

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 8056 : 2008  
ISO GUIDE 33 : 2000**

Xuất bản lần 1

**SỬ DỤNG MẪU CHUẨN ĐƯỢC CHỨNG NHẬN**

*Use of certified reference materials*

**HÀ NỘI - 2008**

**Mục lục**

	Trang
Lời nói đầu .....	4
Lời giới thiệu .....	5
1 Phạm vi áp dụng .....	9
2 Thuật ngữ và định nghĩa .....	9
3 Ký hiệu và chỉ số .....	13
3.1 Ký hiệu .....	13
3.2 Chỉ số .....	13
4 Xem xét thống kê .....	14
4.1 Giả thiết căn bản .....	14
4.2 Sai số của quyết định.....	14
5 Vai trò của mẫu chuẩn được chứng nhận trong đo lường khoa học .....	15
5.1 Khái quát .....	15
5.2 Vai trò của mẫu chuẩn được chứng nhận trong lưu trữ và chuyển giao thông tin về giá trị tính chất .....	15
5.3 Sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận cho tính liên kết chuẩn đo lường .....	16
5.4 Vai trò của mẫu chuẩn trong Hệ đơn vị quốc tế (SI) .....	16
5.5 Xác định và lập thang đo qui ước .....	18
6 Đánh giá quá trình đo .....	21
6.1 Các trường hợp cần xem xét .....	21
6.2 Yêu cầu về giới hạn .....	21
6.3 Lựa chọn CRM .....	22
6.4 Quy trình thực nghiệm .....	23
6.5 Lưu ý chung .....	34
Thư mục tài liệu tham khảo .....	35

**Lời nói đầu**

TCVN 8056 : 2008 hoàn toàn tương đương với ISO Guide 33 : 2000;

TCVN 8056 : 2008 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 176 *Quản lý chất lượng và đảm bảo chất lượng* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Lời giới thiệu

Thế giới công nghệ tiên tiến ngày nay đòi hỏi một lượng lớn các mẫu chuẩn được chứng nhận (sau đây viết tắt là CRM) trong nhiều lĩnh vực rộng lớn và nhu cầu này sẽ ngày một tăng cao. Việc chuẩn bị CRM là một công việc tiêu tốn nhiều thời gian, nỗ lực và tốn kém về tiền bạc nhưng kết quả thì vẫn chưa thể đáp ứng nhu cầu về tất cả các loại và số lượng CRM. Vì lý do này CRM cần được sử dụng đúng, nghĩa là hiệu quả, hiệu lực và kinh tế.

Mẫu chuẩn được chứng nhận cần được sử dụng thường xuyên để đảm bảo các phép đo tin cậy. Tuy nhiên, trong việc này, mức độ cung cấp CRM đó, chi phí tương đối của nó, tính sẵn có (khả năng tiếp cận) và kỹ thuật đo lường, phá hủy hay không phá hủy, đều cần được xem xét. Một thực tế nữa cũng rất quan trọng với người sử dụng là việc lạm dụng CRM có thể sẽ không đem lại thông tin mong muốn.

Lạm dụng CRM khác với việc sử dụng sai. Người sử dụng CRM cần phải quen với tất cả các thông tin thích hợp về việc sử dụng CRM đó theo qui định trong giấy chứng nhận. Người sử dụng cần tuân thủ các yếu tố như khoảng thời gian hiệu lực của CRM, điều kiện qui định về bảo quản CRM, hướng dẫn sử dụng CRM, cũng như các qui định về hiệu lực của các tính chất được chứng nhận của CRM. Không nên sử dụng CRM cho mục đích khác với mục đích dự kiến. Tuy nhiên, đôi khi nếu người sử dụng buộc phải dùng CRM theo cách thức không đúng do việc không có sẵn CRM phù hợp thì người sử dụng cần nhận thức đầy đủ về những nguy hiểm tiềm ẩn và từ đó đánh giá kết quả phép đo cho phù hợp.

Có nhiều quá trình đo trong đó CRM thường được sử dụng nhưng có thể được thay bằng một số lớn chuẩn công tác, như các vật liệu đồng nhất, vật liệu đã được phân tích trước đó, hợp chất tinh khiết, dung dịch các thành phần nguyên chất, ... Ví dụ trong trường hợp chỉ cần ước lượng "thô" độ đúng hoặc độ chụm của phương pháp, các mẫu kiểm tra "mù" chưa biết thường được dùng trong chương trình kiểm tra chất lượng và trường hợp khi chỉ đánh giá biến thiên độ đúng hoặc độ chụm của phương pháp với một số thông số như thời gian, người phân tích, phương tiện, v.v... Ví dụ đầu tiên minh họa việc sử dụng CRM trong đó giá trị chứng nhận được xác định rõ và độ không đảm bảo của CRM được sử dụng. Các ví dụ khác minh họa trường hợp một tập hợp các đánh giá độ đúng và độ chụm "trước đây" được so sánh với nhau. So sánh này không cần phải dựa trên giá trị chứng nhận được xác định và độ không đảm bảo của CRM. Thuận lợi của việc sử dụng các CRM là người sử dụng có phương tiện để đánh giá độ đúng và độ chụm của phương pháp đo và thiết lập được tính liên kết chuẩn đo lường cho kết quả đo.

Cho dù có sử dụng CRM trong các qui trình này hay không thì trên thực tế "lạm dụng" phụ thuộc phần lớn vào tính sẵn có và chi phí tương đối của CRM. Trường hợp CRM không có nhiều nguồn cung cấp hoặc rất đắt, việc sử dụng chúng chắc chắn là bị lạm dụng. Tuy nhiên, đối với CRM có nhiều hoặc sẵn có các CRM tương tự từ một hoặc nhiều nguồn thì nên sử dụng các CRM đó thay cho các chuẩn



## TCVN 8056 : 2008

nội bộ vì tăng cường độ tin cậy cho kết quả đo.

Điều quan trọng là người sử dụng nhận thức được rằng việc chuẩn bị các chuẩn nội bộ để sử dụng thay cho các CRM có chi phí đi kèm dựa trên các yếu tố như chi phí vật liệu, phí sử dụng phương tiện, nhân công lao động, v.v..., trong đó, chi phí vật liệu nhìn chung là thấp nhất. Đối với một số CRM như vật liệu hỗn hợp được chứng nhận về thành phần hóa học, chi phí chuẩn bị các chuẩn nội bộ cho phù hợp với thành phần của mẫu thực có thể cao hơn so với chi phí cho CRM sẵn có. Trong trường hợp này, khuyến nghị sử dụng các CRM.

Người sử dụng cần có ý thức về khả năng lạm dụng CRM như là các mẫu kiểm tra "mù" chưa biết trong chương trình kiểm soát chất lượng. Nếu chỉ có một ít CRM trong một lĩnh vực chuyên môn thì các CRM đó có thể dễ dàng nhận biết và do đó có thể không đáp ứng mục đích dự kiến. Ngoài ra, không nên sử dụng CRM tương tự cho cả mục đích hiệu chuẩn và làm mẫu kiểm tra "mù" chưa biết trong một quá trình đo.

Việc lạm dụng CRM cũng có thể xảy ra khi người sử dụng không tính đến độ không đảm bảo của tính chất được chứng nhận. Độ không đảm bảo chuẩn tổng hợp của tính chất được chứng nhận của CRM có thể do tính không đồng nhất của vật liệu, độ không đảm bảo trong phạm vi phòng thí nghiệm và, khi áp dụng, độ không đảm bảo giữa các phòng thí nghiệm. Mức đồng nhất nhà sản xuất qui định cho CRM phụ thuộc vào thiết kế thống kê dùng để đánh giá và độ lặp lại của phương pháp đo. Đối với một số CRM, mức đồng nhất phù hợp với phần chia thử nghiệm xác định bởi khối lượng, kích thước vật lý, thời gian đo, v.v... Người sử dụng cần nhận thức rằng việc sử dụng phần chia thử nghiệm không đạt hoặc vượt quá qui định có thể làm tăng đáng kể ảnh hưởng của tính không đồng nhất của CRM đối với độ không đảm bảo của tính chất được chứng nhận, tới mức mà thông số thống kê chứng nhận không còn giá trị nữa.

Sự khác nhau về độ lặp lại của các phương pháp khác nhau có một ý nghĩa khác đối với người sử dụng. Do độ không đồng nhất của CRM phụ thuộc vào độ lặp lại của phương pháp đo nên người sử dụng có thể phát hiện được tính không đồng nhất trong CRM đó khi áp dụng phương pháp có độ lặp lại cao hơn. Trong trường hợp như vậy, tính không đồng nhất đã được tính đến trong các thông số thống kê đối với tính chất được chứng nhận và do đó các thử nghiệm thống kê trong tiêu chuẩn này vẫn có hiệu lực nhưng cơ sở khoa học cho việc sử dụng CRM cụ thể để có được đánh giá đúng về phương pháp của người sử dụng lại cần được bàn đến.

Thực tế là các phương pháp đo tính chất khác nhau không có độ lặp lại như nhau. Theo đó, có thể có trường hợp người sử dụng muốn đánh giá phương pháp có độ lặp lại cao hơn so với phương pháp sử dụng để chứng nhận CRM. Trong trường hợp này, các thử nghiệm thống kê trong tiêu chuẩn này vẫn có hiệu lực nhưng cơ sở khoa học cho việc sử dụng CRM cụ thể để có được đánh giá đúng về độ chụm (và có thể là độ đúng) mà người sử dụng mong muốn cần được bàn đến. Người sử dụng nên dùng CRM có độ không đảm bảo nhỏ hơn, nếu có.

Đối với CRM được chứng nhận bằng phương pháp đầu, người sử dụng không nên coi phương pháp của mình có khả năng giống hệt như độ đúng và độ chụm công bố cho CRM. Do đó sẽ không hợp lý nếu áp dụng các qui trình thống kê trong tiêu chuẩn này để đánh giá độ đúng và độ chụm của phương pháp bằng việc áp dụng cho CRM đang sử dụng các thông số chứng nhận cho tính chất nêu trong giấy chứng nhận. Như vậy, người sử dụng nên thiết lập theo thực nghiệm hoặc ước lượng dựa trên các thông tin có sẵn về các thông số đó để thích hợp hơn. Tương tự, trong trường hợp người sử dụng áp dụng một phương pháp cho CRM đã được chứng nhận bằng một phương pháp khác thì người sử dụng không nên coi là các thông số chứng nhận cho tính chất được chứng nhận đó có thể áp dụng cho phương pháp của mình ngoại trừ trường hợp có thể so sánh độ đúng và độ chụm bằng cả hai phương pháp.

Một trong những vấn đề quan trọng khi lựa chọn sử dụng CRM, để đánh giá độ đúng và độ chụm của một phương pháp hoặc để hiệu chuẩn phương tiện đo bằng một phương pháp, là độ không đảm bảo yêu cầu của việc sử dụng cuối của phương pháp đó. Rõ ràng là người sử dụng không nên sử dụng CRM có độ không đảm bảo cao hơn mức cho phép đối với việc sử dụng cuối.

Việc chọn CRM cần tính đến không chỉ mức không đảm bảo yêu cầu đối với mục đích dự kiến mà còn cả tính sẵn có, chi phí cũng như tính thích hợp về hóa, lý đối với mục đích dự kiến. Ví dụ, tính không sẵn có hoặc chi phí cao của một CRM có thể buộc người sử dụng dùng CRM khác có độ không đảm bảo cao hơn so với loại được ưu tiên. Ngoài ra, trong phân tích hóa học, CRM có tính chất được chứng nhận với độ không đảm bảo lớn hơn nhưng vẫn chấp nhận được có thể được ưu tiên hơn các CRM khác vì sự tương hợp tốt hơn với thành phần của mẫu thực. Điều này có thể làm giảm "chất nền" hoặc các ảnh hưởng hóa học trong quá trình đo có khả năng gây sai số lớn hơn nhiều so với chênh lệch giữa các độ không đảm bảo của CRM.

Tóm lại, CRM đáp ứng được nhiều mục đích. Theo đó, CRM được dùng đúng cho một mục đích trong phòng thí nghiệm này có thể bị lạm dụng cho một mục đích khác trong phòng thí nghiệm khác. Người sử dụng cần xem xét sự phù hợp của CRM đối với mục đích sử dụng dự kiến dựa trên cơ sở từng trường hợp cụ thể.

## **Sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận**

*Use of certified reference materials*

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này đề cập đến việc sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận và ứng dụng đúng mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM).

Điều 2 đưa ra các định nghĩa (có chỉ rõ nguồn) của các thuật ngữ sử dụng trong tiêu chuẩn này, còn điều 4 đưa ra các xem xét thống kê là cơ sở của tiêu chuẩn này.

Điều 5 đề cập đến vai trò của CRM trong đo lường khoa học và trong việc thừa nhận các thang đo quy ước.

Điều 6 đưa ra các khuyến nghị để thiết lập tiêu chí đánh giá độ đúng và độ chụm của qui trình đo thông qua việc sử dụng các CRM. Điều này chỉ đề cập đến CRM được mô tả là đồng nhất như đề cập trong ISO Guide 35 [4].

**CHÚ THÍCH:** Việc sử dụng CRM là cần thiết để đánh giá độ đúng và tùy chọn để đánh giá độ chụm.

Tiêu chuẩn này không mô tả việc sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận làm mẫu hiệu chuẩn. Đối tượng này được đề cập trong ISO Guide 32 [3].

### **2 Thuật ngữ và định nghĩa**

Tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa dưới đây.

#### **2.1**

##### **Quá trình đo (measurement process)**

Tất cả các thông tin, thiết bị và hoạt động liên quan đến một phép đo xác định.

**CHÚ THÍCH:** Khái niệm này bao gồm tất cả các khía cạnh liên quan đến tính năng và chất lượng của phép đo; ví dụ, nguyên tắc, phương pháp, thủ tục, giá trị của các đại lượng ảnh hưởng và các chuẩn đo lường.

[TCVN 6165 : 1996 (VIM:1993)]

**2.2**

**Đại lượng ảnh hưởng** (influence quantity)

Đại lượng không phải là đại lượng đo nhưng có ảnh hưởng đến kết quả đo.

VÍ DỤ: Nhiệt độ môi trường; tần số của điện áp đo xoay chiều.

[TCVN 6165 : 1996 (VIM:1993)]

**2.3**

**Mẫu chuẩn** (reference material)

**RM**

Vật liệu hoặc chất có một hoặc nhiều giá trị tính chất của nó được xác định đủ đồng nhất và tốt để hiệu chuẩn một thiết bị, đánh giá một phương pháp đo hoặc để ấn định các giá trị của vật liệu.

[ISO Guide 30:1992]

**2.4**

**Mẫu chuẩn được chứng nhận** (certified reference material)

**CRM**

Mẫu chuẩn có kèm theo giấy chứng nhận, trong đó một hay nhiều giá trị tính chất của nó được chứng nhận theo một thủ tục nhằm thiết lập sự liên kết với việc thể hiện chính xác đơn vị mà theo đó các giá trị về tính chất được biểu thị ra và mỗi giá trị được chứng nhận có kèm theo độ không đảm bảo tương ứng ở mức tin cậy quy định.

[ISO Guide 30:1992]

**2.5**

**Độ chụm** (precision)

Mức độ gần nhau giữa các kết quả thử nghiệm độc lập nhận được trong điều kiện qui định.

[ISO 3534-1]

**2.6**

**Độ lặp lại** (repeatability)

Độ chụm trong các điều kiện lặp lại.

[ISO 3534-1]

**2.7**

**Điều kiện lặp lại** (repeatability conditions)

Điều kiện trong đó các kết quả thử nghiệm độc lập thu được với cùng một phương pháp trên vật liệu thử giống nhau, trong cùng một phòng thí nghiệm, bởi cùng một người thao tác, sử dụng cùng một thiết bị trong một khoảng thời gian ngắn.

[ISO 3534-1]

**2.8****Độ lệch chuẩn lặp lại (repeatability standard deviation)**

Độ lệch chuẩn của kết quả thử nghiệm thu được trong các điều kiện lặp lại.

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

[ISO 3534-1]

**2.9****Giới hạn lặp lại (repeatability limit)**

$r$

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 95 %.

[ISO 3534-1]

**2.10****Độ tái lập (reproducibility)**

Độ chụm trong điều kiện tái lập.

[ISO 3534-1]

**2.11****Điều kiện tái lập (reproducibility conditions)**

Điều kiện trong đó kết quả thử nghiệm nhận được bởi cùng một phương pháp, trên vật liệu giống nhau trong các phòng thí nghiệm khác nhau, bởi người thao tác khác nhau, sử dụng các thiết bị khác nhau.

[ISO 3534-1]

**2.12****Giới hạn tái lập (reproducibility limit)**

$R$

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 95 %.

[ISO 3534- 1]

**2.13****Độ chệch (bias)**

Mức độ sai khác giữa kỳ vọng của các kết quả thử nghiệm và giá trị qui chiếu được chấp nhận.

CHÚ THÍCH: Độ chệch là sai số hệ thống ngược với sai số ngẫu nhiên. Có thể có một hoặc nhiều thành phần sai số hệ thống đóng góp vào độ chệch. Sự sai khác hệ thống so với giá trị qui chiếu được chấp nhận càng lớn thì độ chệch càng lớn.

[ISO 3534-1]

**2.14**

**Độ chính xác (accuracy)**

Mức độ gần nhau giữa kết quả thử nghiệm và giá trị qui chiếu được chấp nhận.

CHÚ THÍCH: Thuật ngữ độ chính xác, khi dùng cho một tập hợp các kết quả thử nghiệm, bao gồm tổ hợp các thành phần ngẫu nhiên và sai số hệ thống hoặc thành phần độ chệch chung.

[ISO 3534-1]

**2.15**

**Độ đúng (trueness)**

Mức độ gần nhau giữa giá trị trung bình của một dãy lớn các kết quả thử nghiệm và giá trị qui chiếu được chấp nhận.

CHÚ THÍCH: Thuộc đo độ đúng thường được thể hiện bằng độ chệch.

[ISO 3534-1]

**2.16**

**Độ không đảm bảo (uncertainty)**

Thông số <của phép đo>, gắn với kết quả đo, đặc trưng cho sự phân tán của các giá trị có thể qui cho đại lượng đo một cách hợp lý.

[TCVN 6165 : 1996 (VIM:1993), GUM:1993]

CHÚ THÍCH: Đây là định nghĩa của Hướng dẫn trình bày độ không đảm bảo đo (GUM) trong đó nêu thuyết minh chi tiết (cụ thể, xem 2.2.4 và phụ lục D [5]).

**2.17**

**Phép ước lượng (estimation)**

Hoạt động, từ kết quả thử nghiệm của một mẫu, gán các trị số cho các thông số của một phân bố được chọn làm mô hình thống kê của tổng thể được lấy mẫu.

[ISO 3534-1]

**2.18**

**Ước lượng (estimate)**

Kết quả của phép ước lượng.

[ISO 3534-1]

**2.19**

**Hàm ước lượng (estimator)**

Thống kê được dùng để ước lượng thông số của tổng thể.

[ISO 3534-1]

**2.20**

**Giả thiết không (null hypothesis)**

Giả thiết đưa ra để loại bỏ hoặc không loại bỏ (chấp nhận) theo kết quả của phép kiểm nghiệm.

[ISO 3534-1]

### 3 Ký hiệu và chỉ số

#### 3.1 Ký hiệu

$a_1, a_2$	giá trị điều chỉnh chọn trước
$E(x)$	vọng số của biến ngẫu nhiên
$G$	thống kê kiểm nghiệm Grubb
$n$	số kết quả lặp lại
$p$	số lượng phòng thí nghiệm tham gia chương trình đo liên phòng
$r$	giới hạn lặp lại
$R$	giới hạn tái lập
$s$	ước lượng của độ lệch chuẩn
$V(x)$	phương sai của biến ngẫu nhiên
$x$	kết quả đo
$\bar{x}$	trung bình cộng của kết quả đo
$\bar{\bar{x}}$	trung bình chung của kết quả đo
$\alpha$	mức ý nghĩa
$\beta$	xác suất sai số loại II
$\delta$	độ chệch ước lượng của quá trình đo
$\mu$	giá trị qui chiếu được chấp nhận của tính chất
$\nu$	số bậc tự do
$\sigma$	giá trị thực của độ lệch chuẩn
$\sigma_b$	độ không đảm bảo của quá trình đo biểu thị bằng độ lệch chuẩn
$\chi^2_{(n-1); 0,95}$	phân vị mức 0,95 của phân bố $\chi^2$ với $(n - 1)$ bậc tự do

#### 3.2 Các chỉ số

$c$	giá trị tính toán
$i$	định danh cho kết quả riêng rẽ

## TCVN 8056 : 2008

- L giữa các phòng thí nghiệm (theo giấy chứng nhận CRM)
- Lm giữa các phòng thí nghiệm (theo phương pháp đánh giá)
- w trong phạm vi phòng thí nghiệm
- wo trong phạm vi phòng thí nghiệm, được yêu cầu

## 4 Xem xét thống kê

### 4.1 Các giả thiết căn bản

Tất cả các phương pháp thống kê sử dụng trong tiêu chuẩn này đều dựa trên các giả thiết dưới đây.

- a) Giá trị được chứng nhận là ước lượng tốt nhất giá trị thực tính chất của CRM.
- b) Mọi thay đổi, kèm với vật liệu (nghĩa là tính đồng nhất) hoặc quá trình đo, là ngẫu nhiên và tuân thủ phân bố xác suất chuẩn. Các giá trị xác suất qui định trong tiêu chuẩn này là phân bố chuẩn. Chúng có thể khác biệt nếu có sự lệch với chuẩn.

### 4.2 Sai số của quyết định

Việc đánh giá quá trình đo trên cơ sở độ đúng và độ chụm luôn phải chịu một kết luận không chính xác do

- a) độ không đảm bảo của kết quả đo và
- b) số lượng giới hạn các kết quả lặp lại thường được thực hiện.

Sự gia tăng số lượng phép đo có xu hướng làm giảm khả năng kết luận không chính xác nhưng, trong nhiều trường hợp, rủi ro đưa ra kết luận sai cần phải được cân bằng về mặt kinh tế dựa trên chi phí khi tăng số lượng phép đo. Theo đó, tính chặt chẽ của các tiêu chí được thiết lập để đánh giá quá trình đo phải tính đến độ đúng và độ chụm yêu cầu đối với người sử dụng cuối.

Với mục đích của tiêu chuẩn này, sử dụng thuật ngữ “giả thiết không”.

Trong trường hợp này, giả thiết không là quá trình đo có độ chệch không lớn hơn giới hạn mà người thử chọn và phương sai không lớn hơn giá trị được xác định trước; đối giả thiết là giả thiết đối lập với giả thiết không (xem thêm ISO 3534-1[7]).

Có hai loại khả năng sai lầm khi chấp nhận hoặc bác bỏ giả thiết không:

- a) **sai lầm loại I:** Sai lầm phạm phải khi bác bỏ giả thiết không trong khi trên thực tế giả thiết không là đúng.
  - **rủi ro loại I:** Xác suất phạm sai lầm loại I. Giá trị của nó thay đổi theo tình hình thực tế.
  - **mức ý nghĩa:** Giá trị cho trước, thường được chỉ ra bằng  $\alpha$ , giới hạn khả năng phạm sai lầm loại I.



b) **sai lầm loại II:** Sai lầm phạm phải khi không bác bỏ giả thiết không trong khi trên thực tế đối giả thiết là đúng.

- **rủi ro loại II:** Xác suất, thường được chỉ ra bằng  $\beta$ , phạm sai lầm loại II. Giá trị thực của nó phụ thuộc vào tình hình thực và chỉ có thể tính được nếu đối giả thiết được qui định thích hợp.
- **hiệu lực của phép kiểm nghiệm:** Xác suất không phạm sai lầm loại II, thường được chỉ ra bằng  $(1 - \beta)$ . Đây là xác suất bác bỏ giả thiết không trong khi trên thực tế đối giả thiết là đúng.

Việc chọn các giá trị  $\alpha$  và  $\beta$  thường dựa trên các xem xét về kinh tế quyết định bởi tầm quan trọng của các kết quả của quyết định. Các giá trị này, cũng như đối giả thiết, cần được chọn trước khi bắt đầu quá trình đo.

## 5 Vai trò của mẫu chuẩn được chứng nhận trong đo lường khoa học

### 5.1 Khái quát

Đo lường học là lĩnh vực kiến thức liên quan đến phép đo. Đo lường học hay đo lường khoa học bao gồm tất cả các khía cạnh về lý thuyết và thực tiễn liên quan đến phép đo, với bất kỳ độ chính xác nào và trong bất kỳ lĩnh vực khoa học hay công nghệ nào mà nó xuất hiện. Điều này mô tả vai trò của mẫu chuẩn trong phép đo định lượng.

### 5.2 Vai trò của mẫu chuẩn được chứng nhận trong lưu giữ và chuyển giao thông tin về giá trị tính chất

Theo định nghĩa (2.3), một mẫu chuẩn có một hoặc nhiều thuộc tính, các giá trị của nó được xác định rõ ràng bằng phép đo. Khi (các) giá trị tính chất của một CRM cụ thể được xác định, chúng được CRM đó "lưu giữ" (cho đến ngày hết hạn sử dụng) và được so sánh khi CRM được chuyển từ nơi này sang nơi khác. Trong phạm vi giá trị tính chất của CRM có thể xác định được với độ không đảm bảo rõ ràng thì có thể sử dụng giá trị tính chất đó làm giá trị qui chiếu cho mục đích so sánh lẫn nhau hoặc dẫn xuất mẫu chuẩn. Do đó các CRM hỗ trợ việc so sánh phép đo, trong không gian và thời gian, tương tự như phương tiện đo và vật đo.

CRM phải có mức độ chính xác phù hợp với vai trò mà nó thực hiện trong việc lưu giữ và chuyển giao thông tin về giá trị tính chất được đo. Các tiêu chí kỹ thuật sau đây (các tiêu chí về pháp lý hoặc thương mại có thể cũng liên quan) áp dụng cho tính thích hợp với mục đích của các CRM nói chung:

- a) bản thân CRM và (các) giá trị tính chất gắn với nó cần ổn định trong một khoảng thời gian chấp nhận được, trong các điều kiện bảo quản, vận chuyển và sử dụng thực tế;
- b) CRM cần đủ đồng nhất sao cho (các) giá trị tính chất được đo trên một tỷ lệ của lô có thể áp dụng cho mọi phần bất kỳ khác của lô đó trong phạm vi giới hạn độ không đảm bảo chấp nhận được; trong trường hợp độ không đồng nhất của một lô lớn, có thể cần chứng nhận từng bộ phận của lô một cách

riêng rẽ;

c) (các) giá trị tính chất của CRM cần được thiết lập với độ không đảm bảo đủ cho việc sử dụng cuối của CRM;

d) cần có sẵn tài liệu rõ ràng liên quan đến CRM và (các) giá trị tính chất được thiết lập của nó. (Các) giá trị tính chất cần được chứng nhận, do vậy hệ thống tài liệu cần bao gồm giấy chứng nhận, được soạn thảo phù hợp với TCVN 7962 (ISO Guide 31).

Khi có thể, phép đo giá trị tính chất đã cho cần được thực hiện bằng một phương pháp chấp nhận được có độ không đảm bảo không đáng kể so với yêu cầu sử dụng cuối và bằng phương tiện đo hoặc vật đo có khả năng liên kết tới chuẩn đo lường quốc gia. Việc sử dụng CRM với các giá trị tính về chất có khả năng liên kết chuẩn đảm bảo để tính liên kết chuẩn được truyền đến người sử dụng. Vì hầu hết các chuẩn đo lường quốc gia được hài hòa với quốc tế do đó các chuẩn đo lường ở một quốc gia cần tương thích với chuẩn đo lường tương tự ở một quốc gia khác. Trong nhiều trường hợp, các CRM là thích hợp để so sánh giữa các chuẩn đo lường quốc gia với nhau.

### **5.3 Sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận cho tính liên kết chuẩn đo lường**

Phòng thí nghiệm cần kiểm soát và kiểm tra xác nhận các tham số để đảm bảo tính liên kết chuẩn đo lường. Để làm được việc này theo mọi nội dung cần thiết là rất khó khăn.

Việc này có thể được đơn giản hóa đáng kể thông qua việc sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận có tính liên kết chuẩn đã được thiết lập. Mẫu chuẩn phải đủ giống (trong chất nền) với mẫu thực cần phân tích để bao gồm tất cả các vấn đề phân tích có thể gây ra sai số trong các phép đo. Người sử dụng cần áp dụng cho mẫu chuẩn cùng một qui trình phân tích như đã sử dụng cho mẫu chưa biết của mình.

Vì vai trò của mẫu chuẩn được chứng nhận là có thể so sánh với các chuẩn so sánh sử dụng tại phòng thí nghiệm đo lường trong công nghiệp, nên nó cho phép làm việc với một giới hạn qui định của độ không đảm bảo.

Mẫu chuẩn được chứng nhận cũng tạo ra khả năng xác định độ không đảm bảo của phép đo dùng cho các phép xác định phân tích hoặc thử nghiệm công nghệ.

### **5.4 Vai trò của mẫu chuẩn trong Hệ đơn vị quốc tế (SI)**

#### **5.4.1 Sự phụ thuộc của các đơn vị cơ bản SI vào các chất và vật liệu**

Phần lớn các phép đo được thực hiện trên thế giới hiện nay đều nằm trong khuôn khổ của Hệ đơn vị quốc tế. Hiện tại, SI thừa nhận bảy đơn vị cơ bản là đơn vị đo độ dài (mét, ký hiệu là m), khối lượng (kilôgam, kg), thời gian (giây, s), cường độ dòng điện (ampe, A), nhiệt độ nhiệt động lực (kenvin, K), lượng chất (mol, mol) và cường độ sáng (candela, cd). Định nghĩa của các đơn vị cơ bản này đề cập đến các chất sau: platin-iridi (để làm ra kilôgam nguyên mẫu), xezi-133 (để xác định giây), nước (để xác định

kenvin) và cacbon-12 (để xác định mol). Có các quan điểm khác nhau về việc liệu các chất này có nằm trong định nghĩa về mẫu chuẩn hay không (2.3).

Chắc chắn các vật liệu như vậy có trạng thái riêng biệt như các chất đã được xác định mà SI dựa vào. Vì việc thể hiện các đơn vị có thể bao hàm các chất/vật liệu khác nên việc áp dụng tùy thuộc hoàn toàn vào định nghĩa đơn vị đó.

#### 5.4.2 Vai trò của mẫu chuẩn trong việc có được các đơn vị dẫn xuất SI

Từ bảy đơn vị cơ bản của SI, một lượng lớn các đơn vị dẫn xuất của SI có được bằng cách kết hợp các đơn vị cơ bản thành các tích số và/hoặc thương số. Ví dụ, đơn vị dẫn xuất của nồng độ khối lượng được định nghĩa là  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  và đơn vị dẫn xuất của áp suất (có tên riêng là pascal, ký hiệu là Pa) được định nghĩa là  $\text{m}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$ . Các đơn vị dẫn xuất phụ thuộc hoàn toàn vào các chất mà đơn vị cơ bản dựa vào (xem 5.4.1). Trên thực tế, các đơn vị dẫn xuất thường không có được từ các đơn vị cơ bản mà từ các CRM có giá trị tinh chất được chấp nhận. Do đó, sự khác nhau của các chất/vật liệu có thể liên quan đến việc xác định đơn vị dẫn xuất (ví dụ 1 và 2 dưới đây) hoặc thậm chí cả các đơn vị cơ bản (ví dụ 3 dưới đây).

VÍ DỤ 1: Đơn vị SI của độ nhớt động, pascal giây ( $\text{Pa}\cdot\text{s} = \text{m}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ) có thể có được bằng cách lấy giá trị một mẫu nước tinh lọc là 0,001 002 Pa·s ở 20 °C.

VÍ DỤ 2: Đơn vị SI của nhiệt dung mol, jun trên mol kenvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) có thể có được bằng cách lấy giá trị alumin- $\alpha$  tinh chế là 79,01  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ở 25 °C.

VÍ DỤ 3: Đơn vị SI của nhiệt độ, kenvin, có thể có được ở nhiệt độ  $T_1$  ( $273,15\text{ K} < T_1 < 903,89\text{ K}$ ) bất kỳ từ phép đo điện trở của dây platin nguyên chất tại điểm ba của nước tinh khiết, tại điểm đông đặc của thiếc nguyên chất và tại điểm đông đặc của kẽm nguyên chất, kết hợp với sử dụng các biểu thức toán học qui định.

#### 5.4.3 Mối liên hệ giữa hóa phân tích với Hệ đơn vị quốc tế

Cần chú ý rằng các chất hóa học tinh chế (thường gọi là "nguyên chất") đã được nêu trong các ví dụ từ 1 đến 3 (5.4.2). Phép đo độ tinh khiết, hoặc chung hơn là thành phần hóa học của vật liệu, thuộc lĩnh vực hóa phân tích. Ngoài sự phụ thuộc của SI vào các hóa chất, sự phụ thuộc của hóa phân tích vào SI cũng cần được xem xét. Hiện tại, trong các phép đo, hầu hết các nhà hóa phân tích sử dụng các đơn vị thuộc SI (tất cả các đơn vị cơ bản ngoại trừ candela và nhiều đơn vị dẫn xuất khác). Tuy nhiên, việc phân tích thành phần còn phụ thuộc vào một khái niệm là loại hóa chất tinh khiết có thành phần hóa học của các chất và vật liệu khác được cho biết thông qua việc viện dẫn qui luật thay đổi về hóa và hóa học lượng pháp.

Từ một hoặc nhiều loại hóa chất tinh khiết, được coi là chuẩn đầu, có thể xây dựng sơ đồ thứ bậc đo lường cho hóa phân tích tương tự như với các phép đo vật lý. Ví dụ về các chuẩn đo lường này là:

a) điện tử, có thể liên hệ với các loại khác bằng phân tích điện-hóa;

b) cacbon-12, có thể liên hệ với các loại khác về nguyên lý bằng phép đo phổ khối lượng, phép đo theo qui luật Raoult hoặc phép đo thể tích với khí mật độ thấp, v.v...;

c) thành phần hoặc hợp chất có độ tinh khiết cao, có thể liên hệ với các loại khác bằng phương pháp điện-hóa, phương pháp trọng lượng, chuẩn độ, phương pháp đo phổ, v.v...

Trong nhiều trường hợp "các loại khác" đề cập trong các ví dụ này sẽ được dùng làm CRM. Nhiều chất có thể đáp ứng vai trò trung gian này giữa chuẩn phân tích đầu và chuẩn công tác bằng nhiều kỹ thuật và các phản ứng hóa học khác nhau mà nhà phân tích có thể sử dụng. Khái niệm tinh liên kết chuẩn sử dụng trong hóa phân tích cũng nhiều như trong các lĩnh vực đo lường khoa học khác. Chất lượng của kết quả phân tích hóa học sẽ được nâng cao nếu có thể nêu rõ tinh liên kết chuẩn của kết quả theo tinh liên kết chuẩn của phương tiện, vật độ và CRM sử dụng. Trong hầu hết các trường hợp, tinh liên kết chuẩn cũng sẽ phụ thuộc vào trị số của khối lượng nguyên tử tương đối (trước đây gọi là "trọng lượng nguyên tử") dùng trong các tính toán; nguồn này cần được nhà phân tích ghi lại.

## **5.5 Xác định và lập thang đo qui ước**

### **5.5.1 Qui định chung**

Nhiều thang đo đã được sử dụng từ những nền văn minh đầu tiên. Hầu hết chúng đều có nguồn gốc là qui ước, độc lập và không chính xác. Tiến bộ khoa học và kỹ thuật cũng như thương mại quốc tế kéo theo nhu cầu và khả năng có một hệ đơn vị quốc tế duy nhất, hợp lý, nhất quán, SI, đã được chấp nhận chính thức trên toàn cầu. Tuy nhiên, một số loại phép đo nhất định không thể áp dụng được SI, cần phải thiết lập, duy trì và sử dụng các đơn vị qui ước nhất định không thuộc phạm vi của SI. Trong các trường hợp khác, đơn vị liên quan đến đại lượng cần đo nằm trong khuôn khổ của SI nhưng việc tái tạo đơn vị đó theo định nghĩa về kỹ thuật là khó khăn và tốn kém. Do đó sẽ thuận lợi hơn nếu thực hiện phép đo trên thang đo thực của giá trị qui chiếu ấn định cho tính chất vật liệu. Mặc dù thang giá trị qui chiếu và thang đo qui ước về lý thuyết là khác nhau nhưng chúng tương tự về mặt sử dụng mẫu chuẩn và do đó chúng cùng được coi là thang đo qui ước.

Thang đo qui ước dựa trên các giá trị ấn định cho mẫu chuẩn. Giá trị ấn định được nêu trong tiêu chuẩn qui định kỹ thuật, các khuyến nghị quốc tế hoặc các tài liệu tham khảo khác; do đó, mẫu chuẩn tạo ra một điểm mốc trên thang đo qui ước cần có chất lượng như nhau trên toàn thế giới. Các CRM thuộc loại này được chứng nhận đối với các giá trị thuộc tính, nghĩa là chúng được đo bằng thiết bị tiêu chuẩn với phương pháp chuẩn, trong phòng thí nghiệm đo lường hoặc phòng thí nghiệm được ủy quyền khác.

Bằng chứng cho thấy các CRM chỉ đảm bảo các điểm mốc của một thang đo. Phép đo trên một thang đo đòi hỏi điểm mốc và hàm toán học đi qua nó, hoặc hai hoặc nhiều điểm mốc với phương tiện nội suy cho trước giữa chúng.

CHÚ THÍCH: Có một số thang đo gián đoạn đặc biệt, ví dụ như thang đo Mohs' để đo độ cứng trong phép thử

địa chất. Thang đo này dựa trên mười khoáng chất được ấn định mười cấp độ cứng; mỗi khoáng chất cứng hơn lại xóa đi loại ít cứng hơn.

Thang đo qui ước có hai thành phần cơ bản: mẫu chuẩn được chứng nhận, cung cấp (các) điểm mốc, và tiêu chuẩn qui định kỹ thuật (hoặc tài liệu tương tự), cung cấp phương pháp đo. Cả hai thành phần cần được xác định nghiêm ngặt để đảm bảo tính tương thích của phép đo trên thang đo qui ước.

Tiêu chuẩn qui định kỹ thuật cung cấp thông tin chi tiết cần thiết để thiết lập và sử dụng thang đo dựa trên các giá trị ấn định; hoặc có thể đưa ra các giao thức đối với các qui trình thực nghiệm và tính toán được sử dụng trong các phép đo tùy thuộc vào các giá trị ấn định. Nên qui định các yêu cầu của mẫu chuẩn được chứng nhận trong cùng một tiêu chuẩn qui định kỹ thuật trong đó mô tả phương pháp đo. Bằng các CRM cần thiết và các tiêu chuẩn qui định kỹ thuật liên quan, người sử dụng có thể tạo lập thang đo và với sự trợ giúp của thang đo này, người sử dụng có thể đo mẫu hoặc hiệu chuẩn phương tiện đo.

Để ước lượng độ không đảm bảo của phép đo trên thang đo, người sử dụng cần xem xét độ không đảm bảo khi tạo ra thang đo và độ không đảm bảo kèm theo việc xác định các điểm mốc của nó bằng CRM. Đôi khi, người sử dụng đòi hỏi mức độ không đảm bảo trong sử dụng cuối thấp hơn độ không đảm bảo của điểm mốc xác định bởi CRM (ví dụ trong phép đo pH của máu). Người sử dụng cần nhận thức rằng độ không đảm bảo của phép đo trên thang đo nhất thiết phải cao hơn độ không đảm bảo của điểm mốc. Các phép đo được lặp lại của CRM và việc thiết lập thang đo (chọn các điểm phù hợp, các đặc trưng và độ lặp lại của phương tiện nội suy, v.v...) cũng đóng góp vào độ không đảm bảo tổng thể.

Việc chọn các CRM để xác định các điểm mốc của thang đo cần được định hướng bằng độ không đảm bảo mà sử dụng cuối yêu cầu. Để giảm thiểu độ không đảm bảo của giá trị đo được trên thang đo, người sử dụng cần sử dụng các CRM đã được chứng nhận theo các đơn vị của thang đo. Rõ ràng là người sử dụng cần phải quen với tất cả các thông tin liên quan về phương pháp thiết lập thang đo và các hướng dẫn để sử dụng đúng CRM.

Trong một số trường hợp nhất định, nếu các CRM được chứng nhận theo đơn vị của thang đo không có sẵn hoặc đắt, hoặc nếu như không cần sử dụng chúng ở mức độ không đảm bảo đo đó thì người sử dụng có thể sử dụng các hợp chất hóa học nguyên chất để xác định điểm mốc. Nếu chọn phương pháp này thì người sử dụng cần nhận thức về mối quan hệ giữa tính nguyên chất của vật liệu và tính chất mà thang đo dựa vào, và chỉ có thể ước lượng thô độ không đảm bảo đo.

Có rất nhiều thang đo qui ước khác nhau và phương pháp ứng dụng các CRM để xác định chúng cũng rất khác nhau. Một số ví dụ được cho trong các tiêu chuẩn tham khảo (xem Tài liệu tham khảo) để minh họa các đặc trưng khác biệt của một số loại thang đo qui ước.

### **5.5.2 Thang nhiệt độ quốc tế**

Đơn vị nhiệt độ nhiệt động lực, kenvin, được định nghĩa là  $1/273,16$  của nhiệt độ nhiệt động lực của điểm ba của nước. Kenvin thường được xác định trực tiếp bằng cách lấy trung bình sự thiết lập trạng thái cân bằng nhiệt của điểm ba của nước. Nhiệt độ nhiệt động lực là đại lượng gia tăng, việc xác định kenvin thông qua điểm ba của nước là cần thiết nhưng không phải là điều kiện đủ để cho phép đo các nhiệt độ khác. Một số loại phương tiện chuẩn đầu cũng cần thiết, ví dụ một số loại nhiệt kế khí hoặc nhiệt kế bức xạ toàn phần.

Các phép đo nhiệt độ thực tế không được thực hiện với nhiệt kế chuẩn đầu; chúng khó sử dụng và không thể phối hợp độ nhạy và độ tái tạo của các nhiệt kế chuẩn thứ ví dụ như nhiệt kế điện trở platin hoặc cặp nhiệt điện. Để cung cấp các phương tiện có khả năng tái tạo, để tiếp cận đưa các phép đo nhiệt độ thực tế tới nhiệt độ nhiệt động lực, thang nhiệt độ thực dụng thỏa thuận quốc tế đã ra đời.

Hiện tại thang đo này là Thang nhiệt độ quốc tế 1990 (ITS-90).

ITS-90 bao gồm:

- một tập hợp các điểm mốc (thường là điểm nóng chảy, điểm đông đặc hoặc điểm ba của khí hoặc kim loại);
- nhiệt kế nội suy chuẩn thứ có công thức nội suy qui định;
- một tập hợp các hướng dẫn và khuyến cáo để thiết lập thang đo.

Trong hầu hết phạm vi từ nhiệt độ heli lỏng tới khoảng  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ITS-90 có thể xác định được với độ không đảm bảo khoảng vài millikenvin.

### **5.5.3 Thang đo pH**

Vì qua thực nghiệm không thể đo được hoạt độ tuyệt đối của một ion đơn lẻ nên giá trị pH được thừa nhận là đại lượng vật lý không chính xác. Để pH đo được có trị số có ý nghĩa càng nhiều càng tốt, thang đo pH qui ước đã được ấn định, thang này được xác định bởi các dung dịch chuẩn có giá trị pH ấn định. Các giá trị này được xác định bằng cách đo sức điện động (e.m.f.) của tế bào hydro bạc/bạc clorua không chuyển đổi và bằng một phương pháp tính toán cho trước, dựa trên qui ước.

Các tiêu chuẩn qui định kỹ thuật quốc gia khác nhau mô tả các phương pháp chuẩn bị và ấn định giá trị pH cho các dung dịch chuẩn. Độ không đảm bảo của các giá trị được chứng nhận của các dung dịch chuẩn này được giới hạn tới vài phần ngàn đơn vị pH.

### **5.5.4 Thang trị số octan**

Thang trị số octan được xác định bằng các qui định kỹ thuật tiêu chuẩn chung giữa ASTM và IP. Các tiêu chuẩn quốc tế [8], [9] cũng như một số tiêu chuẩn quốc gia viện dẫn đến các tài liệu này. ASTM D 2699-95a/IP 237 và ASTM D 2700- 95a/IP 236 mô tả các phương pháp thử các đặc trưng tiếng

nổ của nhiên liệu động cơ bằng phương pháp nghiên cứu và bằng phương pháp động cơ. Trong cả hai tiêu chuẩn, trị số octan của một nhiên liệu được xác định bằng cách so sánh xu hướng kích nổ của nhiên liệu đó với các hỗn hợp nhiên liệu chuẩn ASTM có trị số octan cho trước trong các điều kiện vận hành tiêu chuẩn. Các mẫu chuẩn và phụ kiện để pha trộn được cho trong các phụ lục của cả hai tiêu chuẩn.

Tiêu chuẩn ASTM viện dẫn NIST SRM No. 1816a (iso-octan, độ nguyên chất 99,987 %) và SRM No. 1815a (n-heptan, độ nguyên chất 99,987 %). Nguyên tắc sử dụng các vật liệu này nằm trong việc chứng nhận Nhiên liệu chuẩn thử nghiệm tiếng nổ ASTM thương phẩm. Qui định kỹ thuật cho các nhiên liệu chuẩn này được nêu trong tiêu chuẩn, trong đó liệt kê cả các nhà cung cấp. Nhà cung cấp cần có trách nhiệm đáp ứng các qui định kỹ thuật đối với các nhiên liệu chuẩn này. Chứng nhận của ASTM dựa trên các tính chất vật lý của mẫu. Nhà cung cấp được yêu cầu thử nghiệm mẫu chuẩn cần chứng nhận, đồng thời thử nghiệm SRM tương ứng để cung cấp tính liên kết chuẩn của việc sản xuất với mẫu chuẩn được chấp nhận. ASTM ban hành giấy chứng nhận cho nhà cung cấp, ủy quyền cho nhà cung cấp đảm bảo rằng vật liệu chuyển đến đã được thử nghiệm và cung cấp các kết quả thử nghiệm.

## **6 Đánh giá quá trình đo**

### **6.1 Các trường hợp cần xem xét**

#### **6.1.1 Một phòng thí nghiệm**

Thủ tục thử nghiệm bao gồm kiểm tra độ đúng và/hoặc độ chụm của phương pháp đo mà một phòng thí nghiệm cụ thể áp dụng. Phòng thí nghiệm sử dụng CRM để kiểm tra quá trình đo ở thời điểm bất kỳ, vì bất kỳ lý do cụ thể nào.

#### **6.1.2 Chương trình liên phòng thí nghiệm**

Trong trường hợp này, thủ tục thử nghiệm được thực hiện bởi một số phòng thí nghiệm như bộ phận của một chương trình có tổ chức, ví dụ như mô tả trong các phần khác nhau của TCVN 6910 (ISO 5725) [10]. Mục đích của chương trình này là thiết lập các đặc trưng tính năng của phương pháp đo, theo đó phòng thí nghiệm điển hình có thể so sánh tính năng riêng của mình.

## **6.2 Yêu cầu về giới hạn**

### **6.2.1 Yêu cầu chung**

Để đáp ứng yêu cầu, thủ tục đo khi áp dụng cho CRM phải đưa ra các kết quả có độ đúng và/hoặc độ chụm trong phạm vi giới hạn đã xác định trước. Giới hạn độ chụm thường được biểu thị dưới dạng độ lệch chuẩn, còn yêu cầu về độ đúng được biểu thị dưới dạng độ chệch của kết quả đo theo giá trị



## TCVN 8056 : 2008

chứng nhận. Các giới hạn này có thể xuất hiện từ nhiều nguồn khác nhau.

### 6.2.2 Giới hạn pháp lý

Giới hạn pháp lý là những giới hạn yêu cầu bởi qui tắc hoặc luật lệ; ví dụ, nhiều quốc gia đòi hỏi qui trình phân tích dioxin lưu huỳnh trong không khí có độ đúng và độ chụm nhất định.

### 6.2.3 Giới hạn trong chương trình công nhận

Trong hầu hết các trường hợp, giới hạn độ không đảm bảo là giá trị đồng thuận giữa nhiều bên liên quan, ví dụ nhà sản xuất, người tiêu dùng và cá nhân độc lập. Vì lý do này, trong hầu hết các trường hợp, các giới hạn này được rút ra từ một số giá trị thực tế, ví dụ các giá trị thu được từ kết quả của chương trình chứng nhận CRM, các thử nghiệm quốc tế của các tiêu chuẩn quốc tế, v.v...

### 6.2.4 Giới hạn do người sử dụng qui trình đưa ra

Trong trường hợp này, phòng thí nghiệm hoặc tổ chức có bộ phận phòng thí nghiệm, tự đặt ra giới hạn độ chệch và độ chụm, ví dụ giới hạn do các yêu cầu thương mại đặt ra.

### 6.2.5 Giới hạn từ kinh nghiệm trước đó

Trong trường hợp này các giới hạn độ chệch và độ chụm của quá trình đo cần thử nghiệm được dựa trên các giới hạn thu được từ các quá trình đo trước đó.

## 6.3 Lựa chọn CRM

### 6.3.1 Sự liên quan tới qui trình đo

Người sử dụng phải quyết định tính chất nào của CRM có liên quan đến qui trình đo, có tính đến phương pháp chứng nhận, công bố về mục đích sử dụng dự kiến và hướng dẫn sử dụng đúng CRM trên giấy chứng nhận.

- a) **Mức.** CRM cần có các tính chất ở mức độ thích hợp với mức độ mà quá trình đo dự kiến sử dụng, ví dụ nồng độ.
- b) **Chất nền.** CRM cần có chất nền càng gần càng tốt với chất nền của vật liệu cần trải qua quá trình đo, ví dụ cacbon trong thép hợp kim thấp hoặc cacbon trong thép không gỉ.
- c) **Dạng.** CRM có thể ở trạng thái và dạng vật lý bất kỳ, ví dụ rắn, khí, v.v... Nó có thể là một mẫu thử nghiệm hoặc vật phẩm được sản xuất hoặc dạng bột. Có thể cần có sự chuẩn bị. CRM phải được sử dụng ở dạng tương tự với mẫu cần đo.
- d) **Số lượng.** Lượng CRM phải đủ cho toàn bộ chương trình thực nghiệm, bao gồm một lượng dự phòng nhất định nếu cần. Tránh việc có thêm các lô CRM dự phòng mới trong một quá trình đo đã cho.



e) **Độ ổn định.** Bất cứ khi nào có thể, CRM cần có các tính chất ổn định trong suốt quá trình thí nghiệm. Có ba trường hợp:

- 1) các tính chất ổn định và không cần biện pháp dự phòng nào;
- 2) giá trị của tính chất được chứng nhận có thể bị ảnh hưởng bởi điều kiện bảo quản, trong trường hợp đó cần lưu giữ bình chứa, cả trước và sau khi mở, theo cách thức mô tả trong giấy chứng nhận;
- 3) các tính chất (thay đổi theo tỷ lệ cho trước) ở những thời điểm cụ thể được xác định trong giấy chứng nhận kèm theo CRM.

f) **Độ không đảm bảo chấp nhận được của giá trị chứng nhận.** Độ không đảm bảo của giá trị chứng nhận cần tương thích với yêu cầu về độ đúng và độ chụm nêu trong 6.2.

### 6.3.2 Loại hình chứng nhận CRM

Việc lựa chọn loại hình chứng nhận CRM được quyết định bởi thông tin cần thiết cho chương trình thực nghiệm. Chi tiết xem trong ISO Guide 35 [4].

## 6.4 Qui trình thực nghiệm

### 6.4.1 Qui định chung

Cần phải khẳng định qui trình đo, nghĩa là phải có tài liệu bằng văn bản nêu toàn bộ nội dung chi tiết. Không được có thay đổi về qui trình trong quá trình thực nghiệm.

### 6.4.2 Kiểm tra độ đúng và độ chụm của phép đo do một phòng thí nghiệm thực hiện

#### 6.4.2.1 Qui định chung

Việc kiểm tra độ chụm của qui trình đo do một phòng thí nghiệm áp dụng bao gồm việc so sánh độ lệch chuẩn trong phạm vi phòng thí nghiệm trong các điều kiện lặp lại (hoặc các điều kiện xác định khác) với giá trị độ lệch chuẩn yêu cầu.

Kiểm tra độ đúng của quá trình đo do một phòng thí nghiệm áp dụng bao gồm việc so sánh trung bình của các kết quả đo với giá trị được chứng nhận của CRM. Khi thực hiện so sánh này, cần tính đến thành phần độ chụm của qui trình đo giữa các phòng thí nghiệm.

#### 6.4.2.2 Số các phép đo lặp lại

Số các phép đo lặp lại,  $n$ , cần thiết phụ thuộc chủ yếu vào giá trị của  $\alpha$  và  $\beta$  và đối giả thiết được chọn để đánh giá độ chụm.

Bảng 1 thể hiện quan hệ giữa bậc tự do  $\nu$  (trong trường hợp này  $\nu = n - 1$ ) và tỉ số của độ lệch chuẩn trong phạm vi phòng thí nghiệm của quá trình đo,  $\sigma_w$ , và giá trị yêu cầu của độ lệch chuẩn trong phạm

vi phòng thí nghiệm,  $\sigma_{wo}$ , đối với các giá trị khác nhau của  $\beta$  tại  $\alpha = 0,05$ . Ví dụ, với  $n = 10$  xác suất để phương sai của kết quả đo sẽ vượt qua thử nghiệm  $\chi^2$  tương ứng tại  $\alpha = 0,05$  là không quá 1 % khi độ lệch chuẩn trong phạm vi phòng thí nghiệm,  $\sigma_w$ , của quá trình đo bằng hoặc lớn hơn 2,85 lần giá trị  $\sigma_{wo}$  yêu cầu.

**6.4.2.3 CRM**

Người sử dụng cần xác nhận tính thích hợp của CRM liên quan đến giá trị chứng nhận với độ không đảm bảo, phương pháp mô tả đặc trưng, ngày chứng nhận, công bố về mục đích sử dụng dự kiến, ngày hết hiệu lực (đặc biệt đối với CRM không ổn định tương đối), điều kiện bao gói và bảo quản cũng như các chỉ dẫn đặc biệt để sử dụng đúng như nêu trong giấy chứng nhận và kích cỡ của phần thử nghiệm cần thiết cho quá trình đo.

**Bảng 1 – Tỷ số của độ lệch chuẩn của quá trình đo so với giá trị yêu cầu đối với các giá trị  $\beta$  khác nhau và bậc tự do  $\nu$  tại  $\alpha = 0,05$**

$\nu$	$\alpha = 0,05$			
	$\beta = 0,01$	$\beta = 0,05$	$\beta = 0,1$	$\beta = 0,5$
1	159,5	31,3	15,6	2,73
2	17,3	7,64	5,33	2,08
3	6,25	4,71	3,66	1,82
4	5,65	3,65	2,99	1,68
5	4,47	3,11	2,62	1,59
6	3,80	2,77	2,39	1,53
7	3,37	2,55	2,23	1,49
8	3,07	2,38	2,11	1,45
9	2,85	2,26	2,01	1,42
10	2,67	2,15	1,94	1,40
12	2,43	2,01	1,83	1,36
15	2,19	1,85	1,71	1,32
20	1,95	1,70	1,59	1,27
24	1,83	1,62	1,52	1,25
30	1,71	1,54	1,46	1,22
40	1,59	1,45	1,38	1,19
60	1,45	1,35	1,30	1,15
120	1,30	1,24	1,21	1,11

**6.4.2.4 Phép đo**

Người sử dụng cần thực hiện các phép đo lặp lại độc lập. "Độc lập" theo nghĩa thực tế nghĩa là kết

quả lặp lại không bị ảnh hưởng bởi các kết quả lặp lại trước đó. Thực hiện các phép đo lặp lại nghĩa là lặp lại toàn bộ qui trình. Ví dụ, trong phân tích hóa học vật liệu rắn, cần lặp lại qui trình từ việc cân phân chia thử nghiệm tới số đọc cuối cùng hoặc việc tính toán kết quả. Việc lấy các phần nhỏ từ cùng một dung dịch mẫu không phải là lặp lại độc lập.

Có thể có được các phép đo lặp lại độc lập theo nhiều cách tùy thuộc vào tính chất của quá trình. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, không nên lặp lại song song vì sai số phạm phải ở giai đoạn bất kỳ có thể ảnh hưởng tới toàn bộ các lần lặp lại. Ví dụ, trong trường hợp phân tích quặng sắt, tiến hành lặp lại qui trình phân tích ở các thời điểm khác nhau và bao gồm việc hiệu chuẩn thích hợp.

Nếu cần, các kết quả đo có thể được xem xét kỹ về các giá trị bất thường bằng cách sử dụng các nguyên tắc qui định trong TCVN 6910-2 (ISO 5725-2). Cần lưu ý rằng số giá trị bất thường nghi ngờ vượt quá qui định thể hiện việc có vấn đề trong quá trình đo.

#### 6.4.2.5 Đánh giá độ chụm

Độ chụm của quá trình đo được đánh giá bằng cách so sánh độ lệch chuẩn trong phạm vi phòng thí nghiệm ở các điều kiện lặp lại với giá trị yêu cầu về độ lệch chuẩn trong phạm vi phòng thí nghiệm,  $\sigma_{wo}$ .

Tính giá trị trung bình,  $\bar{x}$ , và độ lệch chuẩn,  $s_w$ :

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (1)$$

$$s_w = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (2)$$

trong đó

$x_i$  là kết quả cá thể;

$n$  là số lượng kết quả bao gồm cả các giá trị bất thường.

Tính tỷ số dưới đây:

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 \quad (3)$$

trong đó  $\sigma_{wo}$  là giá trị yêu cầu của độ lệch chuẩn trong phạm vi phòng thí nghiệm.

$$\chi_{\text{bảng}}^2 = \frac{\chi_{(n-1); 0,95}^2}{n-1}$$

= phân vị mức 0,95 của phân bố  $\chi^2$  ở bậc tự do  $(n-1)$  chia cho bậc tự do  $(n-1)$

Kết luận:

$\chi_c^2 \leq \chi_{\text{bảng}}^2$  : Không có bằng chứng là quá trình đo không chụm như yêu cầu.

$\chi_c^2 > \chi_{\text{bảng}}^2$  : Có bằng chứng là quá trình đo không chụm như yêu cầu.

#### 6.4.2.6 Đánh giá độ đúng

Độ đúng của quá trình đo được kiểm tra bằng cách so sánh giá trị trung bình  $\bar{x}$  với giá trị được chứng nhận,  $\mu$ .

Có hai yếu tố đóng góp vào sự khác biệt giữa giá trị được chứng nhận và các kết quả đo

- độ không đảm bảo của giá trị được chứng nhận;
- độ không đảm bảo của các kết quả của quá trình đo được đánh giá biểu thị bằng độ lệch chuẩn  $\sigma_D$ .

Đối với CRM được chuẩn bị theo ISO Guide 35 [4], độ không đảm bảo của giá trị được chứng nhận cần nhỏ so với  $\sigma_D$ , độ lệch chuẩn đi kèm với quá trình đo. Điều kiện chung dưới đây được sử dụng làm tiêu chí chấp nhận:

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad (4)$$

trong đó  $a_1$  và  $a_2$  là giá trị hiệu chỉnh được người thí nghiệm chọn trước theo giới hạn hoặc điều kiện về kinh tế hoặc kỹ thuật.

Độ lệch chuẩn kèm theo quá trình đo,  $\sigma_D$ , phát sinh từ thực tế là qui trình đo thực hiện trên cùng một vật liệu, nói chung, không mang lại kết quả đồng nhất mỗi khi được áp dụng. Sự biến thiên này đóng góp vào sai số ngẫu nhiên không tránh khỏi vốn có trong mọi quá trình đo do không thể kiểm soát được hoàn toàn các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả của phép đo. Biến thiên ngẫu nhiên này của kết quả đo cần được tính đến khi đánh giá độ đúng của qui trình. Với mục đích này, biến thiên ngẫu nhiên có thể chia thành hai phần:

- trong phạm vi phòng thí nghiệm, hoặc biến thiên ngắn hạn, có trung bình giữa không và độ lệch chuẩn  $\sigma_w$ ; ước lượng của  $\sigma_w$  được cho bằng  $s_w$  trong công thức (2);
- biến thiên giữa các phòng thí nghiệm, có trung bình giữa không và độ lệch chuẩn  $\sigma_{Lm}$ . Sự biến thiên này là do một hoặc kết hợp nhiều yếu tố như người thao tác, thiết bị, phòng thí nghiệm, thời gian, v.v... Khi đánh giá thực nghiệm được tiến hành bởi một phòng thí nghiệm duy nhất thì không thể xác định trực tiếp  $\sigma_{Lm}$ . Trong nhiều trường hợp, có thể thay thế  $\sigma_{Lm}$  bằng độ lệch chuẩn  $\sigma_1$  thu được trong các điều kiện độ chụm trung gian là đủ. Nếu không thì có thể sử dụng  $\sigma_L$  lấy từ giấy chứng nhận của CRM, hoặc từ các nguồn khác như tiêu chuẩn quốc tế thích hợp, thay cho  $\sigma_{Lm}$ .

Do đó, giá trị  $\sigma_D^2$  được cho bởi tổng của hai loại biến thiên ngẫu nhiên:

$$\sigma_D^2 = \sigma_{Lm}^2 + \frac{s_w^2}{n} \quad (5)$$

trong đó  $n$  là số lần xác định lặp lại để đánh giá quá trình đo do phòng thí nghiệm đánh giá thực hiện.

Đối với nhiều quá trình đo,  $\sigma_w$  là nhỏ so với  $\sigma_{Lm}$ ; do đó, đối với số lần lặp lại lớn ( $n > 10$ ),  $\sigma_D$  trong công thức (5) có thể được tính với  $\sigma_{Lm}$  hoặc  $\sigma_L$ . Vì vậy, trong trường hợp này điều kiện (4) có thể đơn giản hóa thành:

$$-a_2 - 2\sigma_{Lm} \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_{Lm} \quad (6)$$

#### 6.4.2.7 Ví dụ – Phân tích hàm lượng sắt trong quặng sắt

a) Mục đích nghiên cứu:

Để kiểm tra xem một phương pháp phân tích nào đó (phương pháp A) là đủ chụm và không chệch bằng cách sử dụng CRM quặng sắt trong trường hợp  $a_2 = a_1 = 0$ .

b) Thông tin chứng nhận:

CRM có sẵn được chứng nhận bởi một chương trình liên phòng đối với 13 thành phần, bao gồm cả sắt.

$$\mu = 60,73 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_{wo} = 0,09 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_L = 0,20 \% \text{ Fe}$$

c) Phân tích:  $n = 11$  sau khi sắp xếp:

$$x_i(\% \text{ Fe}) \quad 60,7 \quad 60,8 \quad 60,8 \quad 60,9 \quad 60,9 \quad 60,9 \quad 61,0 \quad 61,0 \quad 61,1 \quad 61,2 \quad 61,9$$

Phép kiểm nghiệm Grubbs đối với các giá trị bất thường  $x_{(11)}$  là một nghi ngờ.

$$G_{(11)} = \frac{x_{(11)} - \bar{x}}{s_w} = \frac{61,9 - 61,018}{0,325} = 2,713$$

Giá trị tới hạn đối với  $n = 11$  tại 5 % là 2,234 và tại 1 % là 2,485. Vì vậy,  $x_{(11)}$  là một giá trị bất thường và cần loại bỏ. Các dữ liệu còn lại cần được sử dụng cho tính toán tiếp theo. Giá trị  $n$  mới là 10.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} = 60,930 \% \text{ Fe}$$

$$s_w = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} = 0,149 \% \text{ Fe}$$

## TCVN 8056 : 2008

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left( \frac{0,149}{0,090} \right)^2 = 2,76$$

$$\chi_{\text{bảng}}^2 = \frac{\chi_{9; 0,95}^2}{9} = 1,88$$

$$\chi_c^2 > \chi_{\text{bảng}}^2$$

Tóm lại, có bằng chứng để gọi ý là độ lệch chuẩn trong phạm vi phòng thí nghiệm của phương pháp A không tốt như yêu cầu. Phương pháp này cần được nghiên cứu về mặt hóa học và cần được cải thiện

d) Đánh giá thứ hai:  $n = 10$

Tập hợp kết quả phân tích thứ hai, sau khi cải tiến phương pháp, là:

$$x_i = 60,94 \quad 60,99 \quad 61,04 \quad 61,06 \quad 61,06 \quad 61,09 \quad 61,10 \quad 61,14 \quad 61,21 \quad 61,24$$

Quan sát bằng mắt các kết quả cho thấy không có lý do để nghi ngờ rằng có giá trị bất thường; vì thế phép kiểm nghiệm Grubbs là không cần thiết.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} = 61,087 \% \text{ Fe} \sim 61,09 \% \text{ Fe}$$

$$s_w = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} = 0,092 \% \text{ Fe}$$

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left( \frac{0,092}{0,090} \right)^2 = 1,04 < \chi_{\text{bảng}}^2$$

$$|\bar{x} - \mu| = 61,09 - 60,73 \\ = 0,36 \% \text{ Fe}$$

$$2\sigma_L = 0,40 \% \text{ Fe}$$

$$|\bar{x} - \mu| < 2\sigma_L$$

Do đó, phương pháp này là phương pháp có độ không chệch như yêu cầu.

### 6.4.3 Đánh giá quá trình đo bằng chương trình đo liên phòng

#### 6.4.3.1 Qui định chung

Một trong các tiêu chí quan trọng nhất mà quá trình đo phải thỏa mãn để đạt được trạng thái "chấp nhận rộng rãi" hoặc "tiêu chuẩn" là khả năng đưa ra các kết quả có độ đúng và độ chụm đủ cho việc

sử dụng cuối khi được áp dụng bởi người vận hành có trình độ. Trong hầu hết các trường hợp, độ đúng và độ chụm của quá trình này được đánh giá bởi một chương trình đo liên phòng trong đó các bên tham gia được chọn để cho một mẫu đại diện của các phòng thí nghiệm cuối cùng sẽ áp dụng quá trình đo đó. Thủ tục tiến hành chương trình đo liên phòng được mô tả trong TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) [10].

#### **6.4.3.2 Số phòng thí nghiệm tham gia, $p$ , và số phép đo lặp lại trên một phòng thí nghiệm, $n$**

Lý tưởng là các giá trị của  $p$  và  $n$  cần được chọn theo giới hạn độ chệch giữa giá trị được chứng nhận của CRM và giá trị thu được qua chương trình đo liên phòng,  $M$ , mức ý nghĩa,  $\alpha$ , và rủi ro loại II,  $\beta$ . Trong nhiều trường hợp, việc chọn  $p$  và  $n$  được giới hạn bởi tính sẵn có của các phòng thí nghiệm tham gia. Quy trình chi tiết để tính toán giá trị  $p$  và  $n$  lý tưởng được mô tả trong 6.4.3.7.

#### **6.4.3.3 Thí nghiệm**

##### **6.4.3.3.1 Qui định chung**

Một chương trình đo liên phòng thường được tiến hành như một phần của thí nghiệm để ước lượng độ chụm của phương pháp. Quy trình chi tiết đối với việc thực hiện thí nghiệm này được mô tả trong TCVN 6910 (ISO 5725) [10].

##### **6.4.3.3.2 Kiểm tra và phân bố CRM**

a) CRM cần được kiểm tra như mô tả trong 6.4.2.3.

b) Trường hợp việc chia nhỏ đơn vị CRM trước khi phân phối là không tránh khỏi thì phải thực hiện hết sức cẩn trọng để tránh có thêm sai số. Cần tham khảo các tiêu chuẩn quốc tế liên quan về chia nhỏ mẫu. Nếu đơn vị của CRM có dạng cố định, ví dụ như đĩa kim loại, thì cần chọn các đơn vị trên cơ sở phân bố ngẫu nhiên. Nếu quá trình đo là không phá hủy thì tất cả các phòng thí nghiệm trong chương trình đo liên phòng thí nghiệm có thể được cho cùng một đơn vị CRM nhưng điều này sẽ kéo dài khoảng thời gian của chương trình.

##### **6.4.3.3.3 Phép đo**

Điều phối viên chương trình đo liên phòng thí nghiệm phải qui định số lượng phép đo lặp lại độc lập,  $n$ , mà mỗi phòng thí nghiệm cần thực hiện, và các yếu tố tổ chức của chương trình liên phòng như thời hạn giao nộp kết quả, kích cỡ phần thử nghiệm, v.v...

Phương pháp tính độ chụm của các kết quả của chương trình liên phòng được mô tả trong các phần của bộ TCVN 6910 (ISO 5725) [10].

#### **6.4.3.4 Đánh giá độ chụm**

##### **6.4.3.4.1 Qui định chung**

## TCVN 8056 : 2008

Độ chụm của quá trình đo áp dụng cho CRM được biểu diễn theo  $s_w$ , ước lượng độ lệch chuẩn trong phòng thí nghiệm, và  $s_{Lm}$  ước lượng độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm.

### 6.4.3.4.2 Độ chụm trong phòng thí nghiệm

Ước lượng độ lệch chuẩn trong phòng thí nghiệm của so sánh liên phòng,  $s_w$ , có thể so với giá trị  $\sigma_{wo}$  yêu cầu theo cách tương tự như mô tả trong 6.4.2.5 bằng:

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 \quad (3)$$

$$\chi_c^2 \text{ được so sánh với } \chi_{\text{bảng}}^2 = \frac{\chi_{p(n-1); 0.95}^2}{p(n-1)}$$

Kết luận:

$\chi_c^2 \leq \chi_{\text{bảng}}^2$ : Không có bằng chứng là độ chụm trong phòng thí nghiệm của quá trình đo không đạt như yêu cầu.

$\chi_c^2 > \chi_{\text{bảng}}^2$ : Có bằng chứng là độ chụm trong phòng thí nghiệm của quá trình đo không đạt như yêu cầu.

### 6.4.3.4.3 Độ chụm giữa các phòng thí nghiệm

Độ chụm giữa các phòng thí nghiệm có thể được đánh giá gián tiếp bằng cách sử dụng thống kê sau:

$$\chi_c^2 = \frac{s_w^2 + ns_{Lm}^2}{\sigma_{wo}^2 + n\sigma_L^2} \quad (7)$$

Độ lệch chuẩn của tử số thường không được ước lượng riêng, ước lượng của tử số thường thu được từ ANOVA. Đối với nhiều phương pháp thử, độ lệch chuẩn trong phòng thí nghiệm thường bằng hoặc nhỏ hơn độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm; trong trường hợp này, có thể đơn giản hóa công thức (7).

$$\chi_c^2 = \frac{ns_{Lm}^2}{n\sigma_L^2} = \frac{s_{Lm}^2}{\sigma_L^2} \quad (8)$$

$$\chi_c^2 \text{ được so sánh với } \chi_{\text{bảng}}^2 = \frac{\chi_{(p-1); 0.95}^2}{p-1}$$

Kết luận:

$\chi_c^2 \leq \chi_{\text{bảng}}^2$ : Không có bằng chứng là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm của quá trình đo không đạt như yêu cầu.



$\chi_c^2 > \chi_{\text{bảng}}^2$  : Có bằng chứng là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm của quá trình đo không đạt như yêu cầu.

#### 6.4.3.5 Đánh giá độ đúng

Độ đúng của quá trình đo được kiểm tra bằng cách so sánh  $\bar{x}$ , trung bình chung của chương trình đo liên phòng với giá trị được chứng nhận của CRM. Theo cách tương tự với 6.4.2.6, tiêu chí chấp nhận là:

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad (9)$$

trong đó  $\sigma_D$  là độ lệch chuẩn của trung bình chung của so sánh liên phòng đối với quá trình đo và được cho bằng:

$$\sigma_D^2 = \frac{s_{Lm}^2 + s_w^2 / n}{p} \quad (10)$$

Kết luận:

- 1) Nếu thỏa mãn điều kiện (9) thì không có bằng chứng là độ chệch của quá trình đo vượt quá giới hạn qui định bao gồm cả giá trị điều chỉnh.
- 2) Nếu không thỏa mãn điều kiện (9) thì có bằng chứng là độ chệch của quá trình đo vượt quá giới hạn qui định bao gồm cả giá trị điều chỉnh.

#### 6.4.3.6 Ví dụ

CRM được dùng để đánh giá độ đúng và độ chụm của phương pháp phân tích bằng so sánh liên phòng.

$$\mu = 60,73 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_{wo} = 0,09 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_L = 0,20 \% \text{ Fe}$$

a) Phương pháp đánh giá

Quặng sắt – Xác định hàm lượng sắt tổng – Phương pháp không ô nhiễm (oxy hóa axit pecloric)

b) Chương trình liên phòng

- Số phòng thí nghiệm tham gia: 35
- Số kết quả: 112 (một số phòng thí nghiệm không báo cáo số phép đo lặp lại qui định)

Giả định rằng điều phối viên chương trình quyết định rằng giới hạn độ chệch  $\pm 0,08 \% \text{ Fe}$  về kỹ thuật là hợp lý và/hoặc chấp nhận được; thì khi đó  $a_1 = a_2 = 0,08$ .

## TCVN 8056 : 2008

### c) Kết quả đánh giá

#### 1) Giá trị bất thường

Một tập hợp các kết quả của phòng thí nghiệm (hai giá trị) được nhận biết là giá trị bất thường do độ chụm kém và được loại khỏi tính toán tiếp theo.

$$p = 34$$

$$N = 110$$

$$n = N/p = 3,24$$

$$\bar{x} = 60,67 \% \text{ Fe}$$

$$s_w = 0,10 \% \text{ Fe}; p(n-1) = 76$$

$$s_{Lm} = 0,06 \% \text{ Fe}$$

#### 2) Kiểm nghiệm thống kê – Độ chụm

##### i) Trong phòng thí nghiệm

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left( \frac{0,10}{0,09} \right)^2 = 1,23$$

$$\chi_{\text{bảng}}^2 = \frac{\chi_{7,6; 0,95}^2}{76} = 1,28$$

$$\chi_c^2 < \chi_{\text{bảng}}^2$$

##### ii) Giữa các phòng thí nghiệm

$$\chi_c^2 = \frac{0,10^2 + (3,24 \times 0,06^2)}{0,09^2 + (3,24 \times 0,20^2)} = \frac{0,0217}{0,1377} = 0,1576 < 1$$

Không có bằng chứng là phương pháp này không chính xác như các phương pháp sử dụng trong chứng nhận CRM.

##### iii) Độ chệch

$$|\bar{x} - \mu| = |60,73 - 60,67| = 0,06 \% \text{ Fe}$$

$$\begin{aligned} \sigma_D^2 &= \frac{s_{Lm}^2 + s_w^2 / n}{p} \\ &= \frac{0,06^2 + (0,10^2 / 3,24)}{34} = 0,0002 \end{aligned}$$

$$\sigma_D = 0,014$$

$$a_1 + 2\sigma_D = 0,108$$

$$|\bar{x} - \mu| < |a_1 + 2\sigma_D|$$

Không có bằng chứng là độ chệch vượt quá giới hạn qui định bao gồm cả giá trị điều chỉnh.

#### 6.4.3.7 Qui trình chi tiết để tính tổ hợp lý tưởng $p$ và $n$

Trung bình chung các kết quả của chương trình so sánh liên phòng đại diện cho ước lượng tốt nhất của giá trị tính chất của CRM như xác định bởi quá trình đo được nghiên cứu. Trên thực tế, độ đúng của quá trình đo được xác định là sự gần nhau giữa giá trị trung bình chung,  $\bar{x}$  và giá trị chứng nhận của CRM,  $\mu$ . Ước lượng độ chệch của quá trình đo,  $\delta$ , được cho bởi

$$\delta = \bar{x} - \mu \quad (11)$$

và phương sai của nó

$$\sigma_\delta^2 = V(\bar{x}) = \frac{\sigma_{Lm}^2 + \sigma_w^2}{p} \quad (12)$$

Giả thiết không của quá trình đo có độ chệch  $a_1$  theo chiều dương hoặc  $a_2$  theo chiều âm;  $E(\delta) = a_1$  trong trường hợp độ chệch dương hoặc  $E(\delta) = -a_2$  trong trường hợp độ chệch âm. Nếu giả thiết không này là đúng thì có tới  $\alpha$  cơ hội ( $100\alpha\%$ ) là quá trình đo sẽ bị bác bỏ vì độ chệch không chấp nhận được. Đối với giá trị của  $\alpha = 0,05$ , tiêu chí chấp nhận được cho trong công thức (9).

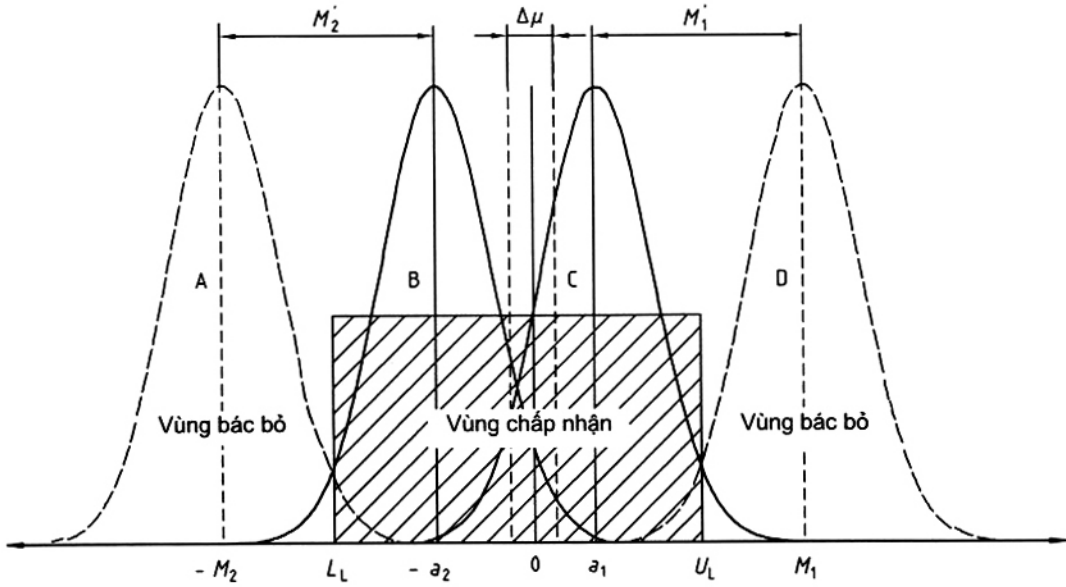
Để đơn giản, chỉ xem xét độ chệch dương; độ chệch âm tuân theo các luận cứ tương tự. Đối giả thiết là quá trình đo có độ chệch thực tế  $M_1$ ,  $E(\delta) = M_1$ ;  $E(\delta)$  là giá trị kỳ vọng của  $\delta$ . Đối với trường hợp này, đường gạch chéo trên hình 1 cho thấy cơ hội quá trình đo được chấp nhận có độ chệch cho phép là ( $100\beta\%$ ). Đối với  $\beta = 0,05$  (5%), và  $\alpha = 0,05$  (5%), giá trị tương ứng của  $M_1$  sẽ là

$$M_1 = 3,3 \sigma_\delta + a_1 \quad (13)$$

và

$$M_1' = M_1 - a_1 = 3,3 \sigma_\delta \quad (14)$$

trong đó  $M_1'$  là giá trị độ chệch tối thiểu vượt quá trong quá trình đo có thể phát hiện được dựa trên các kết quả liên phòng với  $\alpha = 0,05$  và  $\beta = 0,05$ .



B và C là giới hạn dưới và giới hạn trên của phân bố của  $\delta$  chấp nhận được.

A và D là các phân bố dưới và trên của  $\delta$ .

$\Delta\mu$  là độ không đảm bảo nêu trong giấy chứng nhận của CRM.

Hình 1 – Tần suất phân bố của  $\delta = \bar{x} - \mu$

Đối với tính chất cho trước của CRM, giá trị cụ thể  $M_1'$  giảm vì  $V(\bar{x})$  giảm (vì  $n$  và  $p$  tăng). Do đó, đối với giá trị  $M_1'$  mong muốn, tổ hợp các kết hợp giữa  $p$  và  $n$  có thể tính bằng các công thức từ (11) đến (14). Một trong các kết hợp này cần được chọn để thí nghiệm. Tổ hợp được chọn này cũng cần được kiểm tra để xác định xem có thỏa mãn yêu cầu đối với độ chụm của thí nghiệm (TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) [10]) hay không.

## 6.5 Lưu ý chung

### 6.5.1 Khái quát

Tiêu chí dùng để đánh giá một quá trình đo mô tả trong tiêu chuẩn này là các giới hạn đối với cả độ chụm và độ chệch. Để dễ dàng áp dụng các tiêu chí này, chúng phải tương thích với CRM và tình trạng của quá trình đo. Khi xác định các giới hạn này cần xem xét các yếu tố dưới đây.

### 6.5.2 CRM

Giá trị tính chất được chứng nhận của CRM là ước lượng tốt nhất của giá trị thực mà tổ chức chứng nhận có thể có được. Ước lượng này có các độ không đảm bảo nhất định. Đối với CRM, độ không đảm bảo này bao gồm từ độ chệch, nghĩa là chênh lệch giữa giá trị chứng nhận và giá trị thực và từ

biến thiên ngẫu nhiên do sự không đồng nhất của vật liệu. Đối với CRM chất lượng tốt, tính không đồng nhất này thường là không đáng kể. Trong nhiều ngành công nghiệp, người ta thường sử dụng một nhóm các CRM cùng loại. Trong trường hợp này, độ chệch của mỗi CRM riêng lẻ trở thành độ không đảm bảo ngẫu nhiên, nghĩa là có sự biến thiên giữa các CRM. Không thể xác định chính xác mức độ của sự biến thiên này. Chỉ có thể ước tính từ hiểu biết về quá trình đo. Tuy nhiên, phải tính đến điều này khi xác định các giới hạn độ chụm và độ chệch yêu cầu.

### **6.5.3 Quá trình đo**

Với mục đích của tiêu chuẩn này, độ chụm của quá trình đo có thể chia thành ba phần: độ lặp lại, độ chụm trung gian và độ chụm giữa các phòng thí nghiệm.

Giá trị yêu cầu đối với độ chụm và độ chệch phải được xác định theo các phân chia này. Trong một số trường hợp, thành phần của độ không đảm bảo đo thay đổi từ ngẫu nhiên thành hệ thống. Ví dụ, đối với một phòng thí nghiệm cụ thể, phần phương sai giữa các phòng thí nghiệm của quá trình trở thành phần sai số hệ thống của phòng thí nghiệm. Phần này của độ không đảm bảo được coi là ngẫu nhiên trong một thí nghiệm liên phòng trở thành hệ thống trong hiệu chuẩn của một phòng thí nghiệm cụ thể. Yếu tố này phải được tính đến khi xác định các giới hạn.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] ISO Guide 30:1992, Terms and definitions used in connection with reference materials (Thuật ngữ và định nghĩa sử dụng với mẫu chuẩn).
- [2] TCVN 7962 (ISO Guide 31), Mẫu chuẩn – Nội dung của giấy chứng nhận và nhãn.
- [3] ISO Guide 32:1997, Calibration in analytical chemistry using certified reference materials (Hiệu chuẩn trong hóa phân tích sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận).
- [4] ISO Guide 35:1989, Certification of reference materials — General and statistical principles (Chứng nhận mẫu chuẩn – Nguyên tắc chung và nguyên tắc thống kê).
- [5] ISO 335:1974, Hard coal – Determination of caking power – Roga test (Than đá – Xác định công suất đóng bánh – Thử nghiệm Roga).
- [6] TCVN 7771:2007 (ISO 2173:2003), Sản phẩm rau, quả – Xác định chất rắn hòa tan – Phương pháp khúc xạ).
- [7] ISO 3534-1:1993, Statistics – Vocabulary and symbols – Part 1: Probability and general statistical terms (Thống kê – Từ vựng và ký hiệu – Phần 1: Thuật ngữ xác suất và thống kê chung).
- [8] ISO 5163:1990, Motor and aviation-type fuels – Determination of knock characteristics – Motor method (Nhiên liệu động cơ và nhiên liệu hàng không – Xác định đặc tính nổ).
- [9] ISO 5164:1990, Motor fuels – Determination of knock characteristics – Research method (Nhiên liệu động cơ – Xác định đặc tính nổ – Phương pháp nghiên cứu).
- [10] TCVN 6910 (ISO 5725) (tất cả các phần), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo.
- [11] TCVN 6184:1996 (ISO 7027:1990), Chất lượng nước – Xác định độ đục.
- [12] ISO 11095:1996, Linear calibration using reference materials (Hiệu chuẩn tuyến tính sử dụng mẫu chuẩn).
- [13] Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), 1993, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML. (Hướng dẫn trình bày độ không đảm bảo đo).
- [14] IUPAC, Recommended reference materials for the realization of physico-chemical properties. K.N. Marsh (editor), Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1987 (Mẫu chuẩn khuyến nghị để nhận biết tính chất hóa-lý).
- [15] TCVN 6165:1996 (VIM), 1993, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML: Đo lường học – Thuật ngữ chung và cơ bản