

**DIN ISO 11843-2**

ICS 03.120.30; 17.020

**Erkennungsfähigkeit –  
Teil 2: Verfahren im Fall der linearen Kalibrierung (ISO 11843-2:2000;  
Text Deutsch, Englisch)**

Capability of detection –

Part 2: Methodology in the linear calibration case (ISO 11843-2:2000; text in German, English)

Capacité de détection –

Part 2: Méthodologie de l'étalonnage linéaire (ISO 11843-2:2000; texte en allemand, anglais)

Gesamtumfang 35 Seiten

Normenausschuss Qualitätsmanagement, Statistik und Zertifizierungsgrundlagen (NQSZ) im DIN

## Nationales Vorwort

Die Teile 1 bis 4 der Internationalen Norm ISO 11843 wurden vom Technischen Komitee 69 „Anwendung statistischer Methoden“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) entwickelt. Vorlage für den als first edition 1997-07 erschienenen Teil 1, der sich auf Begriffe beschränkt, war DIN 55350-34:1991-02.

DIN ISO 11843-1:2004-09 dient dazu, Benennungen und Definitionen von Begriffen zu vereinheitlichen, die im Zusammenhang mit der Aufgabe stehen, anhand von Untersuchungen unbekannter Systemzustände zu erkennen, ob diese vom Grundzustand abweichen. Weitere Erläuterungen im Nationalen Vorwort zu diesem Teil 1 weisen nicht nur auf die Randbedingungen für den Geltungsbereich der vier Teile DIN ISO 11843-1 bis DIN ISO 11843-4 hin, sondern auch auf Missverständnismöglichkeiten, insbesondere angesichts anderweitig gebräuchlicher Benennungen wie „Nachweisgrenze“. Deshalb ist es empfehlenswert, das Nationale Vorwort zum Teil 1 auch im Zusammenhang mit diesem Teil 2 der Norm zu beachten.

Der vorliegende Teil 2 der Norm gilt ebenfalls für quantitative Merkmale. Er gilt für alle Anwendungsfälle, bei denen die Kalibrierfunktion linear und die Standardabweichung entweder konstant ist, oder bei denen diese Standardabweichung in einer linearen Beziehung zur Zustandsgrößendifferenz steht.

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

ISO 11843-1 siehe DIN ISO 11843-1

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN 55350-11, *Begriffe zu Qualitätsmanagement und Statistik — Teil 11: Begriffe des Qualitätsmanagements*

DIN 55350-12, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Teil 12: Merkmalsbezogene Begriffe*

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

DIN 55350-21, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Teil 21: Begriffe der Statistik — Zufallsgrößen und Wahrscheinlichkeitsverteilungen*

DIN 55350-22, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Teil 22: Begriffe der Statistik — Spezielle Wahrscheinlichkeitsverteilungen*

DIN 55350-23, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Teil 23: Begriffe der Statistik — Beschreibende Statistik*

DIN 55350-24, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Teil 24: Begriffe der Statistik — Schließende Statistik*

DIN ISO 11843-1, *Erkennungsfähigkeit — Teil 1: Begriffe*

DIN ISO 11843-3, *Erkennungsfähigkeit — Teil 3: Verfahren zur Ermittlung der Erkennungsgrenze, wenn keine Kalibrierdaten angewendet werden*

DIN ISO 11843-4, *Erkennungsfähigkeit — Teil 4: Verfahren zum Vergleichen des Erfassungsvermögens mit einem vorgegebenen Wert*

# Erkennungsfähigkeit — Teil 2: Verfahren im Fall der linearen Kalibrierung

## Capability of detection — Part 2: Methodology in the linear calibration case

### Inhalt

|                                                                                                                                      | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Einleitung .....                                                                                                                     | 4     |
| 1 Anwendungsbereich .....                                                                                                            | 5     |
| 2 Normative Verweisungen .....                                                                                                       | 6     |
| 3 Begriffe .....                                                                                                                     | 6     |
| 4 Planung der Untersuchung .....                                                                                                     | 6     |
| 5 Die Werte $y_c$ der Erkennungsgrenze, $x_c$ der Erfassungsgrenze und $x_d$ des Erfassungsvermögens einer Serie von Messungen ..... | 9     |
| 6 Erfassungsvermögen des Messverfahrens .....                                                                                        | 16    |
| 7 Angabe und Anwendung von Ergebnissen .....                                                                                         | 17    |
| Anhang A (normativ) Formelzeichen und Abkürzungen .....                                                                              | 19    |
| Anhang B (informativ) Herleitung der Formeln .....                                                                                   | 23    |
| Anhang C (informativ) Beispiele .....                                                                                                | 30    |
| Literaturhinweise .....                                                                                                              | 35    |

### Contents

|                                                                                                            | Page |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Introduction .....                                                                                         | 4    |
| 1 Scope .....                                                                                              | 5    |
| 2 Normative references .....                                                                               | 6    |
| 3 Terms and definitions .....                                                                              | 6    |
| 4 Experimental design .....                                                                                | 6    |
| 5 The critical values $y_c$ and $x_c$ and the minimum detectable value $x_d$ of a measurement series ..... | 9    |
| 6 Minimum detectable value of the measurement method .....                                                 | 16   |
| 7 Reporting and use of results .....                                                                       | 17   |
| Annex A (normative) Symbols and abbreviations .....                                                        | 19   |
| Annex B (informative) Derivation of formulae .....                                                         | 23   |
| Annex C (informative) Examples .....                                                                       | 30   |
| Bibliography .....                                                                                         | 35   |

## Einleitung

Eine ideale Anforderung an die Erkennungsfähigkeit im Hinblick auf eine gewählte Zustandsgröße würde sein, dass der Istzustand jedes betrachteten Systems mit Sicherheit entweder als gleich mit oder als verschieden von seinem Grundzustand eingeordnet werden kann. Allerdings kann dieses ideale Verlangen infolge systematischer und zufälliger Beeinträchtigungen aus folgenden Gründen nicht erfüllt werden:

- In Wirklichkeit sind alle Bezugszustände, eingeschlossen den Grundzustand, nie als Werte der Zustandsgröße (selbst) bekannt. Daher können alle Zustände korrekt nur als Differenzen zum Grundzustand charakterisiert werden, das heißt als Zustandsgrößendifferenz.

In der Praxis wird von Bezugszuständen sehr oft vermutet, sie seien bezüglich der Zustandsgröße bekannt. Oder anders ausgedrückt: Der Wert der Zustandsgröße für den Grundzustand wird auf Null gesetzt; beispielsweise wird in der analytischen Chemie von der unbekannten Konzentration oder Menge der zu ermittelnden chemischen Substanz im reinen Material üblicherweise angenommen, sie sei Null, und über Werte der Konzentrationsdifferenz oder der Menge wird berichtet in Form mutmaßlicher Konzentrationen oder Mengen. Insbesondere in der chemischen Spurenanalyse ist es nur möglich, die Konzentrations- oder Mengendifferenzen in Bezug auf das verfügbare reine Material abzuschätzen. Um falsche Entscheidungen zu vermeiden, wird allgemein empfohlen, ausschließlich Differenzen zum Grundzustand anzugeben, also Angaben in Werten der Zustandsgrößendifferenz.

**ANMERKUNG** Im ISO Guide 30 und in ISO 11095 wird nicht unterschieden zwischen der Zustandsgröße (selbst) und der Zustandsgrößendifferenz. Daraus folgt, dass in diesen beiden Dokumenten die Bezugszustände ohne Berechtigung in Bezug auf die Zustandsgröße als bekannt vorausgesetzt werden.

- Die Kalibrierung sowie die Prozesse der Entnahme und Vorbereitung der Stichproben fügen den Messergebnissen Zufallsabweichungen hinzu.

Für diesen Teil von ISO 11843 sind die folgenden zwei Ziele ausgewählt:

- Es besteht die Wahrscheinlichkeit  $\alpha$ , (fälschlicherweise) zu entdecken, dass ein System nicht im Grundzustand ist, sofern es im Grundzustand ist;

## Introduction

An ideal requirement for the capability of detection with respect to a selected state variable would be that the actual state of every observed system can be classified with certainty as either equal to or different from its basic state. However, due to systematic and random distortions, this ideal requirement cannot be satisfied because:

- in reality all reference states, including the basic state, are never known in terms of the state variable. Hence, all states can only be correctly characterized in terms of differences from basic state, i.e. in terms of the net state variable.

In practice, reference states are very often assumed to be known with respect to the state variable. In other words, the value of the state variable for the basic state is set to zero; for instance in analytical chemistry, the unknown concentration or the amount of analyte in the blank material usually is assumed to be zero and values of the net concentration or amount are reported in terms of supposed concentrations or amounts. In chemical trace analysis especially, it is only possible to estimate concentration or amount differences with respect to available blank material. In order to prevent erroneous decisions, it is generally recommended to report differences from the basic state only, i.e. data in terms of the net state variable;

**NOTE** In the ISO Guide 30 and in ISO 11095 no distinction is made between the state variable and the net state variable. As a consequence, in these two documents reference states are, without justification, assumed to be known with respect to the state variable.

- the calibration and the processes of sampling and preparation add random variation to the measurement results.

In this part of ISO 11843, the following two requirements were chosen:

- the probability is  $\alpha$  of detecting (erroneously) that a system is not in the basic state when it is in the basic state;

- Es besteht die Wahrscheinlichkeit  $\beta$ , (fälschlicherweise) nicht zu entdecken, dass ein System, für das der Wert der Zustandgrößendifferenz gleich dem Erfassungsvermögen ( $x_d$ ) ist, nicht im Grundzustand ist.

## 1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 11843 legt grundlegende Verfahren fest für

- das Planen von Untersuchungen zur Schätzung der Erfassungsgrenze, der Erkennungsgrenze und des Erfassungsvermögens,
- die Schätzung (der Werte) dieser Merkmale aus den Versuchsergebnissen für die Fälle, in denen die Kalibrierfunktion linear und die Standardabweichung entweder konstant ist oder eine lineare Beziehung zur Zustandgrößendifferenz hat.

Die in diesem Teil von ISO 11843 beschriebenen Verfahren sind auf unterschiedliche Situationen anwendbar wie etwa das Prüfen des Vorhandenseins einer gewissen Substanz in einem Material, die Emission von Energie aus Proben oder aus Betrieben, oder für die geometrische Veränderung eines statischen Systems unter Belastung.

Kritische Werte können aus einer aktuellen Serie von Messergebnissen abgeleitet werden wie etwa zur Schätzung der in den Serien enthaltenen unbekannten Zustände von Systemen, während das Erfassungsvermögen als ein Merkmal des Messverfahrens für die Auswahl geeigneter Messprozesse dient. Zwecks Charakterisierung eines Messprozesses, eines Labors oder eines Messverfahrens kann das Erfassungsvermögen, sofern geeignete Daten für jedes relevante Niveau verfügbar sind, festgestellt werden, also für eine Serie von Messungen, einen Messprozess, ein Labor oder ein Messverfahren. Das Erfassungsvermögen kann unterschiedlich sein für eine Messserie, einen Messprozess, ein Labor oder für das Messverfahren.

ISO 11843 ist anwendbar auf Größenwerte, die im Wesentlichen auf kontinuierlichen Skalen gemessen sind. Diese Norm ist anwendbar auf Messprozesse und Arten von Messeinrichtungen, bei denen die funktionale Beziehung zwischen dem Erwartungswert der Messgröße und dem Wert der Zustandgröße durch eine Kalibrierfunktion beschrieben ist. Wenn die Messgröße oder die Zustandgröße eine vektorielle Größe ist, dann sind die Verfahren von ISO 11843 getrennt für sich anwendbar auf die Komponenten der Vektoren oder auf Funktionen der Komponenten.

- the probability is  $\beta$  of (erroneously) not detecting that a system, for which the value of the net state variable is equal to the minimum detectable value ( $x_d$ ), is not in the basic state.

## 1 Scope

This part of ISO 11843 specifies basic methods to:

- design experiments for the estimation of the critical value of the net state variable, the critical value of the response variable and the minimum detectable value of the net state variable,
- estimate these characteristics from experimental data for the cases in which the calibration function is linear and the standard deviation is either constant or linearly related to the net state variable.

The methods described in this part of ISO 11843 are applicable to various situations such as checking the existence of a certain substance in a material, the emission of energy from samples or plants, or the geometric change in static systems under distortion.

Critical values can be derived from an actual measurement series so as to assess the unknown states of systems included in the series, whereas the minimum detectable value of the net state variable as a characteristic of the measurement method serves for the selection of appropriate measurement processes. In order to characterize a measurement process, a laboratory or the measurement method, the minimum detectable value can be stated if appropriate data are available for each relevant level, i.e. a measurement series, a measurement process, a laboratory or a measurement method. The minimum detectable values may be different for a measurement series, a measurement process, a laboratory or the measurement method.

ISO 11843 is applicable to quantities measured on scales that are fundamentally continuous. It is applicable to measurement processes and types of measurement equipment where the functional relationship between the expected value of the response variable and the value of the state variable is described by a calibration function. If the response variable or the state variable is a vectorial quantity the methods of ISO 11843 are applicable separately to the components of the vectors or functions of the components.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieses Teils von ISO 11843 sind. Für datierte Verweisungen gelten die nachfolgenden Änderungen oder Revisionen dieser Veröffentlichungen nicht. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf diesem Teil von ISO 11843 basieren, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neuesten Ausgaben der im Folgenden genannten Normen angewendet werden können. Für undatierte Verweisungen gilt die neueste Ausgabe des normativen Dokuments. Die Mitglieder von IEC und ISO führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen 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 3534-3:1999, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 3: Versuchsplanung*

ISO 11095:1996, *Lineare Kalibrierung mit Hilfe von Referenzmaterialien*

ISO 11843-1:1997, *Erkennungsfähigkeit — Teil 1: Begriffe*

ISO Guide 30:1992, *Begriffe im Zusammenhang mit Referenzmaterialien*

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Teils von ISO 11843 gelten die Begriffe nach ISO 3534 (alle Teile), ISO Guide 30, ISO 11095 und ISO 11843-1.

## 4 Planung der Untersuchung

### 4.1 Allgemeines

Das Verfahren zur Ermittlung von Werten eines unbekannten Istzustandes umfasst die Probenahme, die Vorbereitung und die Messung selbst. Im Hinblick darauf, dass jeder Schritt dieses Verfahrens Beeinträchtigungen hervorbringen kann, ist es erforderlich, für das Kennzeichnen, für das Handeln bei der Vorbereitung und für das Ermitteln der Werte für den unbekannten Istzustand, für alle Bezugszustände und für den für die Kalibrierung angewendeten Grundzustand dasselbe Verfahren anzuwenden.

## 2 Normative references

The following normative documents contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this part of ISO 11843. For dated references, subsequent amendments to, or revisions of, any of these publications do not apply. However, parties to agreements based on this part of ISO 11843 are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the normative documents indicated below. For undated references, the latest edition of the normative document referred to applies. Members of ISO and IEC 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 3534-3:1999, *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 3: Design of experiments*

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

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

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

## 3 Terms and definitions

For the purposes of this part of ISO 11843, the terms and definitions of ISO 3534 (all parts), ISO Guide 30, ISO 11095 and ISO 11843-1 apply.

## 4 Experimental design

### 4.1 General

The procedure for determining values of an unknown actual state includes sampling, preparation and the measurement itself. As every step of this procedure may produce distortion, it is essential to apply the same procedure for characterizing, for use in the preparation and determination of the values of the unknown actual state, for all reference states and for the basic state used for calibration.

Zum Zweck der Ermittlung von Differenzen zwischen den Werten, die einen oder mehrere unbekannte Istzustände und den Grundzustand charakterisieren, ist es nötig, eine Planung der Untersuchung zu wählen, die sich für einen Vergleich eignet. Die Versuchseinheiten einer solchen Untersuchung werden aus den zu messenden Istzuständen und von allen für eine Kalibrierung angewendeten Bezugszuständen gewonnen. Ein idealer Plan würde alle Faktoren, von denen bekannt ist, dass sie das Ergebnis beeinflussen, konstant halten, und er würde unbekannte Faktoren dadurch überwachen, dass eine zufällige Aufeinanderfolge der Vorbereitung und der Ausführung der Messungen vorgesehen wird.

Bei der Ausführung mag es schwierig sein, in dieser Weise vorzugehen, weil die Vorbereitungen und die Ermittlung der Werte der betroffenen Zustände in einer Zeitspanne aufeinander folgend durchgeführt werden. Jedenfalls ist zwecks Entdeckung größerer, sich mit der Zeit ändernder systematischer Abweichungen nachdrücklich zu empfehlen, die eine Hälfte der Kalibrierung vor und die andere Hälfte nach der Messung der unbekannten Zustände auszuführen. Allerdings ist das nur möglich, wenn der Umfang der Serie von Messungen schon im Vorhinein bekannt ist und wenn genügend Zeit verfügbar ist, diesem Ansatz zu folgen. Wenn es nicht möglich ist, alle Einflussfaktoren zu überwachen, müssen Erklärungen über die Randbedingungen vorgelegt werden, die alle unbewiesenen Vermutungen enthalten.

Zahlreiche Messverfahren verlangen eine chemische oder physikalische Behandlung der Probe vor der Messung selbst. In beiden Fällen fügen diese Schritte des Messverfahrens den Messergebnissen eine Streuung hinzu. Wenn verlangt wird, die Messungen zu wiederholen, besteht die Wiederholung in einer vollen Wiederholung der Vorbereitung und der Messung. In vielen Situationen wird das Messverfahren allerdings nicht vollständig wiederholt, insbesondere werden nicht alle vorbereitenden Schritte bei jeder Messung wiederholt; siehe Anmerkung in 5.2.1.

## 4.2 Auswahl von Bezugszuständen

Der Wertebereich der Zustandgrößendifferenzen, der durch die Bezugszustände umfasst wird, sollte einschließen

- den Wert Null der Zustandgrößendifferenz, das ist in der analytischen Chemie eine Probe des reinen Materials, und
- mindestens einen Wert in der Nähe desjenigen, der aufgrund einer Vorinformation über

For the purpose of determining differences between the values characterizing one or more unknown actual states and the basic state, it is necessary to choose an experimental design suited for comparison. The experimental units of such an experiment are obtained from the actual states to be measured and all reference states used for calibration. An ideal design would keep constant all factors known to influence the outcome and control of unknown factors by providing a randomized order to prepare and perform the measurements.

In reality it may be difficult to proceed in such a way, as the preparations and determination of the values of the states involved are performed consecutively over a period of time. However, in order to detect major biases changing with time, it is strongly recommended to perform one half of the calibration before and one half after the measurement of the unknown states. However, this is only possible if the size of the measurement series is known in advance and if there is sufficient time to follow this approach. If it is not possible to control all influencing factors, conditional statements containing all unproven assumptions shall be presented.

Many measurement methods require a chemical or physical treatment of the sample prior to the measurement itself. Both of these steps of the measurement procedure add variation to the measurement results. If it is required to repeat measurements the repetition consists in a full repetition of the preparation and the measurement. However, in many situations the measurement procedure is not repeated fully, in particular not all of the preparational steps are repeated for each measurement; see note in 5.2.1.

## 4.2 Choice of reference states

The range of values of the net state variable spanned by the reference states should include

- the value zero of the net state variable, i.e. in analytical chemistry a sample of the blank material, and
- at least one value close to that suggested by a priori information on the minimum detectable value; if this requirement is not fulfilled, the

das Erfassungsvermögen vermutet wird; sofern dieses Verlangen nicht erfüllbar ist, sollte das Kalibriexperiment mit anderen zweckmäßigen Werten der Zustandsgrößendifferenz wiederholt werden.

Die Bezugzzustände sollten so ausgewählt werden, dass die Werte der Zustandsgrößendifferenz (auch bei logarithmisch skalierten Werten) näherungsweise äquidistant im Bereich zwischen dem kleinsten und dem größten Wert liegen.

In Fällen, in denen die Bezugzzustände durch Vorbereitungen von Referenzmaterialien repräsentiert sind, sollte deren Zusammensetzung so nahe wie möglich an der Zusammensetzung des zu messenden Materials liegen.

### 4.3 Auswahl der Anzahl von Bezugzzuständen, $I$ , sowie der (Anzahl von) Wiederholungen des Verfahrens, $J$ , $K$ und $L$

Die Auswahl von Bezugzzuständen, der Anzahl von Vorbereitungen und Wiederholmessungen muss wie folgt sein:

- Die Anzahl  $I$  der im Kalibriexperiment angewendeten Bezugzzustände muss mindestens 3 sein; allerdings gilt die Empfehlung  $I = 5$ ;
- Die Anzahl  $J$  der Vorbereitungen für jeden Bezugzzustand (eingeschlossen den Grundzustand) sollte identisch sein; mindestens zwei Vorbereitungen ( $J = 2$ ) werden empfohlen;
- Die Anzahl  $K$  der Vorbereitungen für den Istzustand sollte identisch mit der Anzahl  $J$  für die Vorbereitungen für jeden Bezugzzustand sein;
- Die Anzahl  $L$  der je Vorbereitung ausgeführten Wiederholmessungen muss identisch sein; mindestens zwei wiederholte Messungen ( $L = 2$ ) werden empfohlen.

**ANMERKUNG** Die Formeln für die Erkennungsgrenze, die Erfassungsgrenze und das Erfassungsvermögen in Abschnitt 5 gelten nur unter der Voraussetzung, dass die Anzahl der Wiederholmessungen je Vorbereitung für alle Messungen von Bezugzzuständen und Istzuständen identisch ist.

Im Hinblick darauf, dass die Streuungen und Kosten aufgrund der Vorbereitung üblicherweise erheblich höher sein werden als diejenigen aufgrund der Messung, kann die optimale Wahl von  $J$ ,  $K$  und  $L$  aus einer Optimierung von Einschränkungen bezüglich Streuung und Kosten abgeleitet werden.

calibration experiment should be repeated with other values of the net state variable, as appropriate.

The reference states should be chosen so that the values of the net state variable (including log-scaled values) are approximately equidistant in the range between the smallest and largest value.

In cases in which the reference states are represented by preparations of reference materials their composition should be as close as possible to the composition of the material to be measured.

### 4.3 Choice of the number of reference states, $I$ , and the (numbers of) replications of procedure, $J$ , $K$ and $L$

The choice of reference states, number of preparations and replicate measurements shall be as follows:

- the number of reference states  $I$  used in the calibration experiment shall be at least 3; however,  $I = 5$  is recommended;
- the number of preparations for each reference state  $J$  (including the basic state) should be identical; at least two preparations ( $J = 2$ ) are recommended;
- the number of preparations for the actual state  $K$  should be identical to the number  $J$  of preparations for each reference state;
- the number of repeated measurements performed per preparation  $L$  shall be identical; at least two repeated measurements ( $L = 2$ ) are recommended.

**NOTE** The formulae for the critical values and the minimum detectable value in clause 5 are only valid under the assumption that the number of repeated measurements per preparation is identical for all measurements of reference states and actual states.

As the variations and cost due to the preparation usually will be much higher than those due to the measurement, the optimal choice of  $J$ ,  $K$  and  $L$  may be derived from an optimization of constraints regarding variation and costs.

## 5 Die Werte $y_c$ der Erkennungsgrenze, $x_c$ der Erfassungsgrenze und $x_d$ des Erfassungsvermögens einer Serie von Messungen

### 5.1 Zu Grunde liegende Annahmen

Die folgenden Verfahren für die Errechnung der Erkennungsgrenzen und Erfassungsgrenzen sowie des Erfassungsvermögens gründen sich auf die Annahmen von ISO 11095. Die Verfahren von ISO 11095 werden mit einer Verallgemeinerung angewendet; siehe Abschnitt 5.3.

Zu Grunde liegende Annahmen von ISO 11095 sind, dass

- die Kalibrierfunktion linear ist,
- die Messungen der Messgröße bei allen Vorbereitungen und Bezugszuständen als unabhängig voneinander und normalverteilt angenommen werden können mit einer Standardabweichung, die man „Reststandardabweichung“ nennt,
- die Reststandardabweichung entweder eine Konstante ist, das heißt, dass sie nicht von den Werten der Zustandsgrößendifferenz abhängt [Fall 1], oder dass sie eine Linearfunktion der Werte der Zustandsgrößendifferenz ist [Fall 2].

Die Entscheidung bezüglich der Anwendbarkeit dieses Teils von ISO 11843 und die Auswahl einer dieser beiden Fälle sollten auf Vorkenntnis und eine visuellen Prüfung der Daten gegründet sein.

### 5.2 Fall 1 — Konstante Standardabweichung

#### 5.2.1 Das Modell

Das folgende Modell gründet sich auf die Annahmen der Linearität der Kalibrierfunktion sowie einer konstanten Standardabweichung und ist gegeben durch:

$$Y_{ij} = a + bx_i + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

wobei

- $x_i$  das Formelzeichen für die Zustandsgrößendifferenz im Zustand  $i$  ist;
- $\varepsilon_{ij}$  Zufallsvariable sind, welche die Zufallskomponente der Probenahme, der Vorbereitung und der Messabweichung beschreiben.

## 5 The critical values $y_c$ and $x_c$ and the minimum detectable value $x_d$ of a measurement series

### 5.1 Basic assumptions

The following procedures for the computation of the critical values and the minimum detectable value are based on the assumptions of ISO 11095. The methods of ISO 11095 are used with one generalization; see 5.3.

Basic assumptions of ISO 11095 are that

- the calibration function is linear,
- measurements of the response variable of all preparations and reference states are assumed to be independent and normally distributed with standard deviation referred to as “residual standard deviation”,
- the residual standard deviation is either a constant, i.e. it does not depend on the values of the net state variable [case 1], or it forms a linear function of the values of the net state variable [case 2].

The decision regarding the applicability of this part of ISO 11843 and the choice of one of these two cases should be based on prior knowledge and a visual examination of the data.

### 5.2 Case 1 — Constant standard deviation

#### 5.2.1 Model

The following model is based on assumptions of linearity of the calibration function and of constant standard deviation and is given by:

$$Y_{ij} = a + bx_i + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

where

- $x_i$  is the symbol for the net state variable in state  $i$ ;
- $\varepsilon_{ij}$  are random variables which describe the random component of sampling, preparation and measurement error.

Es wird vorausgesetzt, dass die  $\varepsilon_{ij}$  unabhängig und normalverteilt mit dem Erwartungswert Null und der theoretischen Reststandardabweichung  $\sigma$  sind:  $\varepsilon_{ij} \sim N(0; \sigma^2)$ . Deshalb sind die Werte  $Y_{ij}$  der Messgröße Zufallsvariable mit dem Erwartungswert  $E(Y_{ij}) = a + bx_i$  und der nicht von  $x_i$  abhängenden Varianz  $V(Y_{ij}) = \sigma^2$ .

**ANMERKUNG** In den Fällen, in denen  $J$  Proben für die Messung vorbereitet werden und jede von diesen  $L$  mal gemessen wird, so dass  $J \cdot L$  Messungen ausgeführt werden, alle zusammen für den Bezugzustand  $i$ , bezieht sich  $Y_{ij}$  auf den Mittelwert der  $L$  an der vorbereiteten Probe gewonnenen Messungen.

### 5.2.2 Schätzung der Kalibrierfunktion und der Reststandardabweichung

In Übereinstimmung mit ISO 11095 sind (siehe Anmerkung) die Schätzwerte für  $a$ ,  $b$  und  $\sigma^2$  gegeben durch

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (x_i - \bar{x})(\bar{y}_{ij} - \bar{y})}{s_{xx}} \quad (2)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b}\bar{x} \quad (3)$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{I \cdot J - 2} \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\bar{y}_{ij} - \hat{a} - \hat{b}x_i)^2 \quad (4)$$

Die hier und in diesem Teil von ISO 11843 an anderer Stelle benutzten Formelzeichen sind im Anhang A festgelegt.

**ANMERKUNG** Schätzwerte sind durch ein Symbol  $\hat{\phantom{x}}$  (über dem Formelzeichen) gekennzeichnet, um sie von den Parametern selbst zu unterscheiden, die unbekannt sind.

### 5.2.3 Errechnung der Werte von Erkennungsgrenze und Erfassungsgrenze

Der Wert der Erkennungsgrenze ist gegeben durch

$$y_c = \hat{a} + t_{0,95}(\nu) \hat{\sigma} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (5)$$

Der Wert der Erfassungsgrenze ist gegeben durch

$$x_c = t_{0,95}(\nu) \frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (6)$$

It is assumed that the  $\varepsilon_{ij}$  are independent and normally distributed with expectation zero and the theoretical residual standard deviation  $\sigma$ :  $\varepsilon_{ij} \sim N(0; \sigma^2)$ . Therefore, values  $Y_{ij}$  of the response variable are random variables with the expectation  $E(Y_{ij}) = a + bx_i$  and the variance  $V(Y_{ij}) = \sigma^2$ , not depending on  $x_i$ .

**NOTE** In the cases in which  $J$  samples are prepared for measurement and each of them is measured  $L$  times so that  $J \cdot L$  measurements are performed altogether for reference state  $i$ , then  $Y_{ij}$  refers to the average of the  $L$  measurements obtained on the prepared sample.

### 5.2.2 Estimation of the calibration function and the residual standard deviation

In accordance with ISO 11095, estimates (see note) for  $a$ ,  $b$  and  $\sigma^2$  are given by:

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (x_i - \bar{x})(\bar{y}_{ij} - \bar{y})}{s_{xx}} \quad (2)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b}\bar{x} \quad (3)$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{I \cdot J - 2} \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\bar{y}_{ij} - \hat{a} - \hat{b}x_i)^2 \quad (4)$$

The symbols used here and elsewhere in this part of ISO 11843 are defined in annex A.

**NOTE** Estimates are denoted by a symbol  $\hat{\phantom{x}}$  to differentiate them from the parameters themselves which are unknown.

### 5.2.3 Computation of critical values

The critical value of the response variable is given by:

$$y_c = \hat{a} + t_{0,95}(\nu) \hat{\sigma} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (5)$$

The critical value of the net state variable is given by:

$$x_c = t_{0,95}(\nu) \frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (6)$$

$t_{0,95}(\nu)$  ist das 95 %-Quantil der  $t$ -Verteilung mit  $\nu = I \cdot J - 2$  Freiheitsgraden.

Die Ableitung dieser Formeln ist im Anhang B angegeben.

#### 5.2.4 Errechnung des Wertes des Erfassungsvermögens

Der Wert des Erfassungsvermögens ist gegeben durch

$$x_d = \delta \frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (7)$$

wobei

$\delta = (\nu; \alpha; \beta)$  der Wert des Nichtzentralitäts-Parameters ist. Dieser ist in einer Weise ermittelt, dass eine der nichtzentralen  $t$ -Verteilung folgende Zufallsvariable mit  $\nu = I \cdot J - 2$  Freiheitsgraden und dem Nichtzentralitäts-Parameter  $\delta, T(\nu; \delta)$  der Gleichung genügt

$$P[T(\nu; \delta) \leq t_{1-\alpha}(\nu)] = \beta$$

wobei  $t_{1-\alpha}(\nu)$  das  $(1-\alpha)$ -Quantil der  $t$ -Verteilung mit  $\nu$  Freiheitsgraden ist.

Die Ableitung dieser Formel ist im Anhang B angegeben.

Für  $\alpha = \beta$  und  $\nu > 3$  ergibt sich eine gute Näherung für  $\delta$  durch

$$\delta(\nu; \alpha; \beta) \approx 2t_{1-\alpha}(\nu) \quad (8)$$

Wenn  $\nu = 4$  und  $\alpha = \beta = 0,05$ , dann ist die relative Abweichung dieser Näherung 5 %;  $t_{1-\alpha}(\nu)$  ist das  $(1-\alpha)$ -Quantil der  $t$ -Verteilung mit  $\nu = I \cdot J - 2$  Freiheitsgraden.

Tabelle 1 zeigt  $\delta(\nu; \alpha; \beta)$  für  $\alpha = \beta = 0,05$  und verschiedene Werte von  $\nu$ .

Für  $\alpha = \beta$  und  $\nu > 3$  wird  $x_d$  angenähert durch

$$x_d \approx 2t_{0,95}(\nu) \frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} = 2x_c \quad (9)$$

$t_{0,95}(\nu)$  is the 95 %-quantile of the  $t$ -distribution with  $\nu = I \cdot J - 2$  degrees of freedom.

The derivation of these formulae is given in annex B.

#### 5.2.4 Computation of the minimum detectable value

The minimum detectable value is given by:

$$x_d = \delta \frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (7)$$

where

$\delta = (\nu; \alpha; \beta)$  is the value of the noncentrality parameter determined in such a way that a random variable following the noncentral  $t$ -distribution with  $\nu = I \cdot J - 2$  degrees of freedom and the noncentrality parameter  $\delta, T(\nu; \delta)$ , satisfies the equation:

$$P[T(\nu; \delta) \leq t_{1-\alpha}(\nu)] = \beta$$

where  $t_{1-\alpha}(\nu)$  is the  $(1-\alpha)$ -quantile of the  $t$ -distribution with  $\nu$  degrees of freedom.

The derivation of this formula is given in annex B.

For  $\alpha = \beta$  and  $\nu > 3$ , a good approximation for  $\delta$  is given by

$$\delta(\nu; \alpha; \beta) \approx 2t_{1-\alpha}(\nu) \quad (8)$$

if  $\nu = 4$  and  $\alpha = \beta = 0,05$ , the relative error of this approximation is 5 %;  $t_{1-\alpha}(\nu)$  is the  $(1-\alpha)$ -quantile of the  $t$ -distribution with  $\nu = I \cdot J - 2$  degrees of freedom.

Table 1 presents  $\delta(\nu; \alpha; \beta)$  for  $\alpha = \beta = 0,05$  and various values of  $\nu$ .

For  $\alpha = \beta$  and  $\nu > 3$ ,  $x_d$  is approximated by

$$x_d \approx 2t_{0,95}(\nu) \frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} = 2x_c \quad (9)$$