

TCVN

TỔNG CỤ HUÂN VIỆT NAM

TCVN 6910-1: 2001

ISO 5725-1: 1994

**ĐỘ CHÍNH XÁC (ĐỘ ĐÚNG VÀ ĐỘ CHỤM) CỦA
PHƯƠNG PHÁP ĐO VÀ KẾT QUẢ ĐO –
PHẦN 1: NGUYÊN TẮC VÀ ĐỊNH NGHĨA CHUNG**

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

Part 1: General principles and definitions

HÀ NỘI - 2001

Lời nói đầu

TCVN 6910-1 : 2001 hoàn toàn tương đương với ISO 5725-1 : 1994

Các phụ lục A, B của tiêu chuẩn này là quy định, phụ lục C chỉ để tham khảo.

TCVN 6910-1 : 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 6910-1: 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 xác định độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn
- Phần 6: Sử dụng các giá trị của 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 Cần có khái niệm “độ chụm” vì các phép thử nghiệm thực hiện trên những vật liệu và trong những tình huống được xem là y hệt nhau thường không cho các kết quả giống nhau. Điều này do các sai số ngẫu nhiên không thể tránh được vốn có trong mỗi quy trình đo gây ra; không thể kiểm soát được hoàn toàn tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến đầu ra của một phép đo. Trong việc diễn giải thực tế các dữ liệu đo, sự thay đổi này phải được đưa vào tính toán. Chẳng hạn sự khác nhau giữa một kết quả thử nghiệm và một vài giá trị đã được định rõ có thể nằm trong phạm vi của những sai số ngẫu nhiên không thể tránh được, trong trường hợp đó độ lệch thực sự so với một giá trị đã được định rõ như vậy chưa được thiết lập. Tương tự, việc so sánh các kết quả thử nghiệm từ hai lô vật liệu sẽ không chỉ ra sự khác nhau cơ bản về chất lượng nếu sự khác nhau giữa chúng có thể do sự thay đổi vốn có trong quy trình đo gây ra.

0.3 Nhiều yếu tố khác nhau (không kể sự thay đổi giữa các mẫu thử được xem là giống nhau) có thể đóng góp vào sự thay đổi các kết quả của một phương pháp đo, bao gồm:

- a) người thao tác;
- b) thiết bị được sử dụng;
- c) việc hiệu chuẩn thiết bị;
- d) môi trường (nhiệt độ, độ ẩm, sự ô nhiễm của không khí ...);
- e) khoảng thời gian giữa các phép đo.

Sự thay đổi giữa các phép đo do được thực hiện bởi những người thao tác khác nhau và/hoặc với các thiết bị khác nhau sẽ thường lớn hơn sự thay đổi giữa các phép đo do cùng một người thực hiện với các thiết bị như nhau trong khoảng thời gian ngắn.

0.4 Thuật ngữ chung về sự thay đổi giữa các phép đo lặp là độ chụm. Trong nhiều trường hợp thực tế để thuận tiện cho việc mô tả sự thay đổi của một phương pháp đo cần đưa ra hai điều kiện của độ chụm gọi là điều kiện lặp lại và điều kiện tái lập. Theo điều kiện lặp lại, các yếu tố từ a) đến e) nêu ra ở trên được xem là không đổi và không đóng góp vào sự thay đổi, trong khi theo điều kiện tái lập chúng lại là thay đổi và có đóng góp vào sự thay đổi của kết quả thử nghiệm. Như vậy độ lặp lại và độ tái lập là hai cực của độ chụm, cực thứ nhất mô tả sự thay đổi bé nhất và cực thứ hai mô tả sự thay đổi lớn nhất của các kết quả. Các điều kiện trung gian khác giữa hai điều kiện cực trị này của độ chụm cũng có thể hình dung được, khi một hoặc một số các yếu tố từ a) đến e) được phép thay đổi và được sử dụng trong những tình huống nhất định nào đó. Độ chụm thường được diễn tả bằng độ lệch chuẩn.

0.5 “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 chênh. Độ chênh có thể xuất hiện, ví dụ, trong các phân tích hóa 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.

0.6 Thuật ngữ chung độ chính xác dùng trong TCVN 6910 để chỉ cả độ đúng và độ chụm.

Thuật ngữ độ chính xác đã có thời gian được dùng chỉ để bao hàm một thành phần mà hiện nay gọi là độ đúng. Nhưng một điều đã trở nên rõ ràng đối với nhiều người là cần phải quan tâm đến sự dịch chuyển tổng hợp của kết quả khỏi giá trị quy chiếu gây ra, bởi các ảnh hưởng ngẫu nhiên cũng như hệ thống.

Thuật ngữ độ chênh đã được sử dụng cho các vấn đề thống kê trong một thời gian dài. Nhưng vì nó gây ra những phản đối nhất định về mặt triết học trong các thành viên của một số lĩnh vực (như những người làm nghề y học và luật pháp) nên đã nhấn mạnh mặt tích cực của thuật ngữ này bằng việc đặt ra thuật ngữ độ đúng.

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

Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung

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

Part 1 : General principles and definitions

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Mục đích của TCVN 6910 là:

- a) Đưa ra các nguyên tắc chung để thông hiểu và áp dụng khi đánh giá độ chính xác (độ đúng và độ chum) của phương pháp đo và kết quả đo và thiết lập những sự đánh giá thực tế các thước đo khác nhau bằng thí nghiệm (TCVN 6910-1);
- b) Đưa ra phương pháp cơ bản để đánh giá bằng thí nghiệm hai mức cực trị về độ chum của các phương pháp đo (TCVN 6910 - 2);
- c) Đưa ra quy trình để nhận được các thước đo trung gian của độ chum, đưa ra các tình huống trong đó chúng được áp dụng và các phương pháp để đánh giá chúng (TCVN 6910 - 3);
- d) Đưa ra các phương pháp cơ bản để xác định độ đúng của một phương pháp đo (TCVN 6910 - 4);
- e) Đưa ra một số phương pháp khác ngoài phương pháp cơ bản để xác định độ chum và độ đúng của phương pháp đo đã đưa ra trong TCVN 6910 - 2 và TCVN 6910- 4 để sử dụng trong những tình huống nhất định (TCVN 6910 - 5);
- f) Trình bày một số áp dụng thực tế các đánh giá độ đúng và độ chum (TCVN 6910-6).

1.2 Tiêu chuẩn này liên quan tới phương pháp đo tạo ra các phép đo trên một thang liên tục và cho một giá trị đơn là kết quả thử nghiệm, dù giá trị đơn này có thể là kết quả của việc tính toán từ một tập hợp các quan trắc.

Nó xác định dưới dạng định lượng các giá trị mô tả khả năng của một phương pháp đo cho kết quả đúng (độ đúng) hoặc tái tạo một kết quả đã cho (độ chum). Như vậy có một sự hàm ý rằng một vật

hoàn toàn như nhau đang được đo theo một cách hoàn toàn giống hệt nhau và rằng quá trình đo là được kiểm soát.

Tiêu chuẩn này có thể áp dụng cho một phạm vi rộng rãi các vật liệu, bao gồm chất lỏng, chất bột và các đối tượng rắn, được chế tạo hoặc đang tồn tại một cách tự nhiên, để đưa ra sự xem xét thích hợp về bất cứ tính không thuần nhất nào của vật liệu.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

ISO 3534-1 : 1993 Thống kê học - Từ vựng và ký hiệu. Phần 1: Thuật ngữ về xác xuất thống kê đại cương.

TCVN 6910-2 : 2001 Độ chính xác (độ đúng và độ chum) 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.

TCVN 6910-3 : 2001 Độ chính xác (độ đúng và độ chum) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 3: Các thước đo trung gian độ chum của phương pháp đo tiêu chuẩn.

TCVN 6910.-4 : 2001 Độ chính xác (độ đúng và độ chum) 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.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các định nghĩa dưới đây.

Một số định nghĩa được lấy từ ISO 3534-1. Các ký hiệu sử dụng trong TCVN 6910 cho trong phụ lục A.

3.1 Giá trị quan trắc (observed value): Giá trị tìm được của đặc tính như là kết quả của một quan trắc đơn.

[ISO 3534 - 1]

3.2 Kết quả thử nghiệm (test result): Giá trị tìm được của đặc tính thông qua việc thực hiện một phương pháp thử nghiệm nhất định.

Chú thích 1 - Phương pháp thử nghiệm phải chỉ rõ cần thực hiện một số quan trắc riêng rẽ, và thông báo kết quả thử nghiệm như là giá trị trung bình hoặc một hàm thích hợp khác của các quan trắc (như trung vị hoặc độ lệch chuẩn). Cũng có thể yêu cầu áp dụng những sự hiệu chỉnh tiêu chuẩn, như sự hiệu chỉnh thể tích khi về nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn. Như vậy một kết quả thử nghiệm có thể là một kết quả tinh toán từ một vài giá trị quan trắc. Trong trường hợp đơn giản, kết quả thử nghiệm chính là giá trị quan trắc.

[ISO 3534 - 1]

3.3 Mức thử trong một thí nghiệm về độ chum (level of the test in a precision experiment): Trung bình chung của các kết quả thử nghiệm từ tất cả các phòng thí nghiệm đối với một vật liệu hoặc một mẫu thử cụ thể.

3.4 Ô trong một thí nghiệm về độ chụm (cell in a precision experiment): Các kết quả thử nghiệm ở một mức đơn nhận được từ một phòng thí nghiệm

3.5 Giá trị quy chiếu được chấp nhận (accepted reference value): Giá trị được chấp nhận làm mốc để so sánh nhận được từ:

- a) giá trị lý thuyết hoặc giá trị được thiết lập trên cơ sở các nguyên lý khoa học;
- b) giá trị được ấn định hoặc chứng nhận trên cơ sở thí nghiệm của một số tổ chức quốc gia hoặc quốc tế;
- c) giá trị thoả thuận hoặc được chứng nhận trên cơ sở thí nghiệm phối hợp dưới sự bảo trợ của một nhóm các nhà khoa học hoặc kỹ thuật;
- d) kỳ vọng của đại lượng (đo được), nghĩa là trung bình của một tập hợp nhất định các phép đo khi chưa có a), b) và c).

[ISO 3534 - 1]

3.6 Độ chính xác (accuracy): Mức độ gần nhau giữa kết quả thử nghiệm và giá trị quy chiếu được chấp nhận.

Chú thích 2 - Khi dùng cho một tập hợp các kết quả thử nghiệm, độ chính xác bao gồm tổ hợp các thành phần ngẫu nhiên và sai số hệ thống hoặc thành phần độ chêch chung.

[ISO 3534 - 1]

3.7 Độ đúng (trueness): Mức độ gần nhau giữa giá trị trung bình của một dãy lớn các kết quả thử nghiệm và giá trị quy chiếu được chấp nhận.

Chú thích

- 3) Thuốc đo độ đúng thường được thể hiện bằng độ chêch.
- 4) Độ đúng đã từng được nhắc đến như là "độ chính xác của giá trị trung bình". Không khuyến nghị cách dùng này.

[ISO 3534 - 1]

3.8 Độ chêch (bias): Mức độ sai khác giữa kỳ vọng của các kết quả thử nghiệm và giá trị quy chiếu được chấp nhận

Chú thích 5 - Độ chêch là sai số hệ thống tổng hợp khác với sai số ngẫu nhiên. Có thể có một hay nhiều thành phần sai số hệ thống đóng góp vào độ chêch. Sự sai khác hệ thống so với giá trị quy chiếu được chấp nhận càng lớn thì độ chêch càng lớn.

[ISO 3534 - 1]

3.9 Độ chêch phòng thí nghiệm (laboratory bias): Mức độ sai khác giữa kỳ vọng của các kết quả thử nghiệm tại một phòng thí nghiệm cụ thể và giá trị quy chiếu được chấp nhận.

3.10 Độ chêch phương pháp đo (bias of the measurement method): Mức độ sai khác giữa kỳ vọng của các kết quả thử nghiệm nhận được từ tất cả các phòng thí nghiệm sử dụng phương pháp đó và giá trị quy chiếu được chấp nhận.

Chú thích 6 - Một ví dụ thực tế là phương pháp đo hàm lượng lưu huỳnh của một hợp chất không chiết xuất hết được toàn bộ sunfua sẽ cho một độ chêch âm về phương pháp đo. Độ chêch của phương pháp đo được đo bằng sự dịch chuyển của trung bình các kết quả từ một số lớn các phòng thí nghiệm khác nhau sử dụng cùng một phương pháp. Độ chêch của phương pháp đo có thể khác nhau ở những mức khác nhau.

3.11 Thành phần phòng thí nghiệm của độ chêch (laboratory component of bias): Mức độ sai khác giữa độ chêch của phòng thí nghiệm và độ chêch của phương pháp đo.

Chú thích

7) Thành phần phòng thí nghiệm của độ chêch có giá trị xác định đối với một phòng thí nghiệm đã cho và các điều kiện đo trong phòng thí nghiệm. Nó cũng có thể khác nhau ở những mức khác nhau của phép thử nghiệm.

8) Thành phần phòng thí nghiệm của độ chêch có liên quan tới kết quả trung bình chung, nhưng không liên quan tới giá trị thực hoặc giá trị quy chiếu.

3.12 Độ chum (precision): Mức độ gần nhau giữa các kết quả thử nghiệm độc lập nhận được trong điều kiện quy định.

Chú thích

9) Độ chum chỉ phụ thuộc vào phân bố của sai số ngẫu nhiên và không liên quan tới giá trị thực hoặc giá trị đã xác định.

10) Thước đo độ chum thường được thể hiện bằng độ phân tán và được tính toán như là độ lệch chuẩn của các kết quả thử nghiệm. Độ chum càng thấp thì độ lệch chuẩn càng lớn.

11) "Các kết quả thử nghiệm độc lập" có nghĩa là những kết quả nhận được theo cách không bị ảnh hưởng bởi bất cứ kết quả nào trước đó trên đối tượng thử như nhau hoặc tương tự như nhau. Thước đo định lượng của độ chum phụ thuộc chủ yếu vào các điều kiện quy định. Điều kiện lặp lại và điều kiện tái lập là những tập hợp cụ thể của các điều kiện bắt buộc.

[ISO 3534 - 1]

3.13 Độ lặp lại (repeatability): Độ chum trong các điều kiện lặp lại.

[ISO 3534 - 1]

3.14 Điều kiện lặp lại (repeatability conditions): Điều kiện mà tại đó các kết quả thử nghiệm độc lập nhận được với cùng một phương pháp, trên những mẫu thử giống hệt nhau, trong cùng một phòng thí nghiệm, bởi cùng người thao tác, sử dụng cùng một thiết bị, trong khoảng thời gian ngắn.

[ISO 3534 - 1]

3.15 Độ lệch chuẩn lặp lại (repeatability standard deviation): Độ lệch chuẩn của các kết quả thử nghiệm nhận được trong điều kiện lặp lại.

Chú thích

12) Đây là thước đo sự phân tán của phân bố các kết quả thử nghiệm trong điều kiện lặp lại.

13) Tương tự “phương sai lặp lại” và “hệ số biến động lặp lại” có thể được định nghĩa và sử dụng như là thước đo sự phân tán của các kết quả thử nghiệm trong điều kiện lặp lại.

[ISO 3534 - 1]

3.16 Giới hạn lặp lại (repeatability limit): Giá trị mà độ lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm nhận được trong điều kiện lặp lại nhỏ hơn hoặc bằng giá trị đó với xác suất bằng 95%.

Chú thích 14 - Ký hiệu được sử dụng là r .

[ISO 3534 - 1]

3.17 Độ tái lập (reproducibility): Độ chụm trong điều kiện tái lập.

[ISO 3534 - 1]

3.18 Điều kiện tái lập (reproducibility conditions): Điều kiện trong đó các kết quả thử nghiệm nhận được bởi cùng một phương pháp, trên các mẫu thử giống hệt nhau trong các phòng thí nghiệm khác nhau, với những người thao tác khác nhau, sử dụng các thiết bị khác nhau.

[ISO 3534 - 1]

3.19 Độ lệch chuẩn tái lập (reproducibility standard deviation): Độ lệch chuẩn của các kết quả thử nghiệm nhận được trong điều kiện tái lập.

Chú thích

15) Đây là thước đo sự phân tán của phân bố các kết quả thử nghiệm trong điều kiện tái lập.

16) Tương tự “phương sai tái lập” và “hệ số biến động tái lập” có thể được định nghĩa và sử dụng như là thước đo sự phân tán của các kết quả thử nghiệm trong điều kiện tái lập.

3.20 Giới hạn tái lập (reproducibility limit): Giá trị mà độ lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm nhận được trong điều kiện tái lập nhỏ hơn hoặc bằng giá trị đó với xác suất bằng 95%.

Chú thích 17 - Ký hiệu được sử dụng là R

[ISO 3534 - 1]

3.21 Giá trị bất thường (outlier): Phần tử của một tập hợp các giá trị không phù hợp với các phần tử khác của tập hợp đó.

Chú thích 18 - TCVN 6910 - 2 chỉ rõ các phép kiểm nghiệm thống kê và mức ý nghĩa được sử dụng để xác định các giá trị bất thường trong các thí nghiệm về độ đúng và độ chụm.

TCVN 6910-1: 2001

3.22 **Thí nghiệm đánh giá liên phòng** (collaborative assessment experiment): Thí nghiệm liên phòng trong đó năng lực của từng phòng thí nghiệm được đánh giá bằng cách sử dụng cùng một phương pháp đo tiêu chuẩn trên vật liệu giống hệt nhau.

Chú thích

19) Định nghĩa đưa ra ở 3.16 và 3.20 áp dụng cho những kết quả thay đổi trên một thang đo liên tục. Nếu kết quả thử nghiệm là rời rạc hoặc đã được làm tròn thì giới hạn lặp lại và giới hạn tái lập như định nghĩa ở trên là giá trị cực tiểu mà độ lệch tuyệt đối của hai kết quả thử nghiệm đơn bé hơn hoặc bằng giá trị đó với xác suất lớn hơn hoặc bằng 95%.

20) Định nghĩa đưa ra ở 3.8 đến 3.11 , 3.15, 3.16, 3.19 và 3.20 cho các giá trị lý thuyết. trong thực tế những giá trị này là không biết được. Các giá trị của độ lệch chuẩn tái lập, độ lệch chuẩn lặp lại và của độ chênh trong thực tế được xác định bằng thí nghiệm (như mô tả trong TCVN 6910-2 và TCVN 6910-4). Theo thuật ngữ thống kê, đó là những ước lượng của các giá trị này và như vậy chúng có sai số. Do đó, ví dụ, mức xác suất gắn với các giới hạn r và R sẽ không đúng bằng 95%, mà chỉ xấp xỉ 95% khi nhiều phòng thí nghiệm tham gia vào thí nghiệm về độ chụm, nhưng có thể khác 95% đáng kể khi có ít hơn 30 phòng thí nghiệm tham gia. Điều này không thể tránh được, tuy nhiên tính hữu dụng thực tế của r , R không giảm đáng kể khi chúng được thiết kế chủ yếu để dùng làm công cụ đánh giá xem có thể coi sự chênh lệch giữa các kết quả như là độ không đảm bảo ngẫu nhiên vốn có trong phương pháp đo hay không. Những chênh lệch lớn hơn giới hạn lặp lại r hoặc giới hạn tái lập R là đáng ngờ.

21) Ký hiệu r và R thường được sử dụng cho các mục đích khác; trong ISO 3534 - 1 r được khuyến nghị dùng cho hệ số tương quan và R (hoặc W) cho phạm vi của một dãy đơn các quan trắc. Tuy nhiên sẽ không có sự nhầm lẫn nếu các từ đầy đủ "giới hạn lặp lại r " và "giới hạn tái lập R " được sử dụng ở những chỗ có thể gây ra hiểu lầm, đặc biệt khi chúng được đưa vào trong các tiêu chuẩn.

4 Gợi ý thực tế của những định nghĩa về các thí nghiệm độ chính xác

4.1 Phương pháp đo tiêu chuẩn

4.1.1 Để các phép đo được thực hiện một cách giống nhau, phương pháp đo cần được tiêu chuẩn hóa. Tất cả các phép đo cần được thực hiện theo phương pháp tiêu chuẩn đó. Điều này có nghĩa là phải có văn bản trình bày một cách chi tiết cách tiến hành phép đo như thế nào, tốt nhất là phải mô tả cả việc nhận và chuẩn bị mẫu đo như thế nào.

4.1.2 Sự tồn tại một phương pháp đo đã được lập thành văn bản nghĩa là có một tổ chức chịu trách nhiệm về việc thiết lập phương pháp đo đang nghiên cứu.

Chú thích 22 - Phương pháp đo tiêu chuẩn được thảo luận một cách đầy đủ hơn trong 6.2

4.2 Thi nghiệm độ chính xác

4.2.1 Thước đo độ chính xác (độ đúng và độ chum) phải được xác định từ một dãy các kết quả thử nghiệm do các phòng thí nghiệm tham gia báo cáo, được tổ chức dưới quyền một nhóm chuyên gia được thiết lập riêng cho mục đích đó.

Một thí nghiệm liên phòng như thế được gọi là "thí nghiệm độ chính xác". Thí nghiệm độ chính xác cũng có thể gọi là "thí nghiệm độ chum" hoặc "thí nghiệm độ đúng" theo mục đích đã được giới hạn của nó. Nếu mục đích là xác định độ đúng, thì thí nghiệm độ chum cần được hoàn tất trước đó hoặc tiến hành đồng thời.

Các ước lượng của độ chính xác rút ra từ một thí nghiệm như vậy phải nói rõ là chỉ có giá trị đối với các phép thử nghiệm được thực hiện theo phương pháp đo tiêu chuẩn.

4.2.2 Thí nghiệm độ chính xác thường có thể được xem như là một phép thử nghiệm thực tế về sự thích hợp của phương pháp đo tiêu chuẩn. Một trong những mục đích chính của tiêu chuẩn hoá là nhằm loại bỏ đến mức tối đa sự khác biệt giữa những người sử dụng (các phòng thí nghiệm) và dữ liệu do một thí nghiệm độ chính xác cung cấp sẽ nói lên mức độ đạt được mục đích này như thế nào. Sự khác nhau giữa các phương sai trong phòng thí nghiệm (xem điều 7) hoặc giữa các trung bình của phòng thí nghiệm có thể cho biết phương pháp đo tiêu chuẩn vẫn chưa đủ chi tiết và còn có thể cải tiến. Trong trường hợp này, phương pháp này cần được thông báo với cơ quan tiêu chuẩn hoá để nghiên cứu sâu hơn.

4.3 Các mẫu thử giống hệt nhau

Trong thí nghiệm độ chính xác, các mẫu của một vật liệu hoặc của một sản phẩm xác định được gửi từ một điểm trung tâm tới một số phòng thí nghiệm ở những địa điểm khác nhau, các nước khác nhau, hoặc thậm chí ở các châu lục khác nhau. Định nghĩa về điều kiện lặp lại (3.14) quy định các phép đo, trong những phòng thí nghiệm này cần phải được thực hiện trên những mẫu thử giống hệt nhau có liên quan tới thời điểm khi những phép đo này được thực sự tiến hành. Để đạt được điều này, phải thỏa mãn hai điều kiện khác nhau:

- Các mẫu phải giống hệt nhau khi gửi tới phòng thí nghiệm;
- Chúng phải được bảo quản giống hệt nhau trong quá trình vận chuyển và trong suốt các khoảng thời gian khác nhau trước khi các phép đo thực sự được tiến hành.

Khi tổ chức các thí nghiệm độ chính xác cần đặc biệt quan tâm đến hai điều kiện trên.

Chú thích 23 - Việc lựa chọn vật liệu được thảo luận đầy đủ hơn trong 6.4.

4.4 Các khoảng thời gian ngắn

4.4.1 Theo định nghĩa về điều kiện lặp lại (3.14) các phép đo xác định độ lặp lại phải thực hiện trong điều kiện vận hành không thay đổi, có nghĩa là trong suốt thời gian đo, các yếu tố đã liệt kê ở 0.3 phải không thay đổi. Đặc biệt, không được hiệu chuẩn lại thiết bị giữa các lần đo trừ khi việc này là một phần cần thiết của từng phép đo riêng rẽ. Trong thực tế, các phép thử nghiệm trong điều kiện lặp lại cần phải thực hiện trong khoảng thời gian ngắn nhất có thể để giảm đến mức tối đa các thay đổi của các yếu tố đó, như yếu tố môi trường chẳng hạn, nó không thể đảm bảo luôn luôn cố định.

4.4.2 Một vấn đề nữa có thể ảnh hưởng tới khoảng thời gian trôi qua giữa các lần đo cần xem xét, đó là việc giả thiết rằng các kết quả thử nghiệm là độc lập. Nếu có sự lo ngại rằng kết quả trước có thể ảnh hưởng tới các kết quả thử nghiệm tiếp theo (và như vậy làm giảm ước lượng của phương sai lặp lại) thì có thể cần phải cung cấp các mẫu riêng biệt được mã hoá như thế nào đó để người thao tác sẽ không biết là chúng giống hệt nhau. Các chỉ dẫn cần được cho như là một thứ tự mà theo đó các mẫu sẽ được đo, và có thể là thứ tự sẽ được thực hiện ngẫu nhiên để tất cả các mẫu "giống hệt nhau" không được đo cùng với nhau. Điều này cũng nghĩa là có thể xuất hiện khoảng thời gian giữa các lần đo lặp lại làm ảnh hưởng đến mục tiêu về khoảng thời gian ngắn trừ trường hợp có thể hoàn thành tất cả những dây trộn vận các phép đo có bản chất như thế trong một khoảng thời gian ngắn. Cần làm rõ những điều trên.

4.5 Các phòng thí nghiệm tham gia

4.5.1 Tiêu chuẩn này đặt ra một giả thiết cơ bản đối với một phương pháp đo tiêu chuẩn là độ lặp lại, ít nhất là sự xấp xỉ, sẽ là như nhau đối với tất cả các phòng thí nghiệm đang áp dụng phương pháp đó. Như vậy sẽ cho phép thiết lập một độ lệch chuẩn lặp lại trung bình chung, nó có thể áp dụng cho bất cứ phòng thí nghiệm nào. Tuy nhiên, bằng cách tiến hành một dây các phép đo trong điều kiện lặp lại, mọi phòng thí nghiệm đều có thể đạt được một ước lượng về độ lệch chuẩn lặp lại của riêng nó đối với phương pháp đo và kiểm tra độ lệch này so với giá trị tiêu chuẩn chung. Quy trình như thế được đề cập trong TCVN 6910-6.

4.5.2 Về lý thuyết các đại lượng định nghĩa trong 3.8 đến 3.20 áp dụng cho tất cả các phòng thí nghiệm có khả năng thực hiện phương pháp đo. Trong thực tế, những đại lượng đó được xác định từ một mẫu của tập hợp các phòng thí nghiệm này. Chi tiết về việc lựa chọn mẫu này được nêu ra ở 6.3. Cần cung cấp các hướng dẫn liên quan tới số lượng các phòng thí nghiệm tham gia và số phép đo phòng thí nghiệm được phép tiến hành. Các ước lượng thu được của độ đúng và độ chụm phải đầy đủ. Tuy nhiên, nếu ở vào thời điểm nào đó trong tương lai có các phòng thí nghiệm đang tham gia rõ ràng đã hoặc không còn là đại diện trung thực của tất cả các phòng thí nghiệm đang sử dụng phương pháp tiêu chuẩn thì phép đo cần phải được lặp lại.

4.6 Điều kiện quan trắc

4.6.1 Các yếu tố đóng góp vào sự biến động của các giá trị quan trắc nhận được trong một phòng thí nghiệm liệt kê ở 0.3. Chúng có thể là thời gian, người thao tác và thiết bị khi quan trắc tại các thời điểm khác nhau bao gồm những ảnh hưởng gây ra do thay đổi của điều kiện môi trường và sự hiệu chuẩn lại thiết bị giữa các lần quan trắc. Trong điều kiện lặp lại, các quan trắc được tiến hành với sự không thay đổi của tất cả các yếu tố này và trong điều kiện tái lập, các quan trắc được tiến hành tại các phòng thí nghiệm khác nhau; tức là không chỉ với tất cả các yếu tố khác đang thay đổi mà còn với những ảnh hưởng bổ sung gây ra do sự khác nhau giữa các phòng thí nghiệm về quản lý và duy trì phòng thí nghiệm, độ ổn định đang kiểm tra của các quan trắc v.v ...

4.6.2 Có thể là hữu ích mỗi khi có nhu cầu xem xét những điều kiện chum trung gian, trong đó các quan trắc được tiến hành tại cùng một phòng thí nghiệm nhưng một hoặc một số yếu tố thời gian, người thao tác hoặc thiết bị thao tác được phép thay đổi. Trong việc thiết lập độ chum của phương pháp đo, điều rất quan trọng là xác định các điều kiện quan trắc thích hợp nghĩa là ba yếu tố nêu trên có cần phải giữ không đổi hay không.

Hơn nữa, mức độ thay đổi xuất hiện từ một yếu tố sẽ phụ thuộc vào phương pháp đo. Ví dụ, trong các phép phân tích hóa học, các yếu tố "người thao tác" và "thời gian" có thể trội hơn; với các phép vi phân tích là các yếu tố "thiết bị" và "môi trường" và với các phép thử nghiệm vật lý các yếu tố "thiết bị" và "hiệu chuẩn" có thể trội hơn.

5 Mô hình thống kê

5.1 Mô hình cơ sở

Để ước lượng độ chính xác (độ đúng và độ chum) của phương pháp đo, ta giả thiết rằng mỗi kết quả thử nghiệm y đều bằng tổng của ba thành phần:

$$y = m + B + e \quad \dots\dots(1)$$

trong đó, với mỗi vật liệu cụ thể được thử nghiệm:

m là trung bình chung (kỳ vọng);

B là thành phần phòng thí nghiệm của độ chênh trong điều kiện lặp lại;

e là sai số ngẫu nhiên xuất hiện trong mọi phép đo trong điều kiện lặp lại.

5.1.1 Trung bình chung, m

5.1.1.1 Trung bình chung m thể hiện mức của phép thử nghiệm, các mẫu có độ tinh khiết hóa học khác nhau hoặc vật liệu khác nhau (ví dụ các loại thép khác nhau) sẽ tương ứng với các mức khác nhau. Trong nhiều tinh huống kỹ thuật, mức của phép thử nghiệm được xác định chỉ riêng bằng

phương pháp đo, và khái niệm về giá trị thực độc lập không áp dụng. Tuy nhiên, trong một số tình huống, khái niệm giá trị thực μ của tính chất thử vẫn có thể áp dụng, như nồng độ thực của dung dịch đang được chuẩn độ. Mức m không nhất thiết bằng giá trị thực μ .

5.1.1.2 Khi xem xét sự khác nhau giữa các kết quả thử nghiệm nhận được từ cùng một phương pháp đo, độ chêch của phương pháp đo sẽ không gây ảnh hưởng và có thể bỏ qua. Tuy vậy, khi so sánh các kết quả thử nghiệm với một giá trị được quy định trong hợp đồng hoặc tiêu chuẩn mà ở đó hợp đồng hoặc quy định kỹ thuật để cập tới giá trị thực (μ) và không để cập tới "mức của phép thử", hoặc khi so sánh các kết quả thu được từ các phương pháp đo khác nhau, thì độ chêch của phương pháp đo sẽ phải được tính đến. Nếu tồn tại giá trị thực và có sẵn một mẫu chuẩn thích hợp, thì độ chêch của phương pháp đo sẽ được xác định như trình bày trong TCVN 6910. - 4.

5.1.2 Số hạng B

5.1.2.1 Số hạng này được coi là hằng số tại mọi loạt phép thử nghiệm thực hiện trong điều kiện lặp lại, nhưng sẽ có giá trị khác nhau đối với các phép thử nghiệm được thực hiện trong những điều kiện khác nhau. Khi các kết quả thử nghiệm luôn luôn được so sánh giữa hai phòng thí nghiệm giống hệt nhau thì cần xác định độ chêch tương đối từ giá trị độ chêch riêng của chúng được xác định trong một thí nghiệm độ chính xác, hoặc bằng cách tiến hành một thử nghiệm riêng giữa các phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, để thực hiện những công bố chung về sự khác nhau giữa hai phòng thí nghiệm bất kỳ, hoặc khi thực hiện các so sánh giữa hai phòng thí nghiệm mà không xác định độ chêch riêng của chúng thì phân bổ chung của các thành phần phòng thí nghiệm của độ chêch phải được xem xét. Đây là sự giải thích cho khái niệm độ tái lập. Các quy trình đưa ra trong TCVN 6910 - 2 đã được xây dựng khi giả thiết rằng phân bố các thành phần phòng thí nghiệm của độ chêch là xấp xỉ phân bố chuẩn, nhưng trong thực tế các quy trình này vẫn được thực hiện cho hầu hết các phân bố miễn sao là các phân bố một định.

5.1.2.2 Phương sai của B được gọi là phương sai thành phần phòng thí nghiệm của độ chêch và được diễn đạt như sau:

$$\text{var}(B) = \sigma_B^2 \quad \dots \dots (2)$$

trong đó σ_B^2 bao gồm các biến động do người thao tác và thiết bị.

Trong thí nghiệm cơ bản về độ chụm trình bày trong TCVN 6910 - 2 không tách biệt các thành phần này.

Các phương pháp đưa ra trong TCVN 6910 - 3 để xác định độ lớn của một số thành phần ngẫu nhiên của B .

5.1.2.3 Nhìn chung, B có thể được xem là tổng của cả thành phần ngẫu nhiên và thành phần hệ thống. Ở đây không cố gắng để đưa ra một danh mục toàn bộ các yếu tố đóng góp cho B , nhưng chúng bao gồm các điều kiện khí hậu khác nhau, những thay đổi của thiết bị trong phạm vi dung sai

của nhà sản xuất và thậm chí cả sự khác nhau về kỹ thuật mà người thao tác được đào tạo ở các nơi khác nhau.

5.1.3 Số hạng sai số e

5.1.3.1 Thuật ngữ này thể hiện sai số ngẫu nhiên xuất hiện trong từng kết quả thử nghiệm và các quy trình để cập tới trong toàn bộ tiêu chuẩn này đã được xây dựng với giả thiết rằng phân bố của các sai số này là gần phân bố chuẩn nhưng trong thực tế các quy trình vẫn được thực hiện cho hầu hết các phân bố miễn sao chúng là các phân bố một định.

5.1.3.2 Trong một phòng thí nghiệm riêng rẽ, phương sai của e trong các điều kiện lặp lại được gọi là phương sai phòng thí nghiệm và được diễn đạt như sau:

$$\text{var}(e) = \sigma_w^2 \quad \dots\dots (3)$$

5.1.3.3 σ_w^2 sẽ có thể có giá trị khác nhau trong các phòng thí nghiệm khác nhau gây ra do những khác biệt như về kỹ năng của người thao tác, nhưng trong tiêu chuẩn này ta giả thiết rằng với một phương pháp đo đã được tiêu chuẩn hóa một cách hoàn chỉnh, những khác biệt như vậy phải là nhỏ và việc thiết lập một giá trị chung của phương sai phòng thí nghiệm cho tất cả các phòng thí nghiệm sử dụng phương pháp đo là hợp lý. Giá trị chung này được ước lượng bằng trung bình số học của các phương sai phòng thí nghiệm, được gọi là phương sai lặp lại và ký hiệu bằng:

$$\sigma_r^2 = \overline{\text{var}(e)} = \overline{\sigma_w^2} \quad \dots\dots (4)$$

Trung bình số học này tính cho tất cả các phòng thí nghiệm tham gia vào thí nghiệm độ chính xác còn lại sau khi đã loại trừ các giá trị bất thường.

5.2 Mối liên hệ giữa mô hình cơ sở và độ chụm

5.2.1 Khi mô hình cơ sở 5.1 được chấp nhận, phương sai lặp lại được đo trực tiếp như phương sai của số hạng sai số e , nhưng phương sai tái lập phụ thuộc vào tổng phương sai lặp lại và phương sai giữa các phòng thí nghiệm đã đề cập tới trong 5.1.2.2.

5.2.2 Hai đại lượng được coi như các thước đo của độ chụm, là độ lệch chuẩn lặp lại

$$\sigma_r = \sqrt{\text{var}(e)} \quad \dots\dots (5)$$

và độ lệch chuẩn tái lập

$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2} \quad \dots\dots (6)$$

5.3 Các mô hình khác

Sự mở rộng mô hình cơ sở được sử dụng khi thích hợp và được mô tả trong các phần có liên quan của TCVN 6910.

6 Những xem xét để thiết kế thí nghiệm khi ước lượng độ chính xác

6.1 Lập kế hoạch thí nghiệm độ chính xác

6.1.1 Việc lập kế hoạch thí nghiệm cụ thể để ước lượng độ chụm và/hoặc độ đúng của phương pháp đo tiêu chuẩn phải là nhiệm vụ của một nhóm chuyên gia quen thuộc với phương pháp đo và việc áp dụng nó. Ít nhất một thành viên của nhóm phải có kinh nghiệm trong thiết kế và phân tích thí nghiệm.

6.1.2 Các câu hỏi tiếp theo phải được xem xét khi lập kế hoạch thí nghiệm

- a) Có tiêu chuẩn phù hợp cho phương pháp đo đó không?
- b) Phải tuyển lựa bao nhiêu phòng thí nghiệm để phối hợp trong thí nghiệm?
- c) Các phòng thí nghiệm phải được tuyển lựa như thế nào và phải đáp ứng những yêu cầu gì?
- d) Phạm vi các mức gaped trong thực tế là gì?
- e) Bao nhiêu mức phải được sử dụng trong thí nghiệm?
- f) Vật liệu thích hợp để thể hiện những mức này là gì và chúng cần được chuẩn bị như thế nào?
- g) Số lượng phép lặp lại phải được định rõ là bao nhiêu?
- h) Khuôn khổ thời gian phải được định rõ để hoàn thành tất cả các phép đo phải như thế nào?
- i) Mô hình cơ sở 5.1 có thích hợp không hoặc phải xem xét một mô hình sửa đổi nào?
- j) Những phòng ngừa đặc biệt nào là cần thiết để đảm bảo rằng các vật liệu giống hệt nhau được đo trong cùng một trạng thái ở tất cả các phòng thí nghiệm?

Những câu hỏi này sẽ được đề cập tới trong 6.2 đến 6.4.

6.2 Phương pháp đo tiêu chuẩn

Như đã xác định trong 4.1, phương pháp đo được nghiên cứu phải là một phương pháp đã được tiêu chuẩn hóa. Một phương pháp như vậy phải ổn định, nghĩa là những thay đổi nhỏ trong quy trình không tạo ra những thay đổi lớn trong kết quả. Nếu điều này xảy ra thì phải có sự phòng ngừa hoặc cảnh báo đầy đủ. Trong quá trình xây dựng phương pháp đo tiêu chuẩn, mọi nỗ lực đã được thực hiện để loại bỏ hoặc giảm độ chênh.

Các quy trình thí nghiệm tương tự có thể được sử dụng để xác định độ đúng và độ chụm của cả phương pháp đo được xây dựng và phương pháp đo vừa mới được tiêu chuẩn hóa. Trong trường hợp sau, các kết quả nhận được phải được xem như ước lượng ban đầu vì độ đúng và độ chụm có thể thay đổi khi phòng thí nghiệm tích lũy được kinh nghiệm.

Tài liệu trình bày phương pháp đo phải rõ ràng và đầy đủ. Tất cả các hoạt động cơ bản liên quan tới môi trường của quy trình, thuốc thử và các trang thiết bị, việc kiểm tra thiết bị ban đầu và việc chuẩn bị mẫu thử phải được bao gồm trong phương pháp đo, có thể bằng việc dẫn các quy trình đã thành

văn bản khác sẵn có cho người thực hiện sử dụng. Cách tính toán và thể hiện kết quả thử nghiệm phải được xác định chính xác bao gồm số lượng các con số có nghĩa được cao cao.

6.3 Lựa chọn phòng thí nghiệm cho thí nghiệm độ chính xác

6.3.1 Lựa chọn phòng thí nghiệm

Trên quan điểm thống kê, các phòng thí nghiệm tham gia vào bất kỳ thí nghiệm nào để ước lượng độ chính xác phải được chọn ngẫu nhiên từ tất cả các phòng thí nghiệm đang sử dụng phương pháp đó đó. Những phòng thí nghiệm tình nguyện có thể không đại diện cho mặt bằng chung. Tuy nhiên, những sự xem xét thực tế khác như yêu cầu các phòng thí nghiệm tham gia được phân bố trên các lục địa hoặc các khu vực khí hậu khác nhau, có thể có ảnh hưởng tới kiểu đại diện.

Các phòng thí nghiệm tham gia không chỉ giới hạn ở các phòng thí nghiệm đã có kinh nghiệm đặc biệt trong quá trình tiêu chuẩn hóa phương pháp. Cũng không chỉ giới hạn ở các phòng thí nghiệm "đối chứng" đặc biệt để chứng minh độ chính xác mà phương pháp có thể thực hiện trong tay các chuyên gia.

Số lượng các phòng thí nghiệm được bổ sung thêm để tham gia vào một thí nghiệm phối hợp liên phòng và số lượng kết quả thử nghiệm yêu cầu từ mỗi phòng thí nghiệm tại từng mức của phép thử nghiệm là độc lập với nhau. Hướng dẫn để quyết định xem cần phải có bao nhiêu phòng thí nghiệm và kết quả thử nghiệm được đưa ra trong 6.3.2 đến 6.3.4.

6.3.2 Số lượng các phòng thí nghiệm cần thiết để ước lượng độ chụm

6.3.2.1 Các đại lượng khác nhau được ký hiệu bằng σ trong biểu thức (2) đến (6) của điều 5 là độ lệch chuẩn thực mà giá trị của nó là chưa biết, mục đích của thí nghiệm độ chụm là để ước lượng chúng. Khi độ lệch chuẩn thực (σ) được ước lượng bằng s thì có thể rút ra kết luận về một khoảng xung quanh σ mà ước lượng (s) hy vọng có thể nằm trong đó. Đây là vấn đề thống kê đã được hiểu biết kỹ, nó được giải quyết bằng cách sử dụng phân bố χ^2 và số các kết quả dùng để ước lượng s . Một công thức thường được sử dụng là:

$$P \left[-A < \frac{s - \sigma}{\sigma} < +A \right] = P \quad \dots(7)$$

A thường được tính theo phần trăm cho phép đưa ra khẳng định rằng với xác suất P độ lệch của ước lượng (s) so với σ không vượt quá A .

6.3.2.2 Với mức thử đơn, độ không đảm bảo của độ lệch chuẩn lặp lại sẽ phụ thuộc vào số lượng phòng thí nghiệm (n) và số kết quả thử nghiệm trong mỗi phòng thí nghiệm (n). Đối với độ lệch chuẩn tái lập, vấn đề trở nên phức tạp hơn vì nó được xác định từ hai độ lệch chuẩn [xem biểu thức (6)]. Cần có hệ số phụ γ để diễn tả tỷ số giữa độ lệch chuẩn tái lập và độ lệch chuẩn lặp lại:

$$\gamma = \sigma_s / \sigma \quad \dots(8)$$

6.3.2.3 Giả sử mức xác suất P là 95%, biểu thức gần đúng cho các giá trị của A được thiết lập và đưa ra dưới đây. Mục đích của biểu thức nhằm vào việc lập kế hoạch có bao nhiêu phòng thí nghiệm tham gia và bao nhiêu kết quả thử nghiệm phải có ở từng phòng thí nghiệm tại mỗi mức thử. Các biểu thức này không đưa ra giới hạn tin cậy và không nên sử dụng chúng trong quá trình phân tích để tính toán giới hạn tin cậy.

Với độ lặp lại

$$A = A_r = 1.96 \sqrt{\frac{1}{2p(n-1)}} \quad \dots(9)$$

Với độ tái lập

$$A = A_p = 1.96 \sqrt{\frac{p[1 + n(\gamma^2 - 1)]^2 + (n-1)(p-1)}{2\gamma^4 n^2 (p-1)p}} \quad \dots(10)$$

Chú thích 24 - Phương sai mẫu có bậc tự do v và kỳ vọng σ^2 có thể giả thiết một cách gần đúng là có phân bố chuẩn với phương sai $2\sigma^4/v$. Các biểu thức (9) và (10) tìm được nhờ giả thiết này về các phương sai liên quan tới việc ước lượng σ_r và σ_p . Tính hợp lý của xấp xỉ được kiểm tra bằng cách tính toán chính xác.

6.3.2.4 Giá trị của γ còn chưa biết, nhưng thường có thể sử dụng các ước lượng ban đầu về độ lệch chuẩn của phòng thí nghiệm và độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm nhận được trong quá trình tiêu chuẩn hóa phương pháp đo. Các giá trị chính xác theo % cho độ không đảm bảo của độ lệch chuẩn lặp lại và độ lệch chuẩn tái lập với số phòng thí nghiệm (p) và số kết quả trên một phòng thí nghiệm (n) khác nhau được đưa ra trong bảng 1 và cũng sẽ được đưa ra dưới dạng đồ thị ở phụ lục B.

Bảng 1 - Các giá trị thể hiện độ không đảm bảo của các ước lượng về
độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập

Số lượng phòng thí nghiệm p	A_r			A_R								
				$\gamma = 1$			$\gamma = 2$			$\gamma = 5$		
	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
5	0,62	0,44	0,36	0,46	0,37	0,32	0,61	0,58	0,57	0,68	0,67	0,67
10	0,44	0,31	0,25	0,32	0,26	0,22	0,41	0,39	0,38	0,45	0,45	0,45
15	0,36	0,25	0,21	0,26	0,21	0,18	0,33	0,31	0,30	0,36	0,36	0,36
20	0,31	0,22	0,18	0,22	0,18	0,16	0,28	0,27	0,26	0,31	0,31	0,31
25	0,28	0,20	0,16	0,20	0,16	0,14	0,25	0,24	0,23	0,28	0,28	0,27
30	0,25	0,18	0,15	0,18	0,15	0,13	0,23	0,22	0,21	0,25	0,25	0,25
35	0,23	0,17	0,14	0,17	0,14	0,12	0,21	0,20	0,19	0,23	0,23	0,23
40	0,22	0,16	0,13	0,16	0,13	0,11	0,20	0,19	0,18	0,22	0,22	0,22

6.3.3 Số lượng các phòng thí nghiệm cần thiết để ước lượng độ chêch

6.3.3.1 Độ chêch của phương pháp đo, δ , có thể được ước lượng từ:

$$\hat{\delta} = \bar{y} - \mu \quad \dots\dots (11)$$

trong đó:

\bar{y} là trung bình chung của các kết quả thử nghiệm nhận được từ tất cả các phòng thí nghiệm ở một mức thí nghiệm cụ thể;

μ là giá trị quy chiếu được chấp nhận.

Độ không đảm bảo của ước lượng này có thể được biểu diễn bằng biểu thức:

$$P[\delta - A\sigma_{\delta} < \hat{\delta} < \delta + A\sigma_{\delta}] = 0,95 \quad \dots\dots (12)$$

Nó chỉ ra rằng ước lượng $\hat{\delta}$ sẽ nằm trong khoảng $\delta \pm A\sigma_{\delta}$ với xác suất 0,95. Khi tính theo γ [xem biểu thức (8)]:

$$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1)}{\gamma^2 pn}} \quad \dots\dots (13)$$

Các giá trị của A được cho trong bảng 2.

Bảng 2 - Các giá trị của A, độ không đảm bảo của ước lượng về độ chênh của phương pháp đo

Số lượng các phòng thí nghiệm	Giá trị của A			
	$\gamma = 0$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
p	tất cả n	n = 2	n = 3	n = 4
5	0,88	0,76	0,72	0,69
10	0,62	0,54	0,51	0,49
15	0,51	0,44	0,41	0,40
20	0,44	0,38	0,36	0,35
25	0,39	0,34	0,32	0,31
30	0,36	0,31	0,29	0,28
35	0,33	0,29	0,27	0,26
40	0,31	0,27	0,25	0,25

6.3.3.2 Độ chênh phòng thí nghiệm, Δ , ở thời điểm thí nghiệm có thể ước lượng từ:

$$\hat{\Delta} = \bar{y} - \mu \quad \dots\dots (14)$$

trong đó

\bar{y} là trung bình số học của tất cả các kết quả nhận được từ phòng thí nghiệm ở mức thí nghiệm cụ thể;

μ là giá trị quy chiếu được chấp nhận

Độ không đảm bảo của ước lượng này được mô tả bằng biểu thức:

$$P[\Delta - A_w\sigma_{\Delta} < \hat{\Delta} < \Delta + A_w\sigma_{\Delta}] = 0,95 \quad \dots\dots (15)$$

Nó chỉ ra rằng ước lượng Δ sẽ nằm trong khoảng $\Delta \approx A_w \sigma$, với xác suất 0.95. Ở đây độ không đảm bảo trong phòng thí nghiệm là:

$$A_w = \frac{1.96}{\sqrt{n}} \quad \dots(16)$$

Giá trị của A_w cho trong bảng 3.

Bảng 3 - Các giá trị A_w , độ không đảm bảo của ước lượng về độ chêch trong phòng thí nghiệm

Số lượng các kết quả thử nghiệm n	Giá trị của A_w
5	0.88
10	0.62
15	0.51
20	0.44
25	0.39
30	0.36
35	0.33
40	0.31

6.3.4 Những gợi ý về lựa chọn phòng thí nghiệm

Việc lựa chọn số lượng phòng thí nghiệm là sự cân đối giữa các nguồn có thể sử dụng và mong muốn giảm độ không đảm bảo của các ước lượng tới mức thỏa đáng. Từ biểu đồ B.1 và B.2 trong phụ lục B có thể thấy rằng các ước lượng của độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập có thể rất khác giá trị thực của nó nếu chỉ có một số lượng nhỏ phòng thí nghiệm ($p \approx 5$) tham gia vào thí nghiệm độ chụm. Còn khi p lớn hơn 20 nếu tăng số lượng phòng thí nghiệm lên 2 hoặc 3 lần thì chỉ giảm được độ không đảm bảo của các ước lượng xuống rất ít. Thông thường chọn giá trị p giữa 8 và 15. Khi σ_L lớn hơn σ , (tức γ lớn hơn 2) độ không đảm bảo của các ước lượng cũng giảm không đáng kể ở mỗi phòng thí nghiệm tại một mức nếu tăng n lớn hơn 2.

6.4 Lựa chọn vật liệu sử dụng cho thí nghiệm độ chính xác

6.4.1 Các vật liệu được sử dụng trong thí nghiệm để xác định độ chính xác của phương pháp đo cần thể hiện đầy đủ những gì mà phương pháp đo yêu cầu để áp dụng trong sử dụng thông thường. Thường, năm vật liệu khác nhau sẽ cung cấp một khoảng đủ rộng của các mức cho phép thiết lập độ chính xác một cách đầy đủ. Một số lượng vật liệu nhỏ hơn có thể là thích hợp đối với việc xem xét ban đầu một phương pháp đo mới được xây dựng khi thấy cần có một số thay đổi đối với phương pháp đo trước khi tiến hành các thí nghiệm độ chính xác.

6.4.2 Khi các phép đo phải thực hiện trên các đối tượng rời rạc mà chúng không thay đổi trong quá trình đo thì những phép đo này, ít nhất là về nguyên tắc, có thể tiến hành bằng cách sử dụng trong các phòng thí nghiệm khác nhau một tập hợp giống nhau các đối tượng. Tuy nhiên điều này yêu cầu

phải có sự luân chuyển tập hợp giống nhau các đối tượng lần lượt tới các phòng thí nghiệm thương cùa nhau, tại các nước hoặc các châu lục khác nhau, với một sự rủi ro đáng kể về mất mát hoặc hư hỏng trong quá trình vận chuyển. Nếu các mẫu thử khác nhau được sử dụng trong các phòng thí nghiệm khác nhau, thì chúng cần được lựa chọn theo cách như thế nào đó để đảm bảo rằng chúng có thể được xem là giống hệt nhau đối với các mục tiêu cụ thể.

6.4.3 Trong việc lựa chọn vật liệu để thể hiện các mức khác nhau, nên cân nhắc các vật liệu có cần phải làm đồng nhất trước khi chuẩn bị mẫu để gửi đi hoặc có cần bao gồm trong các giá trị của độ chính xác những ảnh hưởng do sự không đồng nhất của vật liệu hay không.

6.4.4 Khi các phép đo phải thực hiện trên các vật liệu rắn mà chúng không thể làm cho đồng nhất (như kim loại, cao su, hoặc sợi dệt) và khi các phép đo không thể lặp lại được trên một mẫu thử giống hệt nhau, tính không đồng nhất trong vật liệu thử sẽ tạo thành phần cơ bản của độ chụm của phép đo và ý tưởng về vật liệu giống hệt nhau không duy trì được. Các thí nghiệm độ chụm có thể vẫn được thực hiện nhưng các giá trị của độ chụm chỉ có hiệu lực cho vật liệu cụ thể được sử dụng và phải được nói rõ. Việc sử dụng rộng rãi hơn độ chụm như đã xác định sẽ chỉ được chấp nhận nếu có thể chứng minh rằng các giá trị không khác nhau nhiều giữa các vật liệu được sản xuất ở các thời điểm khác nhau hoặc do các nhà sản xuất khác nhau. Điều này yêu cầu một thí nghiệm tỉ mỉ hơn so với thí nghiệm đã được xem xét trong TCVN 6910.

6.4.5 Nói chung, đối với phép thử phá huỷ sự thay đổi trong kết quả thử nghiệm do sự khác nhau giữa các vật mẫu mà trên đó phép đo được thực hiện hoặc sẽ được bỏ qua với sự biến đổi của bản thân phương pháp đo, hoặc sẽ tạo ra một phần trong sự thay đổi của phương pháp đo, và đó chính là một thành phần của độ chụm.

6.4.6 Khi các vật liệu được do có thể biến đổi theo thời gian, thang thời gian chung của thí nghiệm sẽ được chọn lựa để đưa vào tính toán. Trong một số trường hợp việc xác định các thời điểm mà tại đó các mẫu được đo là thích hợp.

6.4.7 Trong tất cả các phần trên, việc tiến hành đo trong các phòng thí nghiệm khác nhau, có liên quan tới việc vận chuyển các mẫu thử tới phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, một số mẫu thử không thể chuyển chở được, ví dụ như một bể chứa dầu. Trong trường hợp như vậy, việc đo bởi các phòng thí nghiệm khác nhau có nghĩa là người thực hiện khác nhau cùng với các trang thiết bị của họ được gửi tới nơi thí nghiệm. Trong các trường hợp khác, đại lượng đang được đo có thể dịch chuyển hoặc biến đổi như dòng nước chảy trên sông, khi đó cần chú ý rằng các phép đo khác nhau được thực hiện trong các điều kiện càng gần nhau càng tốt. Nguyên tắc này phải luôn luôn là mục tiêu để xác định khả năng lặp lại các phép đo giống nhau.

6.4.8 Khi thiết lập các giá trị độ chụm cho phương pháp đo cần giả định độ chụm hoặc độc lập với vật liệu đang thử, hoặc phụ thuộc vào vật liệu theo cách có thể dự đoán được. Với một số các phương pháp đo, chỉ có thể nêu ra độ chụm tương ứng với một hoặc một số loại vật liệu thử nào đó. Giá trị độ

chum này chỉ là giá trị tham khảo cho các áp dụng khác. Thông thường độ chum liên quan chặt chẽ với mức thử, và việc xác định độ chum bao gồm việc thiết lập mối liên quan giữa độ chum và mức thử. Vì vậy, khi công bố các giá trị độ chum cho một phương pháp đo tiêu chuẩn, nên chỉ rõ vật liệu được sử dụng trong thí nghiệm độ chum cùng với các vật liệu có thể áp dụng được.

6.4.9 Để đánh giá độ đúng, ít nhất một trong số các vật liệu được sử dụng phải có giá trị quy chiếu được chấp nhận. Nếu độ đúng thay đổi theo mức, thì các vật liệu có giá trị quy chiếu được chấp nhận sẽ cần phải có ở một số mức khác nhau.

7 Sử dụng dữ liệu độ chính xác

7.1 Công bố giá trị độ đúng và giá trị độ chum

7.1.1 Nếu mục tiêu thí nghiệm độ chính xác là phải thu được các ước lượng độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập theo các điều kiện xác định trong 3.14 và 3.18 thì cần phải sử dụng mô hình cơ sở 5.1. TCVN 6910-2 đưa ra phương pháp thích hợp để ước lượng các độ lệch chuẩn này hoặc có thể tìm sự thay thế trong TCVN 6910-5. Nếu mục tiêu là phải ước lượng các thước đo trung gian của độ chum thì mô hình thay thế và phương pháp đưa ra trong TCVN 6910-3 sẽ được sử dụng.

7.1.2 Mỗi khi độ chêch của phương pháp đo đã được xác định, nó cần được phổ biến cùng với sự công bố về chuẩn cứ mà dựa vào đó độ chêch đã được xác định. Ở chỗ độ chêch biến thiên theo mức thử, thì thông báo độ chêch cần để dưới dạng bảng tương ứng với các mức và chuẩn cứ đã sử dụng trong quá trình xác định đó.

7.1.3 Khi thí nghiệm liên phòng thí nghiệm được thực hiện để ước lượng độ đúng hoặc độ chum, thì từng phòng thí nghiệm tham gia phải được thông báo thành phần độ chêch phòng thí nghiệm của họ liên quan tới trung bình chung đã xác định từ thí nghiệm. Thông tin này có thể có giá trị trong tương lai nếu các thí nghiệm tương tự được thực hiện, nhưng không nên sử dụng cho mục đích hiệu chuẩn.

7.1.4 Độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập cho bất kỳ phương pháp đo tiêu chuẩn nào sẽ được xác định như đã chỉ ra trong các phần từ 2 đến 4 của TCVN 6910 và nên công bố như là một phần của phương pháp đo tiêu chuẩn ở phần mang tên độ chum. Phần này cũng có thể trình bày giới hạn lặp lại và giới hạn tái lập (r và R). Khi độ chum không biến đổi theo mức, các biểu đồ trung bình đơn có thể được cho trong từng trường hợp. Khi độ chum biến đổi theo mức thử, thông báo cần cho dưới dạng bảng, như bảng 4, và cũng có thể được trình bày dưới dạng quan hệ toán học. Các thước đo trung gian của độ chum nên trình bày dưới dạng tương tự.

Bảng 4 - Ví dụ về phương pháp thông báo độ lệch chuẩn

Phạm vi hoặc mức	Độ lệch chuẩn lặp lại s_r	Độ lệch chuẩn tái lập s_R
Từ đến		
Từ đến		
Từ đến		

7.1.5 Các định nghĩa về điều kiện lặp lại và tái lập (3.14 và 3.18) sẽ được đưa ra trong mục về độ chụm. Khi cho biết các thước đo trung gian của độ chụm, cần phải thận trọng đối với việc công bố các yếu tố (thời gian, người thực hiện, trang thiết bị) được phép thay đổi. Khi cho biết các giới hạn lặp lại và tái lập, cần phải bổ sung một vài công bố gắn các giới hạn đó với sự khác nhau giữa hai kết quả thử nghiệm và mức xác suất 95%. Lời lẽ trình bày nên như sau:

Sự khác nhau giữa hai kết quả thử nghiệm tìm được trên vật liệu thử giống hệt nhau bởi một người sử dụng những thiết bị như nhau trong một khoảng thời gian ngắn nhất có thể được sê vượt quá giới hạn độ lặp lại (r) trung bình không quá một lần trong 20 trường hợp khi phương pháp hoạt động bình thường và chính xác.

Các kết quả thử nghiệm trên vật liệu thử giống hệt nhau do hai phòng thí nghiệm thông báo sẽ khác nhau nhiều hơn giới hạn tái lập (R) trung bình không quá một lần trong 20 trường hợp khi phương pháp hoạt động bình thường và chính xác.

Phải đảm bảo định nghĩa kết quả thử nghiệm là rõ ràng bằng cách trích dẫn số điều khoản của tiêu chuẩn về phương pháp đo phải tuân theo để nhận được kết quả thử nghiệm hoặc bằng các cách khác.

7.1.6 Nói chung một sự đề cập ngắn gọn về thực nghiệm độ chính xác cần được bổ sung vào cuối phần độ chụm này. Lời lẽ trình bày nên như sau:

Dữ liệu độ chính xác đã được xác định từ một thí nghiệm được tổ chức và phân tích phù hợp với TCVN 6910- (phần) (năm) gồm (p) phòng thí nghiệm và (q) mức. Dữ liệu từ (...) phòng thí nghiệm có các giá trị bất thường. Các giá trị bất thường không nằm trong tính toán độ lệch chuẩn lặp lại và độ lệch chuẩn tái lập.

Cần phải bổ sung sự mô tả về các vật liệu được sử dụng trong thí nghiệm độ chính xác, đặc biệt khi độ đúng và độ chụm phụ thuộc vào các vật liệu.

7.2 Áp dụng thực tế các giá trị độ đúng và độ chụm

Áp dụng thực tế các giá trị độ đúng và độ chụm được cho chi tiết trong TCVN 6910-6. Sau đây là một số ví dụ.

7.2.1 Kiểm tra khả năng chấp nhận của các kết quả thử nghiệm

Quy định kỹ thuật của sản phẩm có thể yêu cầu các phép đo lặp lại đạt được trong các điều kiện lặp lại. Độ lệch chuẩn lặp lại có thể được sử dụng trong những tình huống này để kiểm tra khả năng chấp nhận của các kết quả thử nghiệm và quyết định xem hoạt động nào nên thực hiện nếu chúng không được chấp nhận. Khi cả người cung ứng và người mua đo vật liệu giống hệt nhau và kết quả khác nhau, thì độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập có thể được sử dụng để quyết định xem mức độ khác nhau có nằm trong phạm vi mong muốn đối với phương pháp đo hay không.

7.2.2 Độ ổn định của các kết quả thử nghiệm trong phòng thí nghiệm

Bằng cách thực hiện phương pháp đo quy định trên mẫu chuẩn phòng thí nghiệm có thể kiểm tra độ ổn định của kết quả và đưa ra bằng chứng để chứng minh khả năng của phòng thí nghiệm về cả độ chêch và độ lặp lại của phép thử nghiệm.

7.2.3 Đánh giá sự thực hiện của phòng thí nghiệm

Hệ thống công nhận phòng thí nghiệm đang trở nên rất phổ biến. Kiến thức hiểu biết về độ đúng và độ chụm của phương pháp đo cho phép đánh giá độ chêch và độ lặp lại của phòng thí nghiệm tham dự bằng cách sử dụng các mẫu chuẩn hoặc một thí nghiệm liên phỏng.

7.2.4 So sánh các phương pháp đo thay thế

Hai phương pháp đo đều có thể sử dụng để đo cùng một đặc tính, phương pháp đơn giản hơn và ít tốn kém hơn lại không được áp dụng rộng rãi. Các giá trị độ đúng và độ chụm có thể được sử dụng để chứng minh việc sử dụng phương pháp ít tốn kém đối với một số phạm vi hạn chế của vật liệu.

Phụ lục A
(quy định)

Các ký hiệu và chữ viết tắt dùng trong TCVN 6910

a	Phần bị chấn trong mối quan hệ
	$s = a + bm$
A	Yếu tố dùng để tính độ không đảm bảo của ước lượng
b	Độ dốc trong mối quan hệ
	$s = a + bm$
B	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 chênh)
B.	Thành phần của B biểu thị tất cả các yếu tố không thay đổi trong điều kiện chum trung gian
B ₁ , B ₂ .	Các thành phần của B biểu thị những yếu tố thay đổi trong điều kiện chum trung gian
c	Phần bị chấn trong mối quan hệ
	$\lg s = c + d \lg m$
C, C ¹ , C ²	Các thống kê kiểm nghiệm
C _{ent} , C' _{ent} , C'' _{ent}	Các giá trị tới hạn đối với những phép kiểm nghiệm thống kê
CD _P	Độ sai khác tới hạn với xác suất P
CR _P	Phạm vi tới hạn với xác suất P
d	Độ dốc trong mối liên hệ
	$\lg s = c + d \lg m$
e	Thành phần trong kết quả thử nghiệm biểu thị sai số ngẫu nhiên tồn tại trong mọi kết quả thử nghiệm
f	Yếu tố phạm vi tới hạn
F _p (v ₁ , v ₂)	Phân vị mức p của phân bố F với các bậc tự do v ₁ và v ₂
G	Thống kê kiểm nghiệm Grubb
h	Thống kê kiểm nghiệm nhất quán giữa các phòng thí nghiệm của Mandel
k	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)

TCVN 6910-1: 2001

<i>m</i>	Trung bình chung của đặc tính thử; mức
<i>M</i>	Yếu tố được xem xét trong điều kiện chum trung gian
<i>N</i>	Số phép lặp
<i>n</i>	Số kết quả thử nghiệm thu được của phòng thí nghiệm tại một mức
<i>p</i>	Số phòng thí nghiệm tham gia thí nghiệm liên phòng
<i>P</i>	Xác suất
<i>q</i>	Số lượng các mức của đặc tính thử nghiệm trong thí nghiệm liên phòng
<i>r</i>	Giới hạn lặp lại
<i>R</i>	Giới hạn tái lập
<i>s</i>	Mẫu chuẩn
<i>s</i>	Ước lượng của độ lệch chuẩn
<i>ŝ</i>	Độ lệch chuẩn dự đoán
<i>T</i>	Tổng thể hoặc tổng của biểu thức nào đó
<i>t</i>	Số các đối tượng thử nghiệm hoặc số nhóm
<i>UCL</i>	Giới hạn kiểm soát trên (hoặc giới hạn hành động hoặc giới hạn cảnh báo)
<i>W</i>	Yếu tố trọng số sử dụng trong tính toán hồi quy trọng số
<i>w</i>	Độ rộng của tập hợp các kết quả thử nghiệm
<i>x</i>	Dữ liệu sử dụng cho thử nghiệm Grubb
<i>y</i>	Kết quả thử nghiệm
\bar{y}	Trung bình số học của kết quả thử nghiệm
$=y$	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_t)
\pm	Độ chêch phòng thí nghiệm
$\pm \Delta$	Ước lượng của Δ
$\pm \delta$	Độ chêch của phương pháp đo
$\pm \hat{\delta}$	Ước lượng của δ
$\pm \lambda$	Sự sai khác phát hiện được giữa các độ chêch của hai phòng thí nghiệm hoặc các độ chêch của hai phương pháp đo
$\pm u$	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
σ	Gia 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
$\chi^2_p(v)$	Phân vị mức p của phân bố χ^2 với bậc tự do v

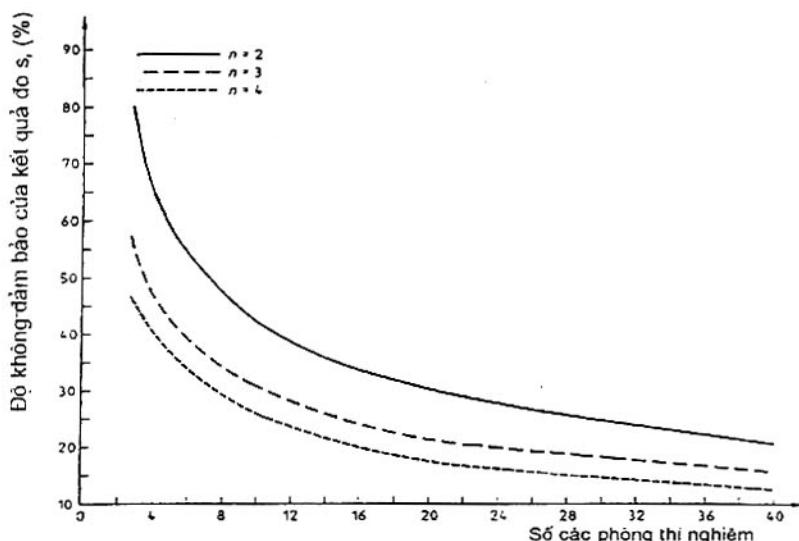
Các ký hiệu được sử dụng như chỉ số

C	Sự khác nhau về hiệu chuẩn
E	Sự khác nhau về thiết bị
i	Chỉ số của một phòng thí nghiệm cụ thể
I()	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 6910-2)
	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 chênh 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

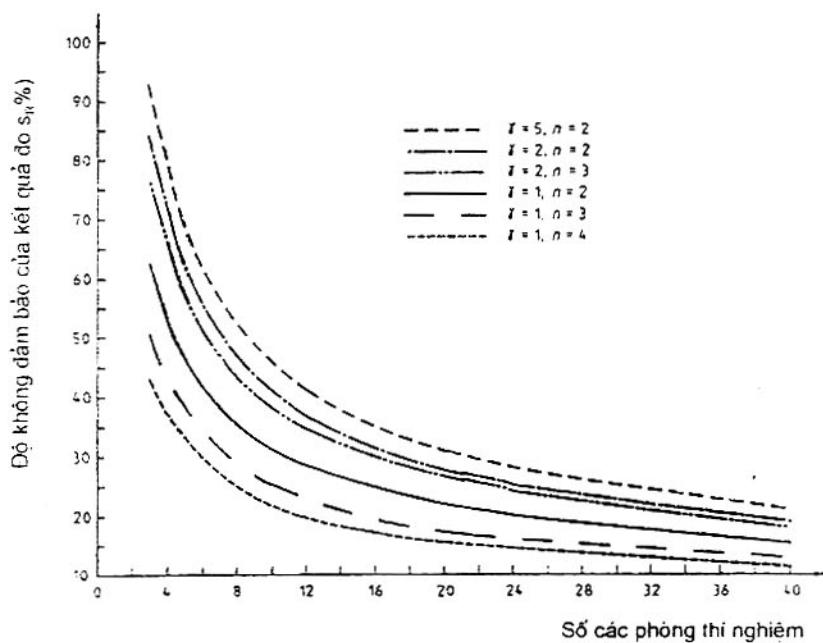
Phụ lục B

(quy định)

Biểu đồ độ không đảm bảo cho các thước đo độ chum



Hình B.1 - Số lượng mà với nó s , có thể hy vọng khác với giá trị thực tại mức xác suất 95 %



Hình B.2 - Số lượng mà với nó s_r có thể hy vọng khác với giá trị thực tại mức xác suất 95 %

**Phụ lục C
(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 6910-5 Độ chính xác (độ đúng và độ chum) của phương pháp đo và kết quả đo -
Phần 5: Các phương pháp khác để xác định độ chum của phương pháp đo tiêu chuẩn
 - [4] TCVN 6910-6 Độ chính xác (độ đúng và độ chum) của phương pháp đo và kết quả đo -
Phần 6: Sử dụng các giá trị độ chính xác trong thực tế
 - [5] ISO Guide 33: 1989 Use of certified reference materials
 - [6] ISO Guide 35: 1989 Certification of reference materials - General and statistical principles
-