

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 10863:2015
ISO/TS 22971:2005**

**ĐỘ CHÍNH XÁC (ĐỘ ĐÚNG VÀ ĐỘ CHỤM) CỦA PHƯƠNG
PHÁP ĐO VÀ KẾT QUẢ ĐO - HƯỚNG DẪN SỬ DỤNG
TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) TRONG THIẾT KẾ,
THỰC HIỆN VÀ PHÂN TÍCH THỐNG KÊ CÁC KẾT QUẢ ĐỘ
LẶP LẠI VÀ ĐỘ TÁI LẬP LIÊN PHÒNG THÍ NGHIỆM**

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Practical guidance for the use of ISO 5725-2:1994 in designing, implementing and statistically analysing interlaboratory repeatability and reproducibility results

HÀ NỘI - 2015

Mục lục

	Trang
Lời nói đầu.....	4
Lời giới thiệu.....	5
1 Phạm vi áp dụng.....	7
2 Tổ chức chương trình liên phòng thí nghiệm.....	7
2.1 Yêu cầu về thực nghiệm độ chụm.....	7
2.2 Trách nhiệm của các nhân sự tham gia vào thực nghiệm độ chụm.....	8
3 Kiểm tra các dữ liệu quan trọng.....	9
3.1 Mô tả dữ liệu.....	9
3.2 Kiểm nghiệm giá trị bất thường.....	14
3.3 Kết luận.....	19
4 Ước lượng độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập.....	19
4.1 Phân tích phương sai.....	19
4.2 Mô tả mô hình.....	20
4.3 Ví dụ.....	22
4.4 Sử dụng giới hạn độ lặp lại và độ tái lập.....	24
5 Ví dụ sử dụng phần mềm thống kê.....	25
5.1 Quy định chung.....	25
5.2 Xác định hàm lượng lưu huỳnh trong than đá.....	25
5.3 Chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt.....	33
Phụ lục A (quy định) Các ký hiệu và từ viết tắt.....	40
Thư mục tài liệu tham khảo.....	43

Lời nói đầu

TCVN 10863:2015 hoàn toàn tương đương với ISO/TR 22971:2005;

TCVN 10863:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 69
Ứng dụng các phương pháp thống kê biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn
Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Bộ TCVN 6910 (ISO 5725) gồm sáu tiêu chuẩn, cấu trúc chung của bộ tiêu chuẩn này được trình bày trên Hình 1.

TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) được xây dựng như một tài liệu hướng dẫn cho ban kỹ thuật và các tổ chức khác chịu trách nhiệm thực hiện các nghiên cứu liên phòng thí nghiệm để mô tả độ biến động của các phương pháp đo tiêu chuẩn. Hai thước đo độ biến động, độ lặp lại và độ tái lập, được chấp nhận trong nhiều lĩnh vực là đại diện của dữ liệu thường gặp trong các quá trình đo.

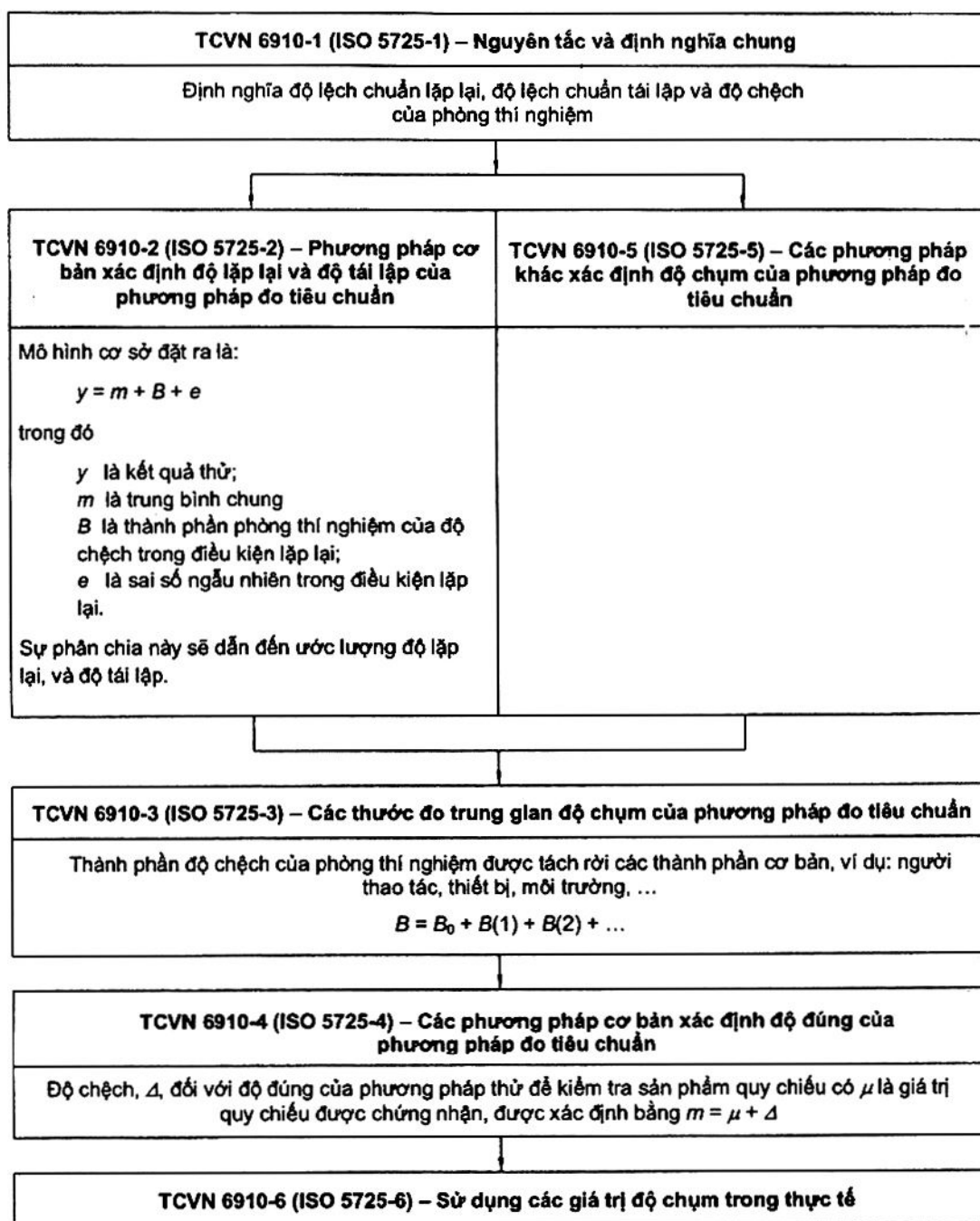
Độ lặp lại đề cập đến độ biến động giữa các phép đo được thực hiện trong những tình huống giống nhau trên các mẫu hoặc vật liệu giống nhau về danh nghĩa. Thực tế là, do các yếu tố chưa biết hoặc không kiểm soát được ảnh hưởng đến quá trình đo nên các phép đo lặp lại thường sẽ không thống nhất. Mức độ của độ biến động này có thể được biểu thị bằng độ lệch chuẩn, gọi là độ lệch chuẩn lặp lại, của các kết quả so sánh bên trong phòng thí nghiệm

Độ tái lập đề cập đến độ biến động giữa các phép đo được thực hiện theo cùng một phương pháp đo tiêu chuẩn trên các mẫu hoặc vật liệu giống nhau trong các điều kiện khác nhau bởi các phòng thí nghiệm khác nhau. Độ tái lập bao gồm các ảnh hưởng gây ra do những khác biệt trong các phương tiện đo, thuốc thử, người thao tác, phòng thí nghiệm và điều kiện môi trường. Độ biến động của kết quả trong những điều kiện này có thể được mô tả bằng độ lệch chuẩn gọi là độ lệch chuẩn tái lập.

Tiêu chuẩn này được chia thành bốn điều ngoài Phạm vi áp dụng (Điều 1):

- Điều 2: Tổ chức chương trình liên phòng thí nghiệm, đề cập đến việc tổ chức thử nghiệm liên phòng thí nghiệm và vai trò của người điều hành, nhân sự phòng thí nghiệm và người thống kê trong việc chuẩn bị và thực hiện thử nghiệm; việc lựa chọn vật liệu và mức quan tâm đối với phép thử; và việc chọn phòng thí nghiệm. Điều này cũng mô tả cách xử lý thống kê các phép đo lặp (được thực hiện trên từng mẫu) và cách thức báo cáo dữ liệu thu được.
- Điều 3, Kiểm tra đánh giá dữ liệu, đề cập đến dữ liệu bằng cách sử dụng quy trình đồ thị và số. Hướng dẫn được đưa ra khi có dữ liệu bất thường, nghĩa là, nếu các dữ liệu không nhất quán với các dữ liệu khác trong nghiên cứu, và cho các kiểm nghiệm giá trị bất thường được sử dụng để nhận biết sự có mặt hay không có mặt của các dữ liệu bất thường.
- Điều 4, Ước lượng độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập, đề cập đến việc ước lượng và giải thích độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập. Điều này cũng bao gồm việc so sánh các đóng góp tương đối của độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập vào độ biến động tổng thể của phương pháp thử.
- Điều 5, Các ví dụ sử dụng phần mềm thống kê, đề cập đến các ví dụ làm rõ nhiều kỹ thuật khác nhau có thể được sử dụng.

Tiêu chuẩn này cần được sử dụng cùng với TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) và không nên dùng để thay thế cho TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).



Hình 1 – Cấu trúc của bộ TCVN 6910 (ISO 5725) – Áp dụng phương pháp thử tiêu chuẩn để phân tích mẫu hoặc sản phẩm trong các phòng thí nghiệm khác nhau

Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Hướng dẫn áp dụng TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) trong thiết kế, thực hiện phân tích thống kê các kết quả độ lặp lại, độ tái lập liên phòng thí nghiệm

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Practical guidance for the use of ISO 5725-2:1994 in designing, implementing and statistically analysing interlaboratory repeatability and reproducibility results

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này cung cấp cho người sử dụng hướng dẫn thực hành để áp dụng TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) và đưa ra quy trình từng bước đơn giản hóa đối với việc thiết kế, thực hiện và phân tích thống kê các nghiên cứu liên phòng thí nghiệm dùng cho việc đánh giá độ biến động của phương pháp đo tiêu chuẩn và việc xác định độ lặp lại, độ tái lập của dữ liệu thu được trong thử nghiệm liên phòng thí nghiệm.

2 Tổ chức chương trình liên phòng thí nghiệm

2.1 Yêu cầu về thực nghiệm độ chụm

Toàn bộ thực nghiệm được tổ chức để

a) cung cấp tập hợp đầy đủ các kết quả về:

- số phòng thí nghiệm p_{Lab} chứng tỏ rằng quy trình thử được kiểm soát tốt và để định lượng độ phân tán quan sát được, ước lượng bởi độ tái lập;

CHÚ THÍCH: Ký hiệu p_{Lab} sử dụng trong tiêu chuẩn này có cùng ý nghĩa với ký hiệu p dùng trong TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994). Việc thay đổi là để phân biệt rõ ký hiệu này với ký hiệu P dùng để chỉ

TCVN 10863:2015

“xác suất”. Đôi khi khó phân biệt chữ cái P viết thường và viết hoa, đặc biệt là với chỉ số dưới.

- số q mẫu hoặc sản phẩm thể hiện các mức kết quả hoặc hiệu năng khác nhau. Giá trị tối thiểu cho q là hai, nhưng từ năm đến mười sẽ thích hợp hơn để chứng tỏ rằng quy trình thử có thể phân biệt chính xác giữa các mức;
- số n lần lặp lại trong ô chứng tỏ rằng quy trình thử được kiểm soát tốt trong một phòng thí nghiệm. Yêu cầu ít nhất hai phép xác định khi số phòng thí nghiệm và số mức là đủ.

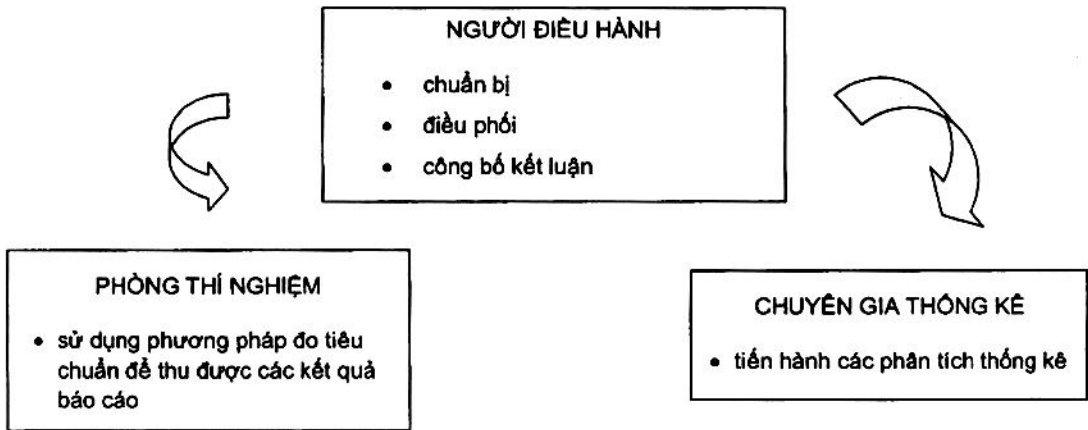
b) phân tích thống kê (xem Điều 2 và Điều 3) bằng các kết quả do p_{Lab} phòng thí nghiệm báo cáo việc phân tích q mẫu, n lần thử trong các điều kiện lặp lại.

Bảng kết quả nộp cho người điều hành được cho trong Bảng 1 [xem 7.2.8, TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994)].

2.2 Trách nhiệm của các nhân sự tham gia vào thực nghiệm độ chụm

2.2.1 Quy định chung

Chương trình liên phòng thí nghiệm rất tốn kém, cả trong việc điều phối cũng như tham gia. Do đó, thử nghiệm hiệu năng cần được điều phối và hoạch định tốt. Trong chương trình liên phòng thử nghiệm bất kỳ, cần xem xét ba loại hoạt động như thể hiện trên Hình 2.



Hình 2 – Các trách nhiệm của chức năng điều hành

2.2.2 Người điều hành

Công việc chính của người điều hành là

- tổ chức chương trình liên phòng thí nghiệm, với sự tư vấn của chuyên gia thống kê về kết cấu của thiết kế thực nghiệm;
- điều phối tiến trình;
- công bố kết luận.

Nhiệm vụ này có thể được thực hiện với nhiều hơn một người. Tuy nhiên, chỉ nên có một người chịu trách nhiệm cho toàn bộ chương trình. Người điều hành cần hiểu biết về phương pháp tiêu chuẩn, nhưng không nên tham gia vào quá trình đo.

2.2.3 Phòng thí nghiệm

Nhân sự phòng thí nghiệm cần có đủ kinh nghiệm về phương pháp đo thử.

Phòng thí nghiệm phải thực hiện việc phân tích, gắn với quy trình thử nhận được từ người điều hành. Mọi ý kiến của phòng thí nghiệm về việc sử dụng phương pháp thử cần được báo cáo cho người điều hành. Tuy nhiên, các quy trình do phòng thí nghiệm thực hiện cần là những quy trình do người điều hành đưa ra.

Phòng thí nghiệm phải tuân thủ mọi yêu cầu do người điều hành quy định, bao gồm:

- lưu trữ mẫu;
- ngày tháng và thứ tự tiến hành việc phân tích.

Phòng thí nghiệm phải cung cấp cho người điều hành các kết quả phân tích theo cách thức mà người điều hành quy định.

2.2.4 Chuyên gia thống kê

Chuyên gia thống kê phải tiếp nhận từ người điều hành các dữ liệu thô thu được bằng cách sử dụng phương pháp đã nêu và như báo cáo trong Bảng 1.

Chuyên gia thống kê phải kiểm tra dữ liệu và áp dụng phép kiểm nghiệm thống kê bất kỳ, ưu tiên các kiểm nghiệm mô tả trong TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), để nhận biết các giá trị bất thường có thể có. Giá trị bất thường thống kê phải được sự quan tâm chú ý của người điều hành. Người điều hành phải thực hiện điều tra thích hợp để chắc chắn về việc giữ lại, bác bỏ hay sửa đổi dữ liệu bất kỳ.

Chuyên gia thống kê phải tiến hành phân tích thống kê, chuẩn bị đồ thị và đưa ra các ước lượng trung bình và phương sai [7.1.2, TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994)]. Chuyên gia thống kê phải tổng hợp tất cả các kết quả phân tích thống kê vào báo cáo và phải gửi cho người điều hành.

3 Kiểm tra đánh giá dữ liệu

3.1 Mô tả dữ liệu

3.1.1 Dữ liệu thô

Dữ liệu được trình bày như trong Bảng 1. Bảng 2 và Bảng 3 được rút ra từ Bảng 1. Một số phần mềm thống kê đã được xác nhận có thể đưa ra cách trình bày khác nhau cho cùng một thông tin.

Bảng 1 – Sắp xếp tất cả các dữ liệu thô

Phòng thí nghiệm	Mức						
	1	2	...	j	...	$q-1$	q
1							
2							
...							
i				y_{ij1}			
				y_{ij2}			
				y_{ijm}			
...							
p_{Lab}							

Bảng 2 – Sắp xếp các giá trị trung bình ở từng ô trong Bảng 1

Phòng thí nghiệm	Mức						
	1	2	...	j	...	$q-1$	q
1							
2							
...							
i				m_{ij}			
...							
p_{Lab}							

Bảng 3 – Sắp xếp các giá trị biểu thị độ trải^a của các giá trị ở từng ô trong Bảng 1

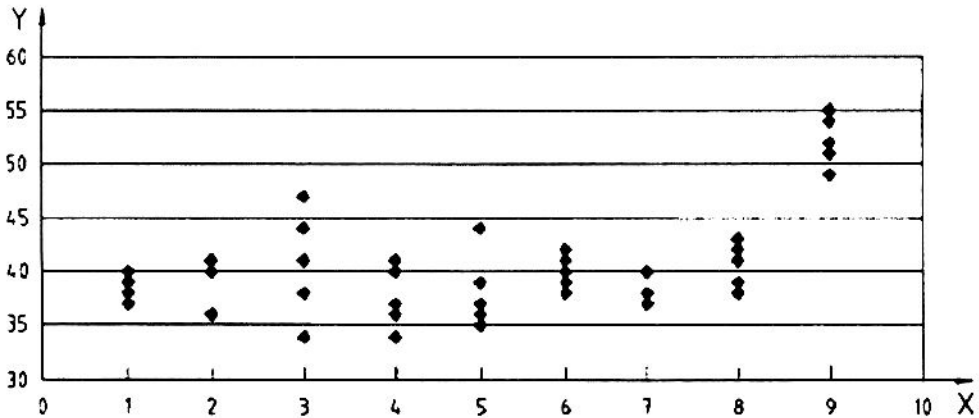
Phòng thí nghiệm	Mức						
	1	2	...	j	...	$q-1$	q
1							
2							
...							
i				s_{ij}			
...							
p_{Lab}							

^a Thuộc đo phổ biến nhất của độ trải là độ lệch chuẩn.

3.1.2 Trình bày bằng đồ thị các dữ liệu

3.1.2.1 Các kết quả được vẽ theo số phòng thí nghiệm (đồ thị dữ liệu thô)

Trước khi tiến hành kiểm nghiệm bất kỳ để xác định giá trị bất thường tiềm ẩn, cần vẽ đồ thị các dữ liệu thô. Theo cách này, "hình ảnh" tức thời của kết quả có thể được mô tả, ví dụ, như trình bày trên Hình 3 [dựa theo Hình B.1 đến B.4 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994)]. Rất nhiều thông tin có thể thu được bằng việc kiểm tra bằng mắt đồ thị dữ liệu thô và đánh giá tức thời về độ trải của dữ liệu được xác định. Do đó, có thể thấy dấu hiệu về sự có mặt các giá trị bất thường, hoặc những khác biệt bất thường có thể thấy rõ, ở các mức quan tâm cụ thể, đơn giản bằng kiểm tra bằng mắt đồ thị dữ liệu tương ứng. Ví dụ, trên Hình 3, đồ thị các kết quả của phòng thí nghiệm 3 có thể gợi ý độ trải của các kết quả rộng hơn dự kiến so với tất cả các phòng thí nghiệm khác; vì vậy độ lặp lại tổng thể sẽ bị ảnh hưởng. Khả năng này có thể được xác nhận bằng kiểm nghiệm Cochran. Ngoài ra, kết quả của phòng thí nghiệm 9 có thể gợi ý một giá trị bất thường đối với giá trị trung bình của phòng thí nghiệm đó khi so với các giá trị trung bình của tất cả các phòng thí nghiệm khác. Do đó, độ tái lập có thể bị ảnh hưởng và điều này có thể được xác nhận bằng kiểm nghiệm Grubb.



CHÚ DẪN

X Số hiệu phòng thí nghiệm

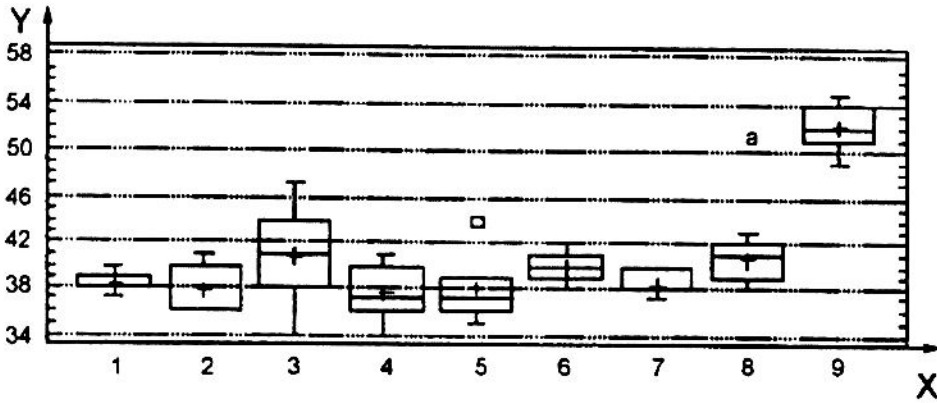
Y Kết quả theo phòng thí nghiệm

Hình 3 – Trình bày bằng đồ thị các dữ liệu thô cho một mức quan tâm cụ thể

3.1.2.2 Đồ thị hộp (đồ thị "hộp và râu")

Trường hợp có nhiều kết quả được báo cáo, đặc biệt là cho một mức quan tâm cụ thể, đồ thị "hộp và râu" có thể cho thấy thông tin tương tự như trong 3.1.2.1; ví dụ, xem Hình 4. Tuy nhiên, loại đồ thị này, dựa trên thống kê ổn định bao gồm cả xác định giá trị trung vị, không được mô tả trong TCVN 6910-2 (ISO 5725-2). Tuy nhiên, nó được xác định và minh họa trong các ví dụ ở Điều 4, vì các đồ thị này sẵn

có trong hầu hết các phần mềm thống kê.



CHÚ DẪN

X Số hiệu phòng thí nghiệm

Y Kết quả theo phòng thí nghiệm

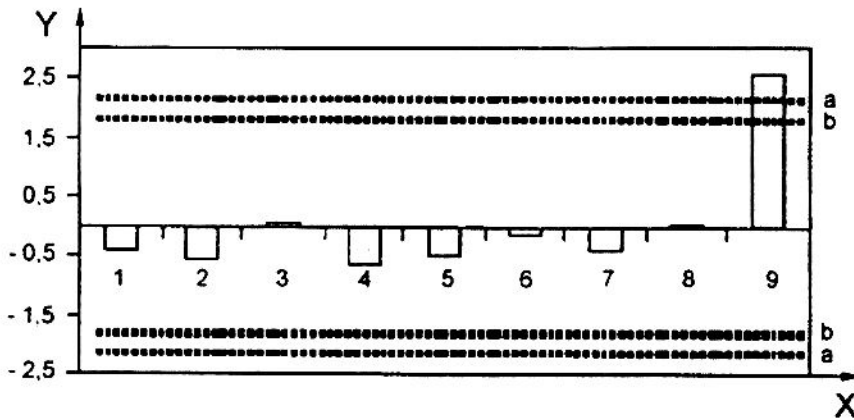
^a "+" chỉ thị trung bình.

Hình 4 – Đồ thị “hộp và râu”

3.1.2.3 Đồ thị Mandel của thống kê kiểm nghiệm h và k

3.1.2.3.1 Đồ thị Mandel h

Đối với một mức quan tâm cụ thể, giá trị trung bình thu được đối với tất cả các phòng thí nghiệm được sử dụng để tính một giá trị trung bình chung. Khi đó, giá trị này được dùng để tính thống kê Mandel h cho tất cả các phòng thí nghiệm đối với mức này. Thống kê này được xác định trong Công thức (6), TCVN 6910-2 (ISO 5725-2). Thống kê này là tỷ số của hiệu giữa trung bình của một tập dữ liệu cụ thể và trung bình của tất cả các tập dữ liệu, và độ lệch chuẩn của các trung bình từ tất cả các tập dữ liệu. Sau đó, giá trị tỷ số này được vẽ đồ thị và so sánh với giá trị tỷ số tính được hoặc được lập bảng thu được ở mức tin cậy 95 % và 99 %. Cũng quy trình này được dùng để tính thống kê Mandel h cho tất cả các phòng thí nghiệm ở tất cả các mức quan tâm khác (xem Hình 5). Cần chú ý vẽ đồ thị cả giá trị dương và giá trị âm.



CHÚ DẪN

X Số hiệu phòng thí nghiệm

Y Mandel k

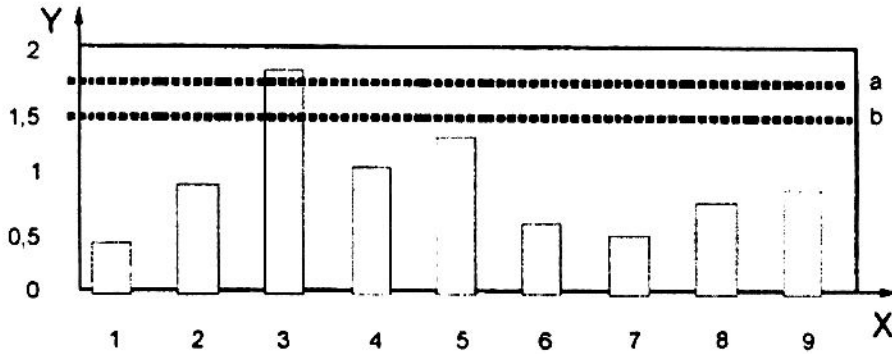
^a mức tin cậy 99 %

^b mức tin cậy 95 %

Hình 5 – Đồ thị Mandel k

3.1.2.3.2 Đồ thị Mandel k

Đối với một mức quan tâm cụ thể, độ lệch chuẩn thu được của tất cả các phòng thí nghiệm được dùng để tính độ lệch chuẩn trung bình hoặc độ lệch chuẩn đơn gộp. Sau đó, giá trị này được dùng để tính thống kê Mandel k cho tất cả các phòng thí nghiệm ở mức này. Thống kê này được xác định trong Công thức (7), TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994). Đó là tỷ số giữa độ lệch chuẩn của các kết quả và độ lệch chuẩn trung bình hoặc độ lệch chuẩn gộp. Sau đó, giá trị này được vẽ đồ thị và so sánh với các giá trị tỷ số tính được hoặc được lập bảng thu được ở mức tin cậy 95 % và 99 %. Cũng quy trình này được sử dụng để tính thống kê Mandel k cho tất cả các phòng thí nghiệm ở tất cả các mức quan tâm khác (xem Hình 6). Cần chú ý là chỉ vẽ đồ thị các giá trị dương.



CHÚ DẪN

X Số hiệu phòng thí nghiệm

Y Mandel *k*

^a mức tin cậy 99 %

^b mức tin cậy 95 %

Hình 6 – Đồ thị Mandel *k*

3.1.2.3.3 Kiểm tra đồ thị

Từ đồ thị, có thể nhận biết các kết quả riêng lẻ của từng phòng thí nghiệm được xem là khác biệt với phân bố kết quả dự kiến. Ví dụ, đồ thị *k* cho các mức quan tâm cụ thể của từng phòng thí nghiệm có thể đạt đến hoặc vượt quá giá trị thống kê Mandel *k* tính được ở mức tin cậy 95 % hoặc 99 %, nếu kiểm nghiệm Grubb cho thấy có giá trị bất thường. Ngoài ra, đồ thị *k* cho các mức quan tâm cụ thể đối với từng phòng thí nghiệm có thể đạt hoặc vượt quá giá trị thống kê Mandel *k* tính được ở mức tin cậy 95 % hoặc 99 %, nếu kiểm nghiệm Cochran cho thấy có giá trị bất thường.

3.2 Kiểm nghiệm giá trị bất thường

3.2.1 Các điểm chung

3.2.1.1 Mức tin cậy

Xử lý giá trị bất thường được đề cập trong Điều 7, cụ thể là từ 7.1 đến 7.3 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994). Giá trị bất thường có thể được coi là kết quả đủ khác biệt so với các kết quả khác để dẫn đến việc nghiên cứu thêm. Tùy thuộc vào loại phân bố mà kết quả đó phù hợp, một kết quả thể hiện là giá trị bất thường trên thực tế lại có thể là một kết quả hợp lệ. Điều 7.3.2.1 và 7.3.3.2 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) khuyến nghị mức tin cậy 95 % đối với các giá trị bất thường được gọi là “tản mạn” và 99 % đối với giá trị bất thường được gọi là “giá trị bất thường thống kê”. Đối với các tình huống riêng, việc lựa chọn mức tin cậy 95 % và 99 % có nghĩa là một kết quả trong số 20 và một kết quả trong số 100, tương ứng, có thể bị giải thích không đúng. Do đó, một kết quả này có thể xuất hiện ngẫu nhiên và độ tin cậy nêu trong TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) có thể không thích hợp cho những

nhu cầu riêng. Điều này có thể thể hiện mức khả năng chấp nhận không đủ đối với những mục đích nhất định. Điều này có nghĩa là những tình huống riêng biệt sẽ cần cân nhắc xem có nên áp dụng TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) đối với mức tin cậy được sử dụng hay không.

3.2.1.2 Giả định cơ bản

Trong các kiểm nghiệm dùng để xác định sự có mặt hay không có mặt của các giá trị bất thường, giả định rằng các kết quả có phân bố Gauss [thường được gọi là phân bố chuẩn; TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), 1.4] hoặc ít nhất là phân bố một mốt đơn. [TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), 7.3.1.7]. Do đó, trước khi thực hiện kiểm nghiệm bất kỳ, đặc biệt là kiểm nghiệm có số lượng kết quả lớn, cần thực hiện kiểm tra để xác nhận giả định này. Cũng giả định [TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), 1.3 và 5.1.1] là số kết quả trong từng tập dữ liệu (từ mỗi phòng thí nghiệm) bằng nhau và số các kết quả cho từng mức quan tâm hoặc cho các mẫu khác nhau là bằng nhau. Do đó, các kết quả là "cân bằng". Nếu các kết quả không "cân bằng" thì khuyến nghị [TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), 7.2.2] là các kết quả từ các tập dữ liệu tương ứng được loại bỏ ngẫu nhiên cho đến khi tạo lập được sự "cân bằng". Mặc dù tình huống "cân bằng" được ưu tiên, nhưng thực tế [ngay cả trong các ví dụ minh họa của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994)], là các tình huống "không cân bằng" cũng được tính đến. Giả định thêm [TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), 4.4 và TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), 7.3.3.3] là các kết quả thu được trong các điều kiện lặp lại. Do đó, có thể giả định là các mẫu đối với mức quan tâm cụ thể là thuần nhất, giống nhau về mọi mặt, và được phân tích trong một khoảng thời gian ngắn sử dụng cùng chất thử và dung dịch hiệu chuẩn. Trên lý thuyết, các chuẩn mực này phải được đáp ứng trước khi sử dụng phép kiểm nghiệm bất kỳ để xác lập việc có hay không có giá trị bất thường.

3.2.1.3 Công bố giá trị bất thường

Khi tiến hành các kiểm nghiệm giá trị bất thường, cần hiểu rõ rằng không nên loại trừ hay bác bỏ các giá trị bất thường đơn thuần trên quan điểm thống kê. Đối với từng mẫu, cần nghiên cứu và xác định nguyên nhân vì sao kết quả này lại khác biệt so với các kết quả khác. Kiểm nghiệm giá trị bất thường (dựa trên các giả định sử dụng) cho thấy có đủ nguyên nhân thống kê về giá trị bất thường hay không; nó không chỉ ra nguyên nhân xuất hiện giá trị bất thường. Chỉ sau khi tiến hành nghiên cứu kỹ lưỡng để xác định nguyên nhân thì dữ liệu mới được công bố về giá trị bất thường và được loại bỏ.

Khi một mức quan tâm cụ thể đã được phân tích bằng kiểm nghiệm Cochran, kiểm nghiệm Grubb hay phép kiểm nghiệm nào khác và không xác định được giá trị bất thường nào thì các mức quan tâm khác được kiểm nghiệm theo cách tương tự. Nếu nhiều giá trị bất thường được nhận biết trong các mức quan tâm khác nhau đối với một tập dữ liệu đã cho của một phòng thí nghiệm thì có thể cần xét xem có nên nghiên cứu thêm tất cả các tập dữ liệu đối với tất cả các mức quan tâm hay không.

Ngoài ra, cần xét xem có nên chỉ loại bỏ giá trị bất thường xác định đối với phòng thí nghiệm đó hay bác bỏ toàn bộ tập dữ liệu cho phòng thí nghiệm đó. Kinh nghiệm trong vấn đề này sẽ chỉ ra những hành động cần thiết và cần được thực hiện trên cơ sở riêng cùng với hiểu biết về các nghiên cứu được

tiến hành để nhận biết các nguyên nhân có thể có.

Việc kiểm tra đồ thị giá trị bất thường có thể cung cấp bằng chứng bổ sung cho kiểm nghiệm giá trị bất thường (bảng số). Vì vậy, có thể sử dụng đồ thị Mandel h và k để thuận tiện cho các quyết định này. Cần xem xét việc bác bỏ tất cả các kết quả từ một phòng thí nghiệm nếu một tập dữ liệu cụ thể (ví dụ, đối với phòng thí nghiệm 9 trên Hình 5 hoặc phòng thí nghiệm 3 trên Hình 6) cho thấy rằng tất cả các giá trị tính được đều dương và đạt đến hoặc vượt quá giá trị lập bảng ở mức tin cậy 95 % và 99 %. Trong ví dụ được chọn, có thể là tất cả các giá trị trung bình của phòng thí nghiệm này đều lớn hơn các giá trị tương ứng đối với tất cả các phòng thí nghiệm khác. Thực tế này có thể là nguyên nhân cần quan tâm. Như trên đã nói, chỉ nên đưa ra quyết định bác bỏ hay loại dữ liệu khi các nghiên cứu thích hợp đã được thực hiện để chắc chắn về nguyên nhân của các giá trị bất thường.

3.2.1.4 Chọn kiểm nghiệm

Đối với mỗi phòng thí nghiệm hoặc mức quan tâm hoặc mẫu cụ thể, hầu hết các kiểm nghiệm giá trị bất thường đều so sánh thước đo về khoảng cách tương đối của kết quả nghi ngờ với trung bình của tất cả các kết quả, và đánh giá so sánh này để xác định xem kết quả đó có thể xuất hiện ngẫu nhiên không. Có nhiều phép kiểm nghiệm nhưng, vì mục đích thực tiễn, không phải tất cả đều được mô tả trong TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), như nêu trong 7.1.3 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994). Vì vậy, ngoài những kiểm nghiệm được đề cập trong 7.1 đến 7.3 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), cần hiểu rằng cũng có thể sử dụng các kiểm nghiệm khác để xác định các giá trị bất thường tiềm ẩn. Do đó, cá nhân chuyên gia thống kê sẽ quyết định có sử dụng các kiểm nghiệm giá trị bất thường không được nêu trong TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) hay không. Phải ghi lại đầy đủ các chi tiết về kiểm nghiệm được sử dụng cùng với các kết quả.

3.2.2 Kiểm nghiệm Cochran

3.2.2.1 Nguyên tắc

Kiểm nghiệm Cochran được sử dụng để kiểm tra xem có độ lệch chuẩn nào trong các ô ở Bảng 3 lớn bất thường hay không và nếu giữ lại thì có thể làm tăng ước lượng độ lệch chuẩn lặp lại. Thống kê sử dụng trong kiểm nghiệm Cochran liên quan chặt với thống kê Mandel k .

3.2.2.2 Giải thích

Từ Bảng 3, có thể sử dụng kiểm nghiệm Cochran để nhận biết việc biến động lớn nhất đối với tập dữ liệu đã cho có nhất quán với các biến động của dữ liệu từ tất cả các tập dữ liệu hay không, đối với mức quan tâm đó. Kiểm nghiệm này cho phép tính tỷ số giữa phương sai lớn nhất thu được từ một phòng thí nghiệm cụ thể và tổng tất cả các phương sai thu được từ tất cả các phòng thí nghiệm. Sau đó, so sánh giá trị tính được với tỷ số tính được hoặc được lập bảng và đánh giá về sự có mặt của các giá trị tản mạn hoặc giá trị bất thường.

Kiểm nghiệm Cochran sẽ nhận biết những phương sai lớn hơn so với phương sai kỳ vọng đối với mức

quan tâm đó. Về mặt này, đây là kiểm nghiệm một phía, như vậy phòng thí nghiệm có phương sai nhỏ nhất (so với các phòng thí nghiệm khác) không phải chịu kiểm nghiệm này. Quyết định lập lại kiểm nghiệm Cochran sẽ phụ thuộc vào việc có nhận biết được giá trị bất thường hay không và số lượng các tập dữ liệu cần kiểm nghiệm đối với mức quan tâm cụ thể đó. Nếu giá trị bất thường không được chỉ ra thì kiểm nghiệm không cần lập lại. Nếu giá trị bất thường được chỉ ra thì cần cân trọng xem xét việc có lập lại kiểm nghiệm Cochran trên các tập dữ liệu còn lại đối với mức quan tâm đó hay không. Sự cân trọng này đặc biệt thích hợp với lượng dữ liệu nhỏ, đặc biệt nếu có khoảng 20 % dữ liệu bị bác bỏ như là giá trị bất thường.

3.2.2.3 Kiểm nghiệm thay thế

Có thể thay thế kiểm nghiệm Cochran bằng kiểm nghiệm Bartlett, kiểm nghiệm Levene và kiểm nghiệm Hartley. Tuy nhiên, có những trường hợp, đặc biệt với tình huống giáp ranh, khi đó giá trị bất thường được nhận biết bằng cách sử dụng một kiểm nghiệm này nhưng lại không được nhận biết khi sử dụng một kiểm nghiệm khác. Vì vậy, điều quan trọng đối với chuyên gia thống kê là báo cáo kiểm nghiệm nào được sử dụng và các kết luận nào được đưa ra.

3.2.3 Kiểm nghiệm Grubb

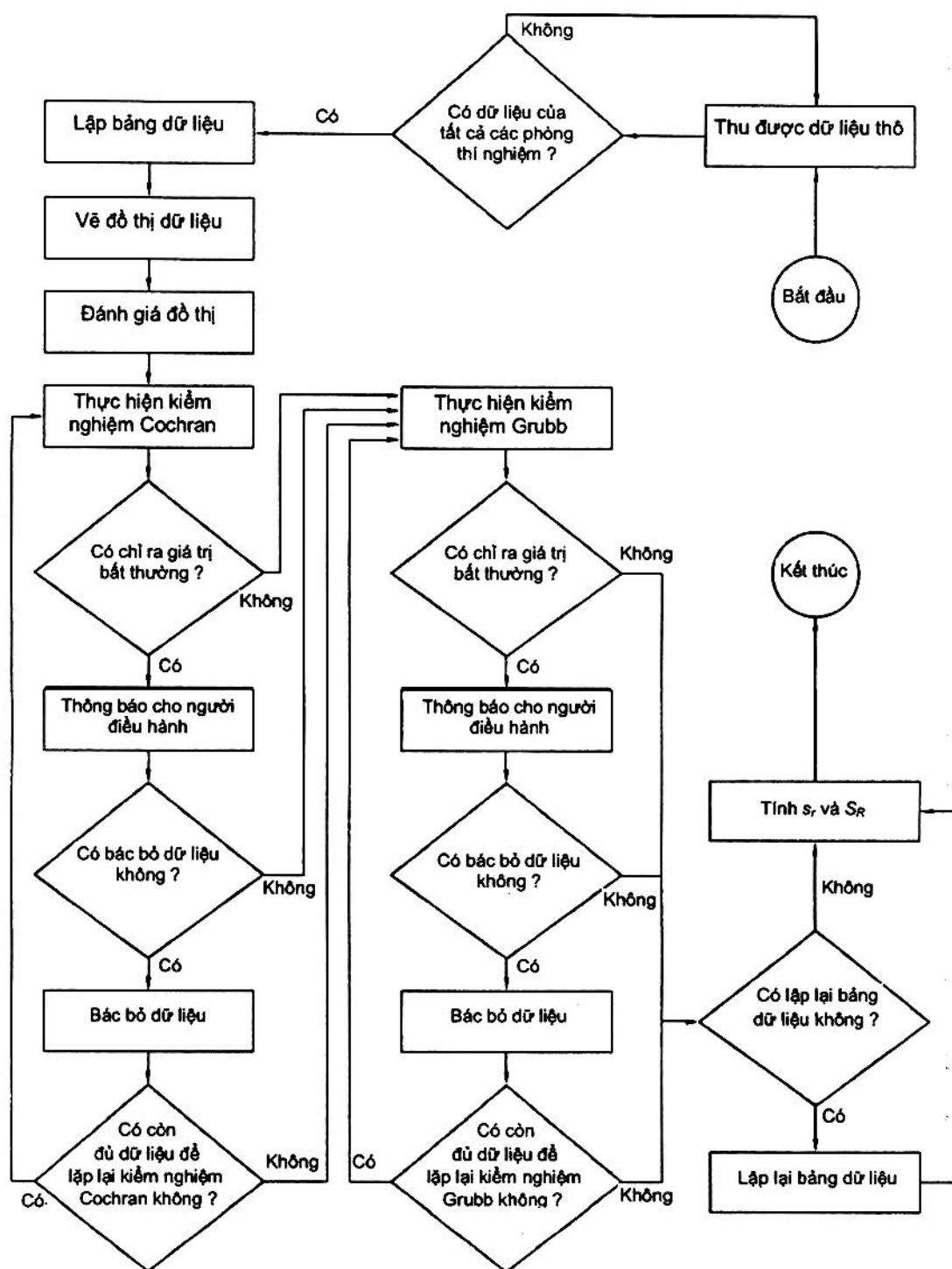
3.2.3.1 Nguyên tắc

Kiểm nghiệm Grubb được sử dụng để kiểm tra xem các trung bình \bar{o} trong Bảng 2 có cao hoặc thấp bất thường hay không và nếu giữ lại sẽ làm tăng ước lượng của độ lệch chuẩn tái lập. Thống kê sử dụng trong kiểm nghiệm Grubb liên quan gần với thống kê Mandel h .

3.2.3.2 Giải thích

Sau khi tiến hành kiểm nghiệm Cochran, các giá trị trung bình trong bảng đối với từng mức quan tâm cụ thể trình bày trong Bảng 2 được sắp xếp theo thứ tự không giảm. Sau đó, một số lần kiểm nghiệm Grubb được tiến hành. Đầu tiên, kiểm nghiệm được thực hiện để xác minh xem có thể nhận biết giá trị trung bình cao nhất hoặc thấp nhất là giá trị bất thường đơn hay không. Nếu giá trị bất thường được chỉ ra thì nó bị loại và lập lại kiểm nghiệm với các giá trị cực trị khác. Ở mức quan tâm cụ thể, kiểm nghiệm Grubb đối với một giá trị bất thường cho phép tính tỷ số của hiệu giữa giá trị nghi ngờ và trung bình của tất cả các giá trị ở mức đó, và độ lệch chuẩn của tất cả các giá trị. Sau đó, so sánh tỷ số này với tỷ số tính được hoặc lập bảng ở mức tin cậy 95 % và 99 %.

Nếu không nhận biết được giá trị bất thường đơn nào, tiến hành thêm kiểm nghiệm Grubb để thiết lập sự có mặt (hoặc không có) hai giá trị bất thường cực trị. Ví dụ, hai giá trị trung bình thấp nhất được kiểm nghiệm và nếu không cho thấy là giá trị bất thường thì kiểm nghiệm hai giá trị trung bình cao nhất. Trong kiểm nghiệm này, nếu thương tính được cao hơn tỷ số tính được ở mức tin cậy đã cho thì trung bình được coi là thỏa mãn.



Hình 7 – Lưu đồ cho việc xử lý thống kê các giá trị bất thường

3.2.3.3 Kiểm nghiệm thay thế

Thay thế cho kiểm nghiệm Grubb là kiểm nghiệm Dixon. Tuy nhiên, vẫn có những trường hợp, đặc biệt là trường hợp giáp ranh, khi đó giá trị bất thường được nhận biết bằng một kiểm nghiệm này nhưng lại không được nhận biết khi sử dụng kiểm nghiệm kia. Vì vậy, điều quan trọng đối với chuyên gia thống kê là báo cáo kiểm nghiệm nào đã được sử dụng.

3.3 Kết luận

Lưu đồ trên Hình 7 nhấn mạnh các quy trình chính cần được thực hiện.

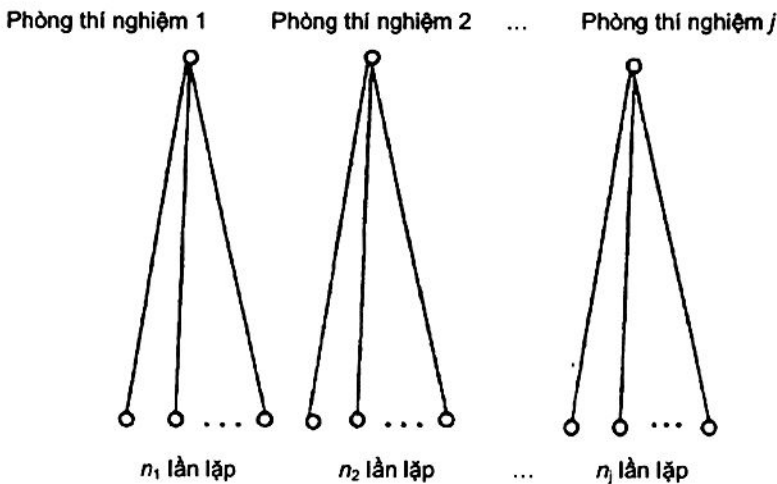
Dữ liệu đã được xác định là giá trị bất thường thống kê được báo cáo cho người điều hành. Người điều hành phải thực hiện nghiên cứu thích hợp để chắc chắn việc giữ lại, bác bỏ hay sửa đổi dữ liệu bất kỳ. Khi hoàn thành nghiên cứu và tùy thuộc vào kết quả nghiên cứu, chuyên gia thống kê có thể nhận một tập dữ liệu sửa đổi theo cùng định dạng ở Bảng 1. Nếu thích hợp, tập này cho phép tính toán lại các bảng bổ sung tương tự với Bảng 2 và Bảng 3.

Khi đó, chuyên gia thống kê có thể ước lượng độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập cho từng mức quan tâm.

4 Ước lượng độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập

4.1 Phân tích phương sai

Trong chương trình liên phòng thí nghiệm, số lượng lớn các phòng thí nghiệm thực hiện các thử nghiệm lặp lại trên cùng một mẫu vật liệu. Thiết kế có thể được mô tả như trên Hình 8.



Hình 8 – Thiết kế của chương trình liên phòng thí nghiệm

Nếu mẫu được thực hiện một lần trong các phòng thí nghiệm khác nhau thì độ biến động của đặc trưng thu được y sẽ phản ánh một tổ hợp biến động phát sinh từ độ biến động trong phòng thí nghiệm

TCVN 10863:2015

và biến động phát sinh từ độ biến động giữa các phòng thí nghiệm. Mô hình mô tả trong 4.2 được sử dụng để giải thích việc hình thành các kết quả riêng biệt y .

4.2 Mô tả mô hình

Độ chụm (độ lặp lại và độ tái lập) của phương pháp đo có thể được ước lượng từ phân tích dữ liệu của một nhóm các phòng thí nghiệm được chọn trong tổng thể các phòng thí nghiệm bằng cách sử dụng cùng một phương pháp. Mỗi phòng thí nghiệm cung cấp một tập các kết quả được so sánh thống kê với các tập kết quả khác.

CHÚ THÍCH: Cũng có thể sử dụng các quy trình này để ước lượng các tham số của một nhóm các nhà phân tích hoặc người thao tác thay vì một nhóm các phòng thí nghiệm.

Xử lý thống kê dựa trên:

- nhiều mẫu được phân tích bởi nhiều phòng thí nghiệm, ở các mức kết quả hoặc hiệu năng khác nhau;
- từng phòng thí nghiệm tiến hành phương pháp thử và báo cáo các kết quả lặp;
- tại từng mức, độ phân tán tổng của các kết quả được tách thành các biến động ngẫu nhiên.

Quá trình này được xác định trong 4.1 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) bằng công thức:

$$y = m + B + e$$

trong đó

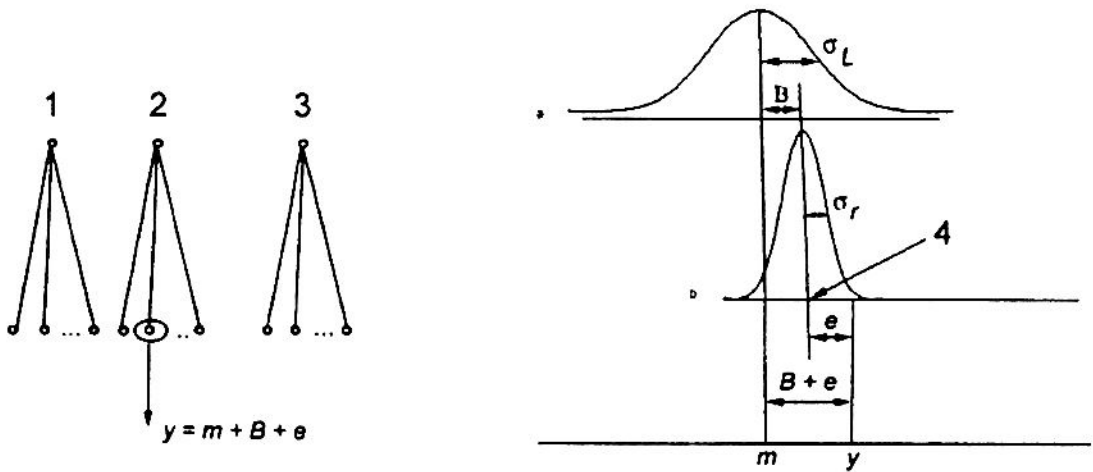
m là trung bình của các kết quả;

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

e là độ biến động ngẫu nhiên xuất hiện trong phép đo bất kỳ, trong điều kiện lặp lại.

Ước lượng tốt nhất có sẵn của giá trị thực của đặc trưng nghiên cứu là m , trung bình chung của tất cả các kết quả. Giá trị báo cáo đơn lẻ, y , nói chung, sẽ không bằng m .

Sai số chung ($y - m$) gồm hai phần: e và B , trong đó e là sai lệch của y so với trung bình của số lượng lớn các kết quả có thể thu được từ một phòng thí nghiệm cụ thể trong đó y được tạo ra, còn B là sai lệch (hay chệch lệch) giữa trung bình riêng đó và trung bình chung. Phân chia này, $y = m + B + e$ được mô tả trên Hình 9.

**CHÚ DẪN**

- 1 phòng thí nghiệm 1
- 2 phòng thí nghiệm 2
- 3 phòng thí nghiệm j
- 4 trung bình phòng thí nghiệm 2

- ^a Độ biến động của thành phần độ chệch phòng thí nghiệm.
^b Độ biến động của các kết quả thử trong một phòng thí nghiệm.

Hình 9 – Phân chia của sai số chung

Kỳ vọng e và B là gần “không” và mục đích của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) là quy định cách ước lượng các phương sai của chúng. Phương sai của e là phương sai trong phòng thí nghiệm, σ_r^2 , còn phương sai của B là phương sai giữa các phòng thí nghiệm, σ_L^2 .

Phương sai trong phòng thí nghiệm được gọi là phương sai lặp lại.

Tổng phương sai giữa các phòng thí nghiệm và phương sai trong phòng thí nghiệm $\sigma_R^2 = \sigma_L^2 + \sigma_r^2$ thể hiện phương sai của các kết quả thu được trong điều kiện có khác biệt đáng kể (ví dụ như thay đổi phòng thí nghiệm) và được gọi là phương sai tái lập, σ_R^2 .

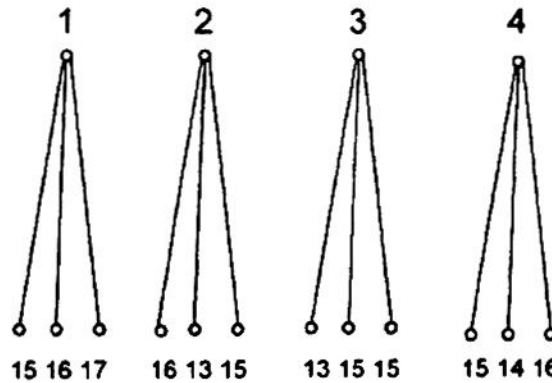
Cấu trúc mô tả trên Hình 8 được gọi là thiết kế lồng hoặc thiết kế thứ bậc. Do đó, cần ước lượng σ_r^2 và σ_L^2 để đánh giá phương sai của e và B .

Về mặt thống kê, ảnh hưởng phòng thí nghiệm, B , được xem là ngẫu nhiên. Như vậy, điều này có nghĩa là tập hợp các phòng thí nghiệm tham gia chương trình liên phòng là một lựa chọn ngẫu nhiên từ số lượng vô hạn các phòng thí nghiệm có thể sử dụng phương pháp thử này. Điều cần thiết là ước lượng mức độ nhất quán với nhau của các phòng thí nghiệm này.

4.3 Ví dụ

4.3.1 Ví dụ 1

Để giải thích cách thức ước lượng cả hai thành phần phương sai σ_r^2 và σ_L^2 , giả định có bốn phòng thí nghiệm tham gia, mỗi phòng cung cấp ba phép lặp trên cùng một mẫu, không có dữ liệu nào bị thiếu và không có giá trị bất thường. Ví dụ, dữ liệu báo cáo được thể hiện trên Hình 10.



CHÚ DẪN

- 1 phòng thí nghiệm 1
- 2 phòng thí nghiệm 2
- 3 phòng thí nghiệm 3
- 4 phòng thí nghiệm 4

Hình 10 – Thiết kế trong Ví dụ 1

Trong Phòng thí nghiệm 1, ước lượng $s_{r(\text{Lab1})}^2$ của σ_r^2 được cho bởi phương sai của ba kết quả, do đó:

$$s_{r(\text{Lab1})}^2 = \text{var}(15, 16, 17) = 1,00 \text{ với hai bậc tự do.}$$

Trong Phòng thí nghiệm 2, ước lượng $s_{r(\text{Lab2})}^2$ của σ_r^2 được cho bởi phương sai của ba kết quả, do đó:

$$s_{r(\text{Lab2})}^2 = \text{var}(16, 13, 15) = 2,33 \text{ với hai bậc tự do.}$$

Trong Phòng thí nghiệm 3, ước lượng $s_{r(\text{Lab3})}^2$ của σ_r^2 được cho bởi phương sai của ba kết quả, do đó:

$$s_{r(\text{Lab3})}^2 = \text{var}(13, 15, 15) = 1,33 \text{ với hai bậc tự do.}$$

Trong Phòng thí nghiệm 4, ước lượng $s_{r(\text{Lab4})}^2$ của σ_r^2 được cho bởi phương sai của ba kết quả, do đó:

$$s_{r(\text{Lab4})}^2 = \text{var}(15, 16, 17) = 1,00 \text{ với hai bậc tự do.}$$

Ước lượng tốt hơn, s_r^2 , của phương sai lặp lại thực chưa biết, σ_r^2 , thu được bằng cách lấy trung bình $s_{r(\text{Lab1})}^2$, $s_{r(\text{Lab2})}^2$, $s_{r(\text{Lab3})}^2$ và $s_{r(\text{Lab4})}^2$ với giả thuyết về sự bằng nhau của bốn phương sai. Có thể kiểm nghiệm giả thuyết này bằng kiểm nghiệm Cochran, ví dụ như trong Điều 2. Đối với phương sai lớn nhất

là 2,33 và tổng tất cả các phương sai là 5,66, kiểm nghiệm Cochran là $(2,33/5,66) = 0,41$. So sánh với giá trị tới hạn 0,768 ở 5 % đối với bốn phòng thí nghiệm và ba lần lặp, không thể bác bỏ sự bằng nhau của phương sai. Do đó, $s_r^2 = 1,42$ với tám bậc tự do.

Có bốn trung bình (16,00, 14,67, 14,33 và 15,00), mỗi phòng thí nghiệm cho một giá trị, mỗi trung bình là một ước lượng của đặc trưng đo được. Trung bình chung, m , là 15,00 và phương sai là 0,52 với ba bậc tự do. Vì trong trường hợp này, mỗi trung bình phòng thí nghiệm là trung bình của ba kết quả đơn nên phương sai giữa các trung bình không phải là ước lượng của riêng σ_L^2 mà còn bao gồm thêm một phần phương sai lặp lại (trong ví dụ này là một phần ba).

Thông tin này có thể được tổng hợp như trong Bảng 4:

Bảng 4 – Ước lượng thành phần phương sai

Đại lượng được ước lượng	Ước lượng
$\sigma_L^2 + (\sigma_r^2)/3$	0,52
σ_r^2	1,42

Bằng cách cân bằng các ước lượng với các đại lượng tương ứng được ước lượng, s_r^2 và s_L^2 được rút ra là ước lượng của σ_r^2 và σ_L^2

trong đó

s_r^2 bằng 1,42;

s_L^2 bằng 0,05 (tức là $0,52 - 1,42/3$)

Ước lượng s_R^2 của phương sai tái lập được cho bởi $s_L^2 + s_r^2$, và bằng 1,47 (tức là $0,05 + 1,42$).

Hầu hết các phần mềm sẽ báo cáo kết quả theo bảng tương đương dưới đây (Bảng 5):

Bảng 5 – Ước lượng thành phần phương sai

Đại lượng được ước lượng	Ước lượng
$3\sigma_L^2 + \sigma_r^2$	1,56 (= $3 \times 0,52$)
σ_r^2	1,42

Các tính toán trở nên phức tạp hơn khi số kết quả trên mỗi phòng thí nghiệm không bằng nhau và việc sử dụng phần mềm được khuyến nghị trong trường hợp này. Tuy nhiên, nguyên tắc vẫn giữ nguyên. Điều này sẽ được thể hiện trong các ví dụ.

4.3.2 Ví dụ 2

Bảng 6 trình bày dữ liệu thô đối với các phòng thí nghiệm khác nhau và các trung bình, phương sai kèm theo.

Bảng 6 – Trung bình và phương sai của Ví dụ 1

Tham số	Phòng thí nghiệm 1	Phòng thí nghiệm 2	Phòng thí nghiệm 3	Phòng thí nghiệm 4
Kết quả	63	44	50	53
	57	51	40	57
	54	43	42	46
Trung bình	58	46	44	52
$s_{r,i}^2$ ^a	21	19	28	31
Bậc tự do	2	2	2	2

^a Chỉ số dưới i chỉ phòng thí nghiệm thứ i .

Từ các kết quả này, ta có:

- trung bình chung, $m = 50,00$ [tức là $(58 + 46 + 44 + 52) / 4$];
- phương sai của các trung bình = 40,00;
- phương sai lặp lại, $s_l^2 = 24,75$ [tức là $(21 + 19 + 28 + 31) / 4$];

Do đó,

- phương sai giữa các phòng thí nghiệm, $s_L^2 = 31,75$ (tức là $40 - 24,75 / 3$);
- phương sai tái lập, $s_R^2 = s_L^2 + s_l^2 = 56,50$ (tức là $31,75 + 24,75$).

4.4 Sử dụng giới hạn độ lặp lại và giới hạn độ tái lập

Ước lượng của độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập có thể được sử dụng để rút ra giá trị giới hạn độ lặp lại và độ tái lập. Các giới hạn này được sử dụng trong thực tế để đánh giá việc phương pháp đo có khả năng được tiến hành mà không gây ảnh hưởng bất lợi đáng kể hay không và/hoặc để đánh giá xem hai sản phẩm có khác biệt đáng kể hay không.

Giới hạn độ lặp lại và giới hạn độ tái lập thể hiện hiệu tuyệt đối giữa hai kết quả đơn lẻ thu được trong điều kiện lặp lại và tái lập, tương ứng, sẽ không bị vượt quá trên 95 % cơ hội. Có thể thu được ước lượng thô của giới hạn độ lặp lại và độ tái lập bằng cách nhân độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập, tương ứng, với 2,8 [4.1 của TCVN 6910-6:2002 (ISO 5725-6:1994)] và áp dụng các quy tắc dưới đây.

- a) Nếu hai kết quả thu được từ cùng một sản phẩm trong điều kiện lặp lại (hoặc điều kiện tái lập) sai khác nhau nhiều hơn giới hạn độ lặp lại (hoặc độ tái lập) thì có khả năng đã xảy ra vấn đề trong quá trình áp dụng phương pháp và/hoặc lấy mẫu. Khuyến nghị thực hiện nghiên cứu thêm. Có khả năng sẽ cần nhiều kết quả.
- b) Nếu hai kết quả thu được từ hai sản phẩm khác nhau trong điều kiện lặp lại (hoặc điều kiện tái lập) sai khác nhau nhiều hơn giới hạn độ lặp lại (hoặc độ tái lập) thì sẽ hợp lý khi đặt ra câu hỏi liệu hai sản phẩm này có chất lượng khác nhau hay không.

Kết quả của việc áp dụng ước lượng đánh giá này cho Ví dụ 2 như sau:

- giới hạn độ lặp lại: $r = 2,8 \times s_r = 13,93$;
- giới hạn độ tái lập: $R = 2,8 \times s_R = 21,05$.

Chênh lệch giữa hai kết quả thu được từ cùng một sản phẩm trong điều kiện lặp lại (hoặc tái lập) sẽ không vượt quá 13,93 (hoặc 21,05) trong 95 trên 100 trường hợp.

5 Ví dụ sử dụng phần mềm thống kê

5.1 Quy định chung

Điều này minh họa mức độ mà các đồ thị và thống kê có thể được rút ra tự động bằng cách sử dụng các chương trình phần mềm thống kê. Mục tiêu là không quảng cáo hoặc xác nhận cho phần mềm cụ thể nhưng nhấn mạnh những ưu điểm chính của việc tính toán tự động, đó là độ chính xác, tốc độ và khả năng sử dụng các quy trình quá phức tạp khi chỉ sử dụng máy tính bỏ túi.

Tuy nhiên, có những hạn chế nhất định khi sử dụng các gói phần mềm. Không phải tất cả các phần mềm đều có khả năng tính toán tất cả các tham số thống kê yêu cầu, ví dụ, giá trị thống kê Mandel h và k hoặc giá trị thống kê Grubb.

Hai trong số các ví dụ của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), Phụ lục B, được trình bày ở đây: TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), B.1, Ví dụ 1, "Xác định hàm lượng lưu huỳnh trong than đá" và TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), B.3, Ví dụ 3, "Chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt". Khi có thể áp dụng, viện dẫn đến các mục cụ thể của phụ lục này sẽ được nhấn mạnh.

5.2 Xác định hàm lượng lưu huỳnh trong than đá

5.2.1 Dữ liệu gốc

Nói chung, dữ liệu có thể được nhập theo bố trí ở Bảng B.1 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994). Một cột chứa số phòng thí nghiệm và, trong trường hợp này, có bốn cột chứa dữ liệu, mỗi cột cho một mức. Xem Bảng 7.

Một cách khác, dữ liệu có thể được nhập vào ba cột, một cột cho phòng thí nghiệm, một cột mức và một cột dữ liệu, trong trường hợp này, hàm lượng lưu huỳnh, tính bằng % tỷ khối. Ví dụ về bố trí này được cho trong Bảng 8 chỉ cho phòng thí nghiệm 1 và 2. Toàn bộ hồ sơ được tiếp tục theo cách thức tương tự để đưa vào các dữ liệu cho các phòng thí nghiệm từ 3 đến 8.

Bảng 7 – Trình bày dữ liệu (thể hiện hàm lượng lưu huỳnh trong than đá^{a,b})

Phòng thí nghiệm	Mức			
	1	2	3	4
1	0.71	1.20	1.68	3.26
1	0.71	1.18	1.70	3.26
1	0.70	1.23	1.68	3.20
1	0.71	1.21	1.69	3.24
2	0.69	1.22	1.64	3.20
2	0.67	1.21	1.64	3.20
2	0.68	1.22	1.65	3.20
3	0.66	1.28	1.61	3.37
3	0.65	1.31	1.61	3.36
3	0.69	1.30	1.62	3.38
4	0.67	1.23	1.68	3.16
4	0.65	1.18	1.66	3.22
4	0.66	1.20	1.66	3.23
5	0.70	1.31	1.64	3.20
5	0.69	1.22	1.67	3.19
5	0.66	1.22	1.60	3.18
5	0.71	1.24	1.66	3.27
5	0.69	—	1.68	3.24
6	0.73	1.39	1.70	3.27
6	0.74	1.36	1.73	3.31
6	0.73	1.37	1.73	3.29
7	0.71	1.20	1.69	3.27
7	0.71	1.26	1.70	3.24
7	0.69	1.26	1.68	3.23
8	0.70	1.24	1.67	3.25
8	0.65	1.22	1.68	3.26
8	0.68	1.30	1.67	3.26

^a Dữ liệu gốc lấy từ B.1.2 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994).

^b Đơn vị nồng độ là % tỷ khối.

Bảng 8 – Trình bày khác của dữ liệu (thể hiện hàm lượng lưu huỳnh trong than đá^{a,b}) đối với phòng thí nghiệm 1 và 2

Phòng thí nghiệm	Mức	Lưu huỳnh
1	1	0,71
1	1	0,71
1	1	0,70
1	1	0,71
1	2	1,20
1	2	1,18
1	2	1,23
1	2	1,21
1	3	1,68
1	3	1,70
1	3	1,68
1	3	1,69
1	4	3,26
1	4	3,26
1	4	3,20
1	4	3,24
2	1	0,69
2	1	0,67
2	1	0,68
2	2	1,22
2	2	1,21
2	2	1,22
2	3	1,64
2	3	1,64
2	3	1,65
2	4	3,20
2	4	3,20
2	4	3,20

^a Dữ liệu gốc lấy từ B.1.2 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994).
^b Đơn vị nồng độ là % tỷ khối.

Như đã đề cập, khuyến nghị vẽ đồ thị các dữ liệu trước khi thực hiện kiểm nghiệm để phát hiện giá trị bất thường tiềm ẩn. Dưới đây là hai ví dụ về đồ thị như vậy. Độ phân tán của dữ liệu thô đối với mức 1 được minh họa trên Hình 11, nó tương tự với các Hình B.1 đến B.4 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994). Các đồ thị này thể hiện kết quả theo phòng thí nghiệm, với đường nằm ngang được vẽ ở giá trị của trung bình chung. Đồ thị “hộp và râu” của Hình 12, gồm một hộp, “các râu” và các giá trị bất

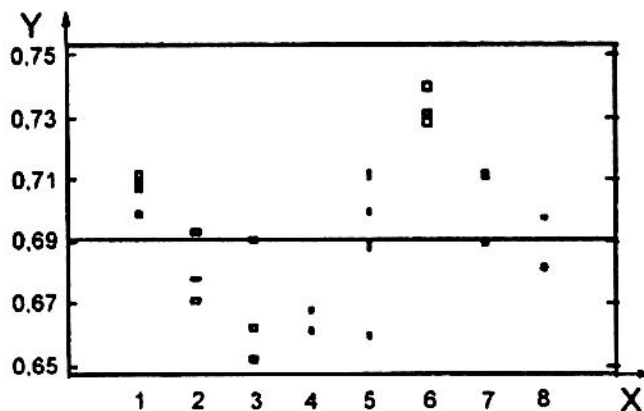
thường, tổng hợp kết quả theo phòng thí nghiệm đối với mức 1 và rất hữu ích để có được đánh giá ban đầu về các giá trị bất thường tiềm ẩn. Đây là một cách thể hiện dữ liệu thú vị và rất nhiều thông tin.

Trung bình và trung vị cho từng phòng thí nghiệm được thể hiện tương ứng bằng dấu chữ thập và đường đậm nét. Phần đáy hộp là tại tứ phân vị thứ nhất (Q1), phần trên đầu là tại tứ phân vị thứ ba (Q3). Độ rộng xấp xỉ của dữ liệu được chỉ ra bằng các đường đi từ đầu xuống cuối hộp, gọi là râu, chúng kéo dài từ đầu và cuối của hộp đến các quan sát cao nhất và thấp nhất, tương ứng, nằm trong vùng xác định bởi các giới hạn sau:

- giới hạn dưới: $Q1 - 1,5 (Q3 - Q1)$;
- giới hạn trên: $Q3 + 1,5 (Q3 - Q1)$.

Đối với phân bố Gaussian hoặc phân bố chuẩn, điều này ứng với khoảng 99,30 % diện tích trong đường cong xác suất. John Tukey, người phát minh ra đồ thị "hộp và râu", gọi các giới hạn này là "hàng rào trong". Ông còn xác định thêm "hàng rào ngoài" thu được bằng cách sử dụng bội số 3 thay cho 1,5. Các điểm dữ liệu nằm giữa hàng rào "trong" và "ngoài" được xác định là các giá trị bất thường có thể có. Dữ liệu nằm cách xa hàng rào "ngoài" đáng nghi ngờ hơn vì thực tế là vùng diện tích nằm trong hàng rào ngoài chiếm 99,99 % diện tích trong đường xác suất. Một số phần mềm thống kê sử dụng các ký hiệu khác nhau cho hai loại giá trị bất thường này, ví dụ như "*" cho dữ liệu nằm giữa hàng rào trong và hàng rào ngoài, và "o" đối với dữ liệu nằm cách xa hàng rào ngoài.

Cả hai đồ thị cho thấy rằng tất cả các kết quả của phòng thí nghiệm 6 đều cao hơn các giá trị tương ứng của các phòng thí nghiệm khác. Ngoài ra, giá trị của phòng thí nghiệm 5, dễ dàng nhận biết trên Hình 12, có thể cần được nghiên cứu thêm.

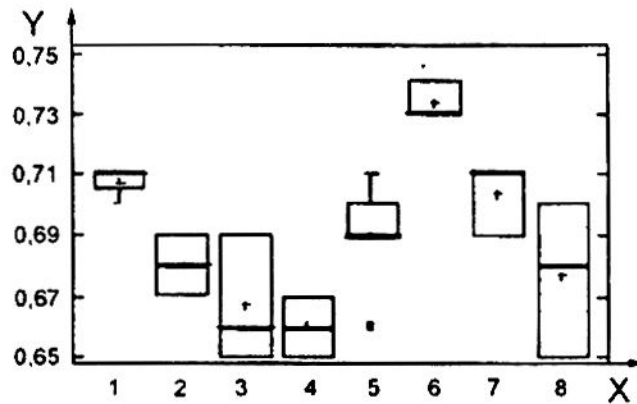


CHÚ DẪN

- X Số của phòng thí nghiệm
- Y Nồng độ, phần trăm tỉ khối

- $m_1 = 0,69$.

Hình 11 – Đồ thị phân tán của dữ liệu mức 1



CHÚ DẪN

- X Số của phòng thí nghiệm
 Y, Nồng độ, phần trăm tỉ khối
 = là trung vị
 + là trung bình
 —| là "râu"

Hình 12 – Đồ thị "hộp và râu" của dữ liệu mức 1

5.2.2 Bảng giá trị trung bình và độ lệch chuẩn

Bảng 9 thể hiện các kết quả từ B.1.3 và B.1.4 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), được tính cho thử nghiệm liên phòng thí nghiệm đối với gói phẩm mềm điển hình.

Bảng 9 – Bảng giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của σ

Số phòng thí nghiệm	Số lượng	Trung bình	Độ lệch chuẩn
Chung			
—	27	0,690 37	0,025 49
Đối với các phòng thí nghiệm riêng			
1	4	0,707 50	0,005 00
2	3	0,680 00	0,010 00
3	3	0,666 67	0,020 82
4	3	0,660 00	0,010 00
5	5	0,690 00	0,018 71
6	3	0,733 33	0,005 77
7	3	0,703 33	0,011 55
8	3	0,676 67	0,025 17

TCVN 10863:2015

Như trình bày trong Bảng 2 và Bảng 3, TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), các giá trị này được yêu cầu để tính các thống kê Mandel h và k , cũng như kiểm nghiệm Grubb, các thống kê này không sẵn có trong tất cả các gói phần mềm.

5.2.3 Xem xét sự nhất quán và giá trị bất thường

Trong nhiều phần mềm, có sẵn nhiều kiểm nghiệm để đánh giá độ thuần nhất của các phương sai, bao gồm cả các kiểm nghiệm Cochran, Bartlett, Hartley và Levene. Kết quả của các kiểm nghiệm này trên dữ liệu về hàm lượng lưu huỳnh được trình bày trong Bảng 10.

Bảng 10 – Xem xét sự nhất quán và giá trị bất thường

Kiểm nghiệm	Thống kê	Giá trị P
Cochran C	0,350	0,308
Bartlett	1,679	0,296
Hartley	1,679	0,332
Levene	25,333	–

Giá trị P thể hiện xác suất quan sát thấy một thống kê lớn như giá trị có thể tính được nếu các phương sai là thuần nhất. Một giá trị P thấp, như 0,05 hoặc thấp hơn, là đủ để kết luận rằng các phương sai trong phòng thí nghiệm khác nhau. Do đó, đối với kiểm nghiệm Cochran, không có đủ bằng chứng để kết luận các phương sai trong phòng thí nghiệm là khác nhau.

5.2.4 Tính trung bình chung và độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập

Như mô tả trong TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) và TCVN 6910-3:2001 (ISO 5725-3:1994), có thể sử dụng kỹ thuật phân tích phương sai để tính s_j và s_{Rj} , tương ứng là độ lệch chuẩn lặp lại và độ lệch chuẩn tái lập, đối với mức j .

Hầu hết các phần mềm đều có khả năng tính trực tiếp thành phần phương sai. Khả năng này thường có thể thấy trong các công cụ thống kê khác bằng cách tìm mục chọn "Thành phần phương sai" hoặc tương đương là "Thiết kế thứ bậc" hoặc "Thiết kế lồng".

Trường hợp lồng xảy ra khi các mẫu được phân tích khác nhau giữa các phòng thí nghiệm, mặc dù chúng đều được lấy từ một lô hoặc mẻ sản phẩm đơn lẻ. Do đó, các mẫu được lồng trong "phòng thí nghiệm" hoặc tương đương, phòng thí nghiệm là các mẫu thứ bậc trên.

Nếu không có lựa chọn như vậy, thì một cách khác là chọn sử dụng phân tích phương sai "một chiều" trong đó yếu tố "phòng thí nghiệm" (yếu tố "một chiều") được công bố là ngẫu nhiên.

Thành phần phương sai đề cập đến việc chia tổng phương sai thành hai phần, phương sai giữa các phòng thí nghiệm và phương sai trong phòng thí nghiệm, tương ứng là s_{Lj}^2 và s_{Tj}^2 . Ví dụ về phân tích phương sai một chiều thu được được cho trong Bảng 11, đối với mức 1 ($j = 1$).

Bảng 11 – Phân tích thành phần phương sai – Phân tích phương sai đối với hàm lượng lưu huỳnh – Mức 1

Nguồn	Tổng bình phương	Bậc tự do	Trung bình bình phương	Thành phần phương sai	Phần trăm
phòng thí nghiệm	0,012 554 6	7	0,001 793 5	0,000 466 5	67,1
sai số	0,004 341 7	19	0,000 228 5	0,000 228 5	32,8
tổng (đã hiệu chỉnh)	0,016 896 3	26	--	--	--

Độ lệch chuẩn lặp lại, s_{r1} , thu được bằng cách lấy căn bậc hai của thành phần phương sai “sai số”. Do đó:

$$s_{r1} = \sqrt{0,000\ 228\ 5} = 0,015.$$

Độ lệch chuẩn tái lập, s_{R1} , thu được bằng cách lấy căn bậc hai của tổng thành phần phương sai “sai số” và thành phần phương sai “phòng thí nghiệm”. Do đó:

$$s_{R1} = \sqrt{0,000\ 228\ 5 + 0,000\ 466\ 5} = 0,026.$$

Trọng số tương đối của thành phần phương sai “phòng thí nghiệm” và thành phần phương sai “sai số” đối với phương sai tái lập được cho trong cột “phần trăm”.

Nếu không có sẵn lựa chọn này thì phân tích bảng phương sai có thể không cho thấy trực tiếp thành phần phương sai và kết quả có thể như cho trong Bảng 12. Các giá trị này có thể được rút ra từ tính toán thủ công, sử dụng công thức cho trong 7.4.5.2 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), như trình bày dưới đây:

Bảng 12 – Bảng ANOVA đối với hàm lượng lưu huỳnh – Mức 1 – Phân tích phương sai

Nguồn	Tổng bình phương	Bậc tự do	Trung bình bình phương	Tỷ số F	Giá trị P
giữa các phòng thí nghiệm	0,012 554 6	7	0,001 793 5	7,85	0,000 2
trong phòng thí nghiệm (sai số)	0,004 341 7	19	0,000 228 5	--	--
tổng (đã hiệu chỉnh)	0,016 896 3	26	--	--	--

Tham số s_{r1}^2 được cho bằng giá trị của trung bình bình phương trong phòng thí nghiệm: $s_{r1}^2 = 0,000\ 228\ 5$.

Như trong 7.4.5.2 của TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), Công thức (21):

$$s_{L1}^2 = \frac{s_{d1}^2 - s_{r1}^2}{\bar{n}_1}$$

TCVN 10863:2015

trong đó

s_{d1}^2 là trung bình bình phương giữa các phòng thí nghiệm bằng 0,001 793 52;

$s_{r1}^2 = 0,000 228 5$ (xem ở trên);

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{p_{\text{Lab}} - 1} \left(\sum n_{i1} - \frac{\sum n_{i1}^2}{\sum n_{i1}} \right)$$

[TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), 7.4.5.2, Công thức (23)]

$$= \frac{1}{7} \left(27 - \frac{4^2 + 3^2 + 3^2 + 3^2 + 5^2 + 3^2 + 3^2 + 3^2}{27} \right) = 3,35$$

CHÚ THÍCH: Giá trị gần đúng của \bar{n}_1 được cho bởi trung bình số các kết quả theo phòng thí nghiệm (nghĩa là $27/8 = 3,375$).

Do đó:

$$s_{L1}^2 = \frac{0,001 793 5 - 0,000 228 5}{3,35} = 0,000 467 2$$

Vì $s_{R1}^2 = s_{L1}^2 + s_{r1}^2$, nên:

$$s_{R1} = \sqrt{0,000 228 59 + 0,000 467 2} = 0,026.$$

5.2.5 Sự phụ thuộc của độ chụm vào m

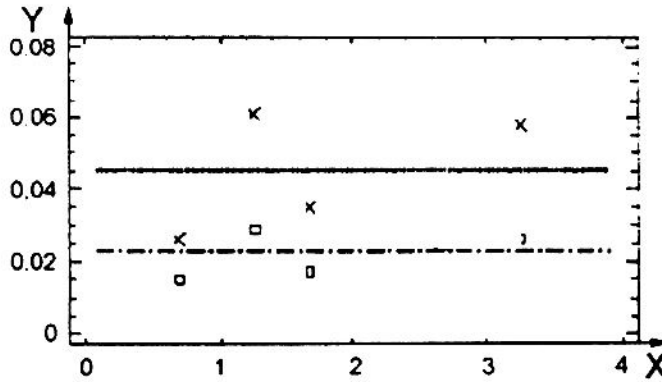
Khi phân tích thống kê được lặp lại cho tất cả các mức khác, độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập bằng số sẽ được xác định.

Dữ liệu có thể trình bày như trong Bảng 13:

Bảng 13 – Độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập đối với nhiều mức

Mức	Trung bình chung	Độ lệch chuẩn lặp lại	Độ lệch chuẩn tái lập
1	0,690	0,015	0,026
2	1,252	0,029	0,061
3	1,667	0,017	0,035
4	3,250	0,026	0,058

Sự phụ thuộc của độ chụm vào trung bình chung mức [xem thêm TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), B.1.7] có thể được đánh giá bằng cách quan sát đồ thị độ phân tán dưới đây. Độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập trung bình, tương ứng bằng 0,022 và 0,045, được tính và có thể vẽ đồ thị như trên Hình 13.



CHÚ DẪN

X Trung bình tổng thể, tính bằng phần trăm tỉ khối

Y Phần trăm tỉ khối

□ độ lặp lại

x độ tái lập

... trung bình s_R

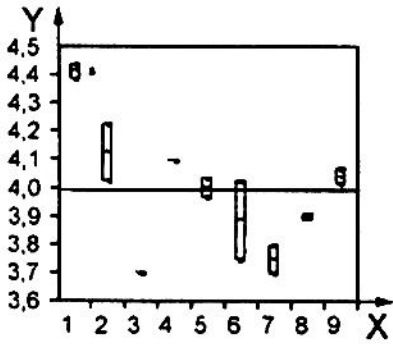
- - - trung bình s_r

Hình 13 – Đồ thị s_r và s_R theo trung bình chung

5.3 Chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt

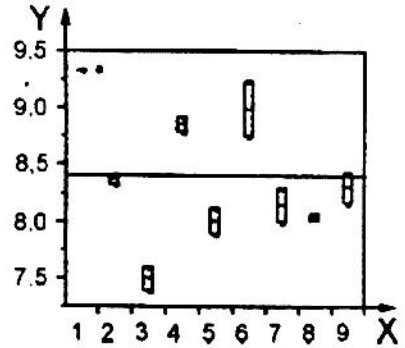
5.3.1 Dữ liệu gốc

Đồ thị dữ liệu thô từ TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), B.3.2, đối với chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt cho thấy rằng phòng thí nghiệm 1 luôn tạo ra dữ liệu nhất quán cao hơn so với tất cả các phòng thí nghiệm khác. Thực tế này có thể dẫn đến nghiên cứu thêm. Ngoài ra, kiểm nghiệm giá trị bất thường có thể gợi ý việc có xem xét bác bỏ các dữ liệu này hay không.



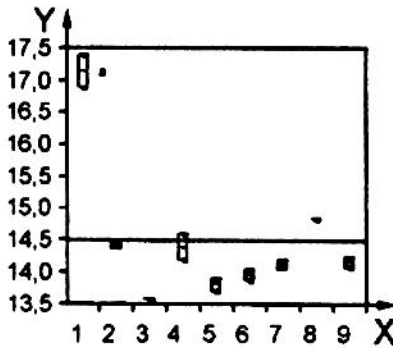
a) Kiểm tra phương sai Mức 1

Kiểm nghiệm Cochran C: 0,566 474 Giá trị $P = 0,218 148$
 Kiểm nghiệm Barlett: 3,839 36 Giá trị $P = 0,337 881$
 Kiểm nghiệm Hartley: 784,0



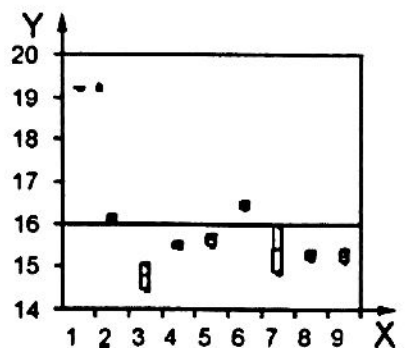
b) Kiểm tra phương sai Mức 2

Kiểm nghiệm Cochran C: 0,499 912 Giá trị $P = 0,333 8$
 Kiểm nghiệm Barlett: 2,274 14 Giá trị $P = 0,686 763$
 Kiểm nghiệm Hartley: 256,0



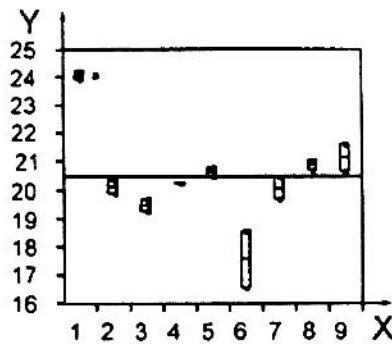
c) Kiểm tra phương sai Mức 3

Kiểm nghiệm Cochran C: 0,492 417 Giá trị $P = 0,366 708$
 Kiểm nghiệm Barlett: 2,171 5 Giá trị $P = 0,686 072$
 Kiểm nghiệm Hartley: 39,062 5



d) Kiểm tra phương sai Mức 4

Kiểm nghiệm Cochran C: 0,666 703 Giá trị $P = 0,057 952 4$
 Kiểm nghiệm Barlett: 3,271 86 Giá trị $P = 0,439 721$
 Kiểm nghiệm Hartley: 121,0



e) Kiểm tra phương sai Mức 5

Kiểm nghiệm Cochran C: 0,635 778 Giá trị $P = 0,080 422 1$
 Kiểm nghiệm Barlett: 2,485 46 Giá trị $P = 0,623 743$
 Kiểm nghiệm Hartley: 50,005 1

CHÚ DẪN

- X Số phòng thí nghiệm
 Y Creosote, phần trăm tỉ khối
 — trung bình của tất cả các trung bình phòng thí nghiệm
 * Giá trị cao một cách hệ thống.

Hình 14 – Đồ thị “hộp và râu” và kiểm nghiệm phương sai

Đồ thị “hộp và râu” cho thấy rõ là phòng thí nghiệm 1 có giá trị cao hơn một cách hệ thống so với các phòng thí nghiệm khác, mặc dù phòng thí nghiệm 6 và 7 thể hiện độ biến động cao hơn ở một số mức nhất định.

5.3.2 Xem xét sự nhất quán và giá trị bất thường

Dữ liệu có thể được trình bày dưới hình thức cả Bảng 14 để đánh giá sự nhất quán và nhận biết giá trị bất thường; xem thêm TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), B.3.2 và B.3.5.

Bảng 14 – Xem xét sự nhất quán và giá trị bất thường theo phòng thí nghiệm và mức

Phòng thí nghiệm	Quan trắc	Trung bình theo mức				
		Mức 1	Mức 2	Mức 3	Mức 4	Mức 5
1	cao ?	4,415	9,340	17,150	19,230	24,140
2	—	4,130	8,375	14,460	16,140	20,155
3	—	3,700	7,500	13,600	14,800	19,500
4	—	4,100	8,865	14,400	15,550	20,300
5	—	4,005	8,005	13,825	15,660	20,700
6	—	3,890	9,000	13,980	16,500	17,570
7	—	3,750	8,150	14,150	15,450	20,100
8	—	3,905	8,055	14,840	15,315	20,940
9	—	4,045	8,305	14,170	15,290	21,185
Tham số		Giá trị theo mức				
Trung bình		3,993	8,399	14,508	15,993	20,511
Độ lệch chuẩn		0,216	0,572	1,056	1,310	1,727
Trung bình sai số tiêu chuẩn		0,072	0,191	0,352	0,437	0,576

VÍ DỤ: Đối với mức 3 và phòng thí nghiệm 1, thống kê Grubb đơn cao, G_b , được cho bởi

$$G_b = \frac{17,15 - 14,508}{1,056} = 2,50$$

Giá trị tới hạn ở mức ý nghĩa 5 % và 1 % tương ứng là 2,215 và 2,387, đối với chín phòng thí nghiệm. Do đó, với 99 % độ tin cậy, dữ liệu đối với mức 3 và phòng thí nghiệm 1 có thể được coi là giá trị bất thường.

5.3.3 Tính trung bình chung và độ lệch chuẩn lặp lại và độ lệch chuẩn tái lập

Trên cơ sở này, tất cả các dữ liệu từ phòng thí nghiệm 1 cùng với dữ liệu từ phòng thí nghiệm 6 ở mức 5 bị bác bỏ. Tiếp theo đó, phân tích phương sai đối với mức 5 ($j = 5$) và các tính toán độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập, s_r và s_R , tương ứng, được cho như trong Bảng 15 và các công thức sau đây; xem thêm TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), B.3.6.

Bảng 15 – Phân tích phương sai của mức 5 đối với dữ liệu từ chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt

Phân tích phương sai						Ước lượng thành phần phương sai ^a	
Nguồn	Bậc tự do	Tổng bình phương	Trung bình bình phương	Tỷ số F	Xác suất (F > 4,24)	Thành phần	Ước lượng
mô hình	6	3,939 686	0,656 614	4,241 1	0,040 1	Phòng thí nghiệm	0,250 896
phần dư	7	1,083 750	0,154 821	–	–	Phần dư	0,154 821
tổng	13	5,023 436	–	–	–		

^a Các ước lượng này dựa trên việc cân bằng trung bình bình phương với giá trị kỳ vọng.

$$s_{r,5} = \sqrt{0,154\ 821} = 0,393;$$

$$s_{RS} = \sqrt{0,154\ 821 + 0,250\ 896} = 0,637.$$

Trung bình bình phương của mô hình là ước lượng của $2\sigma_L^2 + \sigma_r^2$.

Trung bình bình phương dư là ước lượng của σ_r^2 .

5.3.4 Sự phụ thuộc của độ chụm vào m

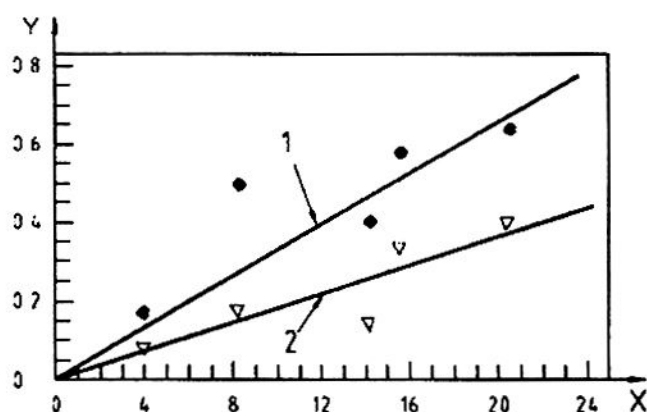
Sau khi loại bỏ giá trị bất thường, trung bình chung mới được tính lại và từ đó, độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập được tính như trình bày trong Bảng 16; xem thêm TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), B.3.7.

Bảng 16 – Độ chụm là hàm của trung bình chung đối với dữ liệu từ chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt

Mức	Trung bình chung	Độ lệch chuẩn lặp lại	Độ lệch chuẩn tái lập
1	3,94	0,092	0,171
2	8,28	0,179	0,498
3	14,18	0,127	0,400
4	15,59	0,337	0,579
5	20,41	0,393	0,637

Sự phụ thuộc của độ chụm vào trung bình chung mức có thể được đánh giá bằng cách quan sát đồ thị Hình 15.

Trong trường hợp này, phân tích hồi quy tuyến tính sẽ thích hợp (đường dốc sai khác đáng kể so với 0) hơn trung bình độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập, và quan hệ này được mô tả trên Hình 15:



CHÚ DẪN

X Trung bình chung, m , biểu thị bằng tỷ khối

Y Độ lệch chuẩn, biểu thị bằng tỷ khối

1 độ lệch chuẩn lặp lại $s_R = 0,034 m$

2 độ lệch chuẩn tái lập $s_r = 0,018 m$

Hình 15 – Đồ thị s_r và s_R đối với dữ liệu từ chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt

Bảng 17 và 18 thể hiện kết quả phân tích hồi quy đối với độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập, tương ứng. Đường thẳng đi qua gốc được khớp cho mục đích minh họa, như trên Hình 15, mặc dù quan hệ rày không có ý nghĩa trên quan điểm vật lý-hóa học. Việc làm khớp một đường thẳng rất phức tạp bởi thực tế là giá trị trung bình và độ chụm là các ước lượng và vì vậy có sai số. Ước lượng tốt của các tham số của đường hồi quy đòi hỏi hồi quy có trọng số, điều này không được thực hiện vì hầu như độ dốc của đường thẳng rất nhỏ.

Bảng 17 – Độ lệch chuẩn lặp lại đối với dữ liệu từ chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt

Phân tích hồi quy ^a					
Tham số	Ước lượng	Sai số tiêu chuẩn	Thống kê t	Xác suất $t > 7,19$	
trung bình theo mức	0,017 909 6	0,002 391 7	7,488 62	0,001 7	
Phân tích phương sai					
Nguồn	Tổng bình phương	Bậc tự do	Trung bình bình phương	Tỷ số F	Xác suất ($F > 56,08$)
mô hình	0,303 037	1	3,303 037	56,08	0,001 7
dư	0,021 615	4	0,005 404	—	—
tổng	0,324 652	5	—	—	—
Căn bậc hai dư = 0,073 510					
Trung bình tuyệt đối dư = 0,052 872					
^a Các biến phụ thuộc là độ lệch chuẩn lặp lại.					

Bảng 18 – Độ lệch chuẩn tái lập đối với dữ liệu từ chuẩn độ dầu Creosote bằng phương pháp nhiệt

Phân tích hồi quy ^a					
Tham số	Ước lượng	Sai số tiêu chuẩn	Thống kê <i>t</i>	Xác suất <i>t</i> > 8,60	
trung bình theo mức	0,034 396 7	0,004 000 1	8,599	0,001 0	
Phân tích phương sai					
Nguồn	Tổng bình phương	Bậc tự do	Trung bình bình phương	Tỷ số <i>F</i>	Xác suất (<i>F</i> > 73,94)
mô hình	1,117 790	1	1,117 790	73,94	0,001 0
phần dư	0,060 468	4	0,015 117	—	—
tổng	1,178 258	5	—	—	—
Căn bậc hai dư = 0,122 951					
Trung bình tuyệt đối dư = 0,088 842					
^a Các biến phụ thuộc là độ lệch chuẩn tái lập.					

Vì các giá trị *P* nhỏ hơn 0,05 nên sự phụ thuộc của độ chụm vào trung bình chung đối với một mức cụ thể có thể được biểu thị hợp lý bằng

$$s_r = 0,018 m;$$

$$s_R = 0,034 m.$$

Có thể sử dụng quan hệ này để ước lượng độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập ở các mức trung gian trong phạm vi các mức nghiên cứu.

Ví dụ, nếu độ lệch chuẩn lặp lại và tái lập được yêu cầu đối với trung bình chung *m*, trong đó *m* = 12, thì

$$s_r = 0,018 \times 12 = 0,22$$

và

$$s_R = 0,034 \times 12 = 0,41.$$

Phụ lục A

(quy định)

Ký hiệu và từ viết tắt

Tất cả các ký hiệu và từ viết tắt trong tiêu chuẩn này giống như các ký hiệu và từ viết tắt trong TCVN 6910 (ISO 5725) (tất cả các phần), ngoại trừ:

- p_{Lab} được thay cho p để phân biệt rõ với P , ký hiệu của "xác suất"
- a phần chắn trong mối quan hệ
 $s = a + bm$
- A yếu tố dùng để tính độ không đảm bảo của ước lượng
- b độ dốc trong mối quan hệ
 $s = a + bm$
- B thành phần trong kết quả thử nghiệm biểu thị độ lệch của phòng thí nghiệm so với trung bình chung (thành phần phòng thí nghiệm của độ chệch)
- B_0 thành phần của B biểu thị tất cả các yếu tố không thay đổi trong điều kiện chụm trung gian
- $B(1), B(2), \dots$ thành phần của B biểu thị những yếu tố thay đổi trong điều kiện chụm trung gian
- c phần chắn trong mối quan hệ
 $\lg s = c + d \lg m$
- C, C', C'' các thống kê kiểm nghiệm
- $C_{crit}, C'_{crit}, C''_{crit}$ giá trị tới hạn đối với các phép kiểm nghiệm thống kê
- CD_p độ sai khác tới hạn với xác suất P
- CR_p độ rộng tới hạn với xác suất P
- d độ dốc trong mối liên hệ
 $\lg s = c + d \lg m$
- e thành phần trong kết quả thử nghiệm biểu thị sai số ngẫu nhiên tồn tại trong mọi kết quả thử nghiệm
- f yếu tố độ rộng tới hạn
- $Fp(v_1, v_2)$ phân vị mức p của phân bố F với các bậc tự do v_1 và v_2
- G thống kê kiểm nghiệm Grubb
- h thống kê kiểm nghiệm nhất quán giữa các phòng thí nghiệm của Mandel
- k thống kê kiểm nghiệm nhất quán trong phòng thí nghiệm của Mandel

LCL	giới hạn kiểm soát dưới (hoặc giới hạn hành động hoặc giới hạn cảnh báo)
m	trung bình chung của đặc tính thử; mức
M	số các yếu tố được xem xét trong điều kiện chụm trung gian
n	số kết quả thử nghiệm thu được của phòng thí nghiệm tại một mức
N	số phép lặp
p_{Lab}	số phòng thí nghiệm tham gia thực nghiệm giữa các phòng thí nghiệm
	CHÚ THÍCH: Ký hiệu sử dụng trong bộ TCVN 6910 (ISO 5725) là p .
P	xác suất
q	số lượng các mức của đặc tính thử nghiệm trong thực nghiệm giữa các phòng thí nghiệm
r	giới hạn lặp lại
R	giới hạn tái lặp
RM	mẫu chuẩn
s	ước lượng của độ lệch chuẩn
\hat{s}	độ lệch chuẩn dự đoán
t	số các đối tượng thử nghiệm hoặc số nhóm
T	giá trị toàn phần hoặc tổng của biểu thức nào đó
UCL	giới hạn kiểm soát trên (hoặc giới hạn hành động hoặc giới hạn cảnh báo)
w	độ rộng của tập hợp các kết quả thử nghiệm
W	trọng số sử dụng trong tính toán hồi quy trọng số
x	dữ liệu sử dụng cho kiểm nghiệm Grubb
y	kết quả thử nghiệm
\bar{y}	trung bình cộng của kết quả thử nghiệm
$\bar{\bar{y}}$	trung bình chung của kết quả thử nghiệm
α	mức ý nghĩa
β	xác suất sai lầm loại II
γ	tỷ số giữa độ lệch chuẩn tái lặp và độ lệch chuẩn lặp lại (σ_R/σ_r)
Δ	độ chệch phòng thí nghiệm
$\hat{\Delta}$	ước lượng của Δ
δ	độ chệch của phương pháp đo

TCVN 10863:2015

δ	ước lượng của δ
λ	sai khác phát hiện được giữa các độ chệch của hai phòng thí nghiệm hoặc các độ chệch của hai phương pháp đo
μ	giá trị thực hoặc giá trị quy chiếu được chấp nhận của đặc tính thử nghiệm
ν	số bậc tự do
σ	giá trị thực của độ lệch chuẩn
τ	thành phần của kết quả thử biểu thị sự thay đổi theo thời gian từ lần hiệu chuẩn gần nhất
ϕ	tỷ số phát hiện được giữa căn bậc hai của trung bình bình phương giữa các phòng thí nghiệm của phương pháp B và phương pháp A
$\chi_p^2(\nu)$	phân vị mức p của phân bố χ^2 với bậc tự do ν

Các ký hiệu được sử dụng như chỉ số

C	khác nhau về hiệu chuẩn
E	khác nhau về thiết bị
i	chỉ số của một phòng thí nghiệm cụ thể
$I()$	chỉ số của thước đo trung gian của độ chụm; trong dấu ngoặc chỉ loại tình huống trung gian
j	chỉ số của một mức cụ thể [TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)] chỉ số của một nhóm phép thử nghiệm hoặc một yếu tố [TCVN 6910-3 (ISO 5725-3)]
k	chỉ số của một kết quả thử nghiệm cụ thể trong phòng thí nghiệm i ở mức j
L	giữa các phòng thí nghiệm (liên phòng)
m	chỉ số của độ chệch có thể biết được
M	mẫu thử liên phòng
O	khác nhau về người thao tác
P	xác suất
r	độ lặp lại
R	độ tái lập
T	khác nhau về thời gian
W	phòng thí nghiệm thành viên
1, 2, 3, ...	đối với các kết quả thử nghiệm, đánh số theo thứ tự thu nhận chúng
(1), (2), (3), ...	đối với các kết quả thử nghiệm, đánh số theo thứ tự tăng độ lớn

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung
- [2] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn
- [3] TCVN 6910-3:2001 (ISO 5725-3:1994), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 3: Thước đo trung gian độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn
- [4] P. DAGNÉLIE, 1975, *Théorie et méthodes statistiques*, Les Presses Agronomiques de Gembloux (Lý thuyết và phương pháp thống kê)
- [5] SHAYLE R. DEARLE, George CASELLA, Charles E. MCCULLOCH, 1992, *Variance components*, Wiley-Interscience (Thành phần phương sai)
- [6] MILLIKEN and JOHNSON, *Analysis of messy data*, Vol I Design experiments, Van Nostrand Reinhold company (Phân tích dữ liệu lộn xộn)
- [7] George E.P. BOX, William G. HUNTER, J. STUART Hunter, *Statistics for Experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*. John Wiley and Sons (Thống kê dành cho những người thực nghiệm. Giới thiệu về thiết kế, phân tích dữ liệu và xây dựng mô hình)
- [8] Vic BARNETT and Toby LEWIS, *Outliers in statistical data*, John Wiley and Sons (Giá trị bất thường trong dữ liệu thống kê)

Các chương trình phần mềm thống kê ¹

S[1]	SAS	SAS institute Inc., SAS Campus Drive, Cary, NC 27513
S[2]	Statisgraphics,	Manugistics Inc., 2115 East Jefferson St, Rockville, MD 20852
S[3]	Statistica	Statsoft, 2300 East 14 th St, Tulsa, OK 74104
S[4]	Minitab	Minitab Inc. 3081 Enterprise Drive, State College, PA 16801-3008
S[5]	SPSS	SPSS Inc.

¹ Thư mục tài liệu tham khảo này là không đầy đủ và cũng không xác nhận cho các sản phẩm được liệt kê.

TCVN 10863:2015

444N Michigan Ave., Chicago, IL 60611

S[6] S-Plus

Insightful Corp.

1700 Westlake Avenue North, Suite 500, Seattle, WA 98109
