

TCVN 10431-6:2014

ISO 11843-6:2013

Xuất bản lần 1

**NĂNG LỰC PHÁT HIỆN –
PHẦN 6: PHƯƠNG PHÁP LUẬN XÁC ĐỊNH GIÁ TRỊ
TỚI HẠN VÀ GIÁ TRỊ TỐI THIỂU PHÁT HIỆN ĐƯỢC
TRONG PHÉP ĐO CÓ PHÂN BỐ POISSON
ĐƯỢC XẤP XỈ CHUẨN**

Capability of detection –

Part 6: Methodology for determination of the critical value and the minimum detectable value in Poisson distributed measurements by normal approximations

Mục lục

Trang

1 Phạm vi áp dụng.....	7
2 Tài liệu viện dẫn.....	7
3 Thuật ngữ và định nghĩa	8
4 Hệ thống đo và xử lý dữ liệu	8
5 Tính bằng phép xấp xỉ.....	9
5.1 Giá trị tới hạn dựa trên phân bố chuẩn	9
5.2 Xác định giá trị tới hạn của biến đáp ứng	10
5.3 Đủ năng lực về chuẩn mực phát hiện	11
5.4 Xác nhận đủ năng lực về chuẩn mực phát hiện.....	12
6 Báo cáo kết quả đánh giá năng lực phát hiện	13
7 Báo cáo kết quả áp dụng phương pháp.....	13
Phụ lục A (tham khảo) Ký hiệu dùng trong tiêu chuẩn này	14
Phụ lục B (tham khảo) Ước lượng giá trị trung bình và phương sai khi phân bố Poisson được xấp xỉ phân bố chuẩn	16
Phụ lục C (tham khảo) Độ chính xác của phép xấp xỉ	17
Phụ lục D (tham khảo) Chọn số kênh cho bộ dò	21
Phụ lục E (tham khảo) Các ví dụ tính toán	22
Thư mục tài liệu tham khảo.....	27

Lời nói đầu

TCVN 10431-6:2014 hoàn toàn tương đương với ISO 11843-6:2013;

TCVN 10431-6:2014 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 69 *Ứng dụng các phương pháp thống kê* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 10431 (ISO 11843), *Năng lực phát hiện*, gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 10431-1:2014 (ISO 11843-1:1997), Phần 1: Thuật ngữ và định nghĩa;
- TCVN 10431-2:2014 (ISO 11843-2:2000), Phần 2: Phương pháp luận trong trường hợp hiệu chuẩn tuyến tính;
- TCVN 10431-3:2014 (ISO 11843-3:2003), Phần 3: Phương pháp luận xác định giá trị tới hạn đối với biến đáp ứng khi không sử dụng dữ liệu hiệu chuẩn;
- TCVN 10431-4:2014 (ISO 11843-4:2003), Phần 4: Phương pháp luận so sánh giá trị tối thiểu phát hiện được với giá trị đã cho;
- TCVN 10431-5:2014 (ISO 11843-5:2008), Phần 5: Phương pháp luận trong trường hợp hiệu chuẩn tuyến tính và phi tuyến;
- TCVN 10431-6:2014 (ISO 11843-6:2013), Phần 6: Phương pháp luận xác định giá trị tới hạn và giá trị tối thiểu phát hiện được trong phép đo có phân bố Poisson được xấp xỉ chuẩn;
- TCVN 10431-7:2014 (ISO 11843-7:2012), Phần 7: Phương pháp luận dựa trên tính chất ngẫu nhiên của nhiều phương tiện đo.

Lời giới thiệu

Nhiều loại thiết bị sử dụng phương pháp đếm xung để phát hiện tín hiệu. Đầu dò tia X, đầu dò điện tử và đầu dò quang phổ ion, như nhiễu xạ kế tia X (XRD), phổ kế huỳnh quang tia X (XRF), phổ kế điện quang tia X (XPS), phổ kế điện tử Auger (AES), phổ kế khối ion thứ cấp (SIMS) và sắc ký khí ghép khối phổ (GCMS) đều thuộc loại này. Các tín hiệu này bao gồm một chuỗi xung tạo ra ở những khoảng thời gian ngẫu nhiên và không đều đặn. Chúng có thể được hiểu về mặt thống kê nhờ sử dụng phân bố Poisson và có thể suy ra phương pháp luận xác định giá trị tối thiểu phát hiện được từ các nguyên tắc thống kê.

Việc xác định giá trị tối thiểu phát hiện được của tín hiệu đôi khi rất quan trọng trong công việc thực tế. Giá trị này cung cấp chuẩn mực để quyết định thời điểm “tín hiệu chắc chắn không được phát hiện”, hay thời điểm “tín hiệu sai khác đáng kể so với mức nhiễu nền” [1-8]. Ví dụ, sẽ rất có giá trị nếu đo được sự có mặt của các chất nguy hại hoặc sự nhiễm bẩn bề mặt của vật liệu bán dẫn. Chỉ thị RoHS (Restrictions on Hazardous Substances) đặt ra giới hạn cho việc sử dụng sáu chất nguy hiểm (crom hóa trị sáu, chì, thủy ngân, cadimi và các chất chống cháy, perbromobiphenyl, PBB và ete perbromobiphenyl, PBDE) trong chế tạo linh kiện điện tử và các hàng hóa liên quan được bán trong khối EU. Đối với ứng dụng này, XRF và GCMS là các phương tiện thử nghiệm được sử dụng. XRD được dùng để đo mức amiăng độc hại và tinh thể silic có trong môi trường hoặc vật liệu xây dựng.

Các phương pháp sử dụng thẻ thiết lập giá trị tối thiểu phát hiện được đôi khi được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực hóa phân tích, mặc dù không liên quan đến các phép đo đếm xung. Nhu cầu thiết lập một phương pháp luận cho việc xác định giá trị tối thiểu phát hiện được trong khu vực này đã được thừa nhận. [9]

Trong tiêu chuẩn này phân bố Poisson được xấp xỉ bởi phân bố chuẩn, đảm bảo sự nhất quán với cách tiếp cận IUPAC đề cập trong bộ tiêu chuẩn TCVN 10431 (ISO 11843). Phép xấp xỉ quy ước được sử dụng để tạo ra phương sai, giá trị tới hạn của biến đáp ứng, tiêu chí năng lực phát hiện và mức khả năng phát hiện tối thiểu. [10]

Trong tiêu chuẩn này:

- α là xác suất phát hiện sai là hệ thống không ở trạng thái cơ sở trong khi thực tế nó ở trạng thái cơ sở;
- β là xác suất sai lầm không phát hiện là hệ thống không ở trạng thái cơ sở khi giá trị của biến trạng thái bằng với giá trị tối thiểu phát hiện được (x_d)

Tiêu chuẩn này hoàn toàn phù hợp với TCVN 10431-1 (ISO 11843-1), TCVN 10431-3 (ISO 11843-3) và TCVN 10431-4 (ISO 11843-4).

Năng lực phát hiện –

Phần 6: Phương pháp luận xác định giá trị tới hạn và giá trị tối thiểu phát hiện được trong phép đo có phân bố Poisson được xấp xỉ chuẩn

Capability of detection –

Part 6: Methodology for determination of the critical value and the minimum detectable value in Poisson distributed measurements by normal approximations

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này cung cấp các phương pháp xác định giá trị tới hạn của biến đáp ứng và giá trị tối thiểu phát hiện được trong phép đo có phân bố Poisson. Tiêu chuẩn này áp dụng được khi độ biến động trong nhiều nền và tín hiệu có thể mô tả được bằng phân bố Poisson. Phép xấp xỉ quy ước được sử dụng để phân bố Poisson xấp xỉ với phân bố chuẩn, nhất quán với TCVN 10431-3 (ISO 11843-3) và TCVN 10431-4 (ISO 11843-4).

Độ chính xác của phép xấp xỉ chuẩn khi so sánh với phân bố Poisson chính xác được đề cập trong Phụ lục C.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn trong tiêu chuẩn này rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu có ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi.

TCVN 8890 (ISO Guide 30), Mẫu chuẩn – Thuật ngữ và định nghĩa

TCVN 8244-1 (ISO 3534-1), Thống kê học – Từ vựng và ký hiệu – Phần 1: Thuật ngữ chung về thống kê và thuật ngữ dùng trong xác suất

TCVN 10431-1 (ISO 11843-1), Năng lực phát hiện – Phần 1: Thuật ngữ và định nghĩa

TCVN 10431-6:2014

TCVN 10431-2 (ISO 11843-2), Năng lực phát hiện – Phần 2: Phương pháp luận trong trường hợp hiệu chuẩn tuyến tính

TCVN 10431-3 (ISO 11843-3), Năng lực phát hiện – Phần 3: Phương pháp luận xác định giá trị tới hạn đối với biến đáp ứng khi không sử dụng dữ liệu hiệu chuẩn

TCVN 10431-4 (ISO 11843-4), Năng lực phát hiện – Phần 4: Phương pháp luận so sánh giá trị tối thiểu phát hiện được với giá trị đã cho

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa trong TCVN 8244-1 (ISO 3534-1), TCVN 10431-1 (ISO 11843-1), TCVN 10431-2 (ISO 11843-2), TCVN 10431-3 (ISO 11843-3), TCVN 10431-4 (ISO 11843-4) và TCVN 8890 (ISO Guide 30).

4 Hệ thống đo và xử lý dữ liệu

Các điều kiện trong đó phép đếm Poisson được thực hiện thường được quy định bởi bố trí thực nghiệm. Số xung được phát hiện tăng theo thời gian và độ rộng của vùng phổ được quan trắc. Hai tham số này cần được ghi lại và không thay đổi trong suốt phép đo.

Cần tuân thủ những hạn chế dưới đây nếu giá trị tối thiểu phát hiện được cần được xác định một cách tin cậy:

- a) Tín hiệu và nhiễu nền cần tuân theo phân bố Poisson. Tín hiệu là giá trị trung bình của số đếm toàn bộ.
- b) Dữ liệu thô không cần phải qua bất kỳ xử lý nào như làm trơn.
- c) Khoảng thời gian: Phép đo trong một khoảng thời gian dài được ưu tiên hơn nhiều phép đo trong khoảng thời gian ngắn hơn. Một phép đo được thực hiện trong một giây sẽ tốt hơn 10 phép đo, mỗi phép đo thực hiện trong 100 ms. Phép xấp xỉ phân bố Poisson bằng phân bố chuẩn tin cậy hơn khi giá trị trung bình lớn hơn.
- d) Số lượng phép đo: Vì chỉ sử dụng giá trị trung bình trong các phép xấp xỉ trình bày ở đây nên cần có các phép đo lặp lại để xác định chúng. Hiệu lực của phép kiểm nghiệm tăng theo số lượng phép đo.
- e) Số kênh sử dụng bởi bộ dò: Không nên có sự xếp chồng của các đỉnh liền kề. Số kênh sử dụng để đo nhiễu nền và phổ mẫu cần như nhau (Hình D.1, Phụ lục D).
- f) Độ rộng đỉnh: Độ rộng toàn bộ tại nửa cực đại (FWHM) là độ phủ khuyến nghị cho việc theo dõi một đỉnh đơn. Ưu tiên phép đo dựa trên đỉnh và/hoặc đáy của đỉnh nhiễu. FWHM thích hợp cần được đánh giá trước bằng việc đo mẫu chuẩn. Cần sử dụng giá trị FWHM đồng nhất cho cả phép đo nhiễu nền và phép đo mẫu.

Các yếu tố bổ sung là: phương tiện đo cần làm việc đúng; bộ dò cần vận hành trong phạm vi dải đếm tuyến tính; cả trục tung và trục hoành cần được hiệu chuẩn; không nên có tín hiệu không thể nhận biết rõ ràng là không phải nhiễu; sự suy giảm của mẫu trong quá trình đo cần nhỏ đáng kể; ít nhất một tín hiệu hoặc đỉnh thuộc thành phần đang xét có thể quan trắc được.

5 Tính bằng phép xấp xỉ

5.1 Giá trị tới hạn dựa trên phân bố chuẩn

Việc quyết định là tín hiệu đo được là đáng kể hay không có thể được thực hiện bằng cách so sánh trung bình cộng \bar{y}_g của giá trị thực tế đo được với giá trị y_c được chọn phù hợp. Giá trị y_c , được gọi là giá trị tới hạn, thỏa mãn yêu cầu

$$P(\bar{y}_g > y_c | x = 0) \leq \alpha \quad (1)$$

trong đó xác suất được tính trong điều kiện hệ thống ở trạng thái cơ sở ($x = 0$) và α là giá trị xác suất được chọn trước.

Công thức (1) cho xác suất $\bar{y}_g > y_c$ trong điều kiện:

$$y_c = \bar{y}_b \pm z_{1-\alpha} \sigma_b \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}} \quad (2)$$

trong đó

$z_{1-\alpha}$ là $(1 - \alpha)$ phân vị của phân bố chuẩn chuẩn hóa trong đó $1 - \alpha$ là mức tin cậy;

σ_b là độ lệch chuẩn trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng ở trạng thái cơ sở;

\bar{y}_b là trung bình cộng của đáp ứng đo được thực tế ở trạng thái cơ sở;

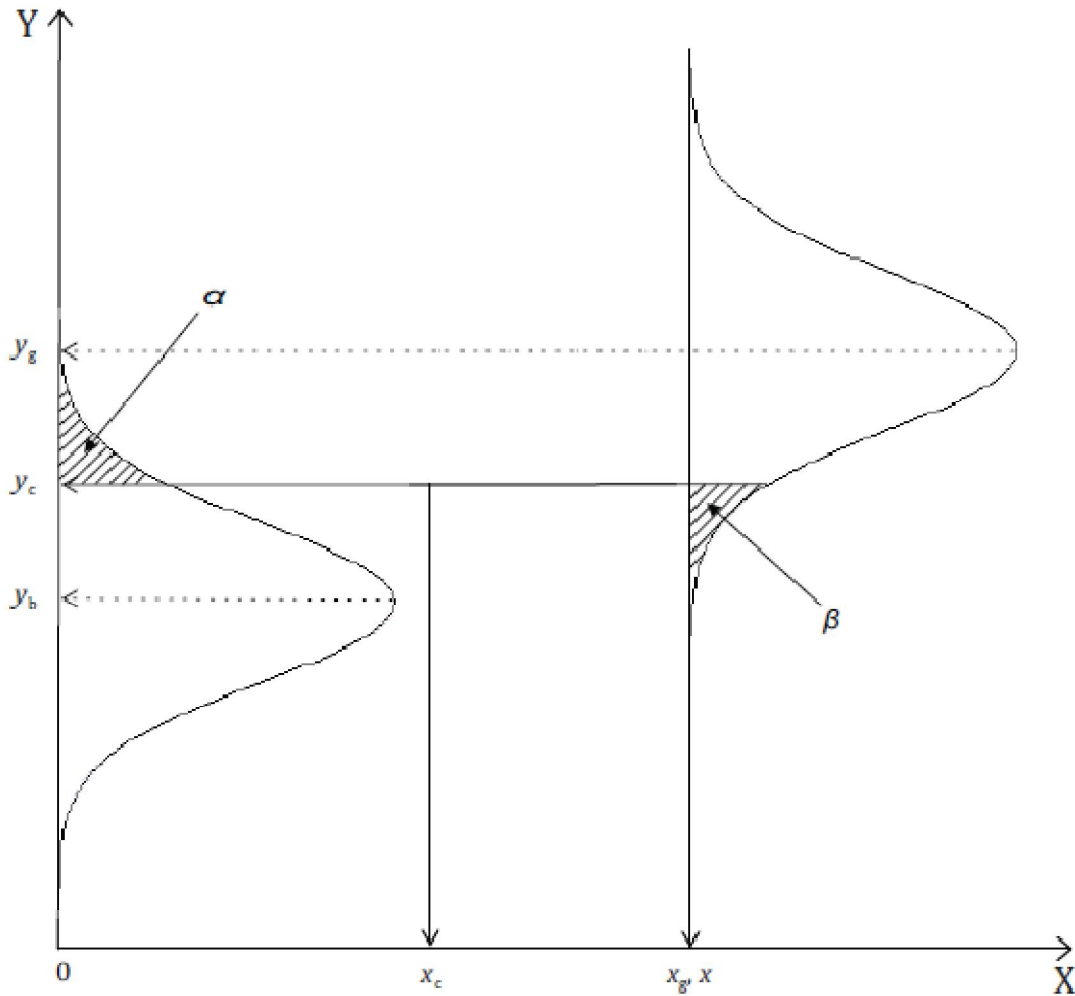
J là số phép đo lặp lại của mẫu quy chiếu trắng. Mẫu này thể hiện giá trị của biến trạng thái cơ sở;

K là số phép đo lặp lại của mẫu thử. Mẫu này cho giá trị của biến trạng thái thực tế.

Dấu + được dùng trong Công thức (2) trong trường hợp biến đáp ứng tăng khi biến trạng thái tăng.

Dấu - được dùng trong trường hợp ngược lại.

Xác định giá trị tới hạn theo TCVN 10431-1 (ISO 11843-1) và TCVN 10431-3 (ISO 11843-3). Mỗi quan hệ của nó với giá trị đo được ở trạng thái hoạt động và trạng thái cơ sở được minh họa trong Hình 1.



CHÚ DẪN

- X biến đáp ứng
- Y biến trạng thái
- α xác suất xảy ra sai lầm loại một
- β xác suất xảy ra sai lầm loại hai

Hình 1 – Sơ đồ khái niệm thể hiện vị trí tương đối của giá trị tới hạn và giá trị đo được của trạng thái hoạt động và trạng thái cơ sở

5.2 Xác định giá trị tới hạn của biến đáp ứng

Nếu biến đáp ứng có phân bố Poisson với giá trị trung bình đủ lớn thì độ lệch chuẩn của các phép đo lặp lại của biến đáp ứng ở trạng thái cơ sở được ước lượng bằng $\sqrt{y_b}$. Đây là ước lượng của σ_b . Độ lệch chuẩn của các phép đo lặp lại của biến đáp ứng ở trạng thái thực của mẫu là $\sqrt{y_g}$, cho ước lượng của σ_g (xem Phụ lục B).

Giá trị tới hạn, y_c , của biến đáp ứng tuân theo phân bố Poisson được xấp xỉ bằng phân bố chuẩn thường thỏa mãn:

$$y_c = \bar{y}_b + z_{1-\alpha} \sigma_b \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}} \approx \bar{y}_b + z_{1-\alpha} \sqrt{\bar{y}_b} \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}} \quad (3)$$

trong đó

\bar{y}_b là trung bình cộng của đáp ứng đo được thực tế ở trạng thái cơ sở.

5.3 Đủ năng lực về chuẩn mực phát hiện

Đủ năng lực về chuẩn mực phát hiện cho phép đưa ra quyết định về việc phát hiện tín hiệu bằng cách so sánh xác suất của giá trị tới hạn với giá trị quy định của mức tin cậy, $1 - \beta$. Nếu chuẩn mực được đáp ứng thì có thể kết luận là giá trị tối thiểu phát hiện được, x_d , nhỏ hơn hoặc bằng giá trị của biến trạng thái, x_g . Khi đó, giá trị tối thiểu phát hiện được xác định giá trị nhỏ nhất của biến đáp ứng, η_g , đối với giá trị này xác suất quyết định sai là β . Ở giá trị này, không có tín hiệu, chỉ có nhiễu nền, và xảy ra “sai lầm loại hai”.

Nếu độ lệch chuẩn của biến đáp ứng đối với giá trị x_g cho trước là σ_g thì chuẩn mực đối với xác suất này là lớn hơn hoặc bằng $1 - \beta$ được thiết lập bởi bất đẳng thức (4), từ đó có thể rút ra các bất đẳng thức (5) và (6):

$$\eta_g \geq y_c + z_{1-\beta} \sqrt{\frac{1}{J} \sigma_b^2 + \frac{1}{K} \sigma_g^2} \quad (4)$$

Nếu y_c được thay bằng $y_c = \eta_b + z_{1-\alpha} \sigma_b \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}}$, xác định trong công thức (2) và (3), thì:

$$\eta_g - \eta_b \geq z_{1-\alpha} \sigma_b \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{K}} + z_{1-\beta} \sqrt{\frac{1}{J} \sigma_b^2 + \frac{1}{K} \sigma_g^2} \quad (5)$$

trong đó

α là xác suất xảy ra sai lầm loại một;

β là xác suất xảy ra sai lầm loại hai;

η_b là giá trị kỳ vọng trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng ở trạng thái cơ sở;

η_g là giá trị kỳ vọng trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng trong mẫu với biến trạng thái bằng x_g .

Với $\beta = \alpha$ và $K = J$, chuẩn mực này được đơn giản hóa thành:

$$\eta_g - \eta_b \geq z_{1-\alpha} \sqrt{\frac{1}{J}} \left(\sqrt{2} \sigma_b + \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2} \right) \quad (6)$$

Nếu σ_b được thay bằng ước lượng của $\sqrt{\bar{y}_b}$ theo 5.2 và tương tự, σ_g được thay bằng ước lượng của $\sqrt{\bar{y}_g}$ (xem Phụ lục B) thì chuẩn mực này trở thành bất đẳng thức (7).

$$\eta_g - \eta_b \geq z_{1-\alpha} \sqrt{\frac{1}{J} (\sqrt{2\bar{y}_b} + \sqrt{\bar{y}_b + \bar{y}_g})} \quad (7)$$

CHÚ THÍCH: Khi xác nhận giá trị phương pháp, năng lực phát hiện thường được xác định cho $K = J = 1$ theo TCVN 10431-4 (ISO 11843-4).

5.4 Xác nhận đủ năng lực về chuẩn mực phát hiện

Độ lệch chuẩn và giá trị kỳ vọng của đáp ứng thường chưa biết nên phải thực hiện một đánh giá chuẩn mực sử dụng bất đẳng thức (6) từ dữ liệu thực nghiệm. Biểu thức vế trái của bất đẳng thức đơn giản hóa (6) chưa biết, trong khi vế phải đã biết.

Khoảng tin cậy của $\eta_g - \eta_b$ được cho bởi N phép đo lặp lại ở trạng thái cơ sở và N phép đo lặp lại của mẫu với biến trạng thái bằng x_g . Khoảng tin cậy $100(1 - \alpha/2)$ % đối với $\eta_g - \eta_b$ là:

$$(\bar{y}_g - \bar{y}_b) - z_{(1-\alpha/2)} \sqrt{\frac{1}{N} \sigma_b^2 + \frac{1}{N} \sigma_g^2} \leq \eta_g - \eta_b \leq (\bar{y}_g - \bar{y}_b) + z_{(1-\alpha/2)} \sqrt{\frac{1}{N} \sigma_b^2 + \frac{1}{N} \sigma_g^2} \quad (8)$$

trong đó $z_{(1-\alpha/2)}$ là phân vị $100(1 - \alpha/2)$ của phân bố chuẩn chuẩn hóa.

Sử dụng kiểm nghiệm một phía để khẳng định đủ năng lực về chuẩn mực phát hiện. Với $\beta = \alpha$, $100(1 - \alpha)$ % của ranh giới tin cậy dưới một phía ở $\eta_g - \eta_b$ là:

$$\eta_g - \eta_b \geq (\bar{y}_g - \bar{y}_b) - z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{N} \sigma_b^2 + \frac{1}{N} \sigma_g^2} \quad (9)$$

trong đó

- N là số phép đo lặp của từng mẫu chuẩn sử dụng để đánh giá năng lực phát hiện;
- \bar{y}_g là trung bình cộng của đáp ứng đo được thực tế trong mẫu với biến trạng thái bằng x_g ;
- η_b là giá trị kỳ vọng trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng ở trạng thái cơ sở;
- η_g là giá trị kỳ vọng trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng trong mẫu có biến trạng thái bằng x_g .

Ranh giới tin cậy dưới một phía tại $\eta_g - \eta_b$ của bất đẳng thức (9) được so sánh với vế phải của bất đẳng thức (6), cho:

$$\eta_g - \eta_b = (\bar{y}_g - \bar{y}_b) - z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{N} \sigma_b^2 + \frac{1}{N} \sigma_g^2} \geq z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{J} (\sqrt{2\sigma_b} + \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2})} \quad (10)$$

Giá trị gần đúng $100(1 - \alpha)$ % giới hạn tin cậy dưới T_0 đối với $\eta_g - \eta_b$ thu được bằng cách thay σ_b và σ_g tương ứng bằng $\sqrt{\bar{y}_b}$ và $\sqrt{\bar{y}_g}$, như xác định trong công thức (3) và bất đẳng thức (7):

$$T_0 = (\bar{y}_g - \bar{y}_b) - z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{N} \sqrt{\bar{y}_b + \bar{y}_g}} \quad (11)$$

Nếu giới hạn tin cậy dưới T_0 thỏa mãn bất đẳng thức (7) thì kết luận là giá trị đáp ứng trung bình tối thiểu phát hiện được, \bar{y}_b , nhỏ hơn hoặc bằng giá trị đáp ứng tối thiểu phát hiện được, y_d . Do đó, x_d nhỏ

hơn hoặc bằng x_g và, đối với các giá trị tương đối lớn của N , giới hạn tin cậy dưới, công thức (11) sẽ đáp ứng.

6 Báo cáo kết quả đánh giá năng lực phát hiện

Đánh giá năng lực phát hiện thường được thực hiện như một phần của việc xác nhận giá trị sử dụng ban đầu của phương pháp. Nó đưa ra:

- thông tin về mẫu chuẩn, bao gồm cả giá trị trạng thái quy chiếu x_g ;
- số lần lặp, N , đối với từng trạng thái quy chiếu;
- giá trị trung bình, \bar{y}_b và \bar{y}_g ;
- giá trị được chọn cho α , β , J và K ;
- giá trị cho vế trái và vế phải của bất đẳng thức (7) sử dụng các ước lượng, nghĩa là $y_g - y_b$ hoặc, khi áp dụng, $(\alpha = \beta, J = K) \cdot (\eta_g - \eta_b)$, cũng có thể tính được khoảng tin cậy và giới hạn chấp nhận dưới của nó

$$z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{J}} \left(\sqrt{2} \sigma_b + \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2} \right)$$

- kết luận về năng lực phát hiện;
- nếu cần, giá trị tối thiểu phát hiện được đối với một giá trị cơ sở cho trước. Giá trị này thu được bằng cách thay N và J tương ứng bằng vô hạn và 1 trong công thức (10).

7 Báo cáo kết quả áp dụng phương pháp

Giá trị quan trắc cần được báo cáo là chúng thể hiện đáp ứng của biến trạng thái. Thực tế là các giá trị quan trắc được này được dùng để kiểm nghiệm giá trị thực thì không có lý do gì để loại bỏ và thay thế chúng bởi giới hạn trên (bằng giá trị tới hạn của kiểm nghiệm) hoặc giá trị tối thiểu phát hiện được. Báo cáo cả giá trị tới hạn sử dụng và, nếu có thể, giá trị tối thiểu phát hiện được.

Phụ lục A

(tham khảo)

Ký hiệu sử dụng trong tiêu chuẩn này

X	biến trạng thái
Y	biến đáp ứng
J	là số phép đo lặp lại trên mẫu chuẩn thể hiện giá trị của biến trạng thái cơ sở (mẫu trắng)
K	là số phép đo lặp lại trên trạng thái thực tế (mẫu thử)
N	là số phép đo lặp lại của từng mẫu chuẩn sử dụng trong đánh giá năng lực phát hiện
x	giá trị của biến trạng thái
y	giá trị của biến đáp ứng
y_c	giá trị tới hạn của biến đáp ứng xác định trong TCVN 10431-1 (ISO 11843-1) và TCVN 10431-3 (ISO 11843-3)
x_g	giá trị cho trước sẽ được kiểm nghiệm để xác định xem có lớn hơn giá trị tối thiểu phát hiện được hay không
x_d	giá trị tối thiểu phát hiện được của biến trạng thái
σ_b	độ lệch chuẩn trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng ở trạng thái cơ sở
σ_g	độ lệch chuẩn trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng trong mẫu có biến trạng thái bằng x_g
η_b	giá trị kỳ vọng trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng ở trạng thái cơ sở
η_g	giá trị kỳ vọng trong điều kiện hiệu năng thực tế đối với đáp ứng trong mẫu có biến trạng thái bằng x_g
\bar{y}_b	trung bình cộng của đáp ứng đo được thực tế ở trạng thái cơ sở
\bar{y}_g	trung bình cộng của đáp ứng đo được thực tế trong mẫu với biến trạng thái bằng x_g
y_d	giá trị đáp ứng tối thiểu phát hiện được với biến trạng thái bằng x_d
λ	giá trị trung bình tương ứng với số sự kiện dự kiến trong phân bố Poisson
α	xác suất xảy ra sai lầm loại một
β	xác suất xảy ra sai lầm loại hai
$1 - \alpha$	mức tin cậy

$1 - \beta$	mức tin cậy
$z_{1-\alpha}$	$(1 - \alpha)$ phân vị của phân bố chuẩn chuẩn hóa
$z_{1-\beta}$	$(1 - \beta)$ phân vị của phân bố chuẩn chuẩn hóa
T_0	giới hạn tin cậy dưới

Phụ lục B

(tham khảo)

Ước lượng giá trị trung bình và phương sai khi phân bố Poisson được xấp xỉ bằng phân bố chuẩn

Hàm xác suất của phân bố Poisson là $p(y, \lambda)$. Mô tả bằng công thức sau:

$$p(y, \lambda) = \frac{\lambda^y}{y!} e^{-\lambda} \quad (\text{B.1})$$

trong đó

- λ là giá trị trung bình tương ứng với số sự kiện dự kiến trong một thời gian cho trước;
- y là số sự kiện thực tế ghi được trong thời gian đó.

Vì biến ngẫu nhiên, Y , tuân theo phân bố Poisson với tham số λ , nên giá trị kỳ vọng và phương sai của biến ngẫu nhiên này đều bằng λ , nghĩa là $E(Y) = \lambda$ và $\text{Var}(Y) = \lambda$. Chỉ cần ước lượng một tham số là λ . Ước lượng này, trên cơ sở J phép đo độc lập, là:

$$\hat{\lambda} = \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^J y_i}{J} \quad (\text{B.2})$$

Khi phân bố Poisson được xấp xỉ bằng phân bố chuẩn, biến ngẫu nhiên Y được thay bằng biến ngẫu nhiên Z có phân bố chuẩn, $N(\lambda, \lambda)$.

Phụ lục C

(tham khảo)

Độ chính xác của phép xấp xỉ

Trong phụ lục này, giá trị đáp ứng tối thiểu phát hiện được, tính bằng phép xấp xỉ quy ước được so sánh với những giá trị thu được bằng tính toán Poisson chính xác. Các giá trị này đưa ra ước lượng về độ chính xác của phép xấp xỉ thay đổi như thế nào theo số đếm.

Giá trị đáp ứng tối thiểu phát hiện được theo phương pháp Poisson chính xác được tính bởi quy trình dưới đây.

Tổng các biến tuân theo phân bố Poisson cũng tuân theo phân bố Poisson nhưng hiệu thì không như vậy. Khi hiệu này được mô tả chính xác, hàm xác suất dưới đây được sử dụng. Giá trị đáp ứng ở trạng thái cơ sở ứng với nhiều nền của phép đo, y_b , và biến đáp ứng ở trạng thái thực, y_d , biểu thị cho mỗi hai mẫu, trong giả thuyết không.

Điều này có nghĩa là phân bố theo công thức (C.1) trong đó y là $|y_b - y_d|$.

$$\Pr[y] = e^{-2\theta} \sum_{j=y}^{\infty} \theta^{j+(j-y)} [j! (j-y)!]^{-1} = e^{-2\theta} I_y(2\theta) \quad (\text{C.1})$$

$I_k(\bullet)$ là hàm Bessel hiệu chỉnh loại một. Phân bố tuân theo công thức (C.2) ở đối giả thuyết.

$$\Pr[y] = e^{-(\theta_1+\theta_2)} \sum_{j=y}^{\infty} \theta_1^j \theta_2^{j-y} [j! (j-y)!]^{-1} = e^{-(\theta_1+\theta_2)} \left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)^{y/2} I_y(2\sqrt{\theta_1\theta_2}) \quad (\text{C.2})$$

Đáp ứng tối thiểu phát hiện được ở giá trị trạng thái thực có thể suy ra từ hai công thức này. Ngoài ra, giá trị đáp ứng tối thiểu phát hiện được qua phép xấp xỉ có thể suy ra từ công thức (7) và (11) khi số phép đo lặp, N , được thay bằng vô hạn.

Bảng C.1 thể hiện giá trị tối thiểu phát hiện được khi tham số y_b , ứng với giá trị ở trạng thái cơ sở, là từ 1 đến 200 cùng với các hiệu thu được từ tính toán Poisson chính xác. ^[11]

Tính toán Poisson chính xác và phép xấp xỉ chuẩn tương đối nhất quán và trong phạm vi một lần đếm trong một dải rộng.

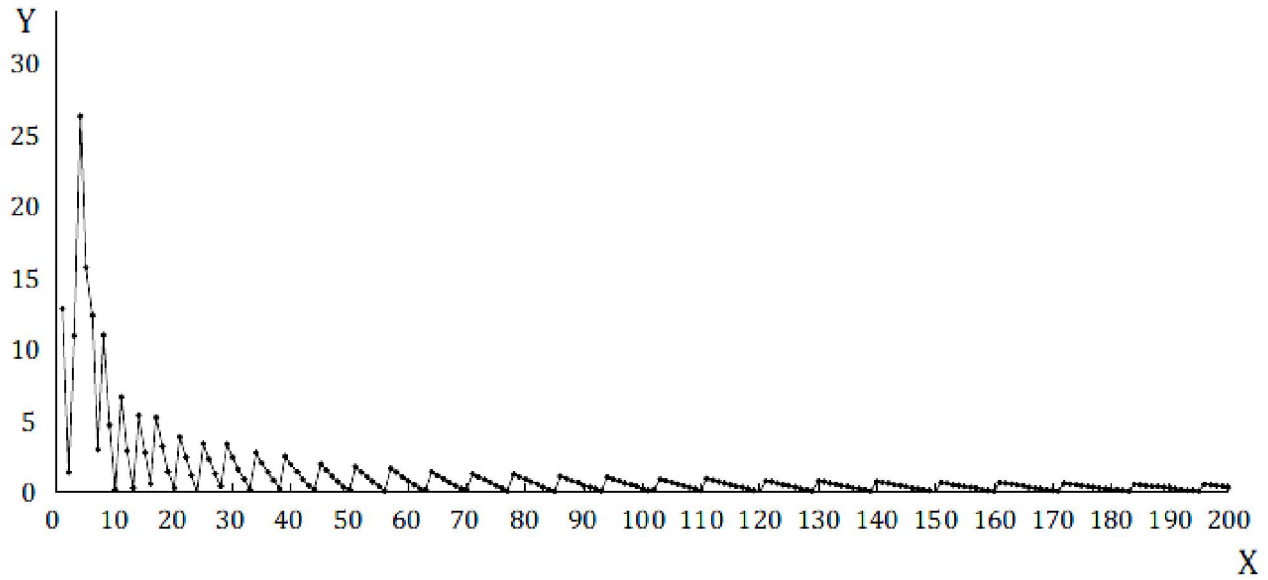
Khi giá trị đáp ứng tối thiểu phát hiện được được xác định với độ chụm 5 % hoặc nhỏ hơn, điều kiện của phép đo cần được điều chỉnh sao cho tối thiểu 18 lần đếm riêng rẽ được dùng để thiết lập giá trị nền.

Bảng C.1 – So sánh giữa phân bố Poisson và phép xấp xỉ chuẩn

Nền	Poisson chính xác	Xấp xỉ chuẩn	Sai lệch	Nền	Poisson chính xác	Xấp xỉ chuẩn	Sai lệch
y_b	y_d	y_d		y_b	y_d	y_d	
1	8,2	8,4	-0,1	51	87,8	86,9	0,9
2	11,3	11,3	0,0	52	88,9	88,3	0,7
3	14,1	13,8	0,3	53	90,1	89,6	0,5
4	17,1	16,0	1,0	54	91,2	90,9	0,3
5	18,9	18,1	0,8	55	92,4	92,2	0,2
6	20,8	20,1	0,7	56	93,5	93,5	0,0
7	22,2	22,0	0,2	57	95,7	94,8	0,9
8	24,7	23,9	0,9	58	96,9	96,1	0,8
9	26,1	25,7	0,4	59	98,0	97,4	0,6
10	27,4	27,4	0,0	60	99,2	98,7	0,4
11	29,9	29,1	0,7	61	100,3	100,0	0,3
12	31,2	30,8	0,3	62	101,5	101,3	0,1
13	32,5	32,5	0,0	63	102,6	102,6	0,0
14	34,9	34,1	0,7	64	104,8	103,9	0,9
15	36,1	35,7	0,4	65	105,9	105,2	0,7
16	37,4	37,3	0,1	66	107,1	106,5	0,6
17	39,8	38,9	0,9	67	108,2	107,8	0,4
18	41,0	40,4	0,6	68	109,3	109,1	0,3
19	42,3	42,0	0,3	69	110,5	110,4	0,1
20	43,5	43,5	0,0	70	111,6	111,6	0,0
21	45,8	45,0	0,8	71	113,8	112,9	0,9
22	47,1	46,5	0,5	72	114,9	114,2	0,7
23	48,3	48,0	0,3	73	116,0	115,5	0,6
24	49,5	49,5	0,0	74	117,2	116,7	0,4
25	51,8	51,0	0,8	75	118,3	118,0	0,3
26	53,0	52,4	0,6	76	119,4	119,3	0,2
27	54,2	53,9	0,3	77	120,5	120,5	0,0
28	55,4	55,3	0,1	78	122,7	121,8	0,9
29	57,7	56,8	1,0	79	123,9	123,1	0,8
30	58,9	58,2	0,7	80	125,0	124,3	0,7
31	60,1	59,6	0,5	81	126,1	125,6	0,5
32	61,3	61,0	0,3	82	127,2	126,8	0,4
33	62,5	62,4	0,0	83	128,3	128,1	0,2
34	64,7	63,8	0,9	84	129,5	129,3	0,1
35	65,9	65,2	0,7	85	130,6	130,6	0,0
36	67,1	66,6	0,5	86	132,8	131,9	0,9
37	68,3	68,0	0,3	87	133,9	133,1	0,8
38	69,5	69,4	0,1	88	135,0	134,3	0,6
39	71,7	70,8	1,0	89	136,1	135,6	0,5
40	72,9	72,1	0,8	90	137,2	136,8	0,4
41	74,1	73,5	0,6	91	138,3	138,1	0,3
42	75,2	74,9	0,4	92	139,5	139,3	0,1
43	76,4	76,2	0,2	93	140,6	140,6	0,0
44	77,5	77,6	0,0	94	142,7	141,8	0,9
45	79,8	78,9	0,9	95	143,9	143,1	0,8
46	80,9	80,3	0,7	96	145,0	144,3	0,7
47	82,1	81,6	0,5	97	146,1	145,5	0,6
48	83,3	82,9	0,3	98	147,2	146,8	0,4
49	84,4	84,3	0,1	99	148,3	148,0	0,3
50	85,6	85,6	0,0	100	149,4	149,2	0,2

Bảng C.1 (kết thúc)

Nền	Poisson chính xác	Xấp xỉ chuẩn	Sai lệch	Nền	Poisson chính xác	Xấp xỉ chuẩn	Sai lệch
y_b	y_d	y_d		y_b	y_d	y_d	
101	150,5	150,5	0,1	151	211,8	210,9	0,9
102	151,6	151,7	-0,1	152	212,9	212,1	0,8
103	153,8	152,9	0,9	153	214,0	213,3	0,7
104	154,9	154,2	0,7	154	215,0	214,4	0,6
105	156,0	155,4	0,6	155	216,1	215,6	0,5
106	157,1	156,6	0,5	156	217,2	216,8	0,4
107	158,2	157,8	0,4	157	218,3	218,0	0,3
108	159,3	159,1	0,3	158	219,4	219,2	0,2
109	160,4	160,3	0,2	159	220,5	220,4	0,1
110	161,5	161,5	0,0	160	221,6	221,6	0,0
111	163,7	162,7	1,0	161	223,7	222,7	1,0
112	164,8	163,9	0,9	162	224,8	223,9	0,9
113	165,9	165,2	0,7	163	225,9	225,1	0,8
114	167,0	166,4	0,6	164	227,0	226,3	0,7
115	168,1	167,6	0,5	165	228,1	227,5	0,6
116	169,2	168,8	0,4	166	229,1	228,6	0,5
117	170,3	170,0	0,3	167	230,2	229,8	0,4
118	171,4	171,2	0,2	168	231,3	231,0	0,3
119	172,5	172,5	0,1	169	232,4	232,2	0,2
120	173,6	173,7	0,0	170	233,5	233,4	0,1
121	175,8	174,9	0,9	171	234,6	234,5	0,0
122	176,9	176,1	0,8	172	236,7	235,7	1,0
123	178,0	177,3	0,7	173	237,8	236,9	0,9
124	179,1	178,5	0,6	174	238,9	238,1	0,8
125	180,2	179,7	0,4	175	240,0	239,3	0,7
126	181,3	180,9	0,3	176	241,0	240,4	0,6
127	182,4	182,1	0,2	177	242,1	241,6	0,5
128	183,5	183,3	0,1	178	243,2	242,8	0,4
129	184,6	184,5	0,0	179	244,3	244,0	0,3
130	186,7	185,8	1,0	180	245,4	245,1	0,2
131	187,8	187,0	0,9	181	246,5	246,3	0,2
132	188,9	188,2	0,8	182	247,5	247,5	0,1
133	190,0	189,4	0,6	183	248,6	248,6	0,0
134	191,1	190,6	0,5	184	250,7	249,8	0,9
135	192,2	191,8	0,4	185	251,8	251,0	0,8
136	193,3	193,0	0,3	186	252,9	252,2	0,8
137	194,4	194,2	0,2	187	254,0	253,3	0,7
138	195,5	195,4	0,1	188	255,1	254,5	0,6
139	196,6	196,6	0,0	189	256,2	255,7	0,5
140	198,7	197,8	1,0	190	257,2	256,8	0,4
141	199,8	198,9	0,9	191	258,3	258,0	0,3
142	200,9	200,1	0,8	192	259,4	259,2	0,2
143	202,0	201,3	0,6	193	260,5	260,3	0,1
144	203,1	202,5	0,6	194	261,6	261,5	0,1
145	204,2	203,7	0,5	195	262,6	262,7	0,0
146	205,3	204,9	0,3	196	264,8	263,8	0,9
147	206,4	206,1	0,2	197	265,8	265,0	0,8
148	207,5	207,3	0,1	198	266,9	266,2	0,7
149	208,6	208,5	0,1	199	268,0	267,3	0,7
150	209,6	209,7	0,0	200	269,1	268,5	0,6



CHÚ DẪN

X số đếm cơ sở

Y sai lệch theo phần trăm (%)

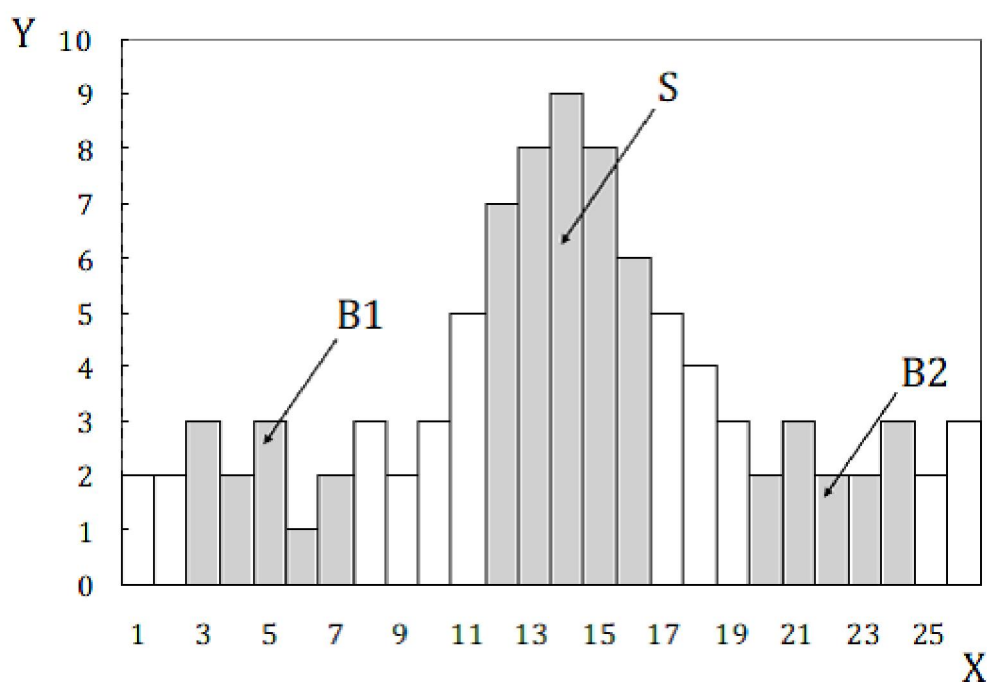
Hình C.1 – Độ biến động tính theo phần trăm sai lệch giữa phân bố Poisson và xấp xỉ chuẩn với giá trị nền

Phụ lục D

(tham khảo)

Chọn số lượng kênh cho bộ dò

Số lượng kênh của bộ dò được chọn cho phép đo sẽ xác định phạm vi có thể phủ. Điều quan trọng là đảm bảo không có sự xếp chồng giữa các đỉnh liên kế nhau và số kênh là như nhau đối với phép đo nhiều nền và mẫu.

**CHÚ DẪN**

X kênh

Y cường độ tương đối (số đếm)

S vùng tín hiệu

B1 vùng nền trái

B2 vùng nền phải

Hình D.1 – Quy định kỹ thuật về vùng tín hiệu

Phụ lục E

(tham khảo)

Các ví dụ tính toán

E.1 Ví dụ 1: Đo các chất nguy hại bằng dụng cụ đo tia X (XRD)

Chất amiăng trắng nguy hại có thể được phát hiện bằng cách sử dụng nhiễu xạ kế tia X. Cân đúng 0,10 mg amiăng trắng, hòa trong nước tinh khiết, lọc qua giấy lọc và phân tích. Lượng phân tích tương đương 0,10 %, 0,10 mg/100 mg, là giá trị điều chỉnh tối đa cho phép trong vật liệu xây dựng. Tiến hành lặp lại năm lần phép đo nồng độ trong mẫu trắng, $x_b = 0$, và trong mẫu chưa biết, x_g . Máy quét XRD bột amiăng trắng, trình bày như đồ thị cường độ tương đối so với góc Bragg, 2θ , được cho trên Hình E.1. Sử dụng năm phép lặp, năng lực phát hiện được tính cho $K = J = 1$ và $\alpha = \beta = 0,05$.

Điều kiện đo:

Dụng cụ đo: Nhiễu xạ kế tia X

Nguồn tia X: Cu, cung cấp tia X đơn sắc K-alpha 0,154 nm

Công suất ra: 40 kV, 40 mA

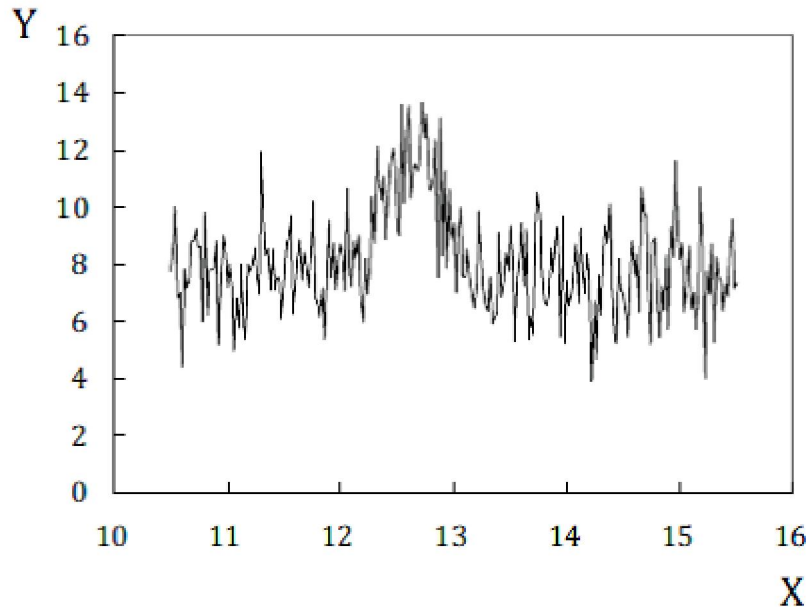
Độ rộng kênh: 0,02 độ góc Bragg, 2θ

Tổng số kênh: 23 (đối với cả nhiễu nền và diện tích đỉnh)

Số phép đo: 5

Thời gian tích lũy của mỗi kênh: 0,2 s

Toàn độ rộng ở một nửa cực đại (FWHM): 0,46 độ góc Bragg, 2θ



CHÚ DẪN

X góc Bragg, 2θ

Y cường độ tương đối (số đếm)

Hình E.1 – Dạng nhiễu xạ tia X của amiăng trắng

E.1.1 Phân tích thống kê

Thực nghiệm cho số đếm đối với \bar{y}_b và \bar{y}_g tương ứng là 174 và 261. Sử dụng các giá trị này, giới hạn tin cậy dưới 95% tính toán theo công thức (11) cho:

$$(\bar{y}_g - \bar{y}_b) - z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{N} \sqrt{\bar{y}_b + \bar{y}_g}} = (261 - 174) - 1,645 \sqrt{\frac{1}{5} \times \sqrt{174 + 261}} = 71,7$$

Giá trị này lớn hơn $z_{1-\alpha} \sqrt{\frac{1}{J} \left(\sqrt{2}\sigma_b + \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2} \right)} = 1,645 \sqrt{\frac{1}{1} \left(\sqrt{2} \times \sqrt{174} + \sqrt{174 + 261} \right)} = 65,0$

khi sử dụng công thức (6) và (7).

Do đó, có thể kết luận, với mức tin cậy 95 %, có 0,1 % amiăng trắng.

E.1.2 Ước lượng nồng độ amiăng tối thiểu phát hiện được

Nồng độ amiăng tối thiểu phát hiện được trong vật liệu xây dựng có thể ước lượng bằng cách sử dụng các điều kiện tương tự. Nồng độ tối thiểu phát hiện được có thể được cải thiện bằng cách tăng số lượng phép đo. Tăng số phép đo tới mức vô hạn sẽ cho biên nồng độ tối thiểu phát hiện được, như trình bày trong công thức sau đây:

$$(\bar{y}_d - \bar{y}_b) - z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{N} \sqrt{\bar{y}_b + \bar{y}_d}} = z_{1-\alpha} \left(\sqrt{2}\sigma_b + \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_d^2} \right)$$

$$(\bar{y}_d - \bar{y}_b) - z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{\infty} \sqrt{\bar{y}_b + \bar{y}_d}} = z_{1-\alpha} (\sqrt{2}\bar{y}_b + \sqrt{\bar{y}_b + \bar{y}_d})$$

$$\bar{y}_d - 174 = 1,645 \times (\sqrt{2 \times 174} + \sqrt{174 + \bar{y}_d})$$

Thu được 238 số đếm đối với biến đáp ứng tối thiểu phát hiện được, \bar{y}_d , từ đó nồng độ amiăng có thể ước lượng là phần trăm trên số đếm như sau:

$$0,1 \% / (261-174) \text{ số đếm} = 1,15 \times 10^{-3} \% / \text{số đếm}$$

Biên nồng độ tối thiểu phát hiện được của amiăng trắng thu được từ phép tính sau:

$$= 1,15 \times 10^{-3} \% \times (238-174) \text{ số đếm} = 0,074 \%$$

Do đó, ước lượng giới hạn tối thiểu phát hiện được của amiăng trắng là 0,074 %.

E.2 Ví dụ 2: Đo ô nhiễm trên bề mặt tấm silic bằng phổ kế điện quang tia X (XPS)

Ô nhiễm hữu cơ trên bề mặt tấm silic được đo bằng cách sử dụng năng lượng liên kết thuộc quỹ đạo cacbon 1s, thu được nhờ XPS.

Các giá trị đếm đo được trong ba phép đo lặp lại trên hai diện tích của cùng một mẫu đại diện cho nồng độ mẫu trắng, $x_b = 0$, và nồng độ chưa biết, x_g , được cho trong Bảng E.1 cùng với phổ cacbon 1s XPS (Hình E.2).

Sử dụng ba phép lặp, năng lực phát hiện được tính cho $K = J = 1$ và $\alpha = \beta = 0,05$.

Điều kiện đo:

Dụng cụ đo: Phổ kế quang điện tia X

Nguồn tia X: Al, cung cấp tia X đơn sắc K-alpha

Công suất ra: 0,9 W

Độ rộng kênh: 0,025 eV

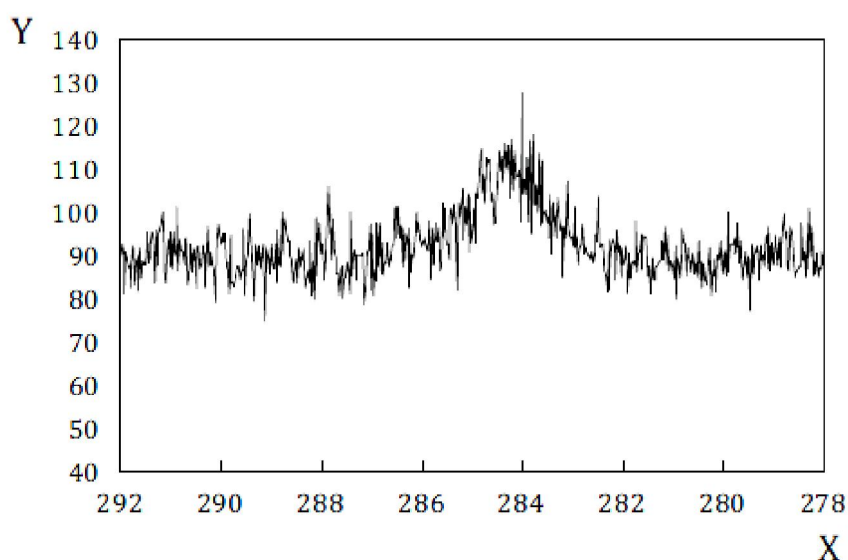
Số kênh: 11 (đối với cả nhiễu nền và diện tích đỉnh)

Số phép đo: 3

Thời gian tích lũy của mỗi kênh: 100 ms

Bảng E.1 – Giá trị đếm đo được đối với mẫu và mẫu trắng

Nhiều nền eV	Số đếm				Diện tích đỉnh eV	Số đếm			
	n = 1	n = 2	n = 3	Trung bình		n = 1	n = 2	n = 3	Trung bình
291,85	102	78	81		283,98	111	98	113	
291,83	99	77	87		283,95	98	103	111	
291,80	96	64	88		283,93	107	103	128	
291,78	112	85	72		283,90	99	104	91	
291,75	100	86	90		283,88	111	95	109	
291,73	99	88	63		283,85	108	131	110	
291,70	109	81	76		283,83	103	95	87	
291,68	95	76	98		283,80	121	115	118	
291,65	91	79	75		283,78	97	116	91	
291,63	107	90	78		283,75	102	103	102	
291,60	92	90	72		283,73	118	95	105	
y_i (tổng số đếm/kênh)	1102	894	880	959	y_i (tổng số đếm/kênh)	1175	1158	1165	1166

**CHÚ DẪN**

X năng lượng liên kết, eV

Y cường độ tương đối (số đếm)

Hình E.2 – Phổ carbon 1s XPS**E.2.1 Phân tích thống kê**

Thực nghiệm cho số đếm đối với \bar{y}_b và \bar{y}_g tương ứng là 959 và 1166. Sử dụng các giá trị này, giới hạn tin cậy dưới 95 % tính toán theo công thức (10) cho:

$$(\bar{y}_g - \bar{y}_b) - z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{1}{N} \sqrt{\bar{y}_b + \bar{y}_g}} = (1166 - 959) - 1,645 \sqrt{\frac{1}{3} \times \sqrt{959 + 1166}} = 163,2$$

Giá trị này lớn hơn $z_{1-\alpha} \sqrt{\frac{1}{J} \left(\sqrt{2} \sigma_b + \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_g^2} \right)} = 1,645 \sqrt{\frac{1}{1} \left(\sqrt{2} \times \sqrt{959} + \sqrt{959 + 1166} \right)} = 147,9$

TCVN 10431-6:2014

trong bất đẳng thức (6). Do đó, có thể kết luận, với ít nhất là mức tin cậy 95 %, bề mặt tấm silic bị nhiễm bẩn hydrocacbon.

E.2.2 Ước lượng nồng độ hydrocacbon tối thiểu phát hiện được bằng phép xấp xỉ

Nồng độ nhiễm bẩn hydrocacbon tối thiểu phát hiện được trên bề mặt tấm silic được suy ra từ số đếm đo được của tất cả các phân tử cấu thành và hệ số độ nhạy của dụng cụ đo cụ thể.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] KAISER, H. Die berechnung der nachweisempfindlichkeit. *Spectrochimica Acta*. 1947, 3 pp. 40–67 (Tính toán độ nhạy phát hiện)
- [2] CURRIE, L.A., & SVEHLA G. Limit for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Anal. Chem.* 1968, 40 pp. 586-593 (Giới hạn phát hiện định tính và xác định định lượng. Ứng dụng hóa học phóng xạ)
- [3] MACDOUGALL D., & CRUMMETT W.B. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry (Hướng dẫn thu nhận dữ liệu và đánh giá chất lượng dữ liệu trong hóa môi trường)
- [4] CURRIE, L.A. The limitations of Models and Measurements as Revealed Through a Chemometric Intercomparison. *J. Res. NBS*. 1985, 90 pp. 409-422 (Giới hạn của mô hình và phép đo thể hiện thông qua so sánh đo lường hóa học)
- [5] CURRIE, L.A., & SVEHLA G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994, 66 pp. 595-608 (Thuật ngữ dùng để trình bày kết quả phân tích hóa học)
- [6] CURRIE, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.* 1995, 67 pp. 1699-1724 (Thuật ngữ dùng trong đánh giá phương pháp phân tích bao gồm cả năng lực phát hiện và định lượng)
- [7] CURRIE, L.A. Detection: International update, and some emerging dilemmas involving calibration, the blank, and multiple detection decisions. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 1997, 37 pp. 151-181 (Phát hiện: Thông tin quốc tế cập nhật và một số tình huống phát sinh liên quan đến hiệu chuẩn, mẫu trắng và nhiều quyết định phát hiện)
- [8] TCVN 9595 (ISO/IEC Guide 98-3), Độ không đảm bảo đo – Phần 3: Hướng dẫn trình bày độ không đảm bảo đo (GUM:1995)
- [9] BAER D.R. Improving surface-analysis methods for characterization of advanced materials by development of standards, reference data, and interlaboratory comparisons. *Surf. Interface Anal.* 2007, 39 pp. 283-293 (Cải tiến phương pháp phân tích bề mặt dùng để mô tả đặc trưng các vật liệu tiên bộ nhờ xây dựng tiêu chuẩn, tài liệu tham khảo và so sánh liên phòng thí nghiệm)
- [10] FURUKAWA Y., IWASAKI M., TANAKA A. A practical method for determining minimum detectable values in pulse-counting measurements. *Anal. Sci.* 2010, 26 pp. 259-265 (Phương pháp thực hành xác định giá trị tối thiểu phát hiện được trong phép đo đếm xung)

TCVN 10431-6:2014

- [11] Tsutsumi Y., Kawamura H., Suzuki T. The estimation of detection capability for Poisson distributed measurements, *ANQ Congress, Ho Chi Minh City, 2011* (Ước lượng năng lực phát hiện đối với phép đo phân bố Poisson)
- [12] TCVN 8244-2 (ISO 3534-2), Thống kê học – Từ vựng và ký hiệu – Phần 2: Thống kê ứng dụng
- [13] TCVN 9603:2013 (ISO 5479:1997), Giải thích các dữ liệu thống kê – Kiểm nghiệm sai lệch so với phân bố chuẩn
- [14] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn
-