

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6910-4: 2001

ISO 5725-4: 1994

**ĐỘ CHÍNH XÁC (ĐỘ ĐÚNG VÀ ĐỘ CHỤM) CỦA
PHƯƠNG PHÁP ĐO VÀ KẾT QUẢ ĐO –
PHẦN 4: CÁC PHƯƠNG PHÁP CƠ BẢN XÁC ĐỊNH
ĐỘ ĐÚNG CỦA PHƯƠNG PHÁP ĐO TIÊU CHUẨN**

*Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results –
Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of
a standard measurement method*

HÀ NỘI - 2001

Lời nói đầu

TCVN 6910-4: 2001 hoàn toàn tương đương với ISO 5725-4: 1994

Phụ lục A của tiêu chuẩn này là quy định, các phụ lục B, C và D chỉ để tham khảo.

TCVN 6910-4: 2001 do Tiểu ban Kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/ TC69/ SC6 Phương pháp và Kết quả đo biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường ban hành.

Lời giới thiệu

0.0 TCVN 6910-4: 2001 là một phần của TCVN 6910, bộ tiêu chuẩn này gồm 6 phần dưới tên chung “Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo”:

- Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung
- Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn
- Phần 3: Các thước đo trung gian độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn
- Phần 4: Các phương pháp cơ bản xác định độ đúng của phương pháp đo tiêu chuẩn
- Phần 5: Các phương pháp khác để xác định độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn
- Phần 6: Sử dụng các giá trị độ chính xác trong thực tế

0.1 TCVN 6910 sử dụng hai thuật ngữ “độ đúng” và “độ chụm” để diễn tả độ chính xác của một phương pháp đo. “Độ đúng” chỉ sự gần nhau giữa trung bình số học của một số lớn kết quả thử nghiệm và giá trị thực hoặc giá trị quy chiếu được chấp nhận. “Độ chụm” chỉ sự gần nhau giữa các kết quả thử nghiệm.

0.2 Sự xem xét tổng quát về các đại lượng này được cho trong TCVN 6910-1 và do vậy không được nhắc lại trong tiêu chuẩn này. TCVN 6910-1 nên được đọc kết hợp cùng với tất cả các phần khác của TCVN 6910, kể cả tiêu chuẩn này, bởi vì nó đưa ra các định nghĩa cơ bản và các nguyên tắc chung.

0.3 “Độ đúng” của một phương pháp đo được quan tâm khi có thể hình dung về giá trị thực của một đặc tính đang được đo. Tuy nhiên, đối với một số phương pháp đo, giá trị thực không thể biết một cách chính xác. Nó có thể có một giá trị quy chiếu được chấp nhận cho đặc tính đang được đo; ví dụ, có thể sử dụng các mẫu chuẩn thích hợp hoặc có thể thiết lập giá trị quy chiếu bằng cách quy về một phương pháp đo khác hoặc bằng sự chuẩn bị một mẫu đã biết. Độ đúng của một phương pháp đo có thể được phát hiện bằng việc so sánh giá trị quy chiếu được chấp nhận với mức của các kết quả được cho bởi phương pháp đo. Độ đúng thường được diễn tả bằng độ chệch. Độ chệch có thể xuất hiện, ví dụ, trong các phân tích hoá học nếu phương pháp đo không chiết suất hết được toàn bộ một nguyên tố, hoặc nếu tồn tại một nguyên tố cản trở việc xác định nguyên tố khác.

0.4 Hai thước đo độ đúng đều được quan tâm và xem xét đến trong tiêu chuẩn này

- a) Độ chệch của phương pháp đo: đây là khả năng mà phương pháp đo có thể gây ra độ chệch, nó tồn tại ở bất cứ đâu và bất cứ khi nào mà phép đo được thực hiện, sau nữa nó sẽ là điều cốt yếu để xem xét “độ chệch của phương pháp đo” (như đã định nghĩa trong TCVN 6910-1). Những sự đòi hỏi này của một thí nghiệm liên quan đến rất nhiều phòng thí nghiệm như đã diễn tả trong TCVN 6910-2.
- b) Độ chệch của phòng thí nghiệm: các phép đo trong một phòng thí nghiệm đơn lẻ có thể gây ra

độ chệch phòng thí nghiệm (như định nghĩa trong TCVN 6910-1). Nếu được đề nghị thực hiện một thí nghiệm để đánh giá độ chệch phòng thí nghiệm thì có thể nhận ra rằng sự đánh giá đó chỉ có giá trị ở thời điểm thí nghiệm. Hơn nữa, việc kiểm tra thường xuyên đòi hỏi sự ảnh hưởng của phòng thí nghiệm đó không biến đổi, phương pháp đã được diễn tả trong TCVN 6910-6 có thể dùng đối với phương pháp này.

Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo –

Phần 4: Các phương pháp cơ bản xác định độ đúng của phương pháp đo tiêu chuẩn

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results –

Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này đưa ra những phương pháp cơ bản về sự đánh giá độ chệch của một phương pháp đo và độ chệch của phòng thí nghiệm khi một phương pháp đo được áp dụng.

1.2 Tiêu chuẩn này có liên quan chặt chẽ với các phương pháp đo mà tạo ra các phép đo trên một thang chia độ liên tục cho một giá trị đơn lẻ như là một kết quả thử nghiệm, mặc dù giá trị đơn lẻ có thể là một kết quả tính toán từ một nhóm quan trắc.

1.3 Để các phép đo cùng thực hiện một cách giống nhau, điều chủ yếu là phương pháp đo phải được chuẩn hoá. Tất cả các phép đo phải thực hiện theo phương pháp chuẩn đó.

1.4 Các giá trị độ chệch cho ta sự đánh giá về số lượng khả năng của một phương pháp đo cho kết quả chính xác (đúng). Khi một giá trị độ chệch của phương pháp đo đã được xác định cùng với kết quả thử nghiệm thu được bằng phương pháp đo đó, có một hàm ý là các đặc tính giống nhau sẽ được đo bằng các cách như nhau.

1.5 Tiêu chuẩn này chỉ được áp dụng nếu giá trị qui chiếu được chấp nhận có thể được thiết lập như một giá trị thực qui ước, ví dụ bằng các chuẩn đo lường hoặc các mẫu chuẩn thích hợp hoặc bằng sự đề cập tới một phương pháp đo qui chiếu, hoặc sự chuẩn bị một mẫu cho trước.

Các mẫu chuẩn có thể là:

- a) những mẫu chuẩn đã được chứng nhận;
- b) các vật liệu đã được sản xuất vì mục đích của thí nghiệm với các đặc tính đã biết; hoặc

TCVN 6910-4: 2001

c) các vật liệu có các đặc tính đã được thiết lập bằng các phép đo sử dụng một phương pháp đo khác có độ chệch không đáng kể.

1.6 Tiêu chuẩn này chỉ xét các trường hợp khi chỉ cần ước lượng độ chệch ở một mức tại một thời điểm. Nó không được áp dụng nếu độ chệch trong phép đo một đặc tính bị tác động bởi mức của đặc tính thứ hai (tức là nó không xét đến các tương tác). Sự so sánh độ đúng của hai phương pháp đo được trình bày trong TCVN 6910-6

Chú thích 1 - Trong tiêu chuẩn này, độ chệch được coi là chỉ ở một mức tại một thời điểm. Do đó chỉ số j cho mức đã được bỏ qua.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

ISO 3534-1: 1993 Thống kê học - Từ vựng và ký hiệu - Phần 1: Thuật ngữ về thống kê và xác suất thông thường.

TCVN 6910-1:2001 Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung.

TCVN 6910-2:2001 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.

3 Định nghĩa

Các định nghĩa đã được đưa ra trong ISO 3534-1 và TCVN 6910-1 sẽ được áp dụng vào tiêu chuẩn này.

Các ký hiệu sử dụng trong TCVN 6910 được đưa vào phụ lục A

4 Xác định độ chệch của một phương pháp đo tiêu chuẩn bằng một thí nghiệm liên phòng

4.1 Mô hình thống kê

Trong mô hình cơ sở được mô tả ở 5.1 của TCVN 6910-1: 2001, trung bình chung m có thể được thay thế bằng:

$$m = \mu + \delta \quad (1)$$

trong đó

μ là giá trị qui chiếu đã được chấp nhận của đại lượng đo

δ là độ chệch của phương pháp đo

Mô hình đó trở thành

$$y = \mu + \delta + B + e \quad (2)$$

Phương trình (2) được sử dụng khi cần tìm δ . B ở đây là thành phần của độ chệch phòng thí nghiệm, tức là thành phần của một kết quả thử nghiệm thể hiện ở sự biến đổi giữa các phòng thí nghiệm

Độ chệch phòng thí nghiệm, Δ , được cho bởi biểu thức:

$$\Delta = \delta + B \quad (3)$$

Vi thế mô hình này có thể viết

$$y = \mu + \Delta + e \quad (4)$$

Phương trình (4) được sử dụng khi cần tìm Δ .

4.2 Các yêu cầu đối với mẫu chuẩn

Nếu sử dụng các mẫu chuẩn, cần đáp ứng các yêu cầu trong 4.2.1 và 4.2.2. Các vật liệu phải là đồng nhất.

4.2.1 Lựa chọn các mẫu chuẩn

4.2.1.1 Mẫu chuẩn cần phải có những đặc tính đã biết ở mức phù hợp với mức mà phương pháp đo tiêu chuẩn dự định sẽ áp dụng (ví dụ: nồng độ). Ở một số trường hợp, trong thí nghiệm đánh giá cần có một dãy các mẫu chuẩn, mà mỗi mẫu chuẩn tương ứng với một mức khác nhau của đặc tính, vì độ chệch của phương pháp đo tiêu chuẩn có thể sẽ khác nhau ở những mức khác nhau. Mẫu chuẩn cần phải càng gần càng tốt với vật liệu dùng trong phương pháp đo tiêu chuẩn, ví dụ: carbon trong than hay carbon trong thép

4.2.1.2 Số lượng của mẫu chuẩn cần phải đủ cho toàn bộ chương trình thí nghiệm, bao gồm cả lượng dự trữ nếu thấy cần thiết.

4.2.1.3 Có thể bất cứ ở đâu, mẫu chuẩn cần có những đặc tính ổn định qua thí nghiệm - Có 3 trường hợp như sau:

- Các đặc tính ổn định: không cần có những dự phòng.
- Giá trị đã được chứng nhận của đặc tính có thể bị biến động bởi các điều kiện bảo quản: thùng chứa cần được bảo quản cả trước và sau khi mở thùng chứa theo quy định trong giấy chứng nhận.
- Các đặc tính thay đổi theo một cách đã biết: có giấy chứng nhận kèm theo giá trị qui chiếu để xác định các đặc tính này tại các thời điểm cụ thể.

4.2.1.4 Độ lệch có thể có giữa giá trị được chứng nhận và giá trị thực được diễn đạt bởi độ không đảm bảo của mẫu chuẩn (xem ISO Guide 35) sẽ không được quan tâm đến trong các phương pháp ở đây.

4.2.2 Kiểm tra và phân phối mẫu chuẩn

Khi cần chia nhỏ một mẫu chuẩn trước khi phân phối, cần thực hiện cẩn trọng để tránh gây thêm sai số.

TCVN 6910-4: 2001

Cần tham khảo những tiêu chuẩn quốc tế có liên quan đến việc phân chia mẫu. Các mẫu nên được chọn lựa một cách ngẫu nhiên để phân phối. Nếu quá trình đo là không phá huỷ, có thể giao cùng một mẫu chuẩn cho tất cả các phòng thí nghiệm trong thí nghiệm liên phòng, nhưng điều này sẽ kéo dài thời gian thí nghiệm.

4.3 Xem xét, thiết kế thí nghiệm khi ước lượng độ chệch của một phương pháp đo

4.3.1 Mục đích của thí nghiệm là ước lượng độ chệch của phương pháp đo và xác định xem nó có ý nghĩa thống kê hay không. Nếu độ chệch tìm được không có ý nghĩa thống kê thì việc xác định độ chệch cực đại vẫn không phát hiện được bằng các kết quả của thí nghiệm đó.

4.3.2 Tiến trình thí nghiệm hầu như giống thí nghiệm về độ chụm, như đã trình bày trong 4.1 của TCVN 6910-2 : 2001. Những sự khác nhau là:

- có thêm một yêu cầu sử dụng giá trị qui chiếu được chấp nhận, và
- số lượng các phòng thí nghiệm tham gia và số lượng các kết quả thử nghiệm phải thoả mãn các yêu cầu trình bày trong 4.5

4.4 Trích dẫn TCVN 6910-1 và TCVN 6910-2

Điều 6 của TCVN 6910-1: 2001, điều 5 và 6 của TCVN 6910-2: 2001 được áp dụng. Khi đọc phần 1 và phần 2 trong tài liệu này, "độ đúng" sẽ được thay tương ứng bằng "độ chụm" hoặc "độ lặp lại và độ tái lập".

4.5 Yêu cầu về số lượng phòng thí nghiệm

Số lượng phòng thí nghiệm và số lượng kết quả thử nghiệm cần có ở mỗi mức có sự phụ thuộc lẫn nhau. Số lượng các phòng thí nghiệm sử dụng đã được thảo luận trong 6.3 của TCVN 6910-1 : 2001. Sau đây là chỉ dẫn để quyết định số lượng đó là bao nhiêu.

Để các kết quả của một thí nghiệm có thể phát hiện ra độ chệch dự kiến với xác suất cao (xem phụ lục C), số lượng phòng thí nghiệm tối thiểu, p , và số kết quả thử nghiệm tối thiểu, n , cần thoả mãn bất phương trình sau

$$\Delta\sigma_p \leq \frac{\delta_m}{1,84} \quad \dots (5)$$

trong đó

δ_m là độ chệch dự kiến mà người làm thí nghiệm mong muốn thu được từ kết quả của thí nghiệm.

σ_a là độ lệch chuẩn tái lập của phương pháp đo.

Δ là hàm của p và n được cho bằng biểu thức:

$$A = 1,96 \sqrt{\frac{m(\gamma^2 - 1) - 1}{\gamma^2 pn}} \quad \dots (6)$$

trong đó

$$\gamma = \sigma_R / \sigma \quad \dots (7)$$

Các giá trị của A được cho trong bảng 1

Về mặt ý tưởng, sự lựa chọn một tổ hợp số lượng phòng thí nghiệm và số lượng kết quả thử nghiệm lặp lại ở mỗi phòng thí nghiệm phải thoả mãn phương trình 5, với δ_m là giá trị do người làm thí nghiệm dự kiến. Tuy nhiên, trên thực tế, sự lựa chọn số lượng phòng thí nghiệm thường là sự thoả hiệp giữa khả năng của các nguồn và mong muốn làm giảm giá trị δ_m tới một mức độ thoả đáng. Nếu độ tải lặp của phương pháp đo là kèm thì việc đạt được độ không đảm bảo nhỏ trong ước lượng độ chệch là không thực tế. Khi σ_R lớn hơn σ (tức là: γ lớn hơn 1), dù có thu được nhiều hơn $n = 2$ kết quả thử nghiệm ở mỗi phòng thí nghiệm cho từng mức thì hiệu quả đạt được cũng không đáng kể.

Bảng 1 - Các giá trị cho thấy độ không đảm bảo trong ước lượng độ chệch của phương pháp đo

p	$\gamma = 1$			$\gamma = 2$			$\gamma = 5$		
	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
5	0,62	0,51	0,44	0,82	0,80	0,79	0,87	0,86	0,86
10	0,44	0,36	0,31	0,58	0,57	0,56	0,61	0,61	0,61
15	0,36	0,29	0,25	0,47	0,46	0,46	0,50	0,50	0,50
20	0,31	0,25	0,22	0,41	0,40	0,40	0,43	0,43	0,43
25	0,28	0,23	0,20	0,37	0,36	0,35	0,39	0,39	0,39
30	0,25	0,21	0,18	0,33	0,33	0,32	0,35	0,35	0,35
35	0,23	0,19	0,17	0,31	0,30	0,30	0,33	0,33	0,33
40	0,22	0,18	0,15	0,29	0,28	0,28	0,31	0,31	0,31

4.6 Đánh giá thống kê

Các kết quả thử nghiệm cần phải được xử lý như trong TCVN 6910-2. Đặc biệt, nếu có giá trị bất thường, phải tiến hành tất cả các bước cần thiết để phát hiện lý do vì sao có các kết quả đó, bao gồm việc đánh giá lại sự phù hợp của giá trị qui chiếu được chấp nhận.

4.7 Giải thích các kết quả đánh giá thống kê

4.7.1 Kiểm tra độ chụm

Độ chính xác của phương pháp đo được diễn tả qua s (ước lượng của độ lệch chuẩn lặp lại) và s_R (ước lượng của độ lệch chuẩn tải lặp). Các phương trình (8) đến (10) giả thiết rằng số lượng các kết quả thử nghiệm trong mỗi phòng thí nghiệm (n) là bằng nhau. Nếu điều này không đúng thì cần sử dụng các phương trình tương ứng cho trong TCVN 6910-2 để tính s và s_R .

4.7.1.1 Ước lượng s^2 của phương sai lặp lại đối với p phòng thí nghiệm tham gia được tính như sau:

TCVN 6910-4: 2001

$$s^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p s_i^2 \quad \dots (8)$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2 \quad \dots (9)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k \quad \dots (10)$$

trong đó s_i^2 và \bar{y} tương ứng là phương sai và trung bình của n kết quả thử nghiệm y_k thu được từ phòng thí nghiệm i .

Phép kiểm nghiệm Cochran trong TCVN 6910-2 cần được áp dụng cho phương sai s_i^2 để khẳng định rằng không có sự khác nhau đáng kể giữa các phương sai trong phòng thí nghiệm. Đồ thị Mandel h và k trong TCVN 6910-2 cũng cần được vẽ để xem xét kỹ mỉ hơn về các giá trị bất thường tiềm ẩn.

Nếu độ lệch chuẩn lặp lại của phương pháp đo tiêu chuẩn không được xác định trước theo TCVN 6910-2, thì s_i sẽ được coi là ước lượng tốt nhất của nó. Nếu độ lệch chuẩn lặp lại của phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn σ , được xác định theo TCVN 6910-2, thì s_i^2 có thể được đánh giá bằng tỷ số:

$$C = s_i^2 / \sigma^2 \quad \dots (11)$$

Thông kê kiểm nghiệm C được so sánh với giá trị tới hạn

$$C_{\alpha} = \chi^2_{1-\alpha}(v) / v$$

với $\chi^2_{1-\alpha}(v)$ là phân vị mức $(1-\alpha)$ của phân bố χ^2 với $v = [p(n-1)]$ bậc tự do

Nếu không có quy định khác thì α được giả định là 0,05.

- a) Nếu $C \leq C_{\alpha}$: thì s_i^2 không lớn hơn σ^2 , một cách đáng kể
- b) Nếu $C > C_{\alpha}$: thì s_i^2 lớn hơn σ^2 , một cách đáng kể

Trong trường hợp a), độ lệch chuẩn lặp lại σ , sẽ được sử dụng để ước lượng độ chệch của phương pháp đo. Trong trường hợp b), cần thiết phải xem xét các nguyên nhân của sự khác biệt và có thể lặp lại thí nghiệm trước khi xử lý tiếp theo.

4.7.1.2 Ước lượng s_R^2 của phương sai tái lập đối với p phòng thí nghiệm tham gia được tính như sau:

$$s_R^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2 + \left(1 - \frac{1}{n}\right) s^2 \quad \dots (12)$$

với

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{y}_i \quad \dots (13).$$

Nếu độ lệch chuẩn tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn trước đây không được xác định theo đúng với TCVN 6910-2, s_R sẽ được xem như là ước lượng tốt nhất của nó. Nếu độ lệch chuẩn tái lập, σ_R , và độ lệch chuẩn lặp lại, σ_r , của phương pháp đo tiêu chuẩn đã được xác định theo TCVN 6910-2, thì s_R có thể được đánh giá gián tiếp bằng cách tính tỷ số

$$C'' = \frac{s_R^2 - (1-1/n)s_r^2}{\sigma_R^2 - (1-1/n)\sigma_r^2} \quad \dots (14).$$

Thống kê kiểm nghiệm C'' được so sánh với giá trị tới hạn

$$C''_{crit} = \chi^2_{1-\alpha; \nu} / \nu$$

ở đây $\chi^2_{1-\alpha; \nu}$ là phân vị mức $(1-\alpha)$ của phân bố χ^2 , với $\nu=(p-1)$ bậc tự do. Nếu không có quy định khác thì α được giả thiết là 0,05

- Nếu $C'' \leq C''_{crit}$: thì $s_R^2 - (1-1/n)s_r^2$ không lớn hơn $\sigma_R^2 - (1-1/n)\sigma_r^2$ một cách đáng kể.
- Nếu $C'' > C''_{crit}$: thì $s_R^2 - (1-1/n)s_r^2$ lớn hơn $\sigma_R^2 - (1-1/n)\sigma_r^2$ một cách đáng kể.

Trong trường hợp a), độ lệch chuẩn lặp lại σ_r và độ lệch chuẩn tái lập σ_R sẽ được sử dụng để đánh giá độ đúng của phương pháp đo. Trong trường hợp b), cần xem xét kỹ lưỡng các điều kiện làm việc của mỗi phòng thí nghiệm trước khi đánh giá độ chệch của phương pháp đo tiêu chuẩn. Có thể xuất hiện một số phòng thí nghiệm đã không sử dụng thiết bị theo đúng yêu cầu hoặc không làm việc theo các điều kiện quy định. Trong phân tích hoá học, có thể xuất hiện một số vấn đề, ví dụ, thiếu sự kiểm soát về nhiệt độ, độ ẩm, có sự ô nhiễm Như vậy thí nghiệm có thể cần được lặp lại để nhận được các giá trị độ chụm mong muốn.

4.7.2 Ước lượng độ chệch của phương pháp đo tiêu chuẩn

Ước lượng độ chệch của các phòng thí nghiệm đang được đánh giá cho bằng:

$$\hat{\delta} = \bar{y} - \mu \quad \dots (15)$$

Ở đây $\hat{\delta}$ có thể là dương hoặc âm.

Nếu giá trị tuyệt đối của độ chệch đã được ước lượng mà nhỏ hơn hoặc bằng 1/2 độ rộng của khoảng không đảm bảo, như đã định nghĩa trong ISO Guide 35, thì không có biểu hiện về độ chệch.

Sự biến động của ước lượng độ chệch của phương pháp đo là do sự biến động các kết quả của quá trình đo và được thể hiện bằng độ lệch chuẩn tính theo công thức:

$$\sigma_{\delta} = \sqrt{\frac{\sigma_p^2 - (1 - 1/n)\sigma^2}{p}} \quad \dots (16)$$

trong trường hợp các giá trị độ chụm đã biết, hoặc

$$s_{\delta} = \sqrt{\frac{s_p^2 - (1 - 1/n)s^2}{p}} \quad \dots (17)$$

trong trường hợp các giá trị độ chụm chưa biết.

Khoảng tin cậy xấp xỉ 95% cho độ chệch của phương pháp đo có thể được tính như sau:

$$\delta - A\sigma_p \leq \bar{\delta} \leq \delta + A\sigma_p \quad \dots (18)$$

trong đó A được cho trong phương trình (6). Nếu σ_p chưa biết, thì cần thay nó bằng ước lượng s_p và phải tính A với $\gamma = s_p/s$.

Nếu khoảng tin cậy đó phủ giá trị 0 thì độ chệch của phương pháp đo là không có ý nghĩa ở mức ý nghĩa $\alpha = 5\%$; trường hợp ngược lại là có ý nghĩa.

5 Xác định độ chệch phòng thí nghiệm của một phòng thí nghiệm dùng phương pháp đo tiêu chuẩn

Như mô tả dưới đây, các thí nghiệm trong một phòng thí nghiệm được sử dụng để đánh giá độ chệch phòng thí nghiệm với điều kiện đó là một thí nghiệm độ chụm liên phòng, tuân thủ TCVN 6910-2, đã xác định độ lệch chuẩn lặp lại của phương pháp đo.

5.1 Tiến hành thí nghiệm

Thí nghiệm phải được thực hiện theo phương pháp tiêu chuẩn một cách nghiêm ngặt và các phép đo phải được tiến hành dưới điều kiện lặp lại. Trước khi đánh giá độ đúng, cần kiểm tra độ chụm của những phương pháp đo tiêu chuẩn đã được sử dụng trong phòng thí nghiệm. Điều này có nghĩa là cần có sự so sánh giữa độ lệch chuẩn trong phòng thí nghiệm và độ lệch chuẩn lặp lại đã cho của phương pháp đo tiêu chuẩn.

Sự sắp xếp thí nghiệm bao gồm các phép đo cần thiết của một phòng thí nghiệm trong thí nghiệm về độ chụm như đã miêu tả trong TCVN 6910-2. Đối với sự hạn chế của phòng thí nghiệm đơn lẻ, sự khác nhau duy nhất là yêu cầu phụ thêm để sử dụng giá trị qui chiếu đã được chấp nhận.

Khi đo độ chệch của một phòng thí nghiệm, không cần phải quan tâm nhiều đến mỗi thí nghiệm; có lẽ tốt hơn là thực hiện các phép kiểm tra ở các khoảng như đã trình bày trong TCVN 6910-6. Nếu độ lặp lại của phương pháp đo là thấp, thì trong thực tế sẽ không đạt được độ đảm bảo cao khi ước lượng độ chệch của phòng thí nghiệm.

5.2 Trích dẫn TCVN 6910-1 và TCVN 6910-2

Khi đọc TCVN 6910-1 và TCVN 6910-2 trong tài liệu này, "độ đúng" sẽ được thay tương ứng bằng "độ chụm" hay "độ lặp lại và độ tái lập". Trong TCVN 6910-2 số lượng các phòng thí nghiệm sẽ là $p=1$ và lúc đó người giữ vai trò "điều hành" và "giám sát" là một.

5.3 Số kết quả thử nghiệm

Độ không đảm bảo trong ước lượng độ chệch của phòng thí nghiệm phụ thuộc vào độ lặp lại của phương pháp đo và số kết quả thử nghiệm thu được.

Để cho các kết quả của một thí nghiệm có thể phát hiện ra độ chệch dự kiến với xác suất cao (xem phụ lục C), thì số các kết quả thử nghiệm, n , phải thoả mãn phương trình sau đây:

$$A_w \sigma_s \leq \frac{\Delta_m}{1,84} \quad \dots(19)$$

trong đó

Δ_m là độ lớn dự kiến của độ chệch mà người làm thí nghiệm mong muốn phát hiện được từ các kết quả thí nghiệm.

σ_s là độ lệch chuẩn lặp lại của phương pháp đo.

$$A_w = \frac{1,96}{\sqrt{n}} \quad \dots(20)$$

5.4 Lựa chọn mẫu chuẩn

Nếu sử dụng mẫu chuẩn cần tuân thủ các yêu cầu trong 4.2.1.

5.5 Phân tích thống kê

5.5.1 Kiểm tra độ lệch chuẩn trong các phòng thí nghiệm thành viên

Tính giá trị trung bình, \bar{y}_w , của n kết quả thử nghiệm và ước lượng s_w của độ lệch chuẩn trong các phòng thí nghiệm thành viên σ_w như sau:

$$\bar{y}_w = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad \dots(21)$$

$$s_w = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_w)^2} \quad \dots(22)$$

Các kết quả thử nghiệm cần phải được xem xét kỹ đối với các giá trị bất thường bằng cách sử dụng phép kiểm nghiệm Grubb như trong 7.3.4 của TCVN 6910-2:1994.

Nếu độ lệch chuẩn lặp lại, σ_s , của phương pháp đo tiêu chuẩn đã biết, thì ước lượng s_w có thể được đánh giá bằng cách sau đây:

TCVN 6910-4: 2001

Tính tỷ số:

$$C'' = (s_w / \sigma_r)^2 \quad \dots(23)$$

và so sánh giá trị C'' với giá trị tới hạn

$$C''_{crit} = \chi^2_{(1-\alpha)}(v)/v.$$

trong đó $\chi^2_{(1-\alpha)}(v)$ là phân vị mức $(1-\alpha)$ của phân bố χ^2 với $v=[n-1]$ bậc tự do. Nếu không có quy định khác, thì α được giả thiết là 0,05.

- Nếu $C'' \leq C''_{crit}$: thì s_w không lớn hơn σ_r một cách đáng kể.
- Nếu $C'' > C''_{crit}$: thì s_w lớn hơn σ_r một cách đáng kể.

Trong trường hợp a) độ lệch chuẩn lặp lại của phương pháp đo, σ_r , sẽ được sử dụng để đánh giá độ chệch phòng thí nghiệm.

Trong trường hợp b), cần phải xét đến việc lặp lại thí nghiệm với sự khẳng định ở tất cả các bước rằng phương pháp đo tiêu chuẩn sẽ được thực hiện một cách chính xác.

5.5.2 Ước lượng độ chệch phòng thí nghiệm

Ước lượng, $\hat{\Delta}$, của độ chệch phòng thí nghiệm Δ được cho bởi

$$\hat{\Delta} = \bar{y}_w - \mu \quad \dots(24)$$

Sự biến động của ước lượng độ chệch của phòng thí nghiệm là do sự biến động trong các kết quả của quá trình đo và được thể hiện bằng độ lệch chuẩn của nó như sau:

$$\sigma_{\hat{\Delta}} = \sigma_r / \sqrt{n} \quad \dots(25)$$

trong trường hợp độ lệch chuẩn lặp lại đã biết, hoặc

$$s_{\hat{\Delta}} = s_w / \sqrt{n} \quad \dots(26)$$

trong trường hợp độ lệch chuẩn lặp lại chưa biết.

Khoảng tin cậy 95% của độ chệch phòng thí nghiệm có thể được tính như sau:

$$\Delta - A_w \sigma_r \leq \Delta \leq \Delta + A_w \sigma_r \quad \dots(27)$$

ở đây A_w đã cho trong phương trình (20). Nếu σ_r chưa biết thì cần phải thay nó bằng ước lượng s_w .

Nếu khoảng tin cậy này phủ giá trị 0, thì độ chệch của phòng thí nghiệm sẽ không có ý nghĩa ở mức ý nghĩa $\alpha = 5\%$, trường hợp ngược lại là có ý nghĩa

Độ chệch của phòng thí nghiệm được xem xét kỹ hơn trong TCVN 6910-6.

6 Báo cáo trình hội đồng và các quyết định của hội đồng

6.1 Báo cáo của chuyên gia thống kê

Sau khi kết thúc việc phân tích thống kê, chuyên gia thống kê cần viết một báo cáo để trình lên hội đồng. Trong báo cáo này các thông tin sau đây phải được trình bày:

- a) Báo cáo đầy đủ về các quan sát đã nhận được từ thao tác viên và/hoặc giám sát viên về phương pháp đo tiêu chuẩn.
- b) Báo cáo đầy đủ về các phòng thí nghiệm đã bị loại ra như là các phòng thí nghiệm bất thường, cùng với các lý do bị loại.
- c) Báo cáo đầy đủ về mọi giá trị tán mạn và/hoặc giá trị bất thường đã được xác định và chúng đã được lý giải, hiệu chỉnh hoặc loại bỏ hay chưa.
- d) Bảng kết quả cuối cùng với các giá trị trung bình thích hợp và thước đo độ chụm.
- e) Sự khẳng định về độ chệch của phương pháp đo tiêu chuẩn so với giá trị qui chiếu được chấp nhận có ý nghĩa hay không? Nếu có thì độ lớn của nó ở mỗi mức phải được báo cáo.

6.2 Các quyết định của hội đồng

Hội đồng phải thảo luận báo cáo của các chuyên gia thống kê và ra quyết định có liên quan đến các vấn đề sau:

- a) Các kết quả thử nghiệm không phù hợp nếu có là do sai sót trong việc trình bày phương pháp đo?
- b) Hành động nào cần tiến hành đối với các phòng thí nghiệm bất thường đã bị loại ?
- c) Kết quả của các phòng thí nghiệm bất thường và/hoặc nhận xét của thao tác viên và giám sát viên, có chỉ ra sự cần thiết phải cải tiến phương pháp đo tiêu chuẩn không? Nếu có, yêu cầu đối với sự cải tiến là gì?
- d) Những kết quả thí nghiệm độ chính xác chứng tỏ phương pháp đo có thể được chấp nhận như một phương pháp đo tiêu chuẩn không? Hành động nào cần tiến hành liên quan đến sự công bố nó?

7 Sử dụng dữ liệu về độ đúng

Trình bày trong điều 7 của TCVN 6910-1: 2001.

Phụ lục A

(quy định)

Các ký hiệu và chữ viết tắt dùng trong TCVN 6910

<i>a</i>	Phần bị chắn trong mối quan hệ $s = a + bm$
<i>A</i>	Yếu tố dùng để tính độ không đảm bảo của ước lượng
<i>b</i>	Độ dốc trong mối quan hệ $s = a + bm$
<i>B</i>	Thành phần trong kết quả thử nghiệm biểu thị độ lệch của phòng thí nghiệm so với trung bình chung (thành phần phòng thí nghiệm của độ chệch)
<i>B_i</i>	Thành phần của <i>B</i> biểu thị tất cả các yếu tố không thay đổi trong điều kiện chụm trung gian
<i>B₁₁, B₁₂, ...</i>	Các thành phần của <i>B</i> biểu thị những yếu tố thay đổi trong điều kiện chụm trung gian
<i>c</i>	Phần bị chắn trong mối quan hệ $\lg s = c + d \lg m$
<i>C, C', C''</i>	Các thống kê kiểm nghiệm
<i>C_{cont}, C'_{cont}, C''_{cont}</i>	Các giá trị tới hạn đối với những phép kiểm nghiệm thống kê
<i>CD_p</i>	Độ sai khác tới hạn với xác suất <i>P</i>
<i>CR_p</i>	Phạm vi tới hạn với xác suất <i>P</i>
<i>d</i>	Độ dốc trong mối liên hệ $\lg s = c + d \lg m$
<i>e</i>	Thành phần trong kết quả thử nghiệm biểu thị sai số ngẫu nhiên tồn tại trong mọi kết quả thử nghiệm
<i>f</i>	Yếu tố phạm vi tới hạn
<i>F_p(v₁, v₂)</i>	Phân vị mức <i>p</i> của phân bố <i>F</i> với các bậc tự do <i>v₁</i> và <i>v₂</i>
<i>G</i>	Thống kê kiểm nghiệm Grubb
<i>h</i>	Thống kê kiểm nghiệm nhất quán giữa các phòng thí nghiệm của Mandel
<i>k</i>	Thống kê kiểm nghiệm nhất quán trong phòng thí nghiệm của Mandel
LCL	Giới hạn kiểm soát dưới (hoặc giới hạn hành động hoặc giới hạn cảnh báo)
<i>m</i>	Trung bình chung của đặc tính thử; mức

M	Yếu tố được xem xét trong điều kiện chụm trung gian
N	Số phép lặp
n	Số kết quả thử nghiệm thu được của phòng thí nghiệm tại một mức
p	Số phòng thí nghiệm tham gia thí nghiệm liên phòng
P	Xác suất
q	Số lượng các mức của đặc tính thử nghiệm trong thí nghiệm liên phòng
r	Giới hạn lặp lại
R	Giới hạn tái lập
RM	Mẫu chuẩn
s	Ước lượng của độ lệch chuẩn
\hat{s}	Độ lệch chuẩn dự đoán
T	Tổng thể hoặc tổng của biểu thức nào đó
t	Số các đối tượng thử nghiệm hoặc số nhóm
UCL	Giới hạn kiểm soát trên (hoặc giới hạn hành động hoặc giới hạn cảnh báo)
W	Yếu tố trọng số sử dụng trong tính toán hồi quy trọng số
w	Độ rộng của tập hợp các kết quả thử nghiệm
x	Dữ liệu sử dụng cho kiểm nghiệm Grubb
y	Kết quả thử nghiệm
\bar{y}	Trung bình số học của kết quả thử nghiệm
\bar{y}	Trung bình chung của kết quả thử nghiệm
α	Mức ý nghĩa
β	Xác suất sai lầm loại II
γ	Tỷ số giữa độ lệch chuẩn tái lập và độ lệch chuẩn lặp lại (σ_R/σ_r)
Δ	Độ chệch phòng thí nghiệm
$\hat{\Delta}$	Ước lượng của Δ
δ	Độ chệch của phương pháp đo
$\hat{\delta}$	Ước lượng của δ
λ	Sự sai khác phát hiện được giữa các độ chệch của hai phòng thí nghiệm hoặc các độ chệch của hai phương pháp đo
μ	Giá trị thực hoặc giá trị quy chiếu được chấp nhận của đặc tính thử nghiệm
v	Số bậc tự do
ρ	Tỷ số phát hiện được giữa độ lệch chuẩn lặp lại của phương pháp B và phương pháp A

TCVN 6910-4: 2001

σ	Gía trị thực của độ lệch chuẩn
τ	Thành phần của kết quả thử nghiệm biểu thị sự thay đổi theo thời gian từ lần hiệu chuẩn cuối cùng
ϕ	Tỷ số phát hiện được giữa căn bậc hai của bình phương trung bình giữa các phòng thí nghiệm của phương pháp B và phương pháp A
$\chi^2_p(\nu)$	Phân vị mức p của phân bố χ^2 với bậc tự do ν

Các ký hiệu được sử dụng như chỉ số

C	Sự khác nhau về hiệu chuẩn
E	Sự khác nhau về thiết bị
i	Chỉ số của một phòng thí nghiệm cụ thể
R	Chỉ số của thước đo trung gian của độ chụm, trong dấu ngoặc chỉ loại tình huống trung gian
j	Chỉ số của một mức cụ thể (TCVN...-2) Chỉ số của một nhóm phép thử nghiệm hoặc một yếu tố (TCVN 6910-3)
k	Chỉ số của một kết quả thử nghiệm cụ thể trong phòng thí nghiệm i ở mức j
L	Liên phòng thí nghiệm (liên phòng)
m	Chỉ số của độ chệch có thể biết được
M	Mẫu thử liên phòng
O	Sự khác nhau về người thao tác
P	Xác suất
r	Độ lặp lại
R	Độ tái lập
T	Sự khác nhau về thời gian
W	Phòng thí nghiệm thành viên
1, 2, 3 ...	Đối với các kết quả thử nghiệm, đánh số theo thứ tự thu nhận chúng
(1), (2), (3) ...	Đối với các kết quả thử nghiệm, đánh số theo thứ tự tăng độ lớn

Phụ lục B (tham khảo)

Ví dụ về một thí nghiệm độ chính xác

B.1 Mô tả thí nghiệm

Thí nghiệm độ chính xác để xác định hàm lượng mangan (Mn) trong quặng sắt bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử được trình bày trong ISO/TC 102, *Quặng sắt*, được sử dụng với năm vật liệu thử với các giá trị qui chiếu được chấp nhận (μ) cho ở bảng B.1 (các phòng thí nghiệm không được biết). Mỗi phòng thí nghiệm được nhận một cách ngẫu nhiên hai chai mẫu thử cho mỗi mức và tiến hành phân tích hai lần cho mỗi chai. Mục đích của hệ thống hai-chai là để khẳng định không có sự biến động giữa các chai. Trong trường hợp không có sự biến động giữa các chai được khẳng định, sự phân tích được tiến hành sao cho bốn kết quả phân tích có thể được xem như các kết quả thu được trong điều kiện lặp lại. Sự phân tích các kết quả đã chỉ ra rằng sự biến động giữa các chai không có ý nghĩa: mẫu thử được xem là đồng nhất. Các kết quả như thế từ mỗi phòng thí nghiệm có thể xem là các kết quả thu được trong điều kiện lặp lại. Các kết quả phân tích được cho ở bảng B.2. Các giá trị trung bình và phương sai phòng thí nghiệm đối với từng vật liệu thử được cho trong bảng B.3.

B.2 Đánh giá độ chụm

Để đánh giá độ chụm của phương pháp phân tích, số liệu được phân tích theo quy trình như trong TCVN 6910-2. Kết quả thử nghiệm ở mỗi mức thử được chỉ rõ trong các hình B-1 đến B-5.

Các giá trị tằn mạn và bất thường phát hiện được theo hai phép kiểm nghiệm Cochran và Grubb được cho ở bảng B.4. Các điểm thực nghiệm được ghi trong các ô của đồ thị từ B.1 đến B.5 cho thấy các kết quả thử nghiệm được coi là giá trị bất thường. Bảng 4 chỉ rõ bày kết quả của phòng thí nghiệm được phát hiện là giá trị bất thường, trong đó nằm xuất phát từ hai phòng thí nghiệm (phòng thí nghiệm 10 và 19). Một kết quả phòng thí nghiệm được coi là giá trị tằn mạn, nó cũng xuất phát từ phòng thí nghiệm 10.

Các giá trị h và k được chỉ rõ ở hình B-6 và B-7. Các giá trị h (hình B-6) chỉ rõ rằng phòng thí nghiệm thứ 10 cho các kết quả thấp; hai trong đó (mức 2 và 3) được coi là giá trị bất thường. Chúng bị loại khỏi kết quả của phòng thí nghiệm 10, đó là đối tượng phải chú ý đặc biệt và cần giải quyết. Thêm vào đó số liệu ở mức 1 của phòng thí nghiệm 7 được phát hiện là một giá trị bất thường theo phép kiểm nghiệm Grubb và nó cũng bị loại. Các giá trị k (hình B-7) chỉ rõ rằng các phòng thí nghiệm 10, 17 và 19 có sự thay đổi trong phòng thí nghiệm lớn hơn một chút so với các phòng thí nghiệm khác. Mặt khác, một hành động thích hợp phải được tiến hành bằng cách khảo sát các phòng thí nghiệm này, hoặc nếu cần thiết bằng việc làm chặt chẽ thêm các quy tắc của phương pháp đo. Để phân tích ta quyết định loại các

TCVN 6910-4: 2001

giá trị bất thường được xác định bằng phép kiểm nghiệm Cochran, tức là loại số liệu ở mức 3 và 5 của phòng thí nghiệm 19 và mức 5 của phòng thí nghiệm 17.

Độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập đã được tính sau khi đã loại bỏ các số liệu trên. Các kết quả tính toán này được cho trong **bảng B.5** và vẽ thành biểu đồ ở hình B.8. Hình B.8 chỉ rõ rằng hàm tuyến tính có thể là một quan hệ thích hợp giữa độ chụm và mức nồng độ. Phương trình hồi quy tuyến tính của độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập phụ thuộc vào các mức nồng độ là:

$$s_r = 0,000\ 579 + 0,008\ 85\ m$$

$$s_R = 0,000\ 737 + 0,015\ 57\ m$$

B.3 Đánh giá độ đúng

Độ đúng của phương pháp đo được đánh giá bằng cách tính khoảng tin cậy 95% của độ chệch của phương pháp đo bằng cách sử dụng phương trình (19) và so sánh chúng với 0 (bảng B-5). Vì ở các mức 3; 4 và 5 các khoảng tin cậy đó phủ giá trị 0, nên độ chệch của phương pháp đo này là không có ý nghĩa ở mức nồng độ cao 3, 4 và 5 của mangan. Vì ở các mức 1 và 2, các khoảng tin cậy không phủ giá trị 0, nên độ chệch đó là có ý nghĩa ở mức nồng độ thấp 1 và 2 của mangan.

B.4 Phân tích thêm

Những thông tin thêm có thể được lấy ra từ dữ liệu bằng cách tiến hành các phép phân tích bổ sung như là phép phân tích hồi quy của \bar{y} theo μ

Bảng B.1 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: giá trị qui chiếu được chấp nhận

Mức	1	2	3	4	5
Giá trị chấp nhận cho trước μ (% Mn)	0,0100	0,0930	0,4010	0,7770	2,5300

Bảng B.2 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Kết quả phân tích theo phần trăm Mn

Chỉ số phòng thí nghiệm	Số chai	Mức									
		1		2		3		4		5	
1	1	0,0118	0,0121	0,0880	0,0875	0,408	0,407	0,791	0,791	2,584	2,560
	2	0,0121	0,0121	0,0865	0,0867	0,407	0,408	0,794	0,801	2,535	2,545
2	1	0,0131	0,0115	0,0894	0,0861	0,411	0,405	0,760	0,766	2,543	2,591
	2	0,0115	0,0115	0,0887	0,0867	0,406	0,399	0,766	0,783	2,516	2,567
3	1	0,0118	0,0112	0,0864	0,0849	0,410	0,403	0,752	0,767	2,526	2,463
	2	0,0110	0,0104	0,0867	0,0896	0,408	0,400	0,755	0,753	2,515	2,493
4	1	0,0107	0,0121	0,0881	0,0892	0,402	0,402	0,780	0,750	2,560	2,520
	2	0,0114	0,0121	0,0861	0,0874	0,404	0,402	0,777	0,750	2,600	2,520
5	1	0,0120	0,0128	0,0904	0,0904	0,404	0,400	0,775	0,775	2,470	2,510
	2	0,0112	0,0128	0,0862	0,0870	0,404	0,396	0,770	0,780	2,500	2,480
6	1	0,0111	0,0110	0,0892	0,0893	0,402	0,398	0,786	0,782	2,531	2,514
	2	0,0110	0,0111	0,0900	0,0864	0,408	0,404	0,780	0,772	2,524	2,494
7	1	0,0088	0,0095	0,0893	0,0895	0,390	0,390	0,754	0,762	2,510	2,521
	2	0,0070	0,0086	0,0859	0,0886	0,395	0,395	0,758	0,756	2,500	2,513
8	1	0,0115	0,0112	0,0823	0,0823	0,390	0,396	0,761	0,765	2,501	2,499
	2	0,0113	0,0113	0,0828	0,0829	0,400	0,389	0,770	0,766	2,507	2,490
9	1	0,0123	0,0120	0,0862	0,0866	0,414	0,414	0,765	0,765	2,523	2,520
	2	0,117	0,0118	0,0865	0,0876	0,411	0,414	0,765	0,765	2,521	2,508
10	1	0,0095	0,0086	0,0780	0,0720	0,390	0,370	0,746	0,730	2,530	2,580
	2	0,0092	0,0084	0,0780	0,0730	0,392	0,374	0,750	0,738	2,510	2,610
11	1	0,0125	0,0125	0,0900	0,0890	0,405	0,395	0,790	0,780	2,520	2,520
	2	0,0130	0,0125	0,0890	0,0895	0,400	0,405	0,785	0,790	2,530	2,520
12	1	0,0125	0,0130	0,0885	0,0890	0,405	0,395	0,790	0,780	2,535	2,525
	2	0,0115	0,0130	0,0890	0,0875	0,405	0,390	0,775	0,790	2,550	2,495
13	1	0,0125	0,0116	0,0842	0,0832	0,399	0,399	0,784	0,777	2,523	2,523
	2	0,0121	0,0116	0,0832	0,0828	0,398	0,399	0,782	0,777	2,527	2,537
14	1	0,0116	0,0120	0,0898	0,0890	0,418	0,416	0,797	0,800	2,602	2,602
	2	0,0098	0,0116	0,0900	0,0902	0,415	0,415	0,801	0,790	2,592	2,602
15	1	0,0108	0,0112	0,0871	0,0860	0,399	0,400	0,775	0,774	2,488	2,495
	2	0,0112	0,0111	0,0883	0,0861	0,397	0,401	0,783	0,773	2,503	2,485
16	1	0,0109	0,0108	0,0846	0,0858	0,392	0,400	0,779	0,769	2,528	2,516
	2	0,0111	0,0110	0,0849	0,0855	0,396	0,397	0,751	0,753	2,528	2,525
17	1	0,0100	0,0110	0,0849	0,0880	0,409	0,410	0,766	0,794	2,571	2,380
	2	0,0100	0,0100	0,0830	0,0890	0,392	0,402	0,755	0,775	2,429	2,488
18	1	0,0117	0,0102	0,0880	0,0881	0,405	0,404	0,771	0,773	2,520	2,511
	2	0,0125	0,0103	0,0868	0,0882	0,402	0,403	0,778	0,763	2,514	2,503
19	1	0,0099	0,0128	0,0945	0,0905	0,398	0,375	0,770	0,767	2,483	2,351
	2	0,0118	0,0128	0,0924	0,0884	0,418	0,382	0,799	0,760	2,485	2,382

Bảng B.3 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Giá trị trung bình phòng thí nghiệm và phương sai phòng thí nghiệm

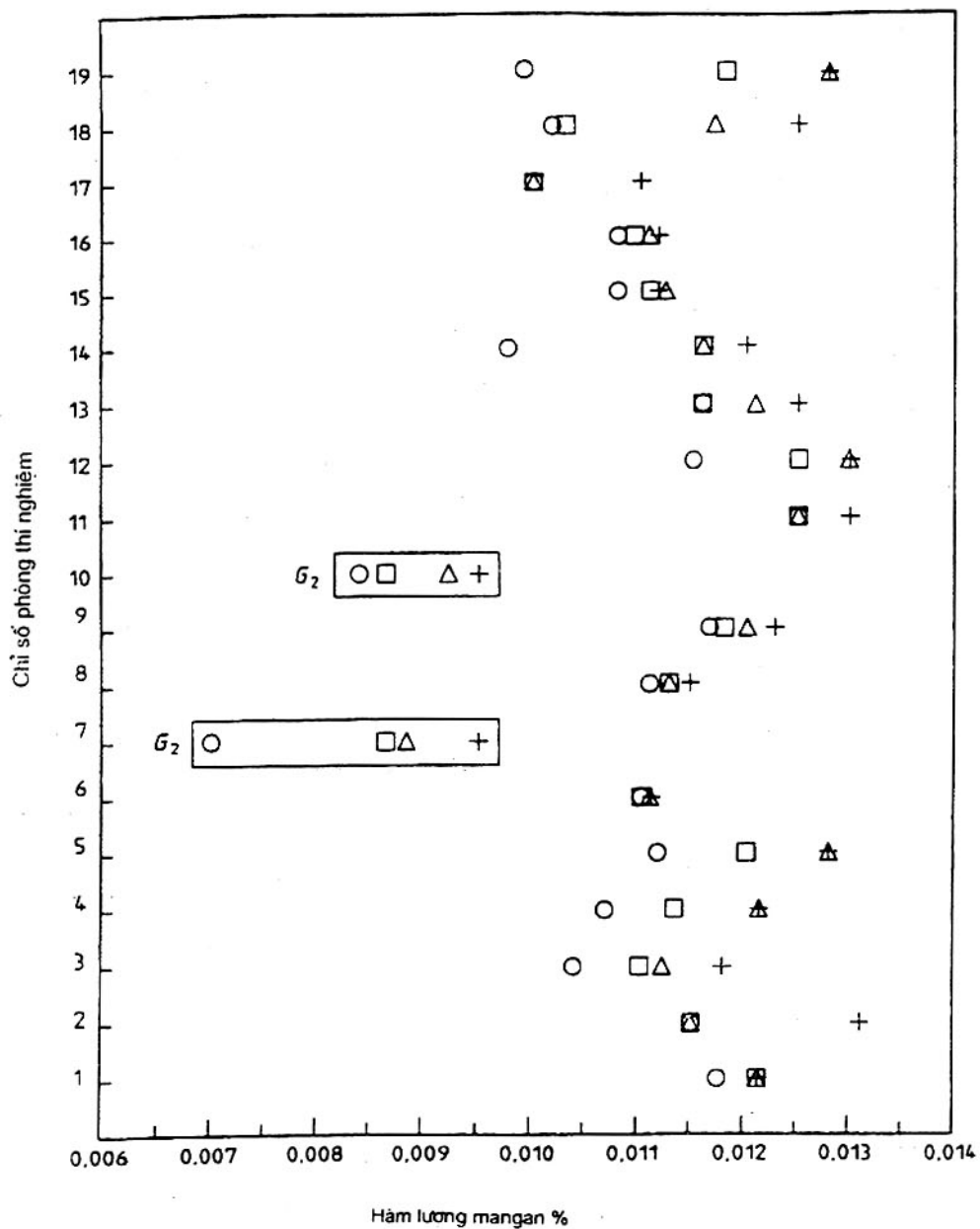
Chỉ số phòng thí nghiệm	Mức				
	1	2	3	4	5
Giá trị trung bình phòng thí nghiệm					
1	0,01203	0,08718	0,40750	0,79425	2,55600
2	0,01190	0,08773	0,40525	0,76875	2,55425
3	0,01110	0,08690	0,40525	0,75675	2,49925
4	0,01158	0,08770	0,40250	0,76425	2,55000
5	0,01220	0,08850	0,40100	0,77500	2,49000
6	0,01105	0,08873	0,40300	0,78000	2,51575
7	0,00848	0,08833	0,39250	0,75750	2,51100
8	0,01133	0,08258	0,39375	0,76550	2,49925
9	0,01195	0,08673	0,41325	0,76500	2,51800
10	0,00893	0,07525	0,38150	0,74100	2,55750
11	0,01263	0,08938	0,40125	0,78625	2,52250
12	0,01250	0,08850	0,39875	0,78375	2,52625
13	0,01195	0,08335	0,39875	0,78000	2,52750
14	0,01125	0,08975	0,41600	0,79700	2,59950
15	0,01108	0,08688	0,39925	0,77625	2,49275
16	0,01095	0,08520	0,39625	0,76300	2,52425
17	0,01025	0,08623	0,40325	0,77250	2,46700
18	0,01118	0,08778	0,40350	0,77125	2,51200
19	0,01183	0,09145	0,39325	0,77400	2,42525
Phương sai phòng thí nghiệm					
1	$0,2250 \times 10^{-7}$	$0,4892 \times 10^{-6}$	$0,3333 \times 10^{-6}$	$0,2225 \times 10^{-4}$	$0,4540 \times 10^{-3}$
2	$0,6400 \times 10^{-6}$	$0,2482 \times 10^{-5}$	$0,2425 \times 10^{-4}$	$0,9825 \times 10^{-4}$	$0,1034 \times 10^{-2}$
3	$0,3333 \times 10^{-6}$	$0,3860 \times 10^{-6}$	$0,2092 \times 10^{-4}$	$0,4825 \times 10^{-4}$	$0,7722 \times 10^{-3}$
4	$0,4492 \times 10^{-6}$	$0,1687 \times 10^{-5}$	$0,1000 \times 10^{-5}$	$0,2722 \times 10^{-3}$	$0,1467 \times 10^{-2}$
5	$0,5867 \times 10^{-6}$	$0,4920 \times 10^{-6}$	$0,1467 \times 10^{-4}$	$0,1667 \times 10^{-4}$	$0,3333 \times 10^{-3}$
6	$0,3333 \times 10^{-6}$	$0,2529 \times 10^{-5}$	$0,1733 \times 10^{-4}$	$0,3467 \times 10^{-4}$	$0,2589 \times 10^{-3}$
7	$0,1116 \times 10^{-5}$	$0,2763 \times 10^{-5}$	$0,8333 \times 10^{-5}$	$0,1167 \times 10^{-4}$	$0,7533 \times 10^{-4}$
8	$0,1583 \times 10^{-7}$	$0,1025 \times 10^{-6}$	$0,2692 \times 10^{-4}$	$0,1367 \times 10^{-4}$	$0,4958 \times 10^{-4}$
9	$0,7000 \times 10^{-7}$	$0,3692 \times 10^{-6}$	$0,2250 \times 10^{-6}$	0	$0,4600 \times 10^{-4}$
10	$0,2625 \times 10^{-6}$	$0,1025 \times 10^{-4}$	$0,1237 \times 10^{-3}$	$0,7867 \times 10^{-4}$	$0,2092 \times 10^{-2}$
11	$0,6250 \times 10^{-7}$	$0,2292 \times 10^{-6}$	$0,2292 \times 10^{-4}$	$0,2292 \times 10^{-4}$	$0,2500 \times 10^{-4}$
12	$0,5000 \times 10^{-6}$	$0,5000 \times 10^{-6}$	$0,5625 \times 10^{-4}$	$0,5625 \times 10^{-4}$	$0,5396 \times 10^{-3}$
13	$0,1900 \times 10^{-6}$	$0,3567 \times 10^{-6}$	$0,2500 \times 10^{-6}$	$0,1267 \times 10^{-4}$	$0,4367 \times 10^{-4}$
14	$0,9700 \times 10^{-6}$	$0,2767 \times 10^{-6}$	$0,2000 \times 10^{-6}$	$0,2467 \times 10^{-4}$	$0,2500 \times 10^{-4}$
15	$0,3583 \times 10^{-7}$	$0,1149 \times 10^{-6}$	$0,2917 \times 10^{-6}$	$0,2092 \times 10^{-4}$	$0,6425 \times 10^{-4}$
16	$0,1667 \times 10^{-7}$	$0,3000 \times 10^{-6}$	$0,1092 \times 10^{-4}$	$0,1787 \times 10^{-3}$	$0,3225 \times 10^{-4}$
17	$0,2500 \times 10^{-6}$	$0,7669 \times 10^{-6}$	$0,6892 \times 10^{-4}$	$0,2723 \times 10^{-3}$	$0,6757 \times 10^{-2}$
18	$0,1249 \times 10^{-6}$	$0,4292 \times 10^{-6}$	$0,1667 \times 10^{-6}$	$0,3892 \times 10^{-4}$	$0,5000 \times 10^{-4}$
19	$0,1869 \times 10^{-6}$	$0,6803 \times 10^{-6}$	$0,3649 \times 10^{-3}$	$0,2953 \times 10^{-3}$	$0,4763 \times 10^{-2}$

Bảng B.4 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Giá trị bất thường và tần mạn

Mức	Thí nghiệm	Tính toán thống kê	Giá trị tới hạn ¹⁾
Liệt kê giá trị bất thường ($\alpha=0,01$)			
1	7 10	$G_2 = 0,295$	$G_2(19) = 0,3398$
2	10	$G_1 = 3,305$	$G_1(19) = 2,968$
3	19	$C = 0,474$	$C(4,19) = 0,276$
	10	$C = 0,305$	$C(4,18) = 0,288$
4	-	-	-
5	17	$C = 0,358$	$C(4,19) = 0,276$
	19	$C = 0,393$	$C(4,18) = 0,288$
Liệt kê giá trị tần mạn ($\alpha=0,05$)			
1	-	-	-
2	-	-	-
3	-	-	-
4	-	-	-
5	10	$C = 0,284$	$C(4,17) = 0,250$
1) C = Kiểm nghiệm Cochran G1 = Kiểm nghiệm Grubb cho 1 quan sát bất thường G2 = Kiểm nghiệm Grubb cho 2 quan sát bất thường			

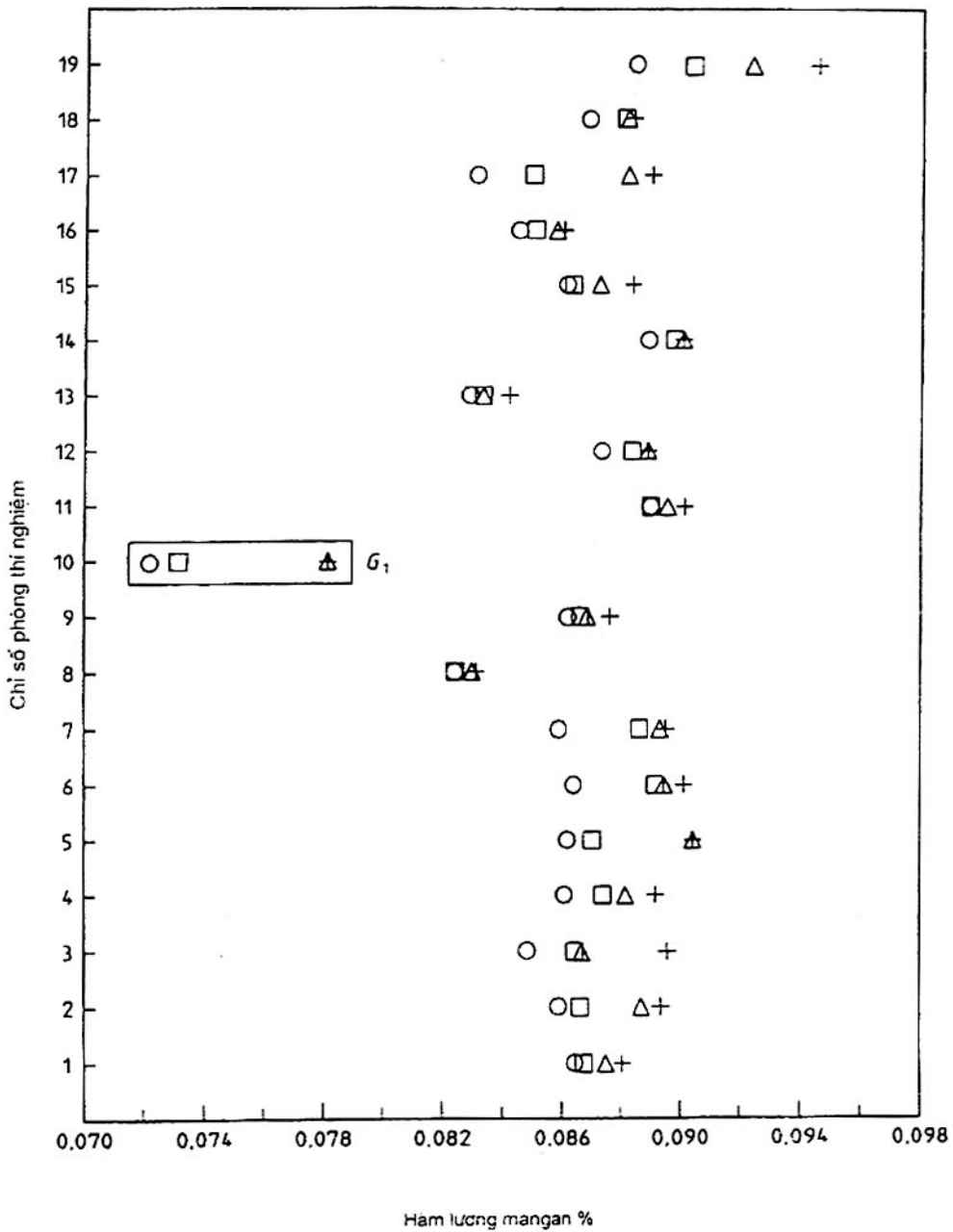
Bảng B.5 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Ước lượng độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập và độ chệch của phương pháp đo

	Mức				
	1	2	3	4	5
n	4	4	4	4	4
p	17	18	17	18	16
s_r	0,0065	0,00143	0,00407	0,00895	0,01815
s_R	0,00084	0,00248	0,00706	0,01385	0,03246
γ	1,29	1,73	1,73	1,54	1,79
A	0,3528	0,3999	0,4117	0,3830	0,4287
A_{sR}	0,000296	0,000991	0,002906	0,005301	0,013916
\bar{y}	0,0116	0,0874	0,4024	0,7739	2,5249
μ	0,0100	0,0930	0,4010	0,7770	2,5300
$\hat{\delta}$	0,0016	-0,0056	0,0014	-0,0031	-0,0051
$\hat{\delta} - A_{sR}$	0,0013	-0,0066	-0,0015	-0,0084	-0,0190
$\hat{\delta} + A_{sR}$	0,0019	-0,0046	0,0043	0,0022	0,0088



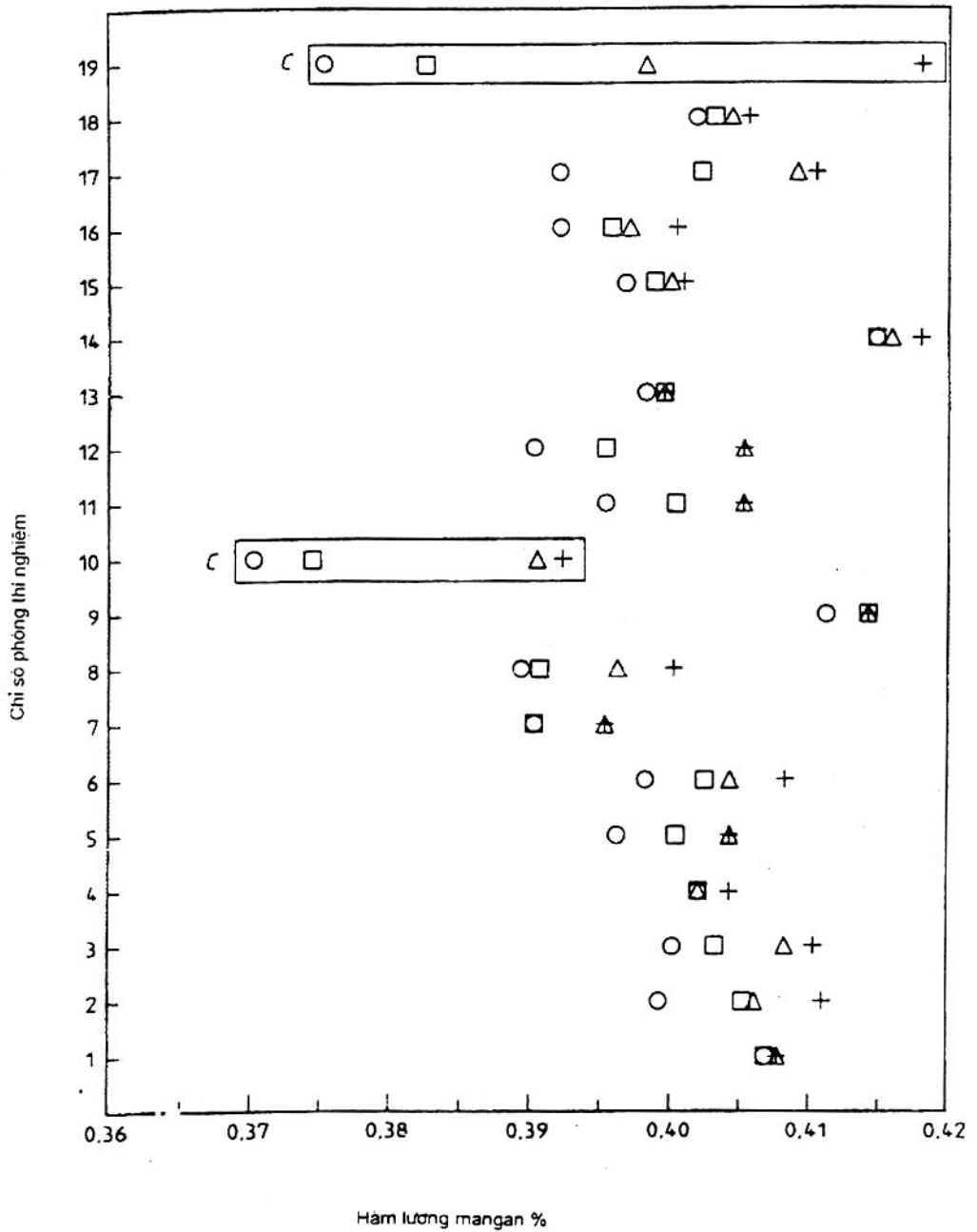
Chú thích - Các điểm trong khung chỉ rõ các kết quả thử nghiệm được coi là giá trị bất thường theo phép kiểm nghiệm Grubb cho hai quan trắc bất thường (G_2)

Hình B.1 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Kết quả thử nghiệm ở mức 1



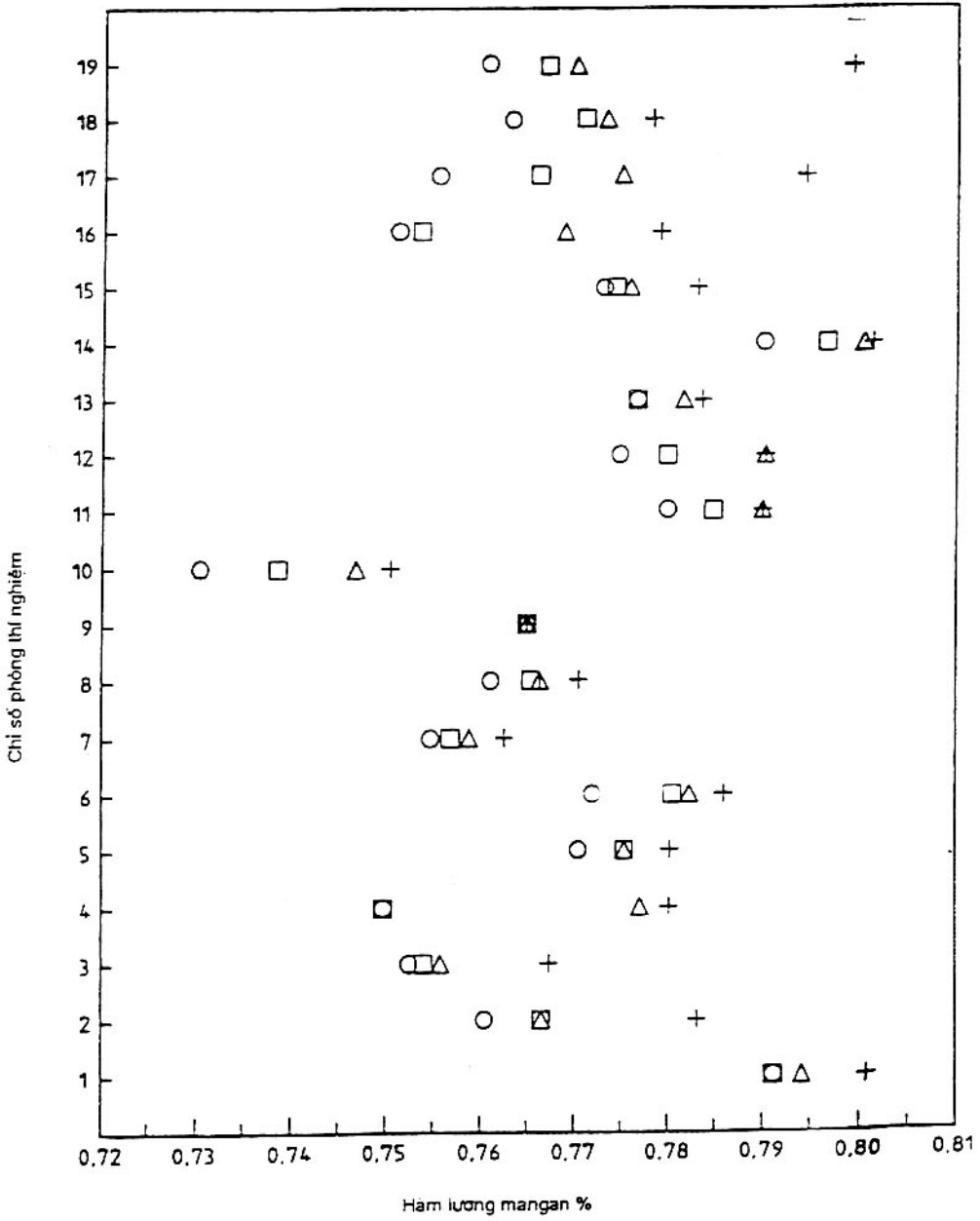
Chú thích - Các điểm trong khung chỉ rõ các kết quả thử nghiệm được coi là giá trị bất thường theo phép kiểm nghiệm Grubb cho một quan trắc bất thường (G1)

Hình B.2 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Kết quả thử nghiệm ở mức 2

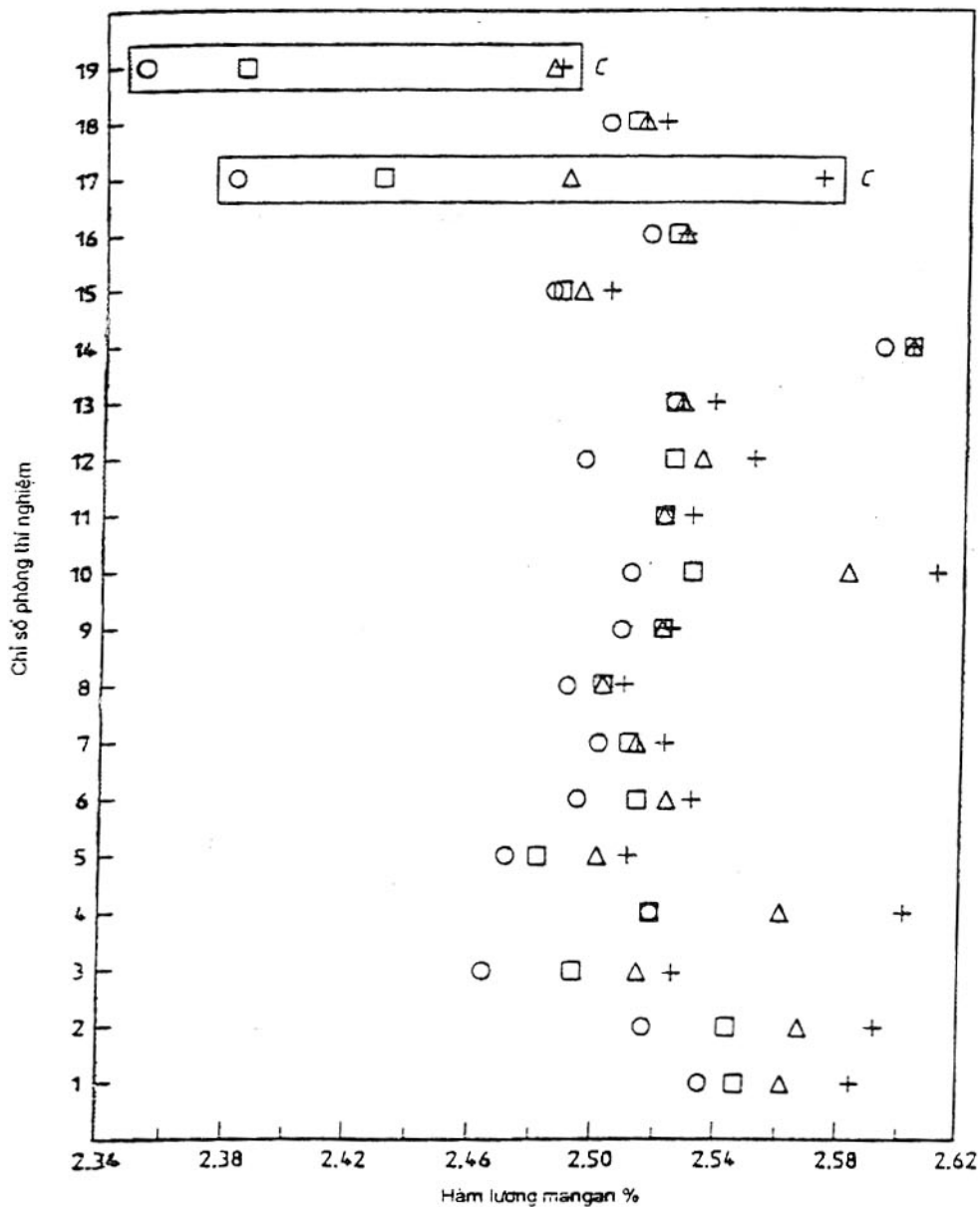


Chú thích - Các điểm trong khung chỉ rõ các kết quả thử nghiệm được coi là giá trị bất thường theo phép kiểm nghiệm Cochran (C)

Hình B.3 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Kết quả thử nghiệm ở mức 3

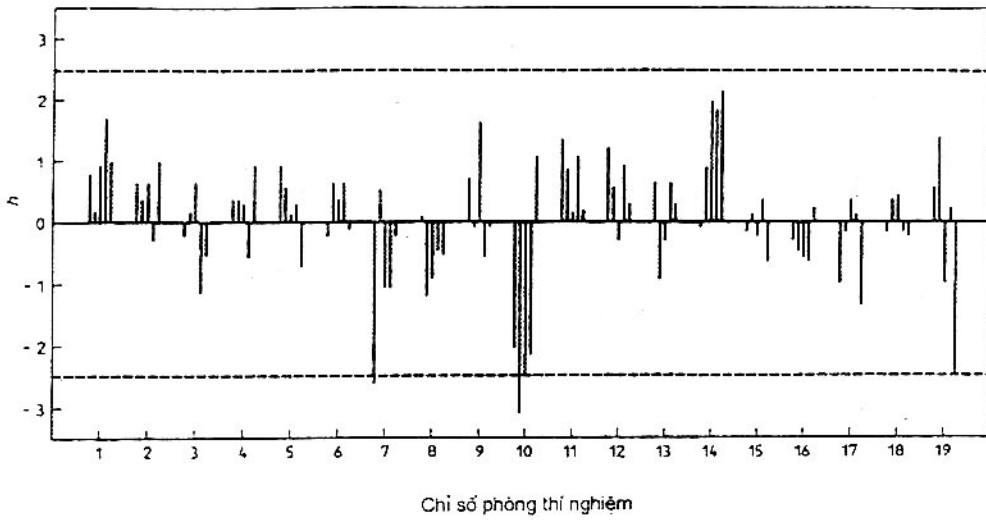


Hình B.4 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Kết quả thử nghiệm ở mức 4

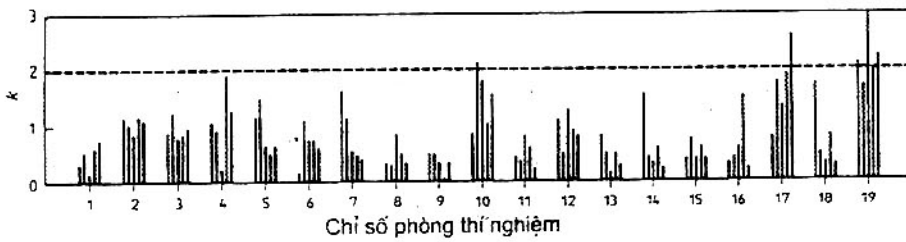


Chú thích - Các điểm trong khung chỉ rõ các kết quả thử nghiệm được coi là giá trị bất thường theo phép kiểm nghiệm Cochran (C)

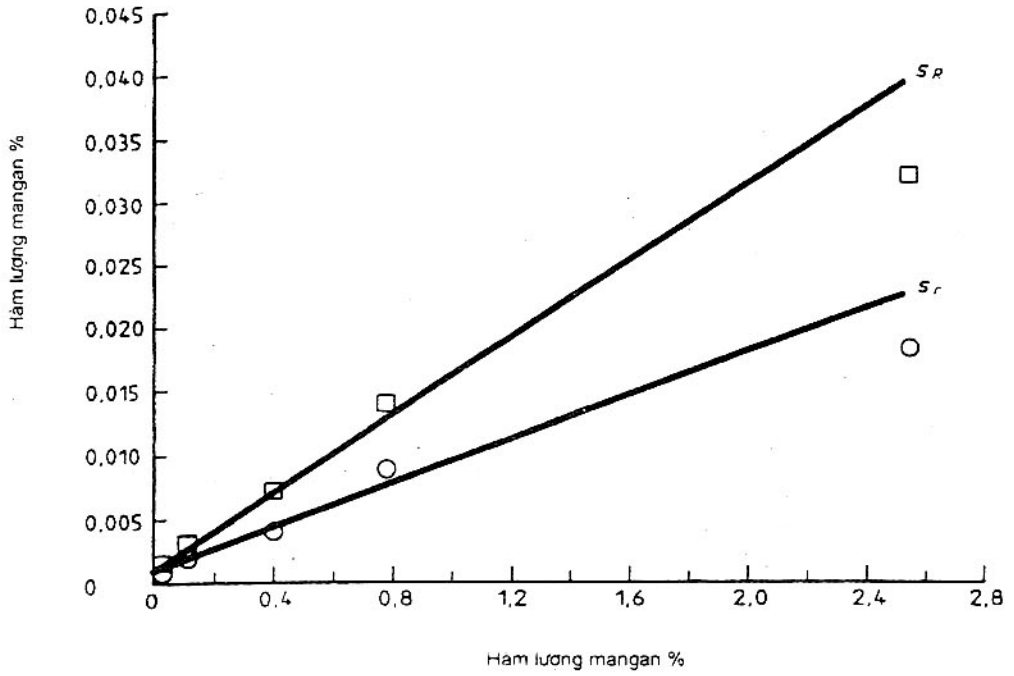
Hình BLS - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Kết quả thử nghiệm ở mức 5



Hình B.6 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: các giá trị h được nhóm theo các phòng thí nghiệm



Hình B.7 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: các giá trị k được nhóm theo các phòng thí nghiệm



Hình B.8 - Hàm lượng mangan trong quặng sắt: Độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập là một hàm tuyến tính của mức nồng độ m

Phụ lục C

(tham khảo)

Các phương trình

C.1 Các phương trình (5) và (6) (xem 4.5)

Số lượng nhỏ nhất của các phòng thí nghiệm, p , và số lượng nhỏ nhất của kết quả các thử nghiệm, n , được tính toán để thoả mãn hai điều kiện sau đây:

- phép kiểm nghiệm có thể phát hiện được rằng độ chệch bằng 0 với xác suất $1 - \alpha = 0,95$;
- phép kiểm nghiệm có thể phát hiện độ lớn dự kiến của độ chệch, δ_m , với xác suất $1 - \beta = 0,95$.

Điều kiện thứ nhất được trình bày rõ trong 4.7.2, ở đó khoảng tin cậy của độ chệch của phương pháp đo, δ , được sử dụng để tiến hành một kiểm nghiệm thống kê về giả thuyết không (0) rằng độ chệch bằng không ($H_0: \delta = 0$), đối với đối thuyết rằng độ chệch là khác 0 ($H_1: \delta \neq 0$).

Một dạng tương đương của phép kiểm nghiệm này là so sánh giá trị tuyệt đối của độ chệch của phương pháp đo :

$$|\hat{\delta}| = |\bar{y} - \mu|$$

với giá trị tới hạn K và loại bỏ $H_0 (\delta = 0)$ nếu $|\hat{\delta}| > K$ [và chấp nhận $H_0 (\delta = 0)$ nếu $|\hat{\delta}| \leq K$].

K có thể được xác định sao cho xác suất loại bỏ giả thiết H_0 , nếu H_0 đúng, phải bằng mức ý nghĩa cho trước $\alpha = 5\%$.

$$P(|\hat{\delta}| > K | \delta = 0) = \alpha = 0,05$$

$$P(|\hat{\delta}| \leq K | \delta = 0) = 1 - \alpha = 0,95$$

$$= \Phi \left(\frac{K}{\sqrt{I'(\hat{\delta})}} \right) - \Phi \left(- \frac{K}{\sqrt{I'(\hat{\delta})}} \right)$$

$$= 2\Phi \left(\frac{K}{\sqrt{I'(\hat{\delta})}} \right) - 1$$

$$\Phi \left(\frac{K}{\sqrt{I'(\hat{\delta})}} \right) = 0,975$$

TCVN 6910-4: 2001

$$\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} = u_{0,975} = 1,960$$

$$K = 1,960 \sqrt{V(\hat{\delta})} \quad \dots (C1)$$

trong đó:

$\Phi(\cdot)$ là hàm phân bố tích lũy của phân bố chuẩn tiêu chuẩn;

u_p là phân vị mức p của phân bố chuẩn tiêu chuẩn;

$V(\hat{\delta})$ là phương sai của ước lượng độ chệch của phương pháp đo.

$$V(\hat{\delta}) = V(\bar{y} - \mu) = V(\bar{y})$$

$$= \frac{\sigma_u^2}{p} + \frac{\sigma_r^2}{pn}$$

$$= \frac{\sigma_R^2 - \sigma_r^2}{p} + \frac{\sigma_r^2}{pn}$$

$$= \frac{n(\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \gamma^2) + \sigma_r^2 \gamma^2}{pn}$$

$$= \left(\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn} \right) \sigma_R^2$$

trong đó σ_R^2 là phương sai giữa các phòng thí nghiệm sao cho

$$\sigma_p^2 = \sigma_u^2 + \sigma_r^2 \text{ và}$$

$$\gamma = \sigma_R / \sigma_r$$

Điều kiện thứ hai là phép kiểm nghiệm cần phải có khả năng phát hiện độ lớn dự kiến của độ chệch, δ_m , với xác suất $1 - \beta = 0,95$:

$$P(|\hat{\delta}| > K | \delta = \delta_m) = 1 - \beta = 0,95.$$

$$P(|\hat{\delta}| \leq K | \delta = \delta_m) = \beta = 0,05.$$

$$= P\left(\frac{\hat{\delta} - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} \leq \frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} \right) = \Phi\left(\frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} \right)$$

$$\left[\frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\delta)}} \right] = u_{\alpha, n} = -1,645$$

$$K = \delta_m - 1,645 \sqrt{V(\delta)} \quad \dots(C2)$$

So sánh 2 biểu thức (C1 và C2) đối với K ta được:

$$1,960 \sqrt{V(\delta)} = \delta_m - 1,645 \sqrt{V(\delta)}$$

$$(1,960 + 1,645) \sqrt{V(\delta)} = \delta_m$$

$$\left(1 + \frac{1,645}{1,960} \right) 1,960 \sqrt{V(\delta)} = \delta_m$$

$$\left(1 + \frac{1,645}{1,960} \right) A\sigma_R = \delta_m$$

$$A\sigma_R = \frac{\delta_m}{1,84}$$

C.2 Các phương trình (19) và (20) (xem 5.3)

Các phương trình này được suy ra trực tiếp nếu như trong việc dẫn ra trước đây công thức (C.1) δ , δ_m , $\hat{\delta}$, $V(\hat{\delta})$ và A được thay thế tương ứng bởi Δ , Δ_m , Δ , $V(\Delta)$ và A_w và biểu thức đối với $V(\hat{\delta})$ được thay thế bằng biểu thức

$$V(\Delta) = \sigma_r^2/n$$

Phụ lục D

(tham khảo)

Tài liệu tham khảo

- [1] ISO 3534-2: 1993, Statistics - Vocabulary and symbols - Part 2: Statistical quality control
 - [2] ISO 3534-3: 1985, Statistics - Vocabulary and symbols - Part 3: Design of experiments
 - [3] TCVN 6910-3: Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 3: Các thước đo trung gian độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn
 - [4] TCVN 6910-5: Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 5: Các phương pháp khác để xác định độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn
 - [5] TCVN 6910-6: Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 6: Sử dụng các giá trị độ chính xác trong thực tế
 - [6] ISO Guide 33: 1989, Uses of certified reference materials
 - [7] ISO Guide 35: 1989, Certification of reference materials - General and statistical principles
-