

DIN ISO 11095

ICS 17.020

**Lineare Kalibrierung unter Verwendung von Referenzmaterialien
(ISO 11095:1996); Text Deutsch und Englisch**

Linear calibration using reference materials (ISO 11095:1996); Text German and English

Étalonnage linéaire utilisant des matériaux de référence (ISO 11095:1996); Texte
allemand et anglais

Gesamtumfang 63 Seiten

Normenausschuss Qualitätsmanagement, Statistik und Zertifizierungsgrundlagen (NQSZ) im DIN

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise.....	4
Einleitung.....	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen.....	8
3 Begriffe	8
4 Allgemeine Grundsätze.....	8
5 Grundsätzliche Vorgehensweise	10
6 Die Schritte der grundsätzlichen Vorgehensweise	13
7 Überwachungsverfahren.....	27
8 Zwei Alternativen zur grundsätzlichen Vorgehensweise	33
9 Beispiel	40
Anhang A (normativ) Liste von Formelzeichen und Abkürzungen.....	57
Anhang B (normativ) Grundlegende Vorgehensweise, wenn die Anzahl der Wiederholungen nicht konstant ist.....	60
Anhang C (informativ) Literaturhinweise	63

Contents

	Page
Introduction	6
1 Scope	7
2 Normative references	8
3 Definitions	8
4 General principles	8
5 Basic method	10
6 The steps of the basic method	13
7 Control method	27
8 Two alternatives to the basic method	33
9 Example	40
Annex A (normative) List of symbols and abbreviations	57
Annex B (normative) Basic method when the number of replicates is not constant	60
Annex C (informative) Bibliography	63

Nationales Vorwort

Diese Deutsche Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 11095:1996-02, die vom Technischen Komitee ISO/TC 69, *Applications of statistical methods*, Unterkomitee 6, *Measurement methods and results*, erarbeitet wurde. Der zuständige nationale Normenausschuss ist der NA 147 *Qualitätsmanagement, Statistik und Zertifizierungsgrundlagen* (NQSZ), Arbeitsausschuss *Angewandte Statistik*.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 55350-13, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen*

Internationales Wörterbuch der Metrologie, Übersetzung des Beuth Verlags, 2. Auflage 1994

— Leerseite —

Lineare Kalibrierung unter Verwendung von Referenzmaterialien

Linear calibration using reference materials

Einleitung

Kalibrierung ist ein wesentlicher Teil der meisten Messverfahren. Sie besteht aus einem Satz von Tätigkeiten, die unter festgelegten Bedingungen die Beziehung zwischen den von einem Messsystem angezeigten Werten und den entsprechenden richtigen Werten^{N1)} von „Standards“ festlegen. In dieser Internationalen Norm sind die Standards Referenzmaterialien.

Ein Referenzmaterial (RM) ist ein Stoff oder ein Gegenstand, für den ein oder mehrere Eigenschaften hinreichend gut ermittelt sind, um ein Messsystem validieren zu können. Es gibt verschiedene Arten von Referenzmaterialien:

- a) ein internes Referenzmaterial ist ein Referenzmaterial, das ein Anwender für seine eigenen Zwecke entwickelt hat;
- b) ein externes Referenzmaterial ist ein Referenzmaterial, das von jemand anderem als dem Anwender bereitgestellt wird;
- c) ein zertifiziertes Referenzmaterial ist ein Referenzmaterial, das von einer Organisation herausgegeben und zertifiziert ist, die als kompetent, dieses zu tun, anerkannt ist.

Introduction

Calibration is an essential part of most measurement procedures. It is a set of operations which establish, under specified conditions, the relationship between values indicated by a measurement system and the corresponding accepted values of some “standards”. In this International Standard, the standards are reference materials.

A reference material (RM) is a substance or an artifact for which one or more properties are established sufficiently well to validate a measurement system. There exist several kinds of RMs:

- a) an internal reference material is an RM developed by a user for his/her own internal use;
- b) an external reference material is an RM provided by someone other than the user;
- c) a certified reference material is an RM issued and certified by an organization recognized as competent to do so.

N1) Nationale Fußnote: Zur Definition der Benennung „Richtiger Wert“ siehe Internationales Wörterbuch der Metrologie, Übersetzung des Beuth Verlags, 2. Auflage 1994, sowie DIN 55350-13, Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm:

- a) behandelt die allgemeinen Prinzipien, die benötigt werden, ein Messsystem zu kalibrieren und dieses „kalibrierte“ Messsystem in einem Zustand statistischer Beherrschung zu halten;
- b) stellt eine grundsätzliche Vorgehensweise bereit
 - zur Schätzung einer linearen Kalibrierfunktion unter einer von zwei Annahmen bezüglich der Streuung der Messergebnisse,
 - zur Prüfung der Linearität der Kalibrierfunktion und der Annahmen bezüglich der Streuung der Messergebnisse und
 - zur Schätzung des Wertes einer neuen unbekannten Größe, indem die gemessenen Werte dieser Größe mit der Kalibrierfunktion transformiert werden;
- c) stellt ein Überwachungsverfahren für verlängerte Anwendung der Kalibrierfunktion bereit
 - zum Erkennen, wann die Kalibrierfunktion aktualisiert werden muss, und
 - zum Schätzen der Unsicherheit der gemessenen Werte nach Transformation mit der Kalibrierfunktion;
- d) stellt zwei Alternativen zur grundsätzlichen Vorgehensweise unter besonderen Bedingungen bereit;
- e) veranschaulicht die grundsätzliche Vorgehensweise und das Überwachungsverfahren an einem Beispiel.

Diese Internationale Norm ist anwendbar auf Messsysteme, für die Referenzmaterialien vorliegen.

Sie ist anwendbar auf Messsysteme mit angenommener linearer Kalibrierfunktion. Sie stellt ein Verfahren zur Prüfung der Linearitäts-Annahme bereit. Wenn bekannt ist, dass die Kalibrierfunktion nichtlinear ist, dann ist diese Internationale Norm nicht anwendbar, es sei denn, man wendet die in 8.3 beschriebene „Eingrenztechnik“ an.

Diese Internationale Norm unterscheidet nicht zwischen verschiedenen Arten von Referenzmaterialien und geht davon aus, dass die richtigen Werte der Referenzmaterialien, die für die Kalibrierung des Messsystems ausgewählt wurden, fehlerfrei sind.

1 Scope

This International Standard:

- a) outlines the general principles needed to calibrate a measurement system and to maintain that “calibrated” measurement system in a state of statistical control;
- b) provides a basic method
 - for estimating a linear calibration function under either one of two assumptions relating to the variability of the measurements,
 - for checking the assumption of linearity of the calibration function and the assumptions on the variability of the measurements, and
 - for estimating the value of a new unknown quantity by transforming the measured values obtained on that quantity with the calibration function;
- c) provides a control method for extended use of a calibration function
 - for detecting when the calibration function needs to be updated, and
 - for estimating the uncertainty of the measured values after transformation with the calibration function;
- d) provides two alternatives to the basic method under special conditions;
- e) illustrates the basic method and the control method with an example.

This International Standard is applicable to measurement systems for which reference materials are available.

It is applicable to measurement systems with an assumed linear calibration function. It offers a method for examining the assumption of linearity. If it is known that the calibration function is nonlinear, then this International Standard is not applicable unless one uses the “bracketing technique” described in 8.3.

This International Standard does not make a distinction among the various types of RMs and considers that the accepted values of the RMs selected to calibrate the measurement system are without error.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Normen enthalten Bestimmungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestimmungen dieser Internationalen Norm darstellen. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung galten die genannten Ausgaben. Alle Normen unterliegen der Überarbeitung, und Beteiligte an Vereinbarungen, die auf dieser Internationalen Norm beruhen, sind aufgefordert, die Möglichkeit zu recherchieren, die jeweils aktuellsten Fassungen der unten angegebenen Internationalen Normen anzuwenden. Die Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse über die aktuell geltenden Internationalen Normen.

ISO 3534-1:1993, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 1: Wahrscheinlichkeit und allgemeine statistische Begriffe*

ISO 3534-2:1993, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 2: Statistische Prozesslenkung*

ISO Guide 30:1992, *Benennungen und Definitionen im Zusammenhang mit Referenzmaterialien*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 3534-1 und ISO 3534-2 und der folgende Begriff.

3.1

Referenzmaterial

Stoff oder Gegenstand, für den eine oder mehrere Eigenschaften so gut ermittelt sind, dass sie zur Validierung eines Messsystems verwendet werden können

4 Allgemeine Grundsätze

Kalibrierung ist ein Verfahren, das den systematischen Unterschied bestimmt, der zwischen einem Messsystem und einem „Referenz“system, dargestellt durch die Referenzmaterialien und ihre richtigen Werte, bestehen kann. In dieser Internationalen Norm steht die Benennung System (Messsystem oder Referenzsystem) nicht nur für ein Messinstrument, sondern auch für den Satz aus Verfahren, Bedienpersonal und Umgebungsbedingungen, die mit diesem Instrument in Zusammenhang stehen.

2 Normative references

The following standards contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. At the time of publication, the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

ISO 3534-1:1993, *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms*

ISO 3534-2:1993, *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 2: Statistical quality control*

ISO Guide 30:1992, *Terms and definitions used in connection with reference materials*

3 Definitions

For the purposes of this International Standard, the definitions given in ISO 3534-1 and ISO 3534-2 and the following definition apply.

3.1

reference material

a substance or an artifact for which one or more properties are established sufficiently well to be used to validate a measurement system

4 General principles

Calibration is a procedure that determines the systematic difference that may exist between a measurement system and a “reference” system represented by the reference materials and their accepted values. In this International Standard, the term system (measurement system or reference system) is used to represent not only a measuring instrument but also the set of procedures, operators and environment conditions associated with that instrument.

Das Ergebnis einer Kalibrierung ist eine Kalibrierfunktion, die für Transformationen späterer Messergebnisse verwendet wird. In dieser Internationalen Norm bezieht sich die Benennung „Transformation“

- entweder auf eine Korrektur zukünftiger Messungen, falls sowohl die richtigen Werte des Referenzmaterials als auch die beobachteten Werte die gleiche Dimension haben,
- oder auf eine Umrechnung der Dimensionen der beobachteten Messungen auf die Dimensionen der Referenzmaterialien.

Die Gültigkeit der Kalibrierfunktion hängt von zwei Bedingungen ab:

- a) dass die Messungen, aus denen die Kalibrierfunktion errechnet wurde, repräsentativ sind für die normalen Bedingungen, unter denen das Messsystem arbeitet; und
- b) dass das Messsystem in einem beherrschten Zustand ist.

Der Kalibrierversuch muss geplant werden, um sicherzustellen, dass Punkt a) erfüllt wird. Das Überwachungsverfahren stellt sobald als möglich fest, wenn das System als nicht mehr beherrscht anzusehen ist.

Das in dieser Internationalen Norm beschriebene Verfahren ist nur auf Messsysteme anwendbar, die mit ihren Referenzsystemen linear zusammenhängen. Um zu prüfen, ob die Annahme der Linearität gerechtfertigt ist, müssen mehr als zwei Referenzmaterialien bei dem Kalibrier-Experiment verwendet werden. Das wird in der grundsätzlichen Vorgehensweise erläutert. Bei Verwendung mehrerer Referenzmaterialien bietet die grundsätzliche Vorgehensweise eine Strategie und Techniken, die im Kalibrier-Experiment erfassten Daten kritisch zu untersuchen. Wenn die Linearität außer Frage steht, kann ein anderes Verfahren, das einfacher als die grundsätzliche Vorgehensweise ist, zur Schätzung einer linearen Kalibrierfunktion auf der Basis eines einzelnen Punktes verwendet werden. Diese „Ein-Punkt-Kalibrierung“ (im Anschluss an eine Transformation auf das Nullniveau) lässt keine Überprüfung von Voraussetzungen zu, ist aber ein schnelles und einfaches Verfahren, um ein System zu „rekalibrieren“, das in früheren Experimenten gründlicher untersucht worden ist. Wenn die Linearität infrage gestellt ist, kann eine andere Alternative verwendet werden, die „Eingrenzen“ (en: bracketing) genannt wird.

The output of a calibration procedure is a calibration function that is used to make transformations of future measurement results. In this International Standard, the term “transformation” refers to

- either a correction of the future measurements if both the accepted values of the reference materials (RMs) and the observed values have the same units,
- or a translation from the units of the observed measurements to the units of the RMs.

The validity of the calibration function depends on two conditions:

- a) that the measurements from which the calibration function was calculated are representative of the normal conditions under which the measurement system operates; and
- b) that the measurement system is in a state of control.

The calibration experiment must be designed to ensure that point a) is met. The control method determines, as soon as possible, when the system has to be considered out of control.

The procedure in this International Standard is only applicable to measurement systems which are linearly related to their reference systems. To check whether the assumption of linearity is valid, more than two RMs must be used during the calibration experiment. This is illustrated in the basic method. Using several RMs, the basic method provides a strategy and techniques to analyse the data collected during the calibration experiment. If linearity is not in question, then an alternative method, simpler than the basic method, can be used to estimate a linear calibration function based on one point. This “one-point calibration” method (following a zero-level transformation) does not allow for any test of assumptions, but it is a quick and easy method to “recalibrate” a system that has been studied more thoroughly during previous experiments. If linearity is in question, then a second alternative can be used, called “bracketing”.

Die grundsätzliche Vorgehensweise und das Ein-Punkt-Verfahren beruhen auf der Annahme, dass der in die Kalibrierung investierte Aufwand für einen Zeitabschnitt, in der der Prozess stabil ist, gilt. Um den Zeitabschnitt, für den die Kalibrierung gilt, zu untersuchen, muss ein Überwachungsverfahren etabliert sein. Das Überwachungsverfahren ist dafür vorgesehen zu entdecken, ob sich im System Änderungen ergeben haben, die eine Untersuchung und/oder Rekalibrierung rechtfertigen. Das Überwachungsverfahren bietet auch einen einfachen Weg, die Präzision der Werte zu bestimmen, die mit einer gegebenen Kalibrierfunktion transformiert worden sind.

Das Eingrenzverfahren ist arbeitsintensiv, kann aber größere Genauigkeit liefern bei der Bestimmung der Werte unbekannter Größen. Das Verfahren besteht darin, jede unbekannte Größe durch zwei Referenzmaterialien so eng wie möglich einzugrenzen (en: bracketing) und einen transformierten Wert für die unbekannte Größe aus Messungen sowohl der unbekannten Größe als auch der Werte der zwei Referenzmaterialien zu gewinnen. Dabei wird lediglich Kurzzeitstabilität des Messprozesses unterstellt (Stabilität während der Messungen der unbekannten Größe und der zwei Referenzmaterialien). Linearität wird nur in dem Intervall zwischen den Werten der zwei Referenzmaterialien angenommen.

5 Grundsätzliche Vorgehensweise

5.1 Allgemeines

Dieser Abschnitt beschreibt, wie eine lineare Kalibrierfunktion geschätzt und verwendet wird, wenn mehrere (mehr als zwei) Referenzmaterialien vorhanden sind. Das Vorhandensein mehrerer Referenzmaterialien erlaubt, die Kalibrierfunktion auf Linearität zu prüfen.

5.2 Annahmen

5.2.1 Es wird angenommen, dass die richtigen Werte der Referenzmaterialien fehlerfrei sind (diese Annahme wird in dieser Internationalen Norm nicht geprüft). In der Praxis werden richtige Werte von Referenzmaterialien mit ihren Messunsicherheiten angegeben. Die Voraussetzung fehlerfreier richtiger Werte der Referenzmaterialien kann als erfüllt betrachtet werden, wenn die Messunsicherheiten klein sind im Vergleich zur Größe der Messabweichungen bei den gemessenen Werten dieser Referenzmaterialien (siehe [1]).

The basic method and the one-point method are based on the assumption that the effort invested in calibration will be valid over a period of stability of the process. To study the period over which the calibration is valid, a control method has to be in place. The control method is designed to detect whether changes have taken place in the system that justify an investigation and/or a recalibration. The control method also provides a simple way to determine the precision of the values that have been transformed with a given calibration function.

The bracketing method is labour intensive but may provide greater accuracy in the determination of the values of unknown quantities. This method consists of surrounding as tightly as possible (bracketing) each unknown quantity by two RMs and extracting a transformed value for the unknown quantity from measurements of both the unknown quantity and the values of the two RMs. Only short-term stability of the measurement process is assumed (stability during the measurement of the unknown quantity and of the two RMs). Linearity is assumed solely in the interval between the values of the two RMs.

5 Basic method

5.1 General

This clause describes how to estimate and use a linear calibration function when several (more than two) RMs are available. The availability of several RMs allows the linearity of the calibration function to be verified.

5.2 Assumptions

5.2.1 It is assumed that there is no error in the accepted values of the RMs (this assumption will not be checked in this International Standard). In practice, accepted values of RMs are quoted with their uncertainties. The assumption of no error in the accepted values of the RMs can be considered valid if the uncertainties are small compared to the magnitude of the errors in the measured values of these RMs (see ref. [1]).

ANMERKUNG In Situationen, in denen die Referenzmaterialien chemisch, und in manchen Fällen physikalisch, behandelt worden sind, bevor die Instrumente abgelesen worden sind, kann diese Internationale Norm die Messunsicherheit, die mit der Transformation eines neuen Messergebnisses verbunden ist, unterschätzen.

5.2.2 Die Kalibrierfunktion wird als linear angenommen (diese Annahme wird überprüft).

5.2.3 Wiederholte Messungen eines gegebenen Referenzmaterials werden als voneinander unabhängig und normalverteilt angenommen, mit einer Varianz, die „Restvarianz“ genannt wird (die Annahmen der Unabhängigkeit und der Normalität werden in dieser Internationalen Norm nicht überprüft). Die Wurzel aus der Restvarianz wird Reststandardabweichung genannt.

5.2.4 Die Reststandardabweichung wird als entweder konstant oder proportional zum richtigen Wert des Referenzmaterials angenommen (diese Annahme wird überprüft).

5.3 Kalibrier-Experiment

5.3.1 Versuchsbedingungen

Die Versuchsbedingungen sollten die gleichen sein wie die normalen Betriebsbedingungen des Messsystems; das heißt, wenn zum Beispiel mehr als ein Bearbeiter das Messgerät nutzt, dann sollten auch mehr als ein Bearbeiter in das Kalibrier-Experiment einbezogen werden.

5.3.2 Wahl der Referenzmaterialien

Der Bereich der von den ausgewählten Referenzmaterialien umfassten Werte (so weit wie möglich) sollte den Bereich der Werte während normaler Betriebsbedingungen des Messsystems umfassen.

Die Zusammensetzung der ausgewählten Referenzmaterialien sollte der Zusammensetzung des zu messenden Zielmaterials so gut wie möglich entsprechen.

Die Werte der Referenzmaterialien sollten näherungsweise gleichabständig über den Bereich der bei normalen Betriebsbedingungen des Messsystems erfassten Werte verteilt sein.

5.3.3 Anzahl N der Referenzmaterialien

Die Anzahl der für die Bewertung der Kalibrierfunktion verwendeten Referenzmaterialien sollte mindestens 3 sein.

NOTE In situations where the RMs have been treated chemically or, in some instances physically, before instrument readings are taken, this International Standard may underestimate the uncertainty associated with the transformation of a new measurement result.

5.2.2 The calibration function is assumed to be linear (this assumption will be examined).

5.2.3 Repeated measurements of a given RM are assumed to be independent and normally distributed, with variance referred to as “residual variance” (the independence and normality assumptions will not be checked in this International Standard). The square root of the residual variance is referred to as the residual standard deviation.

5.2.4 The residual standard deviation is assumed to be either constant or proportional to the accepted value of the RM (this assumption will be examined).

5.3 Calibration experiment

5.3.1 Experimental conditions

Experimental conditions should be the same as the normal operating conditions of the measurement system; i.e. if, for example, more than one operator uses the measuring equipment then there should be more than one operator represented in the calibration experiment.

5.3.2 Choice of RMs

The range of values spanned by the selected RMs should include (as far as is possible) the range of values encountered during normal operating conditions of the measurement system.

The composition of the selected RMs should be as close as possible to the composition of the targeted material to be measured.

The values of the RMs should be distributed approximately equidistantly over the range of values encountered during normal operating conditions of the measurement system.

5.3.3 Number of RMs, N

The number of RMs used to assess the calibration function should be at least 3.

Für eine erste Bewertung der Kalibrierfunktion wird eine Anzahl größer 3 empfohlen (mindestens 3 für jedes Teilintervall, in dem Zweifel an der Linearität der Kalibrierfunktion bestehen).

5.3.4 Anzahl K der Wiederholungen

Jedes Referenzmaterial sollte mindestens zweimal gemessen werden (es werden so viele Wiederholungen wie in der Praxis möglich empfohlen). Die Anzahl der Wiederholungen sollte für alle Referenzmaterialien gleich sein.

Dauer und Bedingungen, während der beziehungsweise unter denen die Wiederholungen durchgeführt werden, sollten einen so weiten Bereich abdecken, wie notwendig ist, damit alle Betriebsbedingungen vertreten sind.

5.4 Strategie zur Auswertung der Daten

5.4.1 Daten graphisch darstellen, um

- a) den Grad der Beherrschung des Messsystems während des Kalibrier-Experiments,
- b) die Annahme der Linearität, und
- c) die Schwankung der Messwerte als Funktion der richtigen Werte der Referenzmaterialien zu überprüfen.

5.4.2 Die lineare Kalibrierfunktion unter der Annahme konstanter Reststandardabweichung schätzen.

5.4.3 Die Kalibrierfunktion und die Residuen graphisch darstellen. Die graphische Darstellung der Residuen ist ein deutlicher Indikator für die Abweichung entweder von der Voraussetzung der Linearität oder von der Voraussetzung konstanter Reststandardabweichung. Falls die Voraussetzung konstanter Reststandardabweichung nicht erfüllt ist, entfällt Schritt 5.4.4, und Schritt 5.4.5 folgt unmittelbar. Anderenfalls wird Schritt 5.4.4 ausgeführt.

5.4.4 Die Kalibrierfunktion unter der Annahme proportionaler Reststandardabweichung schätzen und die Kalibrierfunktion und die Residuen zeichnen.

5.4.5 Den Mangel an Anpassung der Kalibrierfunktion beurteilen. Falls die Streuung aufgrund des Mangels an Anpassung im Vergleich zur Streuung aufgrund der Wiederholung der Messungen groß ist, wird das während des Kalibrier-Experiments angewendete Verfahren untersucht und die Annahme der Linearität der Kalibrierfunktion nochmals geprüft. Falls die Annahme der Linearität nicht zu halten ist, besteht eine Alternative darin, die in 8.3 beschriebene Eingrenztechnik anzuwenden.

For an initial assessment of the calibration function, a number larger than 3 is recommended (at least 3 over any subinterval where there is a doubt about the linearity of the calibration function).

5.3.4 Number of replicates, K

Each RM should be measured at least twice (as many replicates as is possible in practice is recommended).

The number of replicates should be the same for all RMs.

The time and conditions at which the replicates are taken should cover as wide a range as is necessary to ensure that all operating conditions are represented.

5.4 Strategy for analysing the data

5.4.1 Plot the data to check

- a) the state of control of the measurement system during the calibration experiment,
- b) the assumption of linearity, and
- c) the variability of the measurements as a function of the accepted values of the RMs.

5.4.2 Estimate the linear calibration function under the assumption of constant residual standard deviation.

5.4.3 Plot the calibration function and the residuals. The residuals plot is a strong indicator of departure from either the assumption of linearity or from the assumption of constant residual standard deviation. If the assumption of constant residual standard deviation does hold, skip step 5.4.4 and continue with step 5.4.5. Otherwise, execute step 5.4.4.

5.4.4 Estimate the linear calibration function under the assumption of proportional residual standard deviation and plot the calibration function and the residuals.

5.4.5 Evaluate the lack of fit of the calibration function. If the variability due to lack of fit is large relative to the variability due to replication of measurements, investigate the procedures followed during the calibration experiment and re-examine the assumption of linearity of the calibration function. If the assumption of linearity does not hold, then an alternative is to use the bracketing technique described in 8.3.

ANMERKUNG Es gibt andere Techniken außerhalb des Anwendungsbereichs dieser Internationalen Norm, die die Anpassung an eine quadratische oder polynomiale Kurve erlauben (siehe [2] und [3]).

5.4.6 Zukünftig gemessene Werte mit der Kalibrierfunktion transformieren.

Der nächste Abschnitt beschreibt die sechs Schritte dieser Strategie. Abschnitt 9 veranschaulicht die grundsätzliche Vorgehensweise mit einem Beispiel.

6 Die Schritte der grundsätzlichen Vorgehensweise

6.1 Graphische Darstellung der im Kalibrier-Experiment erfassten Daten

Bild 1 zeigt eine graphische Darstellung der gemessenen Werte über den entsprechenden richtigen Werten der Referenzmaterialien. Bild 1, ebenso wie Bildern 2 bis 5, liegen simulierte Daten zugrunde. Diese fünf graphischen Darstellungen sollen zeigen, welche Art von Information aus solchen Darstellungen gewonnen werden kann. Ein vollständiges Beispiel mit Daten, graphischen Darstellungen und Auswertung wird in Abschnitt 9 behandelt.

Der hauptsächliche Zweck der graphischen Darstellung in Bild 1 ist, optisch jedes unübliche Verhalten des Messsystems während des Kalibrier-Experiments zu entdecken und mögliche Ausreißer zu erkennen. Falls möglich, soll die Reihenfolge der Datenpunkte gekennzeichnet und nach offensichtlichen zeitlichen Trends geschaut werden. Falls einige der Daten verdächtig erscheinen oder ein offensichtlicher zeitlicher Trend vorliegt, muss dies untersucht werden, um die Ursachen für diese Unregelmäßigkeiten aufzudecken. Sobald die Ursachen der Unregelmäßigkeiten beseitigt sind, sollten das Kalibrier-Experiment wiederholt und neue Daten erfasst werden, um eine Kalibrierfunktion zu ermitteln.

Wenn die Ursachen eines oder sehr weniger Ausreißer gefunden sind und wenn diese Ursachen die restlichen Messungen nicht beeinträchtigen, können die Ausreißer eliminiert werden. Das Kalibrier-Experiment wird dann unausgewogen; das heißt es gibt eine ungleiche Anzahl von Messungen K_n anstatt K für jedes Referenzmaterial. Die Kalibrierfunktion kann trotzdem geschätzt werden, wobei die Formeln in 6.2, 6.4 und 6.5 durch die in Anhang B ersetzt werden.

NOTE There exist other techniques, beyond the scope of this International Standard, that allow the fitting of a quadratic or polynomial curve to the data (see refs. [2] and [3]).

5.4.6 Transform future measured values with the calibration function.

The next clause describes the six steps of this strategy. Clause 9 illustrates the basic method with an example.

6 The steps of the basic method

6.1 Plot of the data collected during the calibration experiment

Figure 1 shows a plot of the measured values versus the corresponding accepted values of the RMs. Figure 1 as well as Figures 2 to 5 are obtained from simulated data. The purpose of these five plots is to illustrate the type of information one can extract from such plots. A complete example is treated in clause 8 with data, plots and analysis.

The major purpose of the plot shown as Figure 1 is to detect visually any unusual behaviour of the measurement system during the calibration experiment, and to identify potential outliers. If possible, label the order of the data points and look for obvious time trends. If some of the data are considered suspicious, or if a time trend is obvious, then an investigation shall take place to discover causes of irregularities. As soon as the causes of irregularities are removed, the calibration experiment should be repeated and new data should be collected to establish a calibration function.

If the causes for one or a very few outliers are found, and if these causes do not affect the remaining measurements, then the outliers can be eliminated. The calibration experiment then becomes unbalanced; i.e. there is an unequal number of measurements K_n instead of K for each RM. Estimation of the calibration function can still proceed with the formulae given in 6.2, 6.4 and 6.5 replaced by the ones in Annex B.

Bild 1 erlaubt auch eine frühzeitige Beurteilung der Annahme, ob die Kalibrierfunktion linear ist, ebenso wie einen ersten Eindruck bezüglich der Annahme, dass die Reststandardabweichung konstant ist. Die Linearität der Kalibrierfunktion kann visuell geschätzt werden, indem man sich eine Gerade durch die in Bild 1 gezeichneten Punkte vorstellt (in den Daten von Bild 1 scheint eine leichte Krümmung zu sein). Die Annahme konstanter Reststandardabweichung kann geprüft werden, indem die Streubreite der Punkte eines gegebenen Referenzmaterials in Bild 1 betrachtet wird. Wenn es so aussieht, dass diese Streubreite mit den richtigen Werten des Referenzmaterials zunimmt, dann ist die Annahme konstanter Reststandardabweichung wahrscheinlich nicht richtig (dies scheint in Bild 1 nicht der Fall zu sein). Eine anspruchsvollere graphische Darstellung, die Annahmen zu prüfen, dass die Kalibrierfunktion linear und die Reststandardabweichung konstant ist, wird in 6.3 vorgestellt.

Figure 1 also allows an early diagnosis of the assumption of linearity of the calibration function, as well as a first look at the assumption of constant residual standard deviation. The linearity of the calibration function can be visually checked by visualizing a straight line through the data plotted in Figure 1 (there seems to be some curvature in the data of Figure 1). The assumption of constant residual standard deviation can be checked by looking at the spread of the points in Figure 1 for a given RM. If it appears that this spread increases with the accepted values of the RMs, then the assumption of constant residual standard deviation is probably not correct (this does not seem to be the case for Figure 1). A more sophisticated plot to check the assumptions of linearity and of constant residual standard deviation is presented in 6.3.

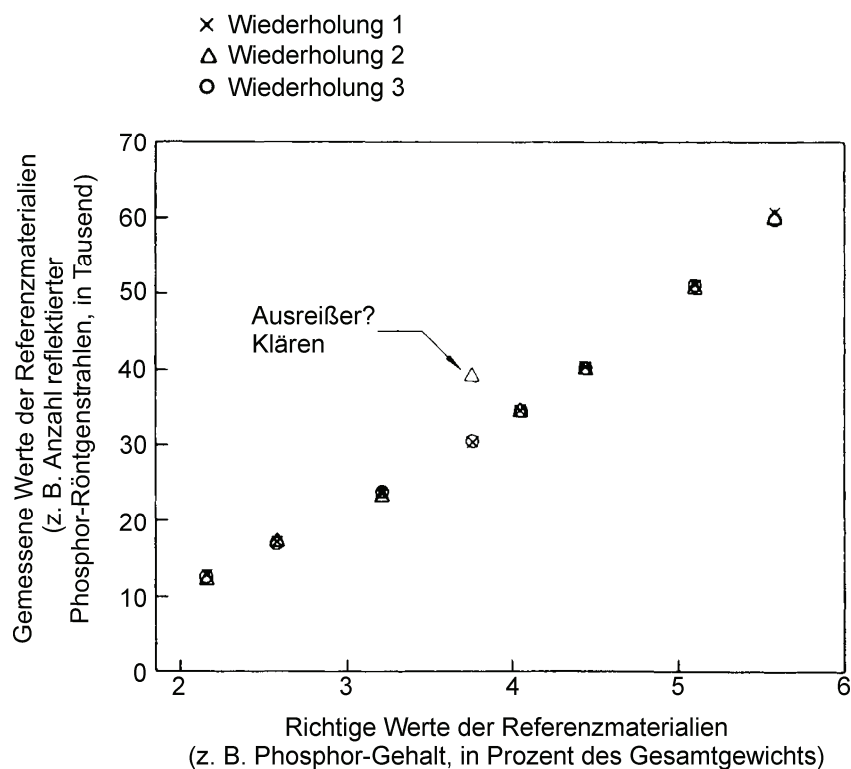


Bild 1 — Schematische Darstellung der im Kalibrier-Experiment erfassten Daten

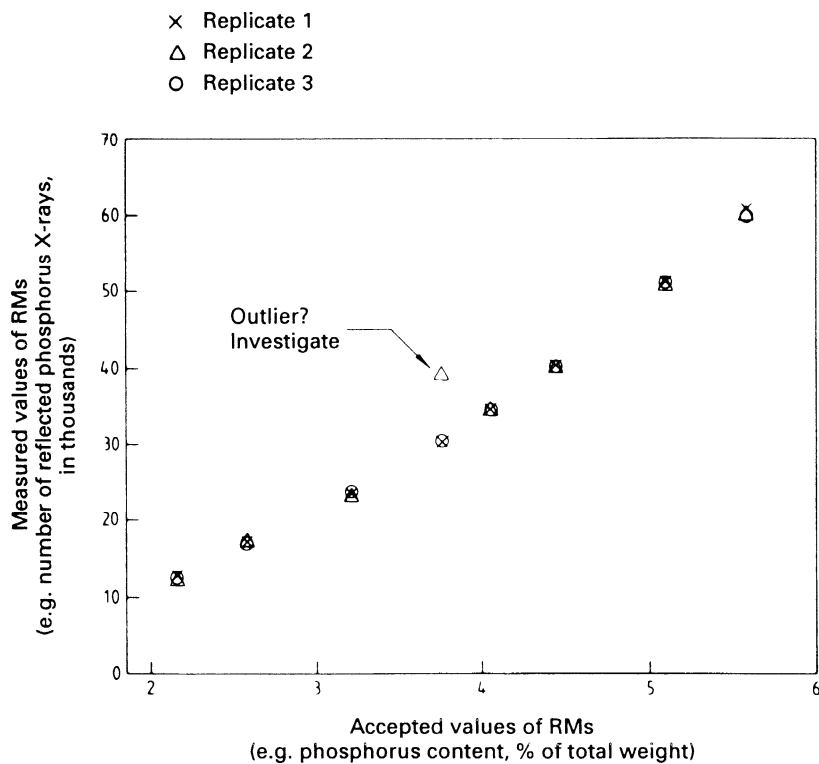


Figure 1 — Schematic diagram of data collected during the calibration experiment

6.2 Schätzung der linearen Kalibrierfunktion bei konstanter Reststandardabweichung

6.2.1 Modell

Die Annahmen, dass die Kalibrierfunktion linear ist mit konstanter Reststandardabweichung, werden durch das Modell

$$y_{nk} = \beta_0 + \beta_1 x_n + \varepsilon_{nk}$$

abgedeckt, mit

x_n richtiger Wert des n -ten Referenzmaterials ($n = 1, \dots, N$);

y_{nk} k -te Messung des n -ten Referenzmaterials ($k = 1, \dots, K$);

$\beta_0 + \beta_1 x_n$ Erwartungswert der Messungen des n -ten Referenzmaterials;

ε_{nk} Abweichung von y_{nk} vom Erwartungswert der Messung des n -ten Referenzmaterials (diese Abweichungen werden als voneinander unabhängig und normalverteilt mit Mittelwert 0 und Varianz σ^2 angenommen);

β_0, β_1 und σ^2 drei Parameter, deren Werte aus den bei der Kalibrierung erfassten Daten geschätzt werden müssen:

β_0 Abschnitt der Kalibrierfunktion auf der y -Achse;

β_1 ihre Steigung;

σ^2 Maß für die Präzision des Messsystems.

6.2.2 Schätzer der Parameter

Schätzer der Parameter β_0, β_1 und σ^2 können mit den unten angegebenen Formeln oder mithilfe eines Softwareprogramms für lineare Regression erhalten werden, mit zwei Spalten gleicher Länge als Ausgangsdaten, eine für y und eine für x .

ANMERKUNG Schätzer der Parameter haben in dieser Internationalen Norm ein $\hat{}$ („Dach“), um sie von den Werten der Parameter selbst, die unbekannt sind, unterscheiden zu können.

6.2 Estimation of the linear calibration function under the assumption of constant residual standard deviation

6.2.1 Model

The assumptions of linearity of the calibration function and of constant residual standard deviation are captured by the model

$$y_{nk} = \beta_0 + \beta_1 x_n + \varepsilon_{nk}$$

where

x_n is the accepted value of the n^{th} RM ($n = 1, \dots, N$);

y_{nk} is the k^{th} measurement of the n^{th} RM ($k = 1, \dots, K$);

$\beta_0 + \beta_1 x_n$ represents the expected value of the measurements of the n^{th} RM;

ε_{nk} is the deviation between y_{nk} and the expected value of the measurement of the n^{th} RM (these deviations are assumed to be independent and normally distributed with mean 0 and with variance σ^2);

β_0, β_1 and σ^2 are three parameters to be estimated from the data collected during calibration:

β_0 is the intercept of the calibration function,

β_1 is its slope,

σ^2 is a measure of the precision of the measurement system.

6.2.2 Estimates of the parameters

Estimates of the parameters β_0, β_1 und σ^2 can be obtained by using the formulae below or by running a linear regression software package with two columns of equal length as input, one for y and one for x .

NOTE Estimates of parameters in this International Standard have a symbol $\hat{}$ to differentiate them from the parameters themselves which are unknown.

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})(y_{n\cdot} - \bar{y})}{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\text{SSE}}{(NK - 2)}$$

mit

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n$$

$$y_{n\cdot} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K y_{nk}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N y_{n\cdot}$$

$$NK = N \times K$$

$$\hat{y}_n = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_n$$

$$e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$$

$$\text{SSE} = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (e_{nk})^2$$

6.3 Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion und der Residuen

Bilder 2 und 3 werden empfohlen, um Abweichungen von den dem Modell in 6.2 zugrunde liegenden Annahmen zu testen.

6.3.1 Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion

In Bild 2 ist die Kalibrierfunktion zu Bild 1 hinzugefügt.

Die graphische Darstellung in Bild 2 erlaubt vor allem eine Prüfung der Berechnungen nach 6.2.2. Sie ermöglicht auch eine visuelle Prüfung der Annahme der Linearität der Kalibrierfunktion.

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})(y_{n\cdot} - \bar{y})}{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\text{SSE}}{(NK - 2)}$$

where

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n$$

$$y_{n\cdot} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K y_{nk}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N y_{n\cdot}$$

$$NK = N \times K$$

$$\hat{y}_n = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_n$$

$$e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$$

$$\text{SSE} = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (e_{nk})^2$$

6.3 Plots of the calibration function and of the residuals

Figures 2 and 3 are recommended to test departures from the assumptions embedded in the model of 6.2.

6.3.1 Plot of the calibration function

In Figure 2 the estimated calibration function is added to Figure 1.

The plot shown as Figure 2 primarily allows a check of the calculations given in 6.2.2. It also provides a visual check of the assumption of linearity of the calibration function.

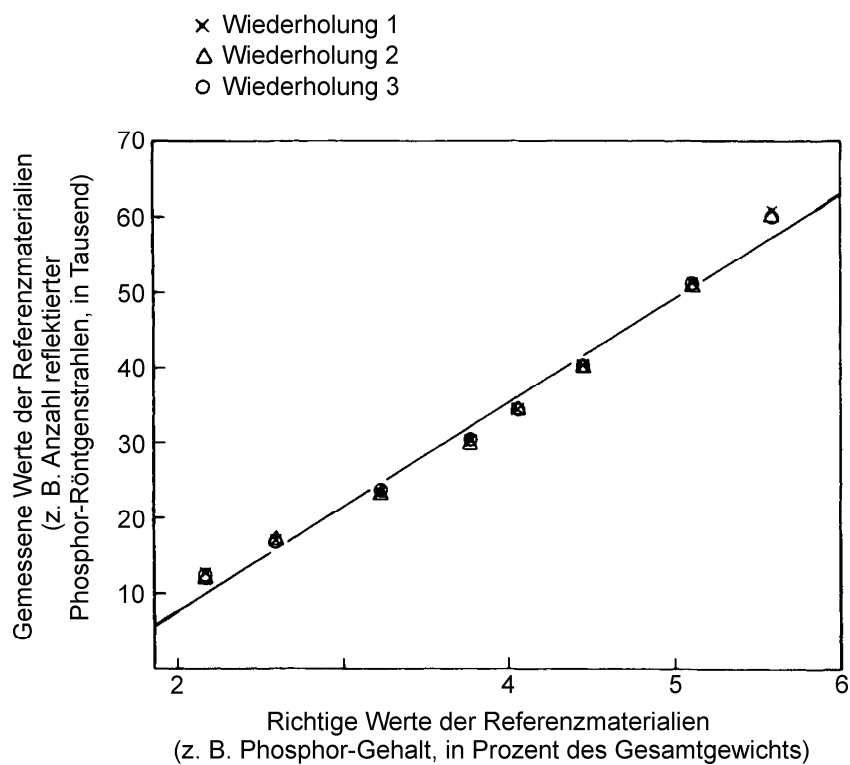


Bild 2 — Schematische Darstellung einer Kalibrierfunktion

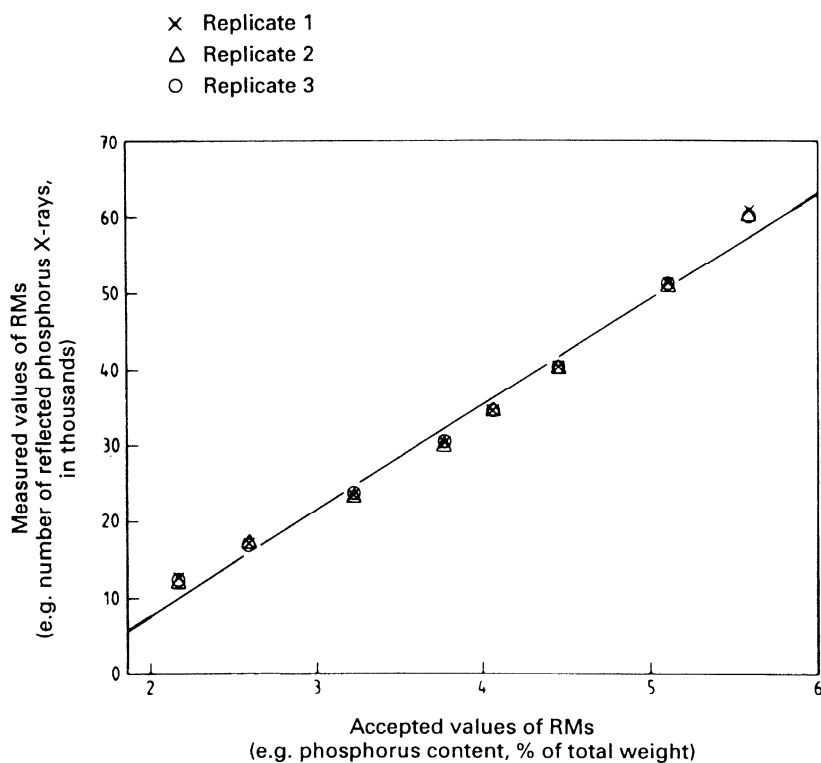


Figure 2 — Schematic diagram of a calibration curve

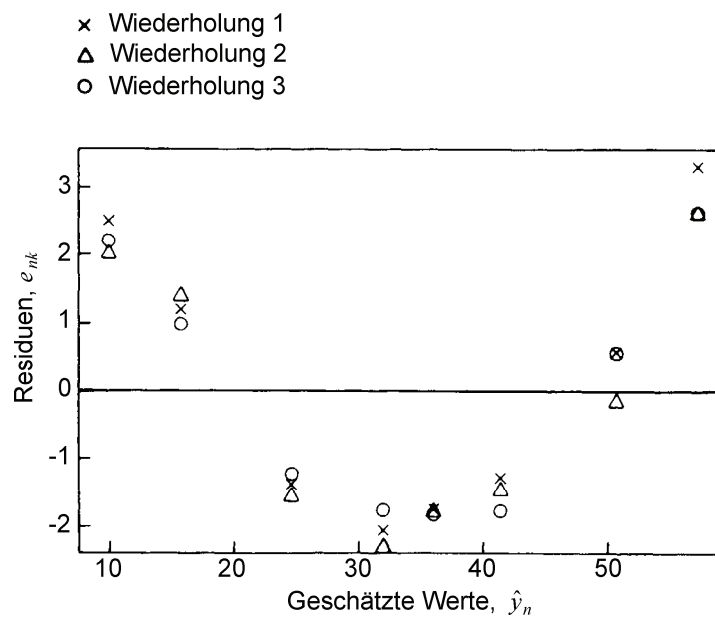


Bild 3 — Schematische Darstellung der Residuen über den Schätzwerten

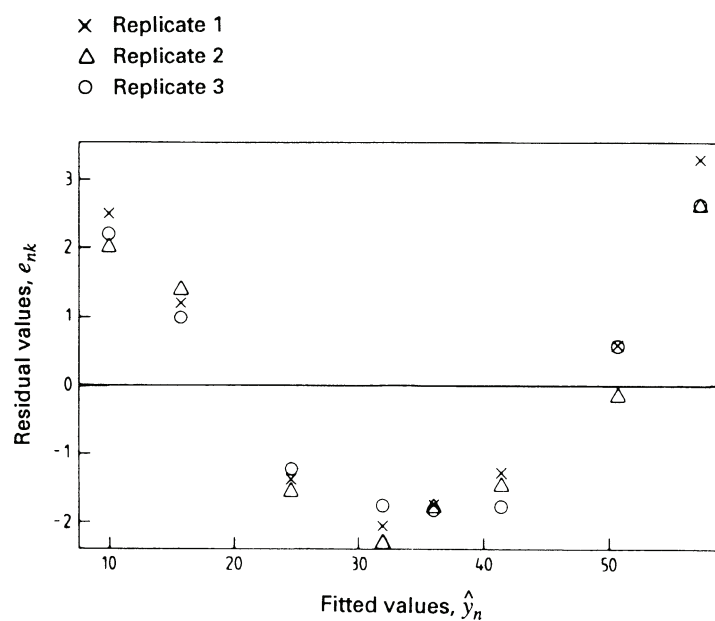


Figure 3 — Schematic diagram of a plot of residuals versus fitted values