 &= 2,9492645 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)} \\ t_{1-\alpha/2} &= 2,064 \\ k &= 0,0007195 \end{aligned}$$

Prüfung der Wiederholpräzision

$$\begin{aligned} s_r(z)_{\text{limit}} &= U_r(z) = 0,06 z + 3 \\ z_{bb} &= 55,94 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)} \rightarrow s_r(z_{bb})_{\text{limit}} = 6,36 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)} \\ s_r(z)_{\text{limit}} &= 11,36 \% \\ s_r(x) &= 9,13 \% & s_r(x) < s_r(z)_{\text{limit}} \\ s_r(z) &= 4,24 \% & s_r(z) < s_r(z)_{\text{limit}} \end{aligned}$$

Wiederholpräzision des Alternativverfahrens wird akzeptiert

Prüfung auf systematische Abweichung

$$\begin{aligned} s_R(z) &= 0,0514 z + 1,99 \\ z_{bb} &= 55,94 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)} \rightarrow s_R(z_{bb}) = 4,87 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)} \end{aligned}$$

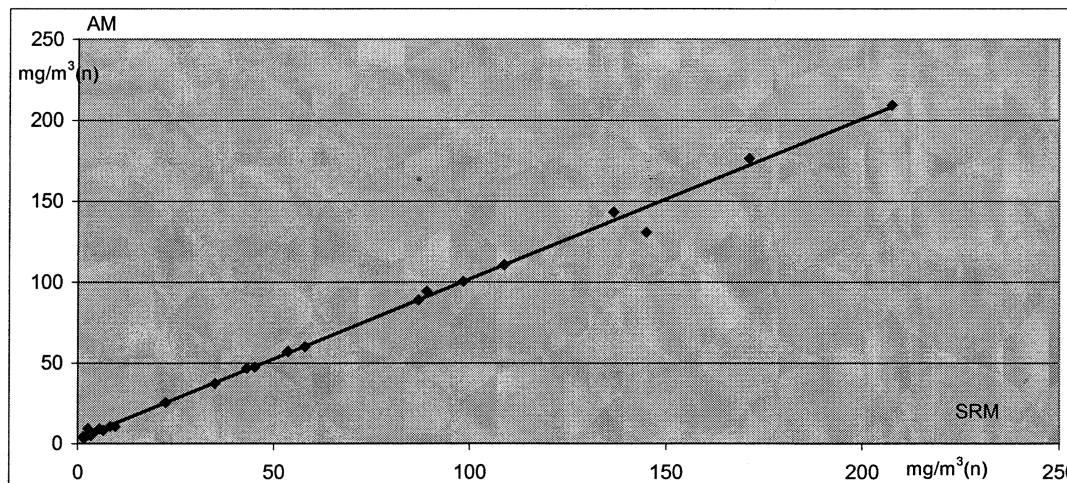
$$\rightarrow C_0 < s_R(z_{bb})$$

$$r = 0,998 > 0,97$$

$$1 - s_R(z_{bb})/z_{bb} = 0,91 \quad \text{und} \quad 1 + s_R(z_{bb})/z_{bb} = 1,09$$

$$C_1 = 0,99 \rightarrow 1 - s_R(z_{bb})/z_{bb} < C_1 < 1 + s_R(z_{bb})/z_{bb}$$

Alternativverfahren wird akzeptiert



Ermittlung von Ausreißern

X_{i1}	X_{i2}	$Dx_i = X_{i1} - X_{i2}$	$Dx_i / x_{iav} \cdot 100$	G_i
45,54	49,64	- 4,10	- 8,62	- 0,99
36,08	38,61	- 2,53	- 6,77	- 0,77
99,56	101,36	- 1,80	- 1,79	- 0,16
205,57	213,09	- 7,52	- 3,59	- 0,38
59,66	60,45	- 0,79	- 1,32	- 0,10
173,04	180,16	- 7,12	- 4,03	- 0,44
45,77	47,77	- 2,00	- 4,28	- 0,47
93,63	95,25	- 1,62	- 1,72	- 0,15
88,85	89,09	- 0,24	- 0,27	0,02
55,47	58,38	- 2,91	- 5,11	- 0,57
24,70	26,44	- 1,74	- 6,80	- 0,77
109,29	112,21	- 2,92	- 2,64	- 0,27
136,94	150,22	- 13,28	- 9,25	- 1,07
54,84	59,15	- 4,31	- 7,56	- 0,87
114,65	147,19	- 32,54	- 24,85	- 2,97
6,70	6,10	0,60	9,38	1,20
5,00	4,60	0,40	8,33	1,07
4,30	3,90	0,40	9,76	1,24
4,20	3,90	0,30	7,41	0,96
4,20	3,90	0,30	7,41	0,96
9,80	9,10	0,70	7,41	0,96
8,70	8,10	0,60	7,14	0,93
11,20	10,40	0,80	7,41	0,96
11,10	10,40	0,70	6,51	0,85
9,60	9,00	0,60	6,45	0,84
			- 0,46	X_{av}
			8,21	S
MAX(G_i) =	$G_{15} =$	2,97	> 2,822 Grubbs	bei 95%
⇒ Der Wert $X_{15,1}$ kann eliminiert werden				

CEN/TS 14793:2005 (D)

Die Konzentrationen sind in mg/m³(n) ausgedrückt

Versuch Nr.	Ionenchromatographie										
	Vergleichsmessungen		Anzahl Messungen	Mittelwerte		Varianzen					
	Z_{i1}	Z_{i2}	n_i	$\bar{Z}_i$	$\bar{Z}_i^2$	$S_i^2(Z)$	$(Z_{i1} - \bar{Z}_i)^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i1} - \bar{Z})^2$	$(Z_{i2} - \bar{Z})^2$
1	43,81	46,32	2	45,1	2 030,9	3,15005	1,58	- 8,42	- 5,91	70,88	34,92
2	38,84	36,26	2	35,1	1 228,5	2,9282	1,46	- 18,39	- 15,97	338,15	255,01
3	97,30	99,32	2	98,3	9 664,9	2,0402	1,02	45,07	47,09	2 031,40	2 217,57
4	203,72	211,26	2	207,5	43 052,1	28,4258	14,21	151,49	159,03	22 949,54	25 290,87
5	57,07	58,64	2	57,9	3 347,2	1,23245	0,62	4,84	6,41	23,44	41,10
6	165,67	176,66	2	171,2	29 297,5	60,39005	30,20	113,44	124,43	12 868,87	15 483,08
7	42,40	43,85	2	43,1	1 859,8	1,05125	0,53	- 9,83	- 8,38	96,61	70,21
8	89,26	88,62	2	88,9	7 910,3	0,2048	0,10	37,03	36,39	1 371,30	1 324,31
9	87,16	86,56	2	86,9	7 544,7	0,18	0,09	34,93	34,33	1 220,18	1 178,62
10	51,93	55,01	2	53,5	2 859,0	4,7432	2,37	- 0,30	2,78	0,09	7,73
11	22,37	22,59	2	22,5	505,4	0,0242	0,01	- 29,86	- 29,64	891,56	878,47
12	108,73	108,82	2	108,8	1 1832,0	0,00405	0,00	56,50	56,59	3 192,37	3 202,55
13	133,55	139,72	2	136,6	18 669,1	19,03445	9,52	81,32	87,49	6 613,11	7 654,68
14	51,65	55,71	2	53,7	2 881,5	8,2418	4,12	- 0,58	3,48	0,34	12,12
16	4,20	3,80	2	4,0	16,0	0,08	0,04	- 48,03	- 48,43	2 306,78	2 345,36
17	3,50	3,20	2	3,4	11,2	0,045	0,02	- 48,73	- 49,03	2 374,51	2 403,84
18	2,00	1,80	2	1,9	3,6	0,02	0,01	- 50,23	- 50,43	2 522,95	2 543,08
19	1,40	1,30	2	1,4	1,8	0,005	0,00	- 50,83	- 50,93	2 583,58	2 593,76
20	1,30	1,20	2	1,3	1,6	0,005	0,00	- 50,93	- 51,03	2 593,76	2 603,95
21	5,80	5,30	2	5,6	30,8	0,125	0,006	- 46,43	- 46,93	2 155,65	2 202,33
22	6,80	6,30	2	6,6	42,9	0,125	0,006	- 45,53	- 45,93	2 063,79	2 109,47
23	8,70	8,00	2	8,4	69,7	0,245	0,12	- 43,53	- 44,23	1 894,77	1 956,20
24	10,00	9,30	2	9,7	93,1	0,245	0,12	- 42,23	- 42,93	1 783,28	1 842,90
25	3,79	1,50	2	2,6	7,0	2,62205	1,31	- 48,44	- 50,73	2 346,33	2 573,43
$N = 48$				52,23	7 7491,8	3 369,21	5,63				
				$\bar{Z}$	$SSD(\bar{Z})$	$S^2(\bar{Z})$	$S_r^2(Z)$				

CEN/TS 14793:2005 (D)

Versuch Nr.	Thorinverfahren											
	Vergleichs- messungen		Anzahl Messungen	Mittelwerte		Varianzen						
[I]	X_{i1}	X_{i2}	N_i	$\bar{X}_i$	$\bar{X}_i^2$	$S_i^2(X)$	$\bar{X}_i - \bar{Z}_i$	$(X_{i1} - \bar{X}_i)^2$	$(X_{i1} - \bar{X})$	$(X_{i2} - \bar{X})$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(X_{i2} - \bar{X})^2$
1	45,54	49,64	2	47,6	2 264,8	8 405	2 144,6435	4,2025	- 9,77	- 5,67	95,49	32,17
2	36,08	38,61	2	37,3	1 394,6	3,20045	13 08,94225	1,600225	- 19,23	- 16,70	369,86	278,95
3	99,56	101,36	2	100,5	10 092,2	1,62	9 876,2226	0,81	44,25	46,05	1 957,92	2 120,45
4	205,57	213,09	2	209,3	43 819,0	28,2752	43 433,8817	14,1376	150,26	157,78	22 577,57	24 894,00
5	59,66	60,45	2	60,1	3 606,6	0,31205	3 474,48203	0,156025	4,35	5,14	18,91	26,40
6	173,04	180,16	2	176,6	31 187,6	25,3472	30 227,739	12,6736	117,73	124,85	13 859,96	15 587,11
7	45,77	47,77	2	46,8	2 187,4	2	2 016,95625	1	- 9,54	- 7,54	91,04	56,88
8	93,63	95,25	2	94,4	8 918,9	1,3122	8 399,4936	0,6561	38,32	39,94	1 468,29	1 595,07
9	88,85	89,09	2	89,0	7 915,7	0,0288	7 727,9342	0,0144	33,54	33,78	1 124,82	1 140,98
10	55,47	58,38	2	56,9	3 240,5	4,13405	3 043,77975	2,117025	0,16	3,07	0,03	9,41
11	24,70	26,44	2	25,6	653,8	1,5138	574,8136	0,7569	- 30,61	- 28,87	937,07	833,57
12	209,29	112,21	2	110,8	12 265,6	4,2632	12 046,8313	2,1316	53,98	56,90	2 913,66	3 237,42
13	136,94	150,22	2	143,6	20 615,2	88,1792	19 618,0533	44,0896	81,63	94,91	6 663,18	9 007,59
14	54,84	59,15	2	57,0	3 248,4	9,28805	3 059,4916	4,644025	- 0,47	3,84	0,22	14,73
16	6,70	6,10	2	6,4	41,0	0,18	25,6	0,09	- 48,61	- 49,21	2 363,09	2 421,79
17	5,00	4,60	2	4,8	23,0	0,08	16,08	0,04	- 50,31	- 50,71	2 531,26	2 571,67
18	4,30	3,90	2	4,1	16,8	0,08	7,79	0,04	- 51,01	- 51,41	2 602,19	2 643,16
19	4,20	3,90	2	4,1	16,4	0,045	5,4675	0,00225	- 51,11	- 51,41	2 612,40	2 643,16
20	4,20	3,90	2	4,1	16,4	0,045	5,0625	0,00225	- 51,11	- 51,41	2 612,40	2 643,16
21	9,80	9,10	2	9,5	89,3	0,245	52,4475	0,1225	- 45,51	- 46,21	2 071,31	2 135,52
22	8,70	8,10	2	8,4	70,6	0,18	55,02	0,09	- 46,61	- 47,21	2 172,65	2 228,94
23	11,20	10,40	2	10,8	116,6	0,32	90,18	0,16	- 44,11	- 44,91	1 945,84	2 017,06
24	11,10	10,40	2	10,8	115,6	0,245	103,7375	0,1225	- 44,21	- 44,91	1 954,67	2 017,06
25	9,60	9,00	2	9,3	86,5	0,18	24,5985	0,09	- 45,71	- 46,31	2 089,56	2 144,77
$N = 48$				55,31	78 577,4	3 416,41	78 006,35	7,48	0,9996620	1,006980	6 555,60	
				$\bar{X}$	$SSD(X_b)$	$S^2(\bar{X})$	$SPD(\bar{B} \bar{Z})$	$S_r^2(X)$	R	C1	$S_r^2(X)$	

Anhang B (informativ)

Statistische Tabellen

B.1 Verteilung der Student-Wahrscheinlichkeitsfunktion

Tabelle B.1 gibt die Student-t-Wahrscheinlichkeitsfunktion wieder für die Irrtumswahrscheinlichkeiten $\alpha = 5\%$, 1% und 1% .

Zu jeder Irrtumswahrscheinlichkeit werden zwei Spalten angeführt. Die erste Spalte gilt für den einseitigen Test ($1 - \alpha$), die zweite für den zweiseitigen Test ($1 - \alpha/2$). Der Wert von t , welcher $\text{Prob}(T \geq t) = 1 - \alpha$ bzw. $\text{Prob}(T \geq t) = 1 - \alpha/2$ entspricht, wird in Abhängigkeit von der Zahl der Freiheitsgrade abgelesen. Beispielsweise gilt für zehn Freiheitsgrade und $\alpha = 0,05$: $t = 1,812$ für den einseitigen Test und $t = 2,228$ für den zweiseitigen Test.

Tabelle B.1 Verteilung der Wahrscheinlichkeitsfunktion nach Student

α	0,050		0,010		0,001	
1- α und 1- $\alpha/2$	0,950	0,975	0,990	0,995	0,9990	0,9995
1	6,314	12,706	31,821	63,656	318,289	636,578
2	2,920	4,303	6,965	9,925	22,328	31,600
3	2,353	3,182	4,541	5,841	10,214	12,924
4	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	2,015	2,571	3,365	4,032	5,894	6,869
6	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,408
8	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	1,734	2,101	2,552	2,878	3,610	3,922
19	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
25	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
30	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
50	1,676	2,009	2,403	2,678	3,261	3,496
60	1,671	2,000	2,390	2,660	3,232	3,460
100	1,660	1,984	2,364	2,626	3,174	3,390
∞	1,645	1,960	2,327	2,576	3,091	3,291

B.2 Kritische Werte des Grubbs-Tests

Tabelle B.2 gilt für die Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 5 \%$

Tabelle B.2 Kritische Werte des Grubbs-Tests

Anzahl Versuche	Kritischer Wert
15	2,549
16	2,585
17	2,620
18	2,651
19	2,681
20	2,709
21	2,733
22	2,758
23	2,781
24	2,802
25	2,822
26	2,841
27	2,859
28	2,876
29	2,893
30	2,908
35	2,979
40	3,036
50	3,146

CEN/TS 14793:2005 (D)**Literaturhinweise**

ISO 5725-1:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions.*

ISO 11095:1996, *Linear calibration using reference materials.*

ISO 11843-1:1997, *Capability of detection — Part 1: Terms and definitions.*

VIM:1994, International vocabulary of basic and general terms in metrology.