

TCVN 6661-2 : 2009**ISO 8466-2 : 2001**

Xuất bản lần 2

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC –
HIỆU CHUẨN VÀ ĐÁNH GIÁ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN
TÍCH VÀ ƯỚC LƯỢNG CÁC ĐẶC TRƯNG THỐNG KÊ –
PHẦN 2: NGUYÊN TẮC HIỆU CHUẨN ĐỐI VỚI CÁC
HÀM CHUẨN BẬC HAI KHÔNG TUYẾN TÍNH**

*Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of
performance characteristics –
Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration functions*

Lời nói đầu

TCVN 6661 – 2 : 2009 thay thế TCVN 6661 – 2 : 2000.

TCVN 6661 – 2 : 2009 hoàn toàn tương đương với ISO 8466 – 2 : 2001

TCVN 6661 – 2 : 2009 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn Quốc gia TCVN/TC 147 *Chất lượng nước* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

TCVN 6661 *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê* gồm hai phần:

- TCVN 6661-1 : 2000 (ISO 8466 –1 : 1990) Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính;
- TCVN 6661-1 : 2009 (ISO 8466 –1 : 2001) Phần 2: Nguyên tắc hiệu chuẩn đối với các hàm chuẩn bậc hai không tuyến tính.

Chất lượng nước –

Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê –

Phần 2: Nguyên tắc hiệu chuẩn đối với các hàm chuẩn bậc hai không tuyến tính

Water quality –

Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics –

Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration functions

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này để áp dụng cho xây dựng phương pháp phân tích chứ không cần thiết áp dụng cho các phép phân tích hàng ngày.

Thường ít có khả năng để mô tả một cách chính xác mối quan hệ giữa các điểm hiệu chuẩn và đường thẳng ngay cả trong trường hợp đã giảm khoảng làm việc. Thay cho phân tích hồi quy tuyến tính, vẫn có thể dùng phương pháp bình phương tối thiểu để tìm đường hồi quy theo đa thức bậc hai [xem mục kiểm tra tuyến tính nêu ở 4.3.1 của TCVN 6661-1 : 2000 (ISO 8466-1: 1990)]. Dùng đường bậc hai này có thể tính không chỉ hàm chuẩn mà còn cả khoảng tin cậy có liên quan tới nó.

2 Ký hiệu

a, b, c	Các hệ số của hàm hiệu chuẩn
E	Độ nhạy thiết bị ở trung tâm khoảng làm việc
e	Độ nhạy thiết bị bằng đạo hàm bậc nhất của hàm hiệu chuẩn
$F(f_1, f_2, P)$	Giá trị ở bảng F với số bậc tự do f_1 và f_2 và khoảng tin cậy P (%)
F_{calc}	Giá trị thử nghiệm được tính trong phép thống kê F
f	Bậc tự do của độ lệch chuẩn dư ($f = N - 3$)

TCVN 6661–2 : 2009

$I(\hat{x})$	Khoảng tin cậy đối với nồng độ \hat{x}
i	Chỉ số mức nồng độ, $i = 1, 2, \dots, N$
j	Chỉ số lặp j của mức i , ở đây $j = 1, 2, \dots, n_i$.
N	Số mức nồng độ (trong tiêu chuẩn này, $N = 10$).
\hat{N}	Số lần lặp trên cùng một mẫu phân tích
n_i	Số lần lặp ở mức x_i
s_{x_0}	Độ lệch chuẩn của phương pháp.
s_y	Độ lệch chuẩn dư.
s_i^2	Phương sai các giá trị đo khi phân tích các mẫu chuẩn có nồng độ x_i .
$t(f_1, P)$	Giá trị ở bảng t với số bậc tự do $f_1 = N - 3$ và khoảng tin cậy P (%) (hệ số t của phân bố Student).
V_{x_0}	Hệ số biến động của phương pháp
x_1	Nồng độ của mẫu chuẩn ở mức thấp của khoảng làm việc (mẫu chuẩn thứ nhất)
x_{10}	Nồng độ của mẫu chuẩn ở mức cao của khoảng làm việc (mẫu chuẩn thứ 10)
x_i	nồng độ của mẫu chuẩn thứ i
\bar{x}	Trung bình các nồng độ chuẩn x_i , tính được từ thực nghiệm hiệu chuẩn
x^*	Nồng độ mà ở đó hàm chuẩn có giá trị lớn nhất hoặc nhỏ nhất
\hat{x}	Nồng độ mẫu phân tích, tính từ giá trị đo \hat{y}
y_{ij}	Giá trị thứ j của nồng độ x_i
\bar{y}	Trung bình các giá trị đo, y_i , thu được từ thực nghiệm hiệu chuẩn
\bar{y}_i	Trung bình của các giá trị đo y_{ij} của mẫu chuẩn có nồng độ x_i .
\hat{y}	Giá trị đo được của một mẫu phân tích.
\hat{y}_i	Giá trị nồng độ tiêu chuẩn x_i được tính từ hàm chuẩn.

3 Tính năng

3.1 Lựa chọn khoảng làm việc

Thực nghiệm hiệu chuẩn yêu cầu khoảng làm việc ban đầu được xác lập như sau:

a) Xác định đối tượng của hiệu chuẩn theo ứng dụng thực tế.

Khoảng làm việc cần phải bao gồm mọi khoảng phân tích đối với nước, nước thải và cặn bùn. Nồng độ kỳ vọng nhất của mẫu thường xuyên phải nằm gần ở giữa khoảng làm việc này.

b) Khẳng định giá trị thu được gần giới hạn dưới của khoảng làm việc là có thể khác biệt với giá trị mẫu trắng của phương pháp.

Do đó giới hạn dưới của khoảng làm việc phải bằng hoặc lớn hơn giới hạn định lượng của phương pháp. Các bước pha loãng hoặc cô đặc phải đều áp dụng được mà không gây ra sự sai lệch.

3.2 Kiểm tra sự thuần nhất của các phương sai

Phương sai của các giá trị xác định được (đo được) từ các dung dịch chuẩn đã chọn phải thuần nhất và độc lập với nồng độ.

Sau khi xác định khoảng làm việc ban đầu, đo các giá trị biến thiên của ít nhất $N = 5$ (khuyến nghị nên đo $N = 10$) dung dịch chuẩn. Lựa chọn dung dịch tiêu chuẩn sao cho nồng độ, x_i của chúng phân bố đều trên khoảng làm việc. Để kiểm tra tính thuần nhất của các phương sai, s_i^2 . Đo lặp lại các dung dịch tiêu chuẩn ở nồng độ thấp nhất và cao nhất của khoảng làm việc và có n_i giá trị đo ($y_{i,j}$) ở mỗi dãy đo này.

Hai giá trị của nồng độ x_1 và x_{10} được dùng để tính các phương sai s_1^2 và s_{10}^2 theo công thức (1):

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (1)$$

Trong đó

$$f_i = n_i - 1$$

\bar{y}_i trung bình tính theo công thức (2)

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} y_{i,j}}{n_i} \quad (2)$$

với $i = 1$ hoặc $i = 10$

Các phương sai này được dùng cho phép thử đơn của phương sai (phép thử một phía theo nguyên lý F) để kiểm tra các khác biệt tính được ở giới hạn dưới và trên của khoảng làm việc có tới mức ý nghĩa hay không.

Xác định giá trị thử F_{calc} như sau:

$$F_{\text{calc}} = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \quad \text{đối với} \quad s_{10}^2 > s_1^2 \quad (3)$$

$$F_{\text{calc}} = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \quad \text{đối với} \quad s_1^2 > s_{10}^2 \quad (4)$$

F_{calc} được so sánh với giá trị phân bố F cho trong Bảng A.1 của Phụ lục A.

Đưa ra kết luận như sau:

a) Nếu $F_{\text{calc}} \leq F(f_1, f_2, 99\%)$ thì sự khác nhau giữa các phương sai là không có ý nghĩa;

b) Nếu $F_{\text{calc}} > F(f_1, f_2, 99\%)$ thì sự khác nhau giữa các phương sai là có ý nghĩa.

Trong trường hợp b) cần thu hẹp khoảng làm việc ban đầu cho đến khi sự khác biệt giữa các phương sai chỉ còn là ngẫu nhiên.

3.3 Đo

Sau khi xác định được khoảng làm việc cuối cùng, chuẩn bị $N = 10$ dung dịch tiêu chuẩn mà nồng độ x_i của chúng phân bố đều trên khoảng làm việc. Đo các giá trị y_i tương ứng đó.

4 Ước lượng các hệ số hàm chuẩn

Dùng các giá trị nồng độ tiêu chuẩn làm biến độc lập và các giá trị đo được là biến phụ thuộc, tính được các hệ số hiệu chuẩn của hàm chuẩn theo công thức (5).

$$y = a + bx + cx^2 \quad (5)$$

Các giá trị trung gian sau cần để tính toán các hệ số a , b và c :

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad (6)$$

$$Q_{xy} = \sum x_i y_i - \left(\sum x_i \times \frac{\sum y_i}{N} \right) \quad (7)$$

$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - \left(\sum x_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \quad (8)$$

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \frac{(\sum x_i^2)^2}{N} \quad (9)$$

$$Q_{x^2y} = \sum (x_i^2 \times y_i) - \left(\sum y_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \quad (10)$$

Điểm giữa khoảng làm việc được tính bằng :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (11)$$

Giá trị trung bình của biến thiên, y_i :

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N} \quad (12)$$

Ước lượng các hệ số của công thức hàm hiệu chuẩn như sau:

$$c = \frac{(Q_{xy} \times Q_{x^3}) - (Q_{x^2y} \times Q_{xx})}{(Q_{x^3})^2 - (Q_{xx} \times Q_{x^4})} \quad (13)$$

$$b = \frac{Q_{xy} - cQ_{x^3}}{Q_{xx}} \quad (14)$$

$$a = \frac{(\sum y_i - b \sum x_i - c \sum x_i^2)}{N} \quad (15)$$

Để kiểm tra sự tương thích của hàm bậc hai, có thể đưa các phần tử dư $(y_i - \hat{y}_i)$ lên đồ thị để so sánh với các giá trị nồng độ tương ứng.

Vì sai số ngẫu nhiên của quy trình phân tích là không thể tránh khỏi, các hệ số đã tính của hàm hiệu chuẩn chỉ có thể được coi như là các giá trị ước lượng. Độ chính xác của chúng có thể được lượng hóa qua độ lệch chuẩn dư s_y . Độ lệch chuẩn này mô tả định lượng sự phân tán các giá trị đo y quanh hàm bậc hai.

5 Các đặc trưng của phương pháp

5.1 Độ lệch chuẩn dư

Độ lệch chuẩn dư, s_y , được tính theo công thức (16)

$$s_y = \frac{\sqrt{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}}{N - 3} \quad (16)$$

trong đó

$$\hat{y} = a + bx_i + cx_i^2 \quad (17)$$

hoặc

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i - c \sum x_i^2 y_i}{N - 3}} \quad (18)$$

với số bậc tự do:

$$f = N - 3 \quad (19)$$

5.2 Độ nhạy của dụng cụ của phương pháp phân tích

Độ nhạy của dụng cụ (từ sau đây được nhắc đến là "độ nhạy") được dẫn xuất từ sự thay đổi của giá trị đo được do sự thay đổi giá trị nồng độ. Trong trường hợp hàm hiệu chuẩn có dạng đường thẳng, độ nhạy là hằng số trên toàn khoảng làm việc và được biểu diễn bằng hệ số hồi quy b ^[2]. Khi hàm hiệu chuẩn không phải là đường thẳng, độ nhạy e là đạo hàm bậc nhất của hàm hiệu chuẩn như sau:

$$e = b + 2cx \quad (20)$$

Độ nhạy ở trung tâm \bar{x} của khoảng làm việc được xem là một đặc trưng thống kê của qui trình phân tích:

$$E = b + 2c\bar{x} \quad (21)$$

trong đó E là độ dốc (hệ số tang) của hàm hiệu chuẩn tại tâm \bar{x} của khoảng làm việc.

5.3 Độ lệch chuẩn của phương pháp

Độ lệch chuẩn của phương pháp s_{x_0} được tính từ độ lệch chuẩn s_y và độ nhạy E . Đó là một hình ảnh rõ ràng để đánh giá qui trình phân tích.

Độ lệch chuẩn của quy trình được tính bằng công thức (22)

$$s_{x_0} = \frac{s_y}{E} \quad (22)$$

Độ lệch chuẩn của phương pháp s_{x_0} (với bậc tự do $f = N - 3$) có thể được dùng để so sánh các qui trình phân tích, với điều kiện là N và khoảng làm việc không đổi và các dung dịch chuẩn phân bố đều trên khoảng làm việc.

5.4 Độ lệch chuẩn tương đối của phương pháp

Độ lệch chuẩn tương đối của qui trình phân tích V_{x_0} cho phép so sánh hiệu quả của các phương pháp phân tích và được tính theo công thức (23), biểu diễn bằng phần trăm.

$$V_{x_0} = \frac{s_{x_0} \times 100}{\bar{x}} \quad (23)$$

6 Phân tích mẫu

6.1 Khái quát

Những điều kiện sau đây là cần thiết để nhận được kết quả đúng và chính xác.

Hàm hiệu chuẩn không được có cực đại hoặc cực tiểu trong khoảng làm việc. Việc có cực đại hoặc cực tiểu có thể được phát hiện nhờ độ nhạy e (độ nhạy phụ thuộc nồng độ). Nếu độ nhạy (độ dốc của hàm hiệu chuẩn) bằng không ở điểm x^* nào đó, thì có thể kết luận rằng hàm chuẩn này được xác định không đúng và vì vậy không dùng hàm bậc hai.

6.2. Kiểm tra cực đại hoặc cực tiểu

Dùng công thức (20)

$$e = b + 2cx$$

và

$$x^* = -\frac{b}{2c} \text{ khi } e^* = 0 \quad (24)$$

Thử:

- Nếu $x_1 < x^* < x_{10}$, hàm không đơn điệu do nó có cực đại hoặc cực tiểu trong khoảng làm việc và không thể sử dụng tiếp tục để đánh giá kết quả phân tích.
- Nếu $x^* < x_1$ hoặc $x^* > x_{10}$, hàm hiệu chuẩn là đơn điệu và có thể được sử dụng để đánh giá tiếp các kết quả phân tích.

6.3 Tính kết quả phân tích

Để nhận được giá trị nồng độ \hat{x} từ giá trị đo được (giá trị biến thiên) \hat{y} , cần thiết lập hàm ngược của công thức (5) như sau.

- Với hàm hiệu chuẩn dạng lồi dùng công thức (25):

$$\hat{x} = \frac{-b}{2c} + \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}} \quad (25)$$

- Với hàm hiệu chuẩn dạng lõm dùng công thức (26)

$$\hat{x} = \frac{-b}{2c} - \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}} \quad (26)$$

6.4 Khoảng tin cậy của kết quả phân tích (xem Hình 1)

Phải đưa vào tính toán các sai số phân tích không chỉ chứa sai số có nguồn gốc do xác định giá trị đo biến thiên mà còn cả sai số s_y , có nguồn gốc từ hàm hiệu chuẩn ^[3].

Do vậy, cần phải áp dụng luật đánh giá sai số để ước lượng khoảng tin cậy cho kết quả phân tích. Độ rộng của khoảng tin cậy đó phụ thuộc vào các thông số sau đây:

- a) độ lệch chuẩn dư s_y ;
- b) số N của các dung dịch tiêu chuẩn dùng để hiệu chuẩn

TCVN 6661-2 : 2009

- c) số \hat{N} phép đo lặp đã làm với mẫu chưa biết về nồng độ;
- d) độ nhạy e của qui trình phân tích tại nồng độ \hat{x} ;
- e) khoảng cách giữa kết quả phân tích so với giá trị trung bình của các nồng độ dung dịch tiêu chuẩn, $\hat{x} - \bar{x}$.

Một cách gần đúng, khoảng tin cậy $I(\hat{x})$ được tính bằng:

$$I_{(\hat{x})} = \frac{s_y \cdot t_{f1,p}}{(b + 2c\hat{x})} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{N}} + \frac{(x - \hat{x})^2 Q_{x^4} + \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right)^2 Q_{xx} - 2(\hat{x} - \bar{x}) \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right) Q_{x^3}}{Q_{x^4} Q_{xx} - (Q_{x^3})^2}} \quad (27)$$

Kết quả phân tích được tính bằng :

$$\hat{x}_{1,2} = \hat{x} \pm I_{(\hat{x})} \quad (28)$$

Để tránh sai số khi làm tròn, trong tính toán nên lấy càng nhiều số thập phân càng tốt.

7 Ví dụ

7.1 Hiệu chuẩn, các đặc trưng của phương pháp và đánh giá

Qui trình phân tích: ví dụ lý thuyết được cho trong Hình 2.

Khoảng làm việc; 12 mg/l đến 66 mg/l.

Tính thuần nhất của các phương sai đã được kiểm chứng bằng các phép thử ban đầu.

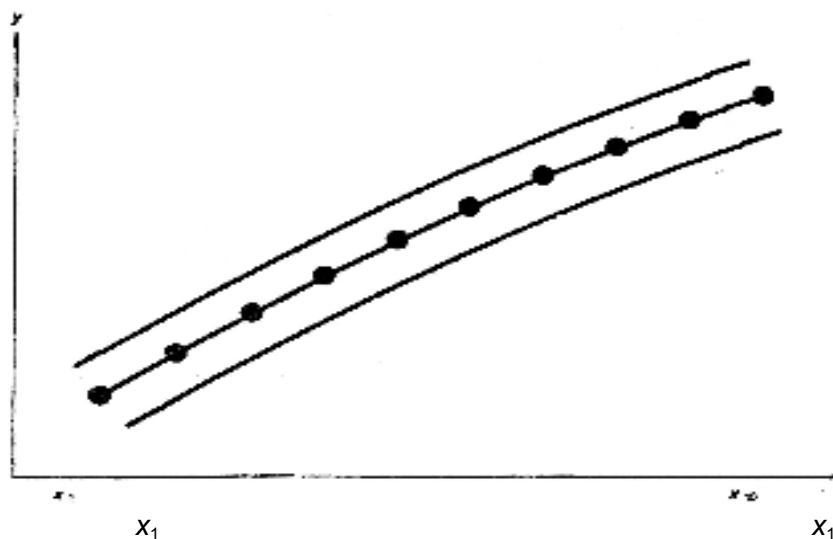
Dữ liệu để hiệu chuẩn được cho trong Bảng 1.

Theo 6,2, kiểm tra xem cực đại hoặc cực tiểu có trong khoảng làm việc không:

$$x^* = -\frac{b}{2c} \quad (29)$$

$$x^* = -\frac{0,00767}{2(-0,000025)} = 153,2 \text{ mg/l} \quad (30)$$

Kết luận: Điều kiện $x^* > x_{10}$ là thoả mãn, do vậy hàm hiệu chuẩn đúng.



Hình 1 – Hàm chuẩn bậc hai và khoảng tin cậy (x_1 đến x_{10})

7.2 Phép phân tích đơn

Giá trị biến thiên của mẫu (độ hấp thụ) ví dụ là:

$$\hat{y} = 0,084$$

Kết quả phân tích được tính theo công thức (26) cho biết nồng độ của mẫu là

$$\hat{x} = 12,17 \text{ mg/l}$$

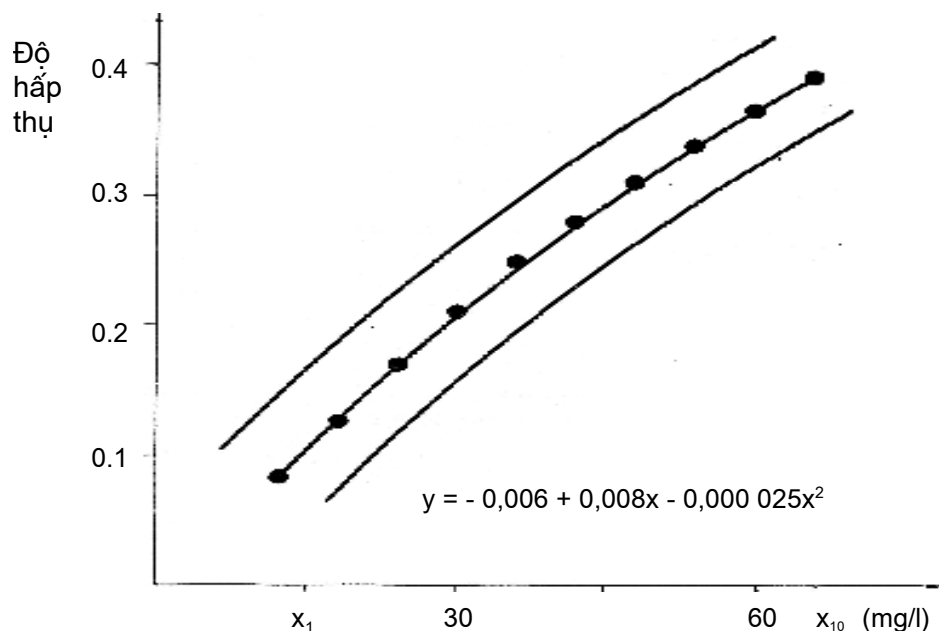
Ở khoảng tin cậy 95 % [$t(95\% ; f = 7) = 2,36$] là:

$$I(\hat{x}) = \pm 0,63 \text{ mg/l}$$

Kết quả là:

$$\hat{x}_{1,2} = (12,17 \pm 0,63) \text{ mg/l}$$

Giá trị thực của nồng độ chưa biết được kỳ vọng là trong khoảng 11,54 mg/l và 12,80 mg/l.



Hình 2 – Ví dụ hàm chuẩn bậc hai

Bảng 1 – Số liệu hiệu chuẩn

Nồng độ x_i mg/l	Độ hấp thụ y_i
12	0,083
18	0,123
24	0,164
30	0,203
36	0,240
42	0,273
48	0,303
54	0,334
60	0,364
66	0,393
$a = -0,005 62$ $b = 0,007 67 \text{ l/mg}$ $c = -0,000 025 \text{ l}^2/\text{mg}^2$ $s_y = 0,001 48$ $s_{x_0} = 0,258 62 \text{ mg/l (ở nồng độ } \bar{x})$ $V_{x_0} = 0,66 \%$	

Phụ lục A

(quy định)

Bảng F (99 %)

Giá trị phân bố F (99 %) được nêu trong Bảng A.1.

Bảng A1 – Giá trị phân bố F (99 %)

		Bậc tự do đối với biến thiên rộng																		
f, f'	f, f'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
		Bậc tự do đối với biến thiên hẹp	1	4 052	4 999,5	5 403	5 625	5 764	5 859	5 928	5 982	6 022	6 056	6 106	6 157	6 209	6 235	6 261	6 287	6 313
	2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,46	99,47	99,47	99,48	99,49	99,50
	3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23	27,05	26,87	26,69	26,60	26,50	26,41	26,32	26,22	26,13
	4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,93	13,84	13,75	13,65	13,56	13,46
	5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,72	9,55	9,47	9,38	9,29	9,20	9,11	9,02
	6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,56	7,40	7,31	7,23	7,14	7,06	6,97	6,88
	7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,31	6,16	6,07	5,99	5,91	5,82	5,74	5,65
	8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,52	5,36	5,28	5,20	5,12	5,03	4,95	4,86
	9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	4,96	4,81	4,73	4,65	4,57	4,48	4,40	4,31
	10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,56	4,41	4,33	4,25	4,17	4,08	4,00	3,91
	11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54	4,40	4,25	4,10	4,02	3,94	3,86	3,78	3,69	3,60
	12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,01	3,86	3,78	3,70	3,62	3,54	3,45	3,36
	13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	3,96	3,82	3,66	3,59	3,51	3,43	3,34	3,25	3,17
	14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,80	3,66	3,51	3,43	3,35	3,27	3,18	3,09	3,00
	15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,67	3,52	3,37	3,29	3,21	3,13	3,05	2,96	2,87
	16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69	3,55	3,41	3,26	3,18	3,10	3,02	2,93	2,84	2,75
	17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59	3,46	3,31	3,16	3,08	3,00	2,92	2,83	2,75	2,65
	18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51	3,37	3,23	3,08	3,00	2,92	2,84	2,75	2,66	2,57
	19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43	3,30	3,15	3,00	2,92	2,84	2,76	2,67	2,58	2,49
	20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37	3,23	3,09	2,94	2,86	2,78	2,69	2,61	2,52	2,42
	21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31	3,17	3,03	2,88	2,80	2,72	2,64	2,55	2,46	2,36
	22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26	3,12	2,98	2,83	2,75	2,67	2,58	2,50	2,40	2,31
	23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21	3,07	2,93	2,78	2,70	2,62	2,54	2,45	2,35	2,26
	24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17	3,03	2,89	2,74	2,66	2,58	2,49	2,40	2,31	2,21
	25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,85	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13	2,99	2,85	2,70	2,62	2,54	2,45	2,36	2,27	2,17
	26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09	2,96	2,81	2,66	2,58	2,50	2,42	2,33	2,23	2,13
	27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06	2,93	2,78	2,63	2,55	2,47	2,38	2,29	2,20	2,10
	28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03	2,90	2,75	2,60	2,52	2,44	2,35	2,26	2,17	2,06
	29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,09	3,00	2,87	2,73	2,57	2,49	2,41	2,33	2,23	2,14	2,03
	30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98	2,84	2,70	2,55	2,47	2,39	2,30	2,21	2,11	2,01
	40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80	2,66	2,52	2,37	2,29	2,20	2,11	2,02	1,92	1,80
	60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,50	2,35	2,20	2,12	2,03	1,94	1,84	1,73	1,60
	120	6,85	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96	2,79	2,66	2,56	2,47	2,34	2,19	2,03	1,95	1,86	1,76	1,66	1,53	1,38
	∞	6,63	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,64	2,51	2,41	2,32	2,18	2,04	1,88	1,79	1,70	1,59	1,47	1,32	1,00

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6661-1:2000 (ISO 8466-1:1990), Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê – Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính
 - [2] HARTUNG J. Statistik, R. Oldenburg Verlag, München, Wien, 1982
 - [3] SCHWARTZ L.M. Anal. Chem., **49**, 1977, pp. 2062-2068
-