

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13449:2021

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC –
ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG/KIỂM SOÁT CHẤT LƯỢNG CHO
CÁC PHÂN TÍCH KIM LOẠI**

Water quality – Quality assurance/quality control for metals analysis

HÀ NỘI – 2021

Lời nói đầu

TCVN 13449:2021 được xây dựng trên cơ sở tham khảo SMEWW 3020:2017
Quality assurance/quality control for metals analysis.

TCVN 13449:2021 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 147
Chất lượng nước biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định,
Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Đảm bảo chất lượng (QA) là một chương trình hoạt động của phòng thử nghiệm, quy định các biện pháp cần thiết để tạo ra các dữ liệu có thể đảm bảo với độ chụm và độ chính xác đã định. Chương trình này được quy định trong sổ tay QA, trong các văn bản thủ tục/quy trình, trong các bản hướng dẫn công việc và các hồ sơ. Sổ tay chất lượng phải bao gồm chính sách, xác định mức độ tin cậy theo phương pháp thống kê được sử dụng để biểu thị độ chính xác và độ lệch của dữ liệu, cũng như giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) và giới hạn báo cáo. Hệ thống tổng thể bao gồm tất cả các chính sách QA và các quy trình kiểm soát chất lượng (QC) cần thiết để chứng minh năng lực của phòng thử nghiệm và để đảm bảo và ghi lại bằng văn bản về chất lượng của dữ liệu phân tích. Các hệ thống chất lượng là rất cần thiết cho các phòng thử nghiệm để đạt được sự công nhận theo các chương trình chứng nhận phòng thử nghiệm của quốc gia hoặc quốc tế.

Các biện pháp QC cần thiết có thể bao gồm hiệu chuẩn phương pháp, chuẩn hóa thuốc thử, đánh giá năng lực của người phân tích, phân tích các mẫu mù, xác định độ nhạy của phương pháp [giới hạn phát hiện phương pháp (MDL), giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), hoặc giới hạn báo cáo (MRL)], và đánh giá hàng ngày về độ chệch, độ chụm và sự nhiễm bẩn trong phòng thử nghiệm hoặc các yếu tố cản trở khác trong phân tích.

Một số phương pháp bao gồm các quy trình, tần suất và tiêu chí chấp nhận QC cụ thể. Đây được coi là những QC tối thiểu cần thiết để thực hiện phương pháp thành công.

Khi sử dụng các từ “nên” hoặc “tốt nhất”, thì QC là khuyến nghị; khi sử dụng từ “phải”, thì QC là bắt buộc. Các quy trình QC bổ sung được sử dụng khi cần thiết để đảm bảo rằng các kết quả là hợp lệ.

Một số chương trình nhất định có thể yêu cầu QC bổ sung hoặc có các giới hạn chấp nhận khác thay thế. Trong những trường hợp đó, phòng thử nghiệm phải tuân thủ các yêu cầu nghiêm ngặt hơn.

Chương trình QC bao gồm ít nhất các yếu tố sau, khi áp dụng cho các phương pháp riêng:

- hiệu chuẩn,
- kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục (CCV),
- xác định khoảng đo và MDL,
- chứng minh năng lực ban đầu (IDC),
- chứng minh năng lực liên tục,
- mẫu trắng phương pháp/mẫu trắng thuốc thử,
- mẫu trắng thêm chuẩn phòng thử nghiệm (LFB),
- nền mẫu thêm chuẩn phòng thử nghiệm (LFM),
- mẫu lặp/nền mẫu lặp thêm chuẩn phòng thử nghiệm (LFMD),

- kiểm tra xác nhận MDL và MRL,
- tính toán QC,
- sơ đồ kiểm soát,
- hành động khắc phục,
- tần suất QC,
- tiêu chí chấp nhận QC, và
- xác định về lô chuẩn bị và phân tích.

Chất lượng nước – Đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng cho phân tích kim loại

Water quality – Quality assurance/quality control for metals analysis

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định các thực hành đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng cho các phân tích kim loại trong mẫu nước.

2 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ theo TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung, và các thuật ngữ, định nghĩa sau.

2.1

Đảm bảo chất lượng (quality assurance)

QA

<trong quan trắc môi trường> một hệ thống tích hợp các hoạt động quản lý và kỹ thuật trong một tổ chức nhằm đảm bảo cho hoạt động quan trắc môi trường đạt được các tiêu chuẩn chất lượng đã quy định.

2.2

Kiểm soát chất lượng (quality control)

QC

<trong quan trắc môi trường> việc thực hiện các biện pháp để đánh giá, theo dõi và kịp thời điều chỉnh để đạt được độ chụm, độ chính xác của các phép đo nhằm đảm bảo cho hoạt động quan trắc môi trường đạt các tiêu chuẩn chất lượng đã quy định.

2.3 Các mức/giới hạn phát hiện

2.3.1

Giới hạn phát hiện thiết bị (instrument detection level)

IDL

Nồng độ thành phần tạo ra tín hiệu lớn hơn năm lần tỷ lệ tín hiệu: nhiễu của thiết bị. IDL tương tự như mức giới hạn và tiêu chí phát hiện, gấp 1,645 s của các phép phân tích trắng (trong đó s là độ lệch chuẩn).

2.3.2

Giới hạn phát hiện (level of detection/detection level)

Mức phát hiện thấp hơn (lower level of detection) (LLD)

LOD

Nồng độ thành phần trong nước thuốc thử tạo ra tín hiệu cao hơn 2(1,645) s so với giá trị trung bình của phép phân tích mẫu trắng (trong đó s là độ lệch chuẩn). Điều này thiết lập cả lỗi loại I và loại II ở mức 5 %.

2.3.3

Giới hạn phát hiện phương pháp (method detection level)

MDL

Nồng độ thành phần mà khi được xử lý thông qua toàn bộ phương pháp, tạo ra một tín hiệu có xác suất là 99 % khác với mẫu trắng. Đối với bảy lần lặp lại của mẫu, giá trị trung bình phải cao hơn 3,14 s so với kết quả trắng (trong đó s là độ lệch chuẩn của bảy lần lặp lại). Tính MDL từ các phép đo lặp lại của các mẫu được tăng đột biến với chất phân tích ở nồng độ nhiều hơn MDL ước tính từ một đến năm lần. MDL sẽ lớn hơn LOD (LLD) vì thường sử dụng 7 bản sao hoặc ít hơn. Ngoài ra, MDL sẽ thay đổi theo ma trận.

2.3.4

Giới hạn báo cáo (reporting level)

RL

Mức được định lượng thấp nhất trong phạm vi hoạt động của phương pháp phân tích được coi là đủ tin cậy và do đó thích hợp để phòng thử nghiệm báo cáo. RL có thể được thiết lập theo quy định của cơ quan quản lý hoặc thông số kỹ thuật của khách hàng, hoặc được lựa chọn tùy ý dựa trên mức độ tin cậy chấp nhận được ưu tiên. RL thường được sử dụng (bên cạnh MDL) bao gồm: giới hạn định lượng (LOQ)/giới hạn định lượng tối thiểu (MQL) và giới hạn báo cáo tối thiểu (MRL).

2.3.4.1

Giới hạn định lượng (level of quantitation)

Giới hạn định lượng tối thiểu (minimum reporting level) (MQL)

LOQ

Nồng độ chất phân tích tạo ra tín hiệu đủ mạnh hơn mẫu trắng, sao cho có thể được phát hiện với một mức độ tin cậy cụ thể trong các hoạt động bình thường. Thông thường, đó là nồng độ tạo ra tín hiệu cao hơn tín hiệu nước thuốc thử 10 s (trong đó s là độ lệch chuẩn) và phải có độ chụm và độ chệch xác định ở mức đó.

2.3.4.2

Giới hạn báo cáo tối thiểu (minimum reporting level)

MRL

Nồng độ tối thiểu có thể được báo cáo dưới dạng giá trị định lượng cho chất phân tích mục tiêu trong mẫu. Nồng độ xác định này không thấp hơn nồng độ của chất chuẩn hiệu chuẩn thấp nhất đối với chất phân tích đó và chỉ có thể được sử dụng nếu đáp ứng các tiêu chí QC chấp nhận được đối với tiêu chuẩn này.

3 Thực hành kiểm soát chất lượng

3.1 Yêu cầu chung

Người phân tích ít nhất phải sử dụng các quy trình QC được quy định tại đây trừ khi phương pháp quy định các phương pháp thực hành khác thay thế. Các phòng thử nghiệm có thể tiết kiệm thời gian và kinh phí bằng cách mua các chất chuẩn, chất chuẩn độ và thuốc thử pha sẵn, nhưng họ vẫn phải thực hiện kiểm tra QC đối với các vật liệu này theo yêu cầu của phương pháp phân tích.

3.2 Hiệu chuẩn

3.2.1 Hiệu chuẩn thiết bị (nếu có sử dụng thiết bị)

Thực hiện hiệu chuẩn và bảo trì thiết bị theo hướng dẫn và khuyến nghị của nhà sản xuất. Tiến hành các phép kiểm tra tính năng của thiết bị theo hướng dẫn của phương pháp hoặc quy trình thao tác chuẩn (SOP).

3.2.2 Hiệu chuẩn ban đầu

Thực hiện hiệu chuẩn ban đầu bằng cách sử dụng:

- ít nhất ba nồng độ chất chuẩn và một mẫu trắng (đối với hiệu chuẩn tuyến tính),
- ít nhất năm nồng độ của chất chuẩn và một mẫu trắng (đối với hiệu chuẩn phi tuyến tính), hoặc
- nhiều nồng độ như phương pháp quy định.

TCVN 13449:2021

Nồng độ thấp nhất phải bằng hoặc thấp hơn MRL và nồng độ cao nhất phải ở phần trên của khoảng hiệu chuẩn. Đảm bảo khoảng hiệu chuẩn bao gồm các nồng độ dự kiến trong các mẫu của phương pháp hoặc pha loãng theo yêu cầu. Để có kết quả chính xác nhất, cần lựa chọn nồng độ tiêu chuẩn hiệu chuẩn cách nhau không quá một bậc [trừ khi hiệu chuẩn cho phương pháp điện cực chọn lọc ion (ISE)].

Áp dụng hệ số đáp ứng hoặc kỹ thuật thống kê phù hợp đường cong tuyến tính (tùy thuộc phương pháp cho phép) để phân tích mối quan hệ đáp ứng giữa nồng độ - thiết bị. Nếu độ lệch chuẩn tương đối (% RSD) của các hệ số đáp ứng $< 15\%$ thì có thể sử dụng hệ số đáp ứng trung bình. Ngược lại, cần sử dụng phương trình hồi quy. Hệ số tương quan tuyến tính hoặc phi tuyến tính thích hợp đối với đáp ứng giữa nồng độ chuẩn với thiết bị phải $> 0,995$ đối với hiệu chuẩn tuyến tính. Có thể sử dụng các hệ số trọng số (ví dụ: $1/x$ hoặc $1/x^2$) để tăng trọng lượng cho các điểm có nồng độ thấp hơn của hiệu chuẩn. Tùy thuộc vào phương pháp, các đường chuẩn có thể là:

- tuyến tính qua điểm gốc,
- tuyến tính không qua điểm gốc,
- phi tuyến tính qua điểm gốc, hoặc
- phi tuyến không qua điểm gốc.

Một số hàm số phi tuyến tính có thể được tuyến tính hóa thông qua các phép biến đổi toán học (ví dụ: log). Các tiêu chí chấp nhận sau đây được khuyến nghị cho các hàm hiệu chuẩn khác nhau (nếu phương pháp không quy định các tiêu chí chấp nhận).

So sánh từng điểm hiệu chuẩn với đường chuẩn và tính lại nồng độ của nó. Nếu bất kỳ giá trị nào được tính toán lại không nằm trong tiêu chí chấp nhận của phương pháp, tối đa hai lần $MRL \pm 50\%$; từ 3 đến 5 lần $MRL \pm 20\%$; hoặc lớn hơn 5 lần $MRL \pm 10\%$, nếu không có quy định khác trong các phương pháp cụ thể thì phải xác định nguồn gốc của bất kỳ (các) giá trị ngoại lai nào và hiệu chỉnh trước khi định lượng mẫu.

CHÚ THÍCH: Không sử dụng hệ số tương quan để kiểm tra xác nhận độ chính xác của hiệu chuẩn. Điều đó cho thấy, nhiều phương pháp vẫn yêu cầu tính toán hệ số tương quan và so sánh với một giới hạn cụ thể.

Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn ban đầu bằng cách phân tích chất chuẩn được chuẩn bị từ chất chuẩn gốc khác với chất chuẩn đã sử dụng để xây dựng đường chuẩn; nồng độ của nó phải gần điểm giữa của khoảng hiệu chuẩn. Các kết quả phân tích cho chất chuẩn tầm trung nguồn thứ cấp này phải nằm trong phạm vi 10% giá trị thực của nó, ngoại trừ ICP-AES, phải nằm trong phạm vi 5% giá trị thực của nó. Nếu không, phải xác định nguyên nhân gây sai lỗi, thực hiện hành động khắc phục và kiểm tra xác nhận lại quá trình hiệu chuẩn. Nếu quá trình kiểm tra xác nhận lại này đạt yêu cầu, tiếp tục các phép phân tích; nếu không đạt phải thực hiện lại hiệu chuẩn ban đầu.

Xem các phương pháp riêng hoặc hướng dẫn của nhà sản xuất đối với các phương pháp ISE.

Sử dụng hiệu chuẩn ban đầu để định lượng các chất phân tích được quan tâm trong mẫu. Chỉ sử dụng

CCV dưới đây cho các phép kiểm tra hiệu chuẩn, không dùng để định lượng mẫu. Thực hiện hiệu chuẩn ban đầu khi thiết bị được lắp đặt và bất cứ khi nào các tiêu chí CCV không được đáp ứng.

3.2.3 Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục

Trong CCV, người phân tích thường sử dụng chất chuẩn hiệu chuẩn để xác nhận rằng hiệu suất của thiết bị không thay đổi đáng kể, kể từ lần hiệu chuẩn ban đầu. Căn cứ vào khoảng thời gian của CCV về số lượng mẫu được phân tích (ví dụ: sau mỗi 10 mẫu và ít nhất một lần cho mỗi lô). Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn bằng cách phân tích một chất chuẩn có nồng độ gần điểm giữa của khoảng hiệu chuẩn. Các kết quả phải nằm trong khoảng sai lệch cho phép (trong phạm vi 10 % giá trị thực của nó) so với giá trị hiệu chuẩn ban đầu hoặc các điểm cụ thể trên đường chuẩn. Nếu CCV nằm ngoài tầm kiểm soát, phải thực hiện hành động khắc phục, bao gồm phân tích lại bất kỳ mẫu đã phân tích kể từ lần cuối cùng CCV được chấp nhận.

Tham khảo phương pháp về tần suất CCV và các tiêu chí chấp nhận; nếu không có quy định khác, thì sử dụng các tiêu chí được nêu sau đây. Có thể sử dụng các nồng độ khác (ví dụ: nồng độ gần MRL), nhưng lưu ý rằng các tiêu chí chấp nhận có thể khác nhau tùy thuộc vào nồng độ của chất chuẩn.

3.3 Xác định khoảng đo và MDL

Trước khi sử dụng một phương pháp hoặc thiết bị mới, cần phải xác định khoảng đo (hiệu chuẩn) của thiết bị đó (giới hạn trên và giới hạn dưới). Hiệu chuẩn theo 3.2, hoặc kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn bằng cách phân tích các dung dịch chuẩn đã chuẩn bị từ nồng độ thấp đến nồng độ cao. Xác định nồng độ tối đa có thể đo được trong phạm vi 10 % giá trị thực của nó dựa trên đường chuẩn: đây là giới hạn tuyến tính. Tất cả các mẫu có nồng độ vượt quá giới hạn tuyến tính thì phải pha loãng.

Đối với kết quả báo cáo < MRL, ước tính ban đầu MDL theo nồng độ thấp hơn khoảng từ 3 đến 5 lần so với chất chuẩn hiệu chuẩn tối thiểu.

Để xác định MDL, chuẩn bị và phân tích ít nhất bảy dung dịch thêm chuẩn bằng hoặc gần nồng độ hiệu chuẩn tối thiểu và số lượng mẫu trắng bằng nhau. Người phân tích cần chuẩn bị và phân tích các mẫu thêm chuẩn và các mẫu trắng trong 3 ngày thay vì thực hiện tất cả trong một đợt. Nếu một MDL được sử dụng cho nhiều thiết bị, việc phân tích MDL phải được thực hiện trên tất cả các thiết bị đó (tuy nhiên, không cần thiết phải phân tích tất cả các mẫu trên tất cả các thiết bị). Người phân tích phải chuẩn bị và phân tích ít nhất hai mẫu thêm chuẩn và hai mẫu trắng vào các ngày khác nhau cho từng thiết bị. Nếu đánh giá nhiều hơn ba thiết bị, có thể phân tích một bộ của mẫu thêm chuẩn và mẫu trắng trên nhiều thiết bị, miễn là sử dụng ít nhất bảy bộ mẫu thêm chuẩn và mẫu trắng. Cách khác là xác định các MDL riêng cho từng thiết bị.

Tính độ lệch chuẩn ước tính của mẫu, s_s , của 7 lần lặp lại và nhân với 3,14 để tính MDL. Tính MDL_b (MDL dựa trên các mẫu trắng phương pháp) theo quy trình sau.

Nếu không có các mẫu trắng phương pháp cho kết quả bằng số (dương hoặc âm), thì MDL_b không áp dụng được và MDL = MDL_s. Nếu một số mẫu cho kết quả bằng số, thì MDL_b bằng kết quả cao nhất

TCVN 13449:2021

của mẫu trắng phương pháp. Nếu tất cả các mẫu trắng phương pháp đều cho kết quả bằng số, thì tính MDL_b là:

$$MDL_b = X + 3,14s_b$$

Trong đó:

- X giá trị kết quả trung bình của mẫu trắng (đặt các giá trị âm về 0), và
- s_b độ lệch chuẩn của kết quả mẫu trắng.

Khi đó MDL được lấy bằng giá trị lớn hơn: MDL_s hoặc MDL_b .

Nếu sử dụng nhiều hơn 7 lần lặp lại, thì phải điều chỉnh giá trị t từ 3,14 bằng cách sử dụng bảng t Student với $n-1$ bậc tự do.

3.4 Chứng minh năng lực ban đầu (IDC)

Mỗi người phân tích trong phòng thử nghiệm phải tiến hành IDC ít nhất một lần trước khi phân tích bất kỳ mẫu nào để chứng minh sự thành thạo trong việc thực hiện phương pháp và thu được kết quả chấp nhận được đối với mỗi chất phân tích. IDC cũng được sử dụng để chứng minh rằng các sửa đổi đối với một phương pháp của phòng thử nghiệm sẽ mang lại kết quả độ chụm và độ chính xác như kết quả thu được bằng phương pháp tham chiếu. Tối thiểu, bao gồm một mẫu trắng (thuốc thử) và ít nhất bốn LFB tại nồng độ nằm giữa một đến bốn lần MRL (hoặc mức khác được quy định trong phương pháp). Đảm bảo rằng mẫu trắng thuốc thử không chứa bất kỳ chất phân tích nào cần quan tâm ở nồng độ lớn hơn một nửa điểm hiệu chuẩn thấp nhất (hoặc mức khác được chỉ định trong phương pháp). Đảm bảo rằng độ chụm và độ chính xác (phần trăm thu hồi) tính được cho LFB nằm trong tiêu chí chấp nhận được nêu trong phương pháp lựa chọn hoặc do phòng thử nghiệm thiết lập (nếu không có các tiêu chí bắt buộc đã được thiết lập).

Để thiết lập giới hạn độ chụm và độ chính xác do phòng thử nghiệm quy định, cần tính toán các giới hạn trên và dưới so với giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của phần trăm thu hồi đối với ≥ 20 điểm dữ liệu:

$$\text{Giới hạn kiểm soát trên} = \text{Giá trị trung bình} + 3 (\text{Độ lệch chuẩn})$$

$$\text{Giới hạn kiểm soát dưới} = \text{Giá trị trung bình} - 3 (\text{Độ lệch chuẩn})$$

Trong trường hợp không có tiêu chí bắt buộc đã thiết lập, sử dụng tiêu chí chấp nhận do phòng thử nghiệm quy định cho IDC hoặc lấy tiêu chí chấp nhận từ nhà cung cấp thử nghiệm thành thạo (PT) về các nghiên cứu PT và chuyển dữ liệu sang giới hạn phần trăm thu hồi đối với từng chất phân tích và phương pháp lựa chọn. Đảm bảo rằng tiêu chí do phòng thử nghiệm quy định ít nhất cũng chặt chẽ như tiêu chí nghiên cứu PT, điều này thường dựa trên nhiều kết quả phòng thử nghiệm hoặc giới hạn không đổi của nhà cung cấp PT quy định.

3.5 Chứng minh năng lực liên tục (Mẫu kiểm soát phòng thử nghiệm)

Việc chứng minh năng lực liên tục, đôi khi được gọi là mẫu kiểm soát phòng thử nghiệm (LCS), chuẩn kiểm soát phòng thử nghiệm, mẫu kiểm tra QC, hoặc mẫu trắng thêm chuẩn của phòng thử nghiệm, được sử dụng để đảm bảo rằng việc phân tích trong phòng thử nghiệm vẫn được kiểm soát trong khi các mẫu được phân tích và tách biệt hiệu suất của phòng thử nghiệm với hiệu suất của phương pháp trên nền mẫu. Chuẩn này phải được bảo quản phù hợp với các yêu cầu của phương pháp và được thực hiện trong toàn bộ quy trình, bao gồm các quá trình phá mẫu, chiết hoặc lọc. Cần mua chuẩn QC bên ngoài (nếu có) từ nhà cung cấp có uy tín và sử dụng các giới hạn chấp nhận đã được chứng nhận làm tiêu chí chấp nhận của phòng thử nghiệm.

Tiêu chí chấp nhận sẽ khác nhau tùy thuộc vào phương pháp, chất nền và nồng độ. Khoảng nồng độ phải gần giữa khoảng hiệu chuẩn hoặc gần mức gây ô nhiễm tối đa (MCL), chọn mức thấp hơn. Ngoài ra, chuẩn bị chuẩn QC của riêng mình và tính toán giới hạn chấp nhận bằng ± 2 lần độ lệch chuẩn dựa trên phân tích ≥ 20 lần lặp lại, trừ khi phương pháp có quy định giới hạn chấp nhận.

Chứng minh khả năng liên tục có thể là một trong những điều sau:

- hiệu suất chấp nhận được của phép phân tích mẫu mù (mù đơn đối với người phân tích);
- IDC khác;
- ít nhất bốn LCS liên tiếp với các mức của độ chụm và độ chính xác chấp nhận được (phòng thử nghiệm phải xác định các giới hạn độ chụm và độ chính xác có thể chấp nhận được trước khi phân tích); hoặc
- quy trình xem xét đánh giá người phân tích được lập thành văn bản, có sử dụng các mẫu QC (các mẫu QC có thể được xem xét để xác định các mẫu của cá nhân hoặc của nhóm và xác định xem cần thiết có hành động khắc phục hoặc đào tạo lại).

3.6 Mẫu trắng thuốc thử

Mẫu trắng thuốc thử (mẫu trắng phương pháp) bao gồm nước cất thuốc thử [Nước thuốc thử là nước không thể phát hiện được của hợp chất hoặc nguyên tố cần phân tích (nghĩa là nó nằm dưới mức độ phát hiện của phương pháp phân tích). Nước thuốc thử cũng không nên chứa các chất cản trở phương pháp phân tích]; và tất cả các thuốc thử (kể cả chất bảo quản) mà thường tiếp xúc với mẫu trong toàn bộ quá trình phân tích. Mẫu trắng thuốc thử được sử dụng để xác định xem có hay không và bao nhiêu thuốc thử cũng như các bước chuẩn bị phân tích đóng góp vào độ không đảm bảo đo. Tối thiểu, bao gồm một mẫu trắng thuốc thử với mỗi bộ mẫu (lô) hoặc trên cơ sở 5 %, tùy theo mức độ nào thường xuyên hơn. Phân tích mẫu trắng sau khi chuẩn CCV và trước khi phân tích mẫu. Đánh giá kết quả mẫu trắng về độ nhiễm bẩn của thuốc thử; nếu mức độ nhiễm bẩn không thể chấp nhận được, thì xác định và loại bỏ nguồn này.

Các kết quả dương của mẫu bị nghi ngờ nếu (các) chất phân tích trong mẫu trắng thuốc thử $> \frac{1}{2}$ MRL, trừ khi phương pháp có quy định khác. Các mẫu được phân tích cùng mẫu trắng bị nhiễm bẩn phải được chuẩn bị lại và tiến hành phân tích lại, trừ khi các nồng độ cao hơn 10 lần so với mẫu trắng,

TCVN 13449:2021

nồng độ không phát hiện được hoặc người sử dụng dữ liệu chấp nhận dữ liệu đủ tiêu chuẩn. Xem phương pháp để biết các tiêu chí chấp nhận mẫu trắng thuốc thử cụ thể. Các hướng dẫn chung về kết quả mẫu đủ điều kiện liên quan đến chất lượng mẫu trắng được quy định như sau:

- Nếu mẫu trắng thuốc thử < MDL, không cần xác nhận.
- Nếu mẫu trắng thuốc thử > $\frac{1}{2}$ MRL nhưng < MRL và các kết quả của mẫu > MRL, kết quả đủ điều kiện cho biết chất phân tích đã được phát hiện trong mẫu trắng.
- Nếu mẫu trắng thuốc thử > MRL, tiếp theo cần thực hiện hành động khắc phục và đánh giá chất lượng (đủ điều kiện).

3.7 Mẫu trắng thêm chuẩn phòng thử nghiệm (LFB)

Mẫu trắng thêm chuẩn phòng thử nghiệm (LFB) là mẫu nước cấp thuốc thử (có các chất bảo quản đi kèm) được cho vào một nồng độ đã biết của chất phân tích đang quan tâm. Có thể sử dụng LFB làm LCS (3.5) nếu phương pháp này yêu cầu chiết hoặc phá mẫu sơ bộ.

Sử dụng LFB để đánh giá hiệu suất của phòng thử nghiệm và thu hồi chất phân tích trong chất nền của mẫu trắng. Nồng độ của nó phải đủ cao để đo được chính xác, nhưng không đủ cao để không liên quan đến nồng độ môi trường đo được. Người phân tích nên sử dụng luân phiên các nồng độ LFB để bao phủ các phần khác nhau của khoảng hiệu chuẩn. Tối thiểu, bao gồm một LFB cho từng bộ mẫu (lô) hoặc trên cơ sở 5 %, tùy theo mức độ nào thường xuyên hơn. (Định nghĩa về lô đối với từng dự án).

Tiến hành LFB cho tất cả các bước chuẩn bị và phân tích mẫu. Sử dụng nồng độ bổ sung ít nhất là 10 x MDL hoặc mức được quy định trong mục tiêu chất lượng dữ liệu của kế hoạch dự án. Lý tưởng nhất là nồng độ LFB phải nhỏ hơn MCL (nếu chất gây ô nhiễm có một). Tùy thuộc vào yêu cầu của phương pháp, chuẩn bị trước dung dịch cho vào (bổ sung) từ cùng một nguồn chuẩn đã sử dụng để hiệu chuẩn hoặc từ một nguồn độc lập. Đánh giá LFB về phần trăm thu hồi của các chất phân tích đã cho vào bằng cách so sánh kết quả với các giới hạn do phương pháp quy định, biểu đồ kiểm soát hoặc các tiêu chí đã được phê duyệt khác. Nếu kết quả LFB nằm ngoài phạm vi kiểm soát, thì phải thực hiện hành động khắc phục, bao gồm cả việc chuẩn bị lại và phân tích lại các mẫu liên quan nếu có yêu cầu. Sử dụng kết quả LFB để đánh giá hiệu suất lô, tính các giới hạn thu hồi và biểu đồ kiểm soát lô.

3.8 Nền mẫu thêm chuẩn phòng thử nghiệm (LFM)

Nền mẫu thêm chuẩn phòng thử nghiệm (LFM) là một phần cho vào mẫu mà một lượng đã biết (các) chất phân tích đang quan tâm được cho vào trước khi chuẩn bị mẫu. Một số chất phân tích (ví dụ, phương pháp cụ thể) không thích hợp để phân tích LFM.

LFM được sử dụng để đánh giá khả năng thu hồi chất phân tích trong nền mẫu. Nếu LFM là khả thi và phương pháp không quy định các yêu cầu về tần suất LFM, thì gồm ít nhất một LFM cho từng bộ

mẫu (lô) hoặc trên cơ sở 5 %, tùy theo mức nào thường xuyên hơn. Cho vào một nồng độ ít nhất là 10 x MRL, nhỏ hơn hoặc bằng điểm giữa của đường chuẩn hoặc mức quy định của phương pháp vào (các) mẫu đã chọn. Người phân tích nên sử dụng cùng nồng độ như đối với LFB (3.7) để có thể tách riêng sự ảnh hưởng của chất nền với hiệu suất của phòng thử nghiệm. Chuẩn bị LFM từ cùng một nguồn tham chiếu đã sử dụng cho LFB. Tiến hành thao tác cho vào sao cho các mức nền của mẫu không gây ảnh hưởng xấu đến độ thu hồi (nên điều chỉnh nồng độ của LFM nếu mẫu đã biết có nồng độ cao hơn năm lần so với mức nền). Ví dụ, nếu mẫu có chứa chất cần phân tích, cho vào mẫu LFM một lượng chất phân tích xấp xỉ bằng nồng độ đã tìm được trong mẫu đã biết.

Đánh giá các kết quả của LFM về phần trăm thu hồi; nếu chúng không nằm trong giới hạn kiểm soát, thực hiện hành động khắc phục để điều chỉnh ảnh hưởng của chất nền, sử dụng phương pháp khác, sử dụng phương pháp thêm chuẩn hoặc đánh dấu cho các dữ liệu nếu được báo cáo. Xem phương pháp để biết các tiêu chí chấp nhận LFM cụ thể cho đến khi phòng thử nghiệm xây dựng các tiêu chí thực hiện riêng, hợp lệ về mặt thống kê. Nếu phương pháp không quy định các giới hạn, thì sử dụng các giới hạn sơ bộ được tính toán từ IDC (3.4). Các giới hạn kiểm soát LFM có thể rộng hơn so với LFB hoặc LCS, và nói chung việc chấp nhận theo lô không phụ thuộc vào kết quả LFM.

3.9 Mẫu lặp/nền mẫu lặp thêm chuẩn phòng thử nghiệm

Các mẫu lặp được phân tích để ước tính độ chụm. Nếu chất phân tích hiếm khi được phát hiện trong loại chất nền, cần sử dụng mẫu lặp LFM. Mẫu lặp LFM là phần thứ hai của mẫu được mô tả trong 3.8 mà một lượng đã biết của (các) chất phân tích đang xét được cho vào trước khi chuẩn bị mẫu. Nếu lượng mẫu được lấy đủ, phần mẫu thứ hai này được cho vào và xử lý theo cách tương tự như đối với LFM. Tối thiểu, gồm một mẫu lặp hoặc một mẫu lặp LFM cho từng bộ mẫu (lô) hoặc trên cơ sở 5 %, tùy theo mức nào thường xuyên hơn và xử lý độc lập trong toàn bộ quá trình chuẩn bị và phân tích mẫu.

Đánh giá kết quả của các mẫu lặp LFM về độ chụm và độ chính xác (đối với các mẫu lặp thì chỉ đánh giá độ chụm). Nếu kết quả của các mẫu lặp LFM nằm ngoài phạm vi kiểm soát, thực hiện hành động khắc phục để điều chỉnh ảnh hưởng của nền, sử dụng phương pháp khác, sử dụng phương pháp thêm chuẩn hoặc đánh dấu dữ liệu nếu được báo cáo. Nếu kết quả của các mẫu lặp LFM ngoài phạm vi kiểm soát, chuẩn bị lại và tiến hành phân tích lại mẫu và thực hiện hành động khắc phục bổ sung, nếu cần thiết. Khi giá trị của một hoặc cả hai mẫu lặp ≤ 5 lần MRL, phòng thử nghiệm có thể sử dụng MRL làm giới hạn kiểm soát đối với phần trăm thu hồi và không sử dụng kết quả của mẫu lặp. Xem phương pháp để biết các tiêu chí chấp nhận cụ thể đối với mẫu lặp hoặc các mẫu lặp LFM cho đến khi phòng thử nghiệm xây dựng các tiêu chí về hiệu suất riêng của phòng thử nghiệm, và có giá trị về mặt thống kê. Nếu phương pháp không quy định các giới hạn, sử dụng các giới hạn được tính toán sơ bộ từ IDC. Nói chung, việc chấp nhận lô không phụ thuộc vào các kết quả mẫu lặp LFM.

3.10 Kiểm tra xác nhận MDL và MRL

Với mỗi lô phân tích, cần phân tích mẫu nước cấp thuốc thử thêm chuẩn tại MRL và đảm bảo rằng đáp ứng các tiêu chí chấp nhận MRL (thường là $\pm 50\%$). Nếu không, phải tiến hành phân tích lại toàn bộ lô hoặc đánh dấu các kết quả đối với tất cả các mẫu trong lô. Nếu MRL có độ lệch cao, các mẫu không phát hiện được (ND) thì có thể được báo cáo có đánh dấu nếu phương pháp hoặc quy định cho phép.

Nếu báo cáo cho MDL, phải kiểm tra xác nhận MDL ít nhất hàng quý bằng phân tích một mẫu thêm chuẩn tại cùng mức đã sử dụng để xác định MDL và đảm bảo kết quả là dương. Nếu liên tiếp kiểm tra xác nhận hai mẫu MDL mà không thu được các kết quả dương, phải tính lại MDL bằng sử dụng tập hợp gần nhất gồm ít nhất 7 mẫu trắng và mức MRL thêm chuẩn, theo các quy định nêu tại 3.3.

3.11 Tính toán QC

Tổng hợp các công thức thường được sử dụng trong các phép tính toán QC.

a) Nền mẫu thêm chuẩn trong phòng thử nghiệm (LFM) (nền mẫu thêm chuẩn):

$$\% \text{ thu hồi LFM} = \frac{\text{nồng độ LFM} \times (\text{thể tích thêm chuẩn} + \text{thể tích mẫu}) - (\text{nồng độ mẫu} \times \text{thể tích mẫu})}{\text{nồng độ dung dịch thêm chuẩn} \times \text{thể tích thêm chuẩn}} \times 100$$

b) Chênh lệch phần trăm tương đối (%RPD):

$$\%RPD = \left[\frac{|LFM - LFMD|}{\left(\frac{LFM + LFMD}{2} \right)} \right] \times 100$$

hoặc

$$\%RPD = \left[\frac{|D_1 - D_2|}{\left(\frac{D_1 + D_2}{2} \right)} \right] \times 100$$

Trong đó:

LFM nồng độ được xác định cho LFM,

LFMD nồng độ được xác định cho LFMD,

*D*₁ nồng độ được xác định cho mẫu lặp đầu tiên, và

*D*₂ nồng độ được xác định cho mẫu lặp thứ hai.

c) Hiệu chuẩn ban đầu:

Hệ số đáp ứng tương đối (RRF):

$$RRF(x) = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_x}$$

Trong đó:

RRF	hệ số đáp ứng tương đối
A	diện tích pic hoặc chiều cao pic của ion đặc trưng đo được
C	nồng độ
is	chuẩn nội, và
x	chất cần phân tích.

Hệ số đáp ứng (RF):

$$RF(x) = \frac{A_x}{C_x}$$

Trong đó:

RF	hệ số đáp ứng,
A	diện tích pic hoặc chiều cao pic,
C	nồng độ,
x	chất cần phân tích.

Hệ số hiệu chuẩn (CF):

$$CF = \frac{\text{diện tích pic (hoặc chiều cao pic) của chất chuẩn}}{\text{khối lượng đã bơm}}$$

Độ lệch chuẩn tương đối (% RSD):

$$\%RSD = \frac{s}{x} \times 100$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Trong đó:

s	độ lệch chuẩn
n	tổng số các giá trị;
x_i	từng giá trị riêng lẻ sử dụng để tính giá trị trung bình; và
$\bar{x}$	giá trị trung bình của n giá trị.

TCVN 13449:2021

d) Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn:

% chênh lệch (% D) của hệ số đáp ứng:

$$\%D = \frac{\overline{RF_i} - RF_c}{RF_i} \times 100$$

Trong đó

$\overline{RF_i}$ giá trị trung bình của RF hoặc RRF từ hiệu chuẩn ban đầu và

RF_c giá trị tương đối của RF hoặc RRF từ chuẩn kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn

% chênh lệch (% D) của các giá trị:

$$\% D = \frac{\text{giá trị thực} - \text{giá trị tìm thấy}}{\text{giá trị thực}} \times 100$$

e) Độ thu hồi của mẫu trắng thêm chuẩn trong phòng thử nghiệm:

$$\% \text{ thu hồi} = \frac{\text{giá trị tìm thấy}}{\text{giá trị thực}} \times 100$$

f) Các chuẩn thêm:

$$\text{Nồng độ mẫu thử x mg/L} = \frac{S_2 \times V_1 \times C}{(S_1 - S_2) \times V_2}$$

Trong đó

C nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn, mg/L

S_1 tín hiệu của phần mẫu đã được làm giàu

S_2 tín hiệu của phần mẫu chưa được làm giàu

V_1 thể tích của chất thêm chuẩn, L, và

V_2 thể tích của phần mẫu thử sử dụng trong phương pháp thêm chuẩn, L

3.12 Biểu đồ kiểm soát

Biểu đồ kiểm soát đưa ra hồ sơ đồ họa về chất lượng bằng cách hiển thị kết quả QC theo thời gian để chứng minh sự kiểm soát thống kê đối với quá trình phân tích và để phát hiện những thay đổi rõ ràng trong quá trình phân tích có thể làm ảnh hưởng sự kiểm soát đó. Các biểu đồ này là công cụ QC cần thiết cho các phép thử sử dụng các biện pháp QC độ chính xác và độ chụm. Danh sách hoặc cơ sở dữ liệu do máy tính tạo lập và duy trì với các giá trị, giới hạn và xu hướng QC có thể được sử dụng như một giải pháp thay thế cho các biểu đồ kiểm soát được vẽ thủ công.

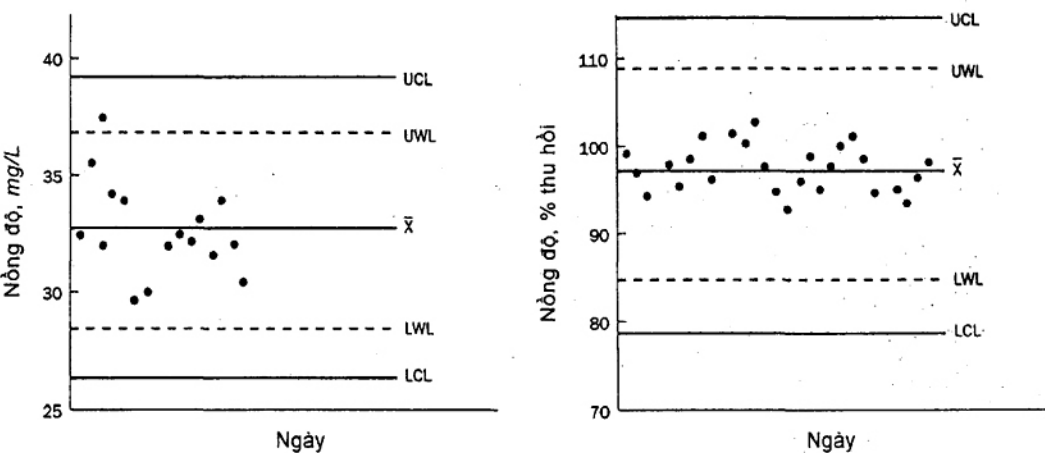
Biểu đồ kiểm soát đối với QC theo lô thường dựa trên một kết quả QC duy nhất cho mỗi lô và các quyết định về việc chấp nhận hay từ chối lô đó có thể phụ thuộc vào một kết quả này. Trường hợp đặc

biệt này được gọi là biểu đồ kiểm soát cho các cá nhân vì kích thước nhóm con hợp lý là 1. Khi phân phối dữ liệu QC không đối xứng rõ rệt (ví dụ: phương pháp mẫu trắng), cần sử dụng biểu đồ kiểm soát cho các cá nhân một cách thận trọng.

Hai loại biểu đồ kiểm soát thường được sử dụng trong phòng thử nghiệm: biểu đồ độ chính xác (trung bình) cho các mẫu QC và biểu đồ độ chụm (khoảng) cho các phân tích lặp lại.

a) Biểu đồ độ chính xác (trung bình):

Biểu đồ độ chính xác cho các mẫu QC (ví dụ, mẫu trắng thuốc thử, LCS, chất chuẩn kiểm tra hiệu chuẩn, LFB, LFM và chất thay thế) được xây dựng từ giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của một số phép đo cụ thể của chất phân tích (Hình 1). Biểu đồ độ chính xác bao gồm mức cảnh báo trên và dưới (WL) và mức kiểm soát trên và dưới (CL). Thực tế phổ biến sử dụng các giới hạn $\pm 2s$ và $\pm 3s$ cho WL và CL, trong đó s đại diện cho độ lệch chuẩn. Các giới hạn tính toán này không được vượt quá các giới hạn yêu cầu trong phương pháp. Giá trị này, s , phải là độ lệch chuẩn trung bình thu được từ một loạt các lần chạy thử được thực hiện trước khi thiết lập biểu đồ kiểm soát. Tốt nhất, tiến hành ít nhất 7 thử nghiệm với cùng số lượng phép đo cho mỗi thử nghiệm như dự đoán khi sử dụng biểu đồ kiểm soát. (Các độ lệch chuẩn được sử dụng trong Bảng 1 là giá trị trung bình số học của các độ lệch chuẩn riêng lẻ được sử dụng trong các thử nghiệm. Các giá trị này được lấy từ các giá trị đã nêu hoặc đo được đối với các vật liệu tham chiếu. Số phép đo (n) được sử dụng để xác định (các) độ lệch chuẩn ước tính được chỉ định liên quan đến giới hạn tin cậy thống kê là 95 % đối với WL và 99 % đối với CL. Thiết lập biểu đồ độ chính xác bằng cách sử dụng các giá trị được tính toán cho giá trị trung bình và độ lệch chuẩn hoặc phần trăm thu hồi (phần trăm thu hồi là cần thiết nếu nồng độ khác nhau). Xây dựng biểu đồ cho từng phương pháp phân tích. QC dành riêng cho ma trận có thể yêu cầu các biểu đồ kiểm soát riêng biệt theo ma trận. Nhập kết quả trên biểu đồ mỗi khi mẫu QC được phân tích. Nên tính lại ước lượng ban đầu của s khi số lần thử đạt từ 20 đến 50 kết quả.



Hình 1 – Biểu đồ kiểm soát đối với các giá trị trung bình.

Bảng 1 – Các hệ số đối với dòng máy tính trên các bảng kiểm soát khoảng

Số lượng quan sát (<i>n</i>)	Hệ số đối với đường trung tâm (<i>d</i> ₂)	Hệ số đối với các giới hạn kiểm soát (<i>D</i> ₄)
2	1,128	3,267
3	1,693	2,575
4	2,059	2,282
5	2,326	2,114
6	2,534	2,004

NGUỒN: Tóm tắt từ Bảng 6 của AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. 2002. Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis, 7th ed.; 15D, MNL 7A, pp. 67, 112. W. Conshohocken, Pa.

b) Biểu đồ độ chụm (khoảng):

Biểu đồ độ chụm cũng được xây dựng từ độ lệch trung bình và độ lệch chuẩn của một số phép đo cụ thể [ví dụ: % RSD hoặc chênh lệch phần trăm tương đối (RPD)] cho các phép phân tích lặp lại hoặc lặp lại của chất phân tích. Nếu đã biết độ lệch chuẩn của phương pháp, sử dụng các hệ số từ Bảng 1 để xây dựng đường trung tâm và các WL và CL như trong Hình 2. Thỏa thuận hoàn hảo giữa các kết quả lặp hoặc tái lập dẫn đến chênh lệch bằng không khi các giá trị bị trừ đi, do đó, đường cơ sở trên biểu đồ bằng không. Do đó, đối với biểu đồ độ chụm, chỉ có WL trên và CL trên là có ý nghĩa. Độ lệch chuẩn được chuyển đổi thành khoảng nên người phân tích chỉ cần trừ hai kết quả để vẽ giá trị trên biểu đồ độ chụm. Khoảng trung bình được tính theo công thức:

$$\overline{R} = d_2 s$$

CL tính theo:

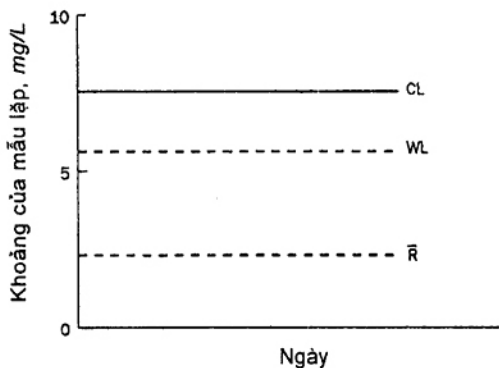
$$CL = \overline{R} \pm 3s(R) = D_4 \overline{R}$$

Và WL tính theo:

$$WL = \overline{R} \pm 2s(R) = \overline{R} \pm 2/3(D_4 \overline{R} - \overline{R})$$

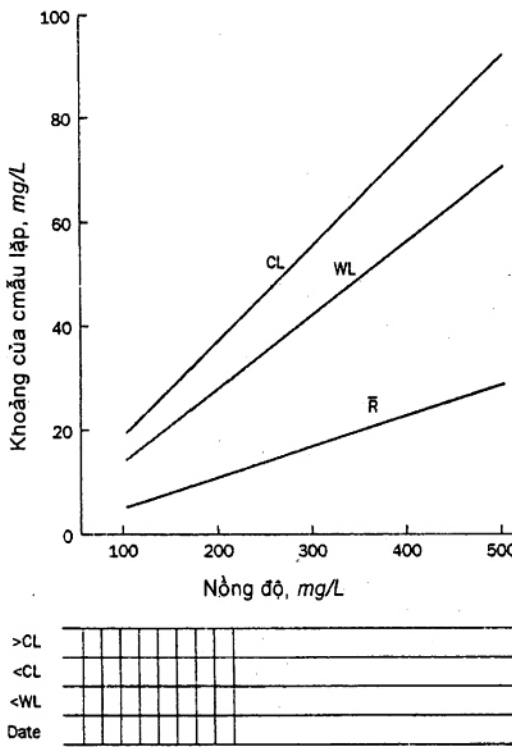
Trong đó:

- $\overline{R}$ Khoảng trung bình của *R*,
 - d*₂ hệ số để chuyển *s* thành khoảng trung bình (1,128 cho mẫu lặp, như trong Bảng 1),
 - s*(*R*) độ lệch chuẩn của khoảng, và
 - D*₄ hệ số để chuyển đổi khoảng trung bình thành *CL* (3,267 cho mẫu lặp, như trong Bảng 1).
- LƯU Ý: Khi giá trị *CL* thấp hơn hoặc *WL* thấp hơn được tính là âm, hãy ghi lại giá trị bằng 0 vì giá trị khoảng, *R*, là dương theo định nghĩa.



Hình 2 – Các phân tích lặp của một chất chuẩn.

Biểu đồ độ chụm khá đơn giản khi sử dụng các phân tích lặp của một chất chuẩn (Hình 2). Đối với các phân tích lặp của các mẫu, biểu đồ sẽ có vẻ khác nhau do có sự thay đổi về nồng độ mẫu. Nếu giả sử RSD không đổi trong dải nồng độ quan tâm, thì $\bar{R}$, $D_4\bar{R}$, v.v., có thể được tính như trên đối với một số nồng độ, một đường cong trơn được vẽ qua các điểm thu được và khoảng chấp nhận được đối với các điểm lặp được xác định (Hình 3). Một bảng riêng biệt, như được đề xuất bên dưới hình, sẽ cần thiết để theo dõi độ chụm theo thời gian.



Hình 3 – Biểu đồ khoảng đối với các nồng độ thay đổi.

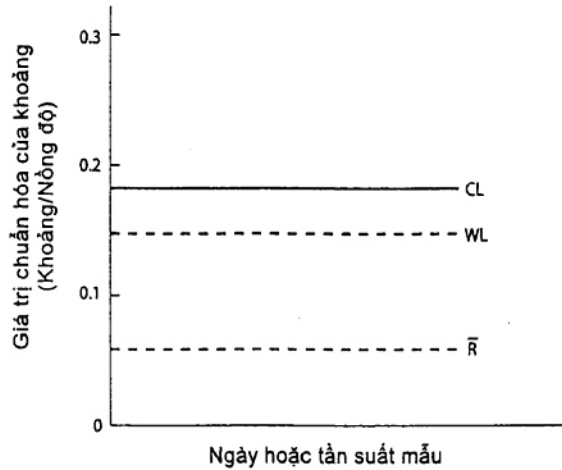
Thông thường hơn, khoảng có thể được biểu thị dưới dạng một hàm của RSD (hệ số biến thiên). Khoảng có thể được chuẩn hóa bằng cách chia cho mức trung bình. Xác định khoảng trung bình cho

TCVN 13449:2021

các cặp được phân tích theo công thức:

$$\bar{R} = (\sum R_i) / n$$

Sau đó, vẽ các đường trên biểu đồ tại $\bar{R} + 2s_R$ và $\bar{R} + 3s_R$ và đối với mỗi phân tích lặp, tính toán khoảng chuẩn hóa và nhập kết quả vào biểu đồ (Hình 4).



Hình 4 – Biểu đồ khoảng đối với các khoảng thay đổi.

c) Phân tích biểu đồ:

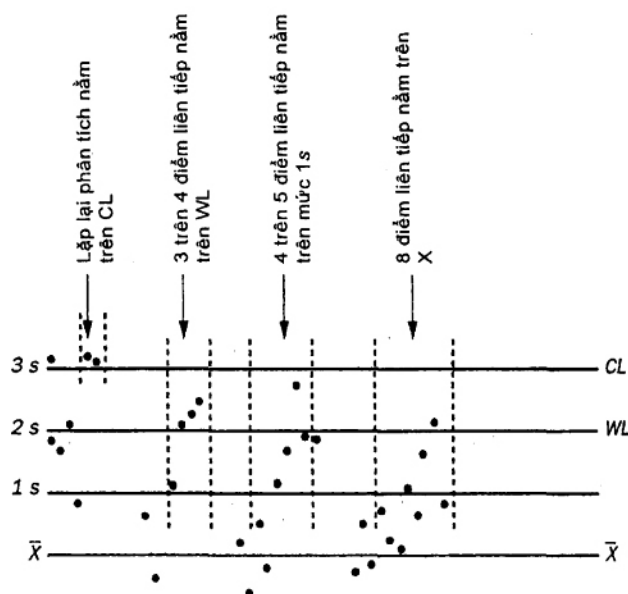
Nếu WL ở mức độ tin cậy 95 %, thì trung bình 1 trên 20 điểm sẽ vượt quá giới hạn đó, trong khi chỉ 1 trên 100 điểm trung bình vượt quá CL. Có một số "quy tắc" (ví dụ: Western Electric) có thể được sử dụng để kiểm tra dữ liệu biểu đồ kiểm soát cho các xu hướng và những thay đổi ngoài tầm kiểm soát rõ ràng khác về hiệu suất của phương pháp. Sự cân bằng giữa việc bỏ lỡ một thay đổi trong hiệu suất của phương pháp (âm tính giả) so với việc điều tra và hành động dựa trên một sự thay đổi rõ ràng trong hiệu suất phương pháp khi không có gì thực sự thay đổi (dương tính giả). Việc lựa chọn các quy tắc để đánh giá biểu đồ kiểm soát cần cân bằng rủi ro giữa dương tính giả và âm tính giả trong việc thực hiện phương pháp; sự lựa chọn này cũng có thể bị ảnh hưởng bởi các quy tắc có sẵn trong phần mềm hoặc gói thống kê được sử dụng để phân tích biểu đồ kiểm soát. Dưới đây là các hướng dẫn điển hình, dựa trên các tham số thống kê này (Hình 5):

- Giới hạn kiểm soát — Nếu một phép đo vượt quá CL, lặp lại phép phân tích ngay lập tức. Nếu phép đo lặp lại nằm trong CL, tiếp tục phân tích; nếu nó vượt quá CL, dừng phân tích và khắc phục sự cố.
- Giới hạn cảnh báo — Nếu hai trong ba điểm liên tiếp vượt quá một WL, phân tích một mẫu khác. Nếu điểm tiếp theo nằm trong WL, tiếp tục phân tích; nếu điểm tiếp theo vượt quá WL, đánh giá độ chênh tiềm ẩn và khắc phục sự cố.

- Độ lệch chuẩn — Nếu bốn trong số năm điểm liên tiếp vượt quá $1s$ (s là độ lệch chuẩn) hoặc theo thứ tự giảm hoặc tăng, phân tích một mẫu khác. Nếu điểm tiếp theo nhỏ hơn $1s$, hoặc thay đổi thứ tự, tiếp tục phân tích; nếu không, dừng phân tích và khắc phục sự cố.
- Xu hướng — Nếu bảy mẫu liên tiếp nằm trên cùng một phía của đường trung tâm, dừng phân tích và khắc phục sự cố.

Các cân nhắc ở trên áp dụng khi các điều kiện ở trên hoặc dưới đường trung tâm, nhưng không phải ở cả hai bên (ví dụ: bốn trong năm giá trị phải vượt quá $+1s$ hoặc $-1s$). Sau khi khắc phục sự cố, phân tích lại các mẫu đã phân tích giữa phép đo trong kiểm soát cuối cùng và phép đo ngoài kiểm soát.

Một chức năng quan trọng khác của biểu đồ kiểm soát là đánh giá các cải tiến về độ chụm của phương pháp. Nếu các phép đo không bao giờ hoặc hiếm khi vượt quá WL trong biểu đồ độ chính xác và độ chụm, tính toán lại WL và CL bằng cách sử dụng 10 đến 20 điểm dữ liệu gần nhất. Các xu hướng về độ chụm có thể được phát hiện sớm hơn nếu duy trì mức trung bình chạy từ 10 đến 20. Các xu hướng chỉ ra lỗi hệ thống; lỗi ngẫu nhiên được tiết lộ bởi sự vượt quá ngẫu nhiên của WL hoặc CL.



Hình 5 – Biểu đồ kiểm soát trung bình với dữ liệu vượt ngoài phạm vi kiểm soát (như trên)

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2016. III.H. Changes to method detection limit (MDL) procedure. Clean Water Act Methods Update Rule for the Analysis of Effluent. 40 CFR 136.
 - [2] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23th, 2017. SMEWW 3020 Quality assurance/quality control for metals analysis.
 - [3] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23th, 2017. SMEWW 1010C Terminology.
 - [4] TCVN 6910-1 (ISO 5725-1), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung.
 - [5] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23th, 2017. SMEWW 1020B Quality assurance.
 - [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. 2002. Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis, 7th ed.; 15D, MNL 7A, pp. 67, 112. W. Conshohocken, Pa.
 - [7] AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE & AMERICAN SOCIETY OF QUALITY CONTROL. 1996. Guide for Quality Control Charts; ANSI/ ASQC B1-1996. Washington, D.C.
-