XỬ LÝ THỐNG KÊ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Tác giả: Nguyễn Văn Lân, PGS/TS

CHƯƠNG 4

ƯỚC LƯỢNG CHẤT LƯỢNG CỦA TỔNG THỂ

Từ tổng thể (đối tượng kiểm tra), nếu lấy ra bao nhiêu mẫu để thử nghiệm thì cũng sẽ có bấy nhiêu kết quả thử nghiệm khác nhau. Người ta nói các kết quả của mẫu là những số gần đúng, chúng tiếp cận với đại lượng của tổng thể theo nhiều mức độ khác nhau tùy theo mức độ đại diện của mẫu khi được lấy ra thông qua phương pháp lấy mẫu và số lần quan trắc, và cũng phụ thuộc rất nhiều vào trình độ , khả năng của phòng thí nghiệm.

Vì không thể biết chính xác đại lượng của tổng thể nên phải phỏng đoán, ước lượng qua kết quả đo, thử nghiệm trên mẫu.

1. ƯỚC LƯỢNG ĐIỂM CÁC THAM SỐ CỦA TỔNG THỂ

Các tham số cơ bản của tổng thể gồm có :

1.1 **Số trung bình**, ký hiệu là μ . Trong điều kiện lý tưởng, nếu kiểm tra được toàn bộ tổng thể với số quan trắc N , thì μ tính từ các giá trị đo x_i như sau :

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

Nhưng trong thực tế, người ta chỉ xác định được số trung bình $\bar{x}$ của mẫu và do vậy phải ước lượng μ qua $\bar{x}$. Môn thống kê phát biểu $\bar{x}$ là "ước lượng tốt nhất" của μ hay nói cách khác, μ là vọng số của $\bar{x}$:

$$\mu = E(\bar{x})$$

Đối với những đại lượng thuộc phân bố chuẩn, μ còn là vọng số của trung vị và của số mốt.

1.2 **Phương sai** , ký hiệu là σ^2, trong điều kiện lý tưởng nếu có thể xác định được sẽ tính theo công thức :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2}{N}$$

Cũng như μ, phương sai mẫu s^2 là ước lượng tốt nhất của σ^2 , tức σ^2 là vọng số của phương sai mẫu s^2 :

$$\sigma^2 = E(s^2)$$

Ở đây cần chú ý phương sai của mẫu không tính theo cách như phương sai của tổng thể, tức là mẫu số của công thức tính phương mẫu phải bớt đi 1 đơn vị

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

và s^2 này được gọi là phương sai "không chệch". Nếu phương sai mẫu tính theo kiểu phương sai tổng thể (mẫu số bằng đúng số quan trắc n) thì khi $n \to N$, phương sai mẫu sẽ tiến chệch khỏi σ^2, và người ta gọi nó là phương sai "chệch", không dùng ước lượng σ^2 được.

Mặc dù phương sai mẫu (phương sai không chệch) là vọng số của phương sai tổng thể nhưng độ lệch chuẩn σ của tổng thể lại không phải là vọng số của độ lệch chuẩn mẫu *s*. Từ mẫu, người ta thường ước lượng σ theo :

$$\sigma = E\left(\frac{s}{c_n}\right) \text{ hoặc } \sigma = E\left(\frac{w}{d_n}\right)$$

trong đó w là độ rộng của mẫu, c_n và d_n là những hệ số phụ thuộc *n*.

Hệ số c_n có thể được tính theo công thức:

$$c_n = \sqrt{\frac{2}{n-1}} \times \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}$$

$\Gamma(X)$ gọi là hàm gamma của đối số X tính như sau :

$\Gamma(X) = (X - 1)(X - 2)$.....1 : nếu X là một số nguyên

$\Gamma(X) = (X - 1)(X - 2)$....0,5.$\sqrt{\pi}$: nếu X bằng nửa số nguyên lẻ.

Hệ số c_n cũng như d_n có thể tra ở các Bảng 6 và 7 của Phụ lục.

Grant và Leavenworth (1980) đề nghị dùng s để ước lượng σ khi *n* > 15. Với n nhỏ, tốt hơn nên ước lượng σ theo w.

Bài tập 4.1 *: Thực hiện* 10 *quan trắc, được các kết quả sau:*

1,235 1,212 1,306 1,284 1,249 1,203 1,300 1,295 1,251 1,274.

Hãy ước lượng μ và σ qua $\bar{x}$, s và w.

2. ƯỚC LƯỢNG KHOẢNG CÁC THAM SỐ CỦA TỔNG THỂ

2.1 **Khoảng tin cậy của số trung bình**

• Đối với những *đại lượng thuộc phân bố chuẩn:*

a. Khi khoảng tin cậy là *hai phía* và xét với xác suất P cho trước đối với μ:

$$\bar{x} - \frac{t_P}{\sqrt{n}}s \le \mu \le \bar{x} + \frac{t_P}{\sqrt{n}}s$$

trong đó : xác suất P = 95 % thì $t_P = t_{0,975}$ và P = 99 % thì $t_P = t_{0,995}$.

b. Khi khoảng tin cậy là *một phía* và xét với xác suất P cho trước đối với μ:

$$\mu \le \bar{x} + \frac{t_P}{\sqrt{n}}s \text{ hoặc } \mu \ge \bar{x} - \frac{t_P}{\sqrt{n}}s$$

trong đó xác suất P = 95 % thì $t_P = t_{0,95}$ và P = 99 % thì $t_P = t_{0,99}$.

Các hệ số t_P hay $t_P/\sqrt{n}$ tra ở Bảng 6 Phụ lục ghi với giá trị phân bố Student tra theo bậc tự do $\nu = n - 1$.

Trường hợp *n* của mẫu không quá 15, khoảng tin cậy có thể tính theo độ rộng của như sau.

Khi khoảng tin cậy là *hai phía* và xét với xác suất P cho trước đối với μ :

$$\bar{x} - q_P w \le \mu \le \bar{x} + q_P w$$

trong đó xác suất P = 95 % thì $t_P = q_{0,975}$ và P = 99 % thì $q_P = t_{0,995}$.

Khi khoảng tin cậy là *một phía* và xét với xác suất P cho trước đối với μ :

$$\mu \le \bar{x} + q_P.w \text{ hoặc } \mu \ge \bar{x} - q_P.w$$

trong đó xác suất P = 95 % thì $t_P = q_{0,95}$ và P = 99 % thì $q_P = t_{0,99}$.

Hệ số q_P tra ở Bảng 7 của Phụ lục.

Trường hợp chọn *k* mẫu từ cùng một tổng thể, các mẫu thực hiện thống nhất số kết quả đo, giả sử mẫu thứ *i* cho số trung bình $\bar{x}_i$ (i = 1, 2,, ...,k) và số trung bình chung của *k* mẫu là $\bar{x}$. Khoảng tin cậy của μ được tính như sau :

$$\bar{x} - t_{\frac{\alpha}{2}}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{k}(\bar{x}_i - \bar{x})^2}{k-1}} \le \mu \le \bar{x} + t_{\frac{\alpha}{2}}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{k}(\bar{x}_i - \bar{x})^2}{k-1}}$$

trong đó, hệ số $t_{\alpha/2}$ tra ở Bảng 8 Phụ lục theo $\nu = k - 1$.

• Đối với những *đại lượng thuộc phân bố Poisson*, có hai trường hợp:

a. Khi kết quả đếm của mẫu *x < 10*

$$\frac{x}{F_{\alpha/2}} \le \mu \le \frac{\chi^2_{\alpha/2}}{2}$$

trong đó, χ^2 tra ở Bảng 9 Phụ lục theo mức chắc chắn chọn trước và số bậc tự do $\nu = 2(x+1)$, còn F tra ở Bảng 10 Phụ lục với số bậc tự do $\nu_1 = \infty$ và $\nu_2 = 2x$.

Bài tập 4.2 *: Khi kiểm tra 1 km đường ống, thấy có 6 khuyết tật. Với mức chắc chắn 95 %, số khuyết tật trung bình trên 1 km của toàn bộ chiều dài đường ống nằm trong phạm vi nào?*

b. Khi kết quả đếm của mẫu $x \geq 10$:

$$\left(x + \frac{z^2_{\alpha/2}}{2}\right) - z_{\alpha/2}\sqrt{x + \frac{z^2_{\alpha/2}}{4}} \leq \mu \leq \left(x + \frac{z^2_{\alpha/2}}{2}\right) + z_{\alpha/2}\sqrt{x + \frac{z^2_{\alpha/2}}{4}}$$

z_α là phân vị của phân bố chuẩn N(0,1). Với P = 95% , z_α = 1,960 và với P = 99% , z_α = 2,576.

Bài tập 4.3 *: Cũng với ví dụ trên nhưng số khuyết tật kiểm tra trên 1 km là 12 và chọn mức tin cậy 95 % để xét.*

• Đối với những *đại lượng thuộc phân bố nhị thức*, nếu số sản phẩm không hợp chuẩn *x* xác định trong mẫu với số quan trắc *n* thì :

- Trường hợp *khoảng tin cậy 2 phía*:

$$\frac{x}{(n-x+1)F_{\frac{\alpha}{2},\nu_1,\nu_2} + x} \leq p \leq \frac{(x+1)F_{\frac{\alpha}{2},\nu_1,\nu_2}}{n-x+(x+1)F_{\frac{\alpha}{2},\nu_1,\nu_2}}$$

Với biên dưới: $\nu_1 = 2(n - x + 1)$ và $\nu_2 = 2x$

Với biên trên: $\nu_1 = 2(x + 1)$ và $\nu_2 = 2(n - x)$

Khi *n* khá lớn, có thể tính gần đúng khoảng tin cậy theo:

$$\frac{x}{n} - z_{\frac{\alpha}{2}}\sqrt{\frac{p_x(1-p_x)}{n}} \leq p \leq \frac{x}{n} + z_{\frac{\alpha}{2}}\sqrt{\frac{p_x(1-p_x)}{n}}$$

với $p_x = x/n$ và phải thỏa mãn điều kiện $p_x \pm 2\sqrt{p_x(1-p_x)/n}$ không chứa 0 và 1.

- Trường hợp khoảng tin cậy 1 phía: thay $\alpha/2$ trong các công thức trên bằng α.

Bài tập 4.4 *: Trong một mẫu gồm n = 40 sản phẩm, quan trắc thấy có x = 16 sản phẩm không hợp chuẩn. Hãy xác định khoảng tin cậy 2 phía của tỷ lệ sản phẩm không hợp chuẩn của lô sản phẩm này với α = 0,05.*

2.2 **Khoảng tin cậy của trung vị**

Khoảng tin cậy của trung vị được xác định với điều kiện hàm mật độ xác suất liên tục, f(x) > 0 với a < x < b kèm giả thiết $a \to -\infty$ hoặc $b \to +\infty$ hoặc đồng thời $a \to -\infty$ và $b \to +\infty$, còn f(x) = 0 khi x < a và x > b.

Tùy thuộc cỡ mẫu *n*, khoảng tin cậy của trung vị có biên dưới tại x_k và biên trên x_{n-k+1}. Các vị trí k của biên dưới và n–k+1 của biên trên của giá trị trong dãy $\{x_i\}$ đã được sắp xếp theo thứ tự tăng dần của mẫu được cho trong Bảng 11 Phụ lục.

Ví dụ: *Với cỡ mẫu* n = 25, k = 8 *và* n–k+1 = 18 *là số thứ tự giá trị biên dưới và biên trên của khoảng tin cậy của trung vị xét theo mức chắc chắn P ≥ 0,95, cụ thể là* P = 1 – 0,0432 = 0,9568. *Giá trị* α = 0,0432 *nằm ở cột thứ tư của bảng*.

Bài tập 4.5*: Hãy tìm khoảng tin cậy của trung vị của 20 kết quả quan trắc chung của 4 mẫu sau theo* . α = 0,05.

1,28 1,24 1,25 1,22 1,26	1,18 1,20 1,20 1,22 1,20
1,20 1,16 1,25 1,23 1,22	1,17 1,24 1,28 1,20 1,22

Trường hợp *n* lớn, có thể xác định khoảng tin cậy gần đúng theo các biên trên và biên dưới sau :

$$\tilde{x} \pm z_{\frac{\alpha}{2}} s_{\tilde{x}} = \tilde{x} \pm z_{\frac{\alpha}{2}} s.\sqrt{\frac{\pi}{2n}}$$

Ví dụ: *Từ mẫu cỡ* n = 100 *tìm thấy* $\tilde{x}$ = 2,52 *và độ rộng phần tư chuẩn hóa (xấp xỉ độ lệch chuẩn) bằng* 0,12. *Hãy xác định khoảng tin cậy để tìm trung vị của tổng thể với mức tin cậy* P = 0,95.

Với mức tin cậy P = 0,95 hay là $\alpha/2$ = 0,025, ta có $z_{0,025}$ = 1,960 từ đó biên trên và biên dưới của khoảng tin cậy của trung vị tính bằng:

$$2{,}52 \pm 1{,}960 \times 0{,}12 \times \sqrt{\frac{\pi}{2 \times 100}} = 2{,}55 \text{ và } 2{,}49$$

2.3 **Khoảng tin cậy của độ lệch chuẩn**

Độ lệch chuẩn có phân bố không đối xứng, đặc biệt ở những mẫu có số quan trắc *n* bé. Khoảng tin cậy được tính như sau:

$$\theta_d.s \le \sigma \le \theta_t.s$$

với $$\theta_d = \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_{\frac{\alpha}{2};\nu}}} \text{ và } \theta_t = \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_{1-\frac{\alpha}{2};\nu}}}$$

và các giá trị tới hạn χ^2 tra theo ν = n – 1 ở Bảng 9 của Phụ lục.

Trường hợp mẫu khá lớn (n ≥ 200), các giới hạn trên và dưới gần như đối xứng và có thể áp dụng công thức :

$$s - z_{\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{s}{\sqrt{2n}} \le \sigma \le s + z_{\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{s}{\sqrt{2n}}$$

Bài tập 4.6 *: Độ lệch chuẩn tính được từ mẫu là* s = 2,65. *Hãy xác định khoảng tin cậy của* σ *với mức chắc chắn* 95 % *khi* n = 10 *và khi* n = 500.

3. CỠ MẪU

Khoảng tin cậy ứng với một mức chắc chắn nào đó càng hẹp thì mức độ tiếp cận của kết quả thử nghiệm với chất lượng tổng thể càng cao. Điều này có liên quan mật thiết với số quan trắc, bởi vì số quan trắc càng lớn tính đại diện của mẫu càng tăng.

3.1 **Đại lượng thuộc phân bố chuẩn**

Nếu gọi giá trị của một nửa khoảng tin cậy là E = ($t_P/\sqrt{n}$).s thì ứng với E cho trước, có thể tính số quan trắc *n* theo công thức n = $(t_P.s/E)^2$ hay theo :

$$\frac{t_P}{\sqrt{n}} = \frac{E}{s} = \frac{e}{cv}$$

trong đó e = E/μ hoặc e = E/$\bar{x}$, cv là hệ số biến động. Khi đã biết độ lệch chuẩn s hoặc hệ số biến động cv qua một mẫu thử nghiệm trước và tính được tỷ số E/s hoặc e/cv, tra Bảng 8 của Phụ lục, dò theo cột mức chắc chắn P sẽ tìm thấy n.

Ví dụ: *Do không có điều kiện, người ta chỉ thực hiện một mẫu với* n = 5 *và tính được* $\bar{x}$ = 1,250, s = 0,022, cv = 1,79. *Với* P = 0,95 *và chọn mức tin cậy 2 phía từ Bảng 6 Phụ lục, tra được* t_P = 2,776 *và tính ra*:

$$e = \frac{2{,}776.1{,}79}{\sqrt{5}} = 2{,}22\ \%$$

Nếu quy định nửa khoảng tin cậy tương đối e không được vượt quá 1 %, ta tính :

$$\frac{t_P}{\sqrt{n}} = \frac{e}{cv} = \frac{1}{1{,}79} = 0{,}559$$

Cũng từ Bảng 6 Phụ lục, tra ở phần bên phải với mức tin cậy 2 phía như trên, ta được 0,559 xấp xỉ 0,554 vì vậy nên chọn n = 15.

Bài tập 4.7 *: Một mẫu có cỡ n = 10 các các kết quả đo sau:* 1,22 1,45 1,28 1,20 1,42 1,38 1,34 1,25 1,30 1,40*. Với mức tin cậy 2 phía* P = 99 %, *hãy tính E và e. Cho* e = 1 %*, hãy tìm số quan trắc n tương ứng*.

3.2 **Đại lượng thuộc phân bố Poisson**

Trong thực tế, x rất lớn so với $z^2_{\alpha/2}/4$ nên có thể chấp nhận khoảng tin cậy của μ theo:

$$\left(x + \frac{z^2_{\alpha/2}}{2}\right) - z_{\frac{\alpha}{2}}\sqrt{x} \le \mu \le \left(x + \frac{z^2_{\alpha/2}}{2}\right) + z_{\frac{\alpha}{2}}\sqrt{x}$$

Ở đây, có thể xem nửa khoảng tin cậy E = $z_{\alpha/2}\sqrt{x}$ (đối xứng không phải với x mà với x + $z^2_{\alpha/2}/2$) và e = E/x. Cỡ mẫu chính là "khoảng tính" (có thể là thời gian, là khối lượng mẫu, là chiều dài mẫu, v.v..) sao cho việc thử nghiệm đạt đến một kết quả tối thiểu x_{min} nào đó:

$$x_{min} = \left(\frac{z_{\alpha/2}}{e}\right)^2$$

Ví dụ : Giả sử chọn e = 10 % với mức tin cậy 95 %, ta tính được x_{min} xấp xỉ $\left(\frac{1,96}{0,10}\right)^2$ = 385. Khi kiểm tra trên 1 000 m đường ống thấy 2 khuyết tật, muốn bảo đảm khoảng tin cậy tương đối 10%, cần phải kiểm tra tối thiểu :

$$\frac{385 \times 1000}{2} = 192\ 500 \text{ mét đường ống.}$$

Bài tập 4.8 : Trong vi sinh, người ta yêu cầu kết quả báo cáo viết với 2 chữ số có nghĩa tương ứng với sai số tối đa 10 %. Giả sử một mẫu vi khuẩn được đếm trên 10 đĩa cho kết quả trung bình là $2,4.10^1$ vi khuẩn. Chọn mức tin cậy 2 phía 95 % và quy ước *e* bằng sai số tối đa 10 %, hãy xác định lại số đĩa cần đếm cho một mẫu.

3.3 **Đại lượng thuộc phân bố nhị thức**

Tiêu chuẩn ASTM E122-89 đưa ra công thức tính :

$$n = p(1-p)\left(\frac{z_{\alpha/2}}{E}\right)^2 \text{ với } z_{\alpha/2} = 3$$

Ví dụ: *Từ một lô hàng lấy ra một mẫu cỡ* n = 200 *sản phẩm để kiểm tra tỷ lệ sản phẩm tốt. Kết quả tìm thấy* x = 5 *sản phẩm chưa đạt chuẩn. Hãy tính tỷ lệ sản phẩm tốt* p_x*, nửa khoảng tin cậy tuyệt đối* E *và tương đối e theo mức tin cậy hai phía* 99 % *(chọn* $z_{\alpha/2} = 3$*). Nếu cho* e = 0,01*, hãy tính lại* E *và cỡ mẫu cần lấy từ lô.*

Với x = 5, $p_x = \frac{200-5}{200} = 0,975$ từ đó $E = 3\sqrt{\frac{0,975(1-0,975)}{200}} = 0,033$; $e = \frac{0,033}{0,975} = 0,034$.

Nếu e = 0,01 thì E = 0,975.0,01 = 0,009 75, theo công thức ASTM, cỡ mẫu cần thiết:

$$n = 0,975(1-0,975)\left(\frac{3}{0,00975}\right)^2 = 2307,69 \approx 2308$$

Bài tập 4.9*: Từ ví dụ trên, nếu mẫu có* n = 500, x = 10*, chọn mức tin cậy 2 phía* 95 % *để tính* E *và* e*. Nếu cho* e = 0,01*, hãy tính lại E và cỡ mẫu cần lấy từ lô.*

4. ĐỘ KHÔNG ĐẢM BẢO ĐO

Độ không đảm bảo đo là gì? Thuật ngữ này được dịch từ tiếng Anh *Uncertainty in measurement*, nếu dịch thật sát nghĩa là ***độ không chắc chắn trong đo lường***. Tại sao đề cập đến độ không chắc chắn trong đo lường? Sau khi thử nghiệm, ta được kết quả từ mẫu là một giá trị nào đó. Tuy nhiên mục đích cuối cùng của thử nghiệm là tìm chất lượng của tổng thể, do đó phải thêm một giai đoạn là ước lượng. Ví dụ kết quả thử nghiệm mẫu là y, khoảng ước lượng là U, giá trị tổng thể là kết quả nằm đâu đó trong phạm vi ($y \pm U$) với xác suất P %.

Việc ước lượng các tham số cơ bản của tổng thể bằng khoảng tin cậy có nhược điểm là không hoàn chỉnh bởi vì nó chỉ dựa trên nguồn sai số ngẫu nhiên, trong khi thực tế, kết quả đo và thử nghiệm còn có phụ thuộc sai số hệ thống.

Cơ sở lý luận việc tính độ không đảm bảo đo

Sai số ngẫu nhiên sẽ tạo nên một thành phần được gọi là kiểu A của độ không đảm bảo đo, còn sai số hệ thống sẽ tạo nên một thành phần được gọi là kiểu B của độ không đảm bảo đo. Giá trị của mỗi thành phần được tính bằng độ lệch chuẩn.

Đối với thành phần kiểu A, độ lệch chuẩn rút ra từ phép tính thống kê (xem chương 3). Còn đối với thành phần kiểu B, độ lệch chuẩn tùy thuộc phân bố giả thiết được nêu dành cho mỗi loại sai số hệ thống.

Kết quả cuối cùng của thử nghiệm là do kết quả đo của nhiều đại lượng khác nhau tạo nên. Nếu gọi kết quả tính là y và các kết quả đo của nhiều đại lượng thành phần là x_i thì có thể biểu diễn mối quan hệ giữa y và các x_i như sau

$$y = f(x_1, x_2, ..., x_k) \text{ với } i = 1, 2,..., k$$

Theo định luật lan truyền sai số, độ không đảm bảo của các giá trị đo x_i sẽ tạo nên độ không đảm bảo của giá trị tính y theo công thức sau :

$$u_c^2(y)=\sum_{i=1}^{k} c_i^2 u^2(x_i)+2\sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=i+1}^{k} c_i u(x_i) c_j u(x_j) r(x_i,x_j)$$

trong đó, $u_c(y)$ gọi là *độ không đảm bảo chuẩn phối hợp* của y; $u(x_i)$ là độ không đảm bảo của các thành phần x_i ; $r(x_i,x_j)$ là *hệ số tương quan tuyến tính* của từng cặp thành phần x_i và x_j (nếu có) và c_i là các *hệ số nhạy* của x_i.

Hệ số nhạy thể hiện ảnh hưởng nhiều hay ít của thành phần x_i đối với y nên được tính bằng đạo hàm riêng của y đối với từng x_i.

Độ không đảm bảo chuẩn phối hợp của y lại có hai kiểu A và B tùy theo cách ước lượng: $u_c^2(y)=u_A^2(y)+u_B^2(y)$

Một số ví dụ sau đây về thành phần kiểu A, ký hiệu là u_A:

1) Với tập hợp các kết quả đo thuộc phân bố chuẩn :

$$u_A(x) = s_x = s \; ; u_A(\bar{x}) = s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \; ; \; u_A(\tilde{x}) = s_{\tilde{x}} = s\sqrt{\frac{\pi}{2n}} \; ; \; u_A(s^2) = s_{s^2} = s^2\sqrt{\frac{2}{n-1}}$$

2) Với tập hợp các kết quả đo thuộc phân bố Poisson :

$$u_A(c) = s_c = \sqrt{c}$$

3) Với tập hợp các kết quả đo thuộc phân bố nhị thức :

$$u_A(p) = s_p = \sqrt{\frac{p(1-p)}{n}}$$

Còn trong ước lượng kiểu B, thì $u_B(y)$ được xác định không theo thống kê mà dựa vào đặc tính kỹ thuật của thiết bị thử nghiệm, vào giấy chứng nhận hiệu chuẩn, v.v. . . Ví

dụ dù bất kỳ kết quả đo nào của mẫu nếu không vượt quá một sai số *a* thì có thể xem tập hợp các sai số thuộc phân bố chữ nhật, ví dụ độ phân giải của thang đo, độ hồi sai của dụng cụ đo, độ trôi của giá trị chuẩn trong khoảng thời gian giữa hai kỳ hiệu chuẩn. Khi đó:

$$u_B(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Có những trường hợp biết chắc các giá trị sẽ nằm ở chính giữa một khoảng biết trước có chiều rộng $\pm a$, ví dụ nhiệt độ của một môi trường được khống chế, thì phân bố có dạng hình tam giác cân với nửa cạnh đáy bằng *a* và

$$u_B(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

Trong phép đo công suất ở tần số vô tuyến và vi ba, tại tần số cao năng lượng khi truyền từ nguồn sang tải bị phản xạ khi không có sự phối hợp trở kháng. Giá trị *a* bằng $2\Gamma_S\Gamma_L$ trong đó Γ_S là hệ số phản xạ của nguồn, Γ_L là hệ số phản xạ của tải, phân bố có dạng hình chữ U và

$$u_B(x_i) = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Trong trường hợp mà sự dao động của đại lượng đo được giả thiết có phân bố gần với phân bố chuẩn nhưng không vượt quá một giới hạn $\pm a$, ta có :

$$u_B(x_i) = \frac{a}{2}$$

ứng với mức tin cậy P = 0,95.

Khi ước lượng độ không đảm bảo kiểu B, nếu tin hoàn toàn a thể hiện giới hạn một cách tuyệt đối thì số bậc tự do sẽ là vô hạn, $\nu_i = \infty$, nhưng nếu có chút nghi ngờ về mức độ tin cậy của a thì ν tính gần đúng bằng :

$$\nu_i \approx \frac{1}{2}\left(\frac{u(x_i)}{\sigma[u(x_i)]}\right)^2 \approx \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)}\right)^{-2}$$

Tỷ số trong dấu ngoặc có mũ âm chính là độ không đảm bảo tương đối của $u(x_i)$ còn có tên gọi là đọ tin cậy R % :

$$R = \frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} 100\ \%$$

vì vậy

$$\nu_i \approx \frac{1}{2}\left(\frac{100}{R}\right)^2$$

Hệ số tương quan tính theo công thức

$$r(x_i,x_j) = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)}{\sqrt{\Sigma(x_i - \bar{x}_i)^2 \Sigma(x_j - \bar{x}_j)^2}} = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)}{(n-1).u(x_i).u(x_j)}$$

Hệ số tương quan sẽ bằng không khi hai thành phần x_i và x_j không có tương quan và công thức tính $u_c(y)$ trên đây sẽ mất số hạng thứ hai trong vế bên phải.

Đối với $u_c(y)$ thì số bậc tự do được tính theo công thức của Welch-Satterthwaite:

a. Trường hợp $f(x_i)$ là phép cộng đại số của các x_i :

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{k} \frac{c_i^4 u^4(x_i)}{\nu_i}}$$

b. Trường hợp $f(x_i)$ là phép nhân hay chia của các x_i :

$$\nu_{eff} = \frac{[u_c(y)/y]^4}{\sum_{i=1}^{k} \frac{[u(x_i)/x_i]^4}{\nu_i}}$$

trong đó ν_{eff} được gọi là *số bậc tự do hiệu dụng*.

Sau khi tính được độ không đảm bảo chuẩn phối hợp $u_c(y)$ của y, kết quả cuối cùng được báo cáo theo quy định của TCVN 5958:2001 là:

$$y \pm U$$

U được gọi là *độ không đảm bảo mở rộng* tính theo:

$$U = k.u_c(y)$$

Hệ số *k* lấy theo mức tin cậy P chọn trước, để đơn giản, người ta cho k = 2 ứng với mức tin cậy P = 95 % và k = 3 ứng với mức tin cậy P = 99 %. Giá trị độ không đảm bảo mở rộng được quy định làm tròn tăng với **tối đa 2 chữ số có nghĩa**.

Trên đây là quy trình tìm nguồn các loại sai số và cách tính độ không đảm bảo đo thành phần và độ không đảm bảo đo phối hợp theo "Hướng dẫn GUM (Guide to the expression of the uncertainty in measurement)" do ISO ban hành năm 1993.

Tuy nhiên do nhiều bất hợp lý trong việc tìm nguồn sai số và cách tính sai số hệ thống với những quy định chủ quan về phân bố thống kê và bậc tự do, nhất là đối với những phương tiện đo hoàn toàn tự động hóa, những năm sau này có một quy trình tìm độ không đảm bảo đo không dựa trên các thành phần độ không đảm bảo đo. Quy trình được trình bày trong Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories do B. Magnusson, T. Näykki, H.Hovind, M. Krysell biên soạn và Nordtest (Phần Lan) công bố năm 2004. Trong phương pháp tính này, người ta quan tâm đến:

Giới hạn kiểm tra (control limits) là phạm vi dao động ngẫu nhiên của kết quả đo lường thử nghiệm thường xuyên chất lượng sản phẩm xét ở mức tin cậy 95%, thể hiện qua độ tái lập nội bộ phòng thí nghiệm R_W hay là độ chụm.

Độ lệch chuẩn s_{Rw} của R_W thống kê tích lũy lâu dài, tốt nhất là 1 năm từ giới hạn kiểm tra.

Độ không đảm bảo đo tổng hợp được tính như sau:

$$u_c = \sqrt{u^2(R_W) + u^2(bias)}$$

Ví dụ: Giới hạn kiểm tra của một mẫu thí nghiệm bằng ± 3,34 % *(ở mức tin cậy* 95 %*), từ đó tính ra*:

$$u(R_W) = 3{,}34/2 = 1{,}67\ \%,\ u(bias) = 2{,}71\ \% \rightarrow u_c = \sqrt{1{,}67^2 + 2{,}71^2} = 3{,}18\ \%$$

Về độ không đảm bảo đo của độ chệch u(bias) có mấy cách tính sau đây:

Cách thứ 1: Gọi căn bậc hai của trung bình bình phương nhiều độ chệch tích lũy được trong so sánh liên phòng qua nhiều năm (ví dụ 3 năm) về mẫu thí nghiệm đang xét là RMS_{bias}:

$$RMS_{bias} = \frac{\Sigma bias^2}{n}$$

trong đó n là số phòng thí nghiệm tham gia trắc nghiệm thành thạo.

Thành phần độ không đảm bảo của giá trị chuẩn chấp nhận (certified reference value) hay giá trị danh định (nominal value) ký hiệu là u(Cref). Từ kết quả so sánh liên phòng:

$$u(Cref) = \frac{s_R}{\sqrt{n}}$$

trong đó s_R là trung bình độ lệch chuẩn của độ tái lập R (thể hiện mức độ chụm của các kết quả so sánh liên phòng). Như vậy :

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u^2(Cref)}$$

Ví dụ : Qua 3 năm so sánh liên phòng hàm lượng NH_4 ký hiệu N(mg/L) với n = 6 lần thực hiện, kết quả như sau:

Xref	Xtb	Độ chệch (%)	s_R (%)	Số PTN
81	83	2,4	10	31
73	75	2,7	7	36
264	269	1,9	8	32
210	213	1,4	10	35
110	112	1,8	7	36
140	144	2,9	11	34
	Trung bình	2,18	8,8	34

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{2{,}4^2 + 2{,}7^2 + 1{,}9^2 + 1{,}4^2 + 1{,}8^2 + 2.9^2}{6}} = 2{,}25\ \%$$

$$u(Cref) = \frac{8{,}8}{\sqrt{34}} = 1{,}5\ \% \rightarrow u(bias) = \sqrt{2{,}25^2 + 1{,}5^2} = 2{,}71\ \%$$

Cách thứ 2 (có sử dụng 1 mẫu chuẩn):

$$u(bias) = \sqrt{bias^2 + u^2(TB) + u^2(Cref)}$$

Mẫu chuẩn được phân tích ít nhất 5 lần (ví dụ 5 ngày) cho giá trị công nhận ví dụ 11,5 ± 0,5 (mức tin cậy 95 %). Chia 0,5 cho 1,96 để chuyển thành độ không đảm chuẩn $\frac{0,5}{1,96}$ = 0,26 từ đó tính :

$$u(Cref) = \frac{0,26}{11,5}100 = 2,21\ \%$$

Giá trị trung bình so sánh liên phòng của n = 12 phòng thí nghiệm là 11,9 với độ lệch chuẩn s = 2,2 %.

$$bias = \frac{11,9 - 11,5}{11,5}100 = 3,48\ \%$$

$$u(TB) \text{ của } 11,9 \text{ bằng : } u(TB) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{2,2}{\sqrt{12}} = 0,638\ \%$$

$$u(bias) = \sqrt{3,48^2 + 0,638^2 + 2,21^2} = 4,2\ \%$$

Cách thứ 3 (có sử dụng nhiều mẫu chuẩn):

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u^2(Cref)}$$

Ví dụ :

Mẫu chuẩn	Bias (%)	s	n	u(Cref) (%)
1	3,48	2,2	12	2,21
2	–0,9	2,0	7	1,8
3	2,9	2,8	10	1,8

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{3,48^2 + 0,9^2 + 1,9^2}{3}} = 2,671\ ;$$

$$\text{Số trung bình của } u(Cref) = \frac{2,21 + 1,8 + 1,8}{3} = 1,937$$

$$u(bias) = \sqrt{2,671^2 + 1,937^2} = 3,30\ \%$$

Cách thứ 4 (có sử dụng hiệu suất thu hồi):

Phải thực hiện thêm chuẩn trên ít nhất 6 nền mẫu khác nhau. Khi đó

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u^2(Cref)} \text{ với } u(Cref) = \sqrt{u^2(conc) + u^2(vol)}$$

u(Cref) là thành phần độ không đảm bảo từ định nghĩa hiệu suất thu hồi 100 %. Nó gồm u(conc) liên quan đến nồng độ chất chuẩn và u(vol) liên quan đến thể tích chất bơm thêm vào mẫu (spike).

Ví dụ : Trong thử nghiệm cho 0,5 mL *chất bơm thêm vào 6 chất nền mẫu khác nhau, có được các hiệu suất thu hồi* 95 %, 98 %, 97 %, 96 %, 99 % và 96 %, trung bình là 96,8 %, *độ lệch chuẩn* 0,0147. *So với hiệu suất thu hồi* 100 % *qua trắc nghiệm t (t-test)*:

$$t = \frac{(1-0{,}968)\sqrt{6}}{0{,}0147} = 3{,}27 < t_{th}(0{,}01;6\text{-}1)$$

$\rightarrow$ nên kết luận r xấp xỉ 100 % nên dùng được u(Cref) trên.

Giả sử tiếp là chất chuẩn có nồng độ $\pm$1,2 % (mức tin cậy 95 %) cho u(conc) = 1,2/2 = 0,6 %. Giá trị u(vol) có thể tìm ở văn bản kỹ thuật của nhà sản xuất hoặc các giới hạn chứng nhận trong phòng thí nghiệm. Nếu độ chệch a_{max} = 1 % (phân bố chữ nhật) và độ lặp lại tối đa s_{max} = 0,5 %, từ đó : u(vol) = $\sqrt{(1/\sqrt{3})^2 + 0{,}5^2}$ = 0,76 %

$$u(Cref) = \sqrt{0{,}6^2 + 0{,}76^2} = 0{,}968\%$$

Giả sử khi xét độ chệch phương pháp và phòng thí nghiệm, ta có RMS_{bias} = 3,44 %

$$u(bias) = \sqrt{3{,}44^2 + 0{,}968^2} = 3{,}57\ \%$$

Cách thứ 5 (chỉ sử dụng độ tái lập):

Khi việc tính u_c không đòi hỏi quá nghiêm khắc, có thể dùng s_R của độ tái lập R thu được từ các kiểm tra liên phòng. Giá trị R cũng được tìm thấy ở một số tiêu chuẩn công bố đồng thời với độ lặp lại r. Khi đó :

$$u_c = s_R = \frac{R}{2\sqrt{2}}$$

Ví dụ : Qua 5 lần so sánh liên phòng, hàm lượng Cd trong nước, tính được s_R *lần lượt là* 17,0 % 10,7 % 14,9 % 10,4 % *và* 27,5 %. *Chọn* $u_c = \max\{s_R\}$ = 27,5 %

Các ví dụ tính độ không đảm bảo đo

Ví dụ 1: *Tính nồng độ N của dung dịch NaOH 0,1N chuẩn được pha chế theo công thức sau:*

$$N = \frac{m.10^3.P}{F.V}$$

trong đó m = 0,2357 g *tinh thể chất KHP có công thức* $C_8H_5O_4K$ P = 0,999 $\pm$ 0,001 *là độ tinh khiết của tinh thể*; F = 204,2236 *là khối lượng phân tử KHP và* V = 12,1 mL *là thể tích chuẩn độ xút*.

Tính ra, ta được :

$$N = \frac{0{,}2357 \times 10^3 \times 0{,}999}{204{,}2236 \times 12{,}1} = 0{,}095\ 382$$

Độ không đảm bảo đo của N tính theo :

$$\left(\frac{u(N)}{N}\right)^2 = \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2$$

Đối với khối lượng cân:

Giả sử cân trước 10 lần khối lượng m, tính được độ lệch chuẩn s = 0,000 15 g, sẽ cho $u_A(m) = s$. Khối lượng m có được bởi cân điện tử có độ chính xác a = 0,0005 g và sai số lần cân nào cũng như nhau thuộc phân bố chữ nhật nên $u_B(m) = a/\sqrt{3}$. Vậy

$$u(m) = \sqrt{0{,}00015^2 + (0{,}0005/\sqrt{3})^2} = 0{,}000\ 325$$

Đối với độ tinh khiết P:

Vì có sai số 0,001, coi như thuộc phân bố chữ nhật nên:

$$u(P) = 0{,}001/\sqrt{3} = 0{,}000\ 577$$

Đối với khối lượng phân tử F của chất KHP:

Vì $F = F_{8C} + F_{5H} + F_{4O} + F_{1K}$ do đó:

$$u^2(F) = 8^2.u^2(C) = 5^2.u^2(H) + 4^2.u^2(O) + 1^2.u^2(K)$$

Tra bảng Phụ lục 12 Khối lượng nguyên tử theo IUPAC, ta có

a(C) = 0,001 a(H) = 0,000 07 a(O) = 0,0003 và a(K) = 0,0001.

Chọn phân bố chữ nhật cho các sai số này nên:

$a(C) = 0{,}001/\sqrt{3}$; $a(H) = 0{,}000\ 07/\sqrt{3}$; $a(O) = 0{,}0003/\sqrt{3}$ và $a(K) = 0{,}0001/\sqrt{3}$.

Từ đó : $u(F) = \sqrt{\frac{(8\times 0{,}001)^2}{3} + \frac{(5\times 0{,}00007)^2}{3} + \frac{(4\times 0{,}0003)^2}{3} + \frac{(1\times 0{,}0001)^2}{3}} = 0{,}004\ 675$

Đối với thể tích chuẩn độ V:

Giả sử buret lấy 10 lần thể tích V, đem cân và từ những khối lượng tính ra độ lệch chuẩn s = 0,012 và sẽ cho $u_A(V) = 0{,}012$ mL. Dung sai của buret do nhà sản xuất ghi là $a_1 = \pm 0{,}02$ mL, chọn phân bố tam giác cân tính ra $u_{B1}(V) = 0{,}02/\sqrt{6}$.

Ngoài ra giả sử thí nghiệm thực hiện trong phòng nhiệt độ 27 °C, V sẽ nở thể tích một lượng bằng $a_2 = V.2{,}1.10^{-4}(27\text{-}20)$ và cho $u_{B2}(V) = a_2/2$ (chọn phân bố hình chuông).

Tóm lại, V có :

$$u(V) = \sqrt{0{,}012^2 + \frac{0{,}02^2}{6} + \frac{[12{,}1\times 2{,}1.10^{-4}\times(27-20)]^2}{2^2}} = 0{,}017\ 022$$

Như vậy, đối với nồng độ N của dung dịch NaOH chuẩn 0,1N :

$$u_c(N) = 0{,}095382\sqrt{\left(\frac{0{,}000325}{0{,}2657}\right)^2 + \left(\frac{0{,}000577}{0{,}999}\right)^2 + \left(\frac{0{,}004675}{204{,}2236}\right)^2 + \left(\frac{0{,}017022}{12{,}1}\right)^2} = 0{,}000\ 196$$

Với P = 95 %, chọn k = 2, do đó : $U(N) = 2\times 0{,}000\ 196 = 0{,}000\ 392 \approx 0{,}0004$

***Kết quả báo cáo: Nồng độ dung dịch chuẩn bằng* 0,0954 ± 0,0004**

Trong ngành vi sinh khi tính độ không đảm bảo đo, thành phần kiểu B rất nhỏ so với thành phần kiểu A nên được bỏ qua. Vì vậy nội dung của phép tính độ không đảm đo tương tự phép tính khoảng tin cậy trong trường hợp phân bố Poisson.

Khi tổng số vi khuẩn đếm được của mẫu T ít dưới 10:

$$T_{min} = 0,5.\chi^2 \text{ với } \alpha = 0,975 \text{ và } \nu = 2T$$

$$T_{max} = 0,5.\chi^2 \text{ với } \alpha = 0,025 \text{ và } \nu = 2(T+1)$$

Giá trị χ^2 tra ở bảng 9 Phụ lục theo mức ý nghĩa α và số bậc tự do ν. Mức tin cậy ở đây bằng P = 95 %.

Khi tổng số vi khuẩn đếm được của mẫu T từ 10 trở lên và với mức tin cậy bằng P = 95 % :

$$T_{min} = (T + 0,5.1,96^2) - 1,96\sqrt{T + 0,25.1,96^2}$$

$$T_{max} = (T + 0,5.1,96^2) + 1,96\sqrt{T + 0,25.1,96^2}$$

Kết quả báo cáo biên dưới T_{min} và biên trên T_{max} của khoảng tin cậy đó được quy ước viết với hai chữ số có nghĩa theo dạng $x,x.10^n$ với *n* là số nguyên dương. Trường hợp biên dưới là số âm, người ta cho nó bằng không.

Ví dụ 2: Với công thức xác định số khuẩn lạc $N = \dfrac{T}{(n_1 + 0,1n_2)d}$ *trong đó n_1, n_2 là những số mẫu pha loãng, d là hệ số pha loãng.*

Giả sử $n_1 = n_2 = 2$ và d = 0,01.

1) T = 9 ta có:

$$T_{min} = 0,5.\chi^2 \text{ (với } \alpha = 0,975 \text{ và } \nu = 2.9 = 18) = 0,5.8,2314 = 4$$

$$T_{max} = 0,5.\chi^2 \text{ (với } \alpha = 0,025 \text{ và } \nu = 2.(9+1) = 20) = 0,5.34,1696 = 17$$

Tính ra, $N_{mẫu} = 4,1.10^2$; $N_{min} = 1,9.10^2$ và $N_{max} = 7,8.10^2$.

2) T = 422 ta có:

$$T_{min} = (422 + 0,5.1,96^2) - 1,96\sqrt{422 + 0,25.1,96^2} = 384$$

$$T_{max} = (422 + 0,5.1,96^2) + 1,96\sqrt{422 + 0,25.1,96^2} = 464$$

Tính ra, $N_{mẫu} = 1,9.10^4$; $N_{min} = 1,7.10^4$ và $N_{max} = 2,1.10^4$.

Ví dụ 3 : Xác định hàm lượng carbon trên máy quang phổ phát xạ (thực hiện tại phòng thí nghiệm của Xí nghiệp Luyện cán thép Nhà Bè)

Phần hiệu chuẩn:

Mẫu chuẩn: Hàm lượng nguyên tố C %: 0,78

Độ không đảm bảo đo U %: 0,04

Các nguồn ảnh hưởng giá trị độ không đảm bảo hiệu chuẩn:

- Truyền chuẩn từ mẫu chuẩn;
- Độ phân giải của máy;
- Độ lặp lại kết quả đo mẫu chuẩn.

Tính tóan độ không đảm bảo tương đối:

- Truyền chuẩn từ mẫu chuẩn: $u_{MCTĐ} = \frac{0,04}{2 \times 0,78}$ = 0,026 (k = 2 với P = 95 %)
- Độ phân giải của máy: $u_{PGTĐ} = \frac{0,1}{2.\sqrt{3}.0,78}$ = 0.003 701
- Độ lặp lại:

Dùng máy đo mẫu chuẩn n = 6 lần với các kết quả đo 0,778 0,780 0,774 0,776 0,781 0,779 thể hiện hàm lượng X % của mẫu chuẩn :

$$rsd = \frac{\sum_{i=1}^{6}(x_i - \bar{x})^2}{(6-1).\bar{x}}, \text{ với } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{6} x_i}{6}$$

$$\text{từ đó } u_{ĐLLTĐ} = \frac{rsd}{\bar{x}\sqrt{6}} = 0,001\ 368$$

Độ không đảm bảo hiệu chuẩn của máy:

$$u_{HCTĐ} = \sqrt{0,026^2 + 0,003701^2 + 0,001368^2} = 0,026\ 298$$

Phần kiểm nghiệm mẫu:

Các nguồn ảnh hưởng giá trị độ không đảm bảo đo:

- Truyền chuẩn từ máy đo;
- Độ lặp lại.

Tính tóan độ không đảm bảo tương đối:

- Truyền chuẩn từ máy đo: $u_{HCTĐ}$ = 0,026 298
- Độ lặp lại:

Mỗi mẫu đo n = 6 lần ở các vị trí với các kết quả đo 0,655 0,662 0,658 0,654 0,622 0,658 thể hiện hàm lượng Y % của mẫu kiểm:

$$rsd = \frac{\sum_{i=1}^{6}(y_i - \bar{y})^2}{(6-1).\bar{y}} = 0,022\ 595, \text{ với } \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{6} y_i}{6} = 0,6515\ \%$$

$$\text{từ đó} \quad u_{ĐLLTĐ} = \frac{rsd}{\bar{y}\sqrt{6}} = 0,009\ 224$$

Độ không đảm bảo đo của mẫu theo hàm lượng chất X %:

$$u_c(y) = 0,6515 \times \sqrt{0,026^2 + 0,009224^2} = 0,018\ 156$$

Báo cáo kết quả:

Hàm lượng trung bình nguyên tố **C % = 0,65**

Độ không đảm bảo mở rộng : **U % = 0,04** (với k = 2 và P = 0,95)

Ví dụ 4 : Xác định hàm lượng chất X tiến hành trên máy sắc ký (Viện Vệ sinh y tế công cộng) từ dữ liệu của phê duyệt phương pháp.

1. Tính $u(R_w)$

Lần	Mẫu 1 (µg/L)	Mẫu 2 (µg/L)
1	27,8	28,6
2	30,4	28,8
3	28,0	29,6
4	28,4	28,0
5	29,2	29,0
6	26,4	27,0
Trung bình	28,37	28,50
Độ lệch chuẩn	1,353	0,901

Mẫu 1 :

Số trung bình

$$tb_1 = \frac{1}{6}(27{,}8 + 30{,}4 + ... + 26{,}4) = 28{,}37$$

Độ lệch chuẩn

$$s_1 = \sqrt{\frac{1}{5}(27{,}8 - 28{,}37)^2 + (30{,}4 - 28{,}37)^2 + ... + (26{,}4 - 28{,}37)^2} = 1{,}353$$

Mẫu 2 :

Số trung bình

$$tb_2 = \frac{1}{6}(28{,}6 + 28{,}8 + ... + 27{,}0) = 28{,}50$$

Độ lệch chuẩn

$$s_2 = \sqrt{\frac{1}{5}(28{,}6 - 28{,}50)^2 + (28{,}8 - 28{,}50)^2 + ... + (27{,}0 - 28{,}50)^2} = 0{,}901$$

Xét sự đồng nhất của 2 mẫu:

$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$

$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \left(\frac{1,353}{0,901}\right)^2 = 2,25$ so với F_{th} = finv(0,05,6-1,6-1) = 5,05 $\rightarrow$ chấp nhận hai mẫu đồng nhất về phương sai $\rightarrow$ ν = 6 + 6 – 2 = 10

$H_0 : \mu_1 = \mu_2$

Vì $n_1 = n_2 = n$ nên $t = \frac{|tb_1 - tb_2|\sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} = \frac{|28,37 - 28,50|\sqrt{6}}{\sqrt{1,353^2 + 0,901^2}}$ = 0,124

t_{th} = tinv(0,05,ν) = 2,228, $t < t_{th}$ nên hai mẫu đồng nhất về số trung bình.

Cuối cùng ta tính:

Số trung bình chung:

$$tb = \frac{28,37 + 28,50}{2} = 28,43$$

Phương sai chung

$$s_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{(6-1)1,353^2 + (6-1)0,901^2}{6 + 6 - 2} = 1,323$$

từ đó:

$$\text{Độ lệch chuẩn chung} = \sqrt{1,323} = 1,150$$

$$rsd\ \% = \frac{1,150}{28,43} \cdot 100 = 4,04$$

$$u(R_w) = \frac{4,04}{\sqrt{6}} = 1,65\ \%$$

2. Tính u(bias)

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u^2(rec)}$$

Dựa vào hiệu suất thu hồi và độ chệch của các lần thử sau:

Lần	R %	R	Thêm	Tìm thấy	Độ chệch %
1	92,67	0,927	30	27,8	7,33
2	101,33	1,013	30	30,4	-1,33
3	93,33	0,933	30	28,0	6,67
4	94,67	0,947	30	28,4	5,33
5	97,33	0,973	30	29,2	2,67
6	88,00	0,880	30	26,4	12,00
7	96,40	0,964	50	48,2	3,60
8	99,60	0,996	50	49,8	0,40

Lần	R %	R	Thêm	Tìm thấy	Độ chệch %
9	100,40	1,004	50	50,2	-0,40
10	98,00	0,980	50	49,0	2,00
11	100,40	1,004	50	50,2	-0,40
12	91,60	0,916	50	45,8	8,40
13	101,90	1,019	200	203,8	-1,90
14	101,30	1,013	200	202,6	-1,30
15	108,50	1,085	200	217,0	-8,50
16	115,70	1,157	200	231,4	-15,70
17	100,70	1,007	200	201,4	-0,70
18	109,60	1,096	200	219,2	-9,60
R_{tb}	99,52	0,995		$\Sigma(bias)^2$ =	784,2456
sd	6,774	0,068	n =	18	

Nồng độ (1 000 ± 2) µg/L

do vậy u(conc) = $\frac{2}{2}\cdot\frac{100}{1000}$ = 0,1 %

u(vol) có max bias = 1 % (phân bố chữ nhật) và độ lặp lại max = 0,5 %

u(vol) = $\sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0{,}5^2}$ = 0,76 %

u(rec) = $\sqrt{0{,}1^2 + 0{,}76^2}$ = 0,770 %

$\frac{100 - 99{,}52}{0{,}77} = 0{,}62 < 2$

→ có thể xem như hiệu suất thu hồi trung bình xấp xỉ 100 % nên dùng hai thành phần u(conc) và u(vol) để tính u(rec) như trên được.

RMS_{bias} = $\sqrt{\frac{\Sigma(bias)^2}{n}} = \sqrt{\frac{784{,}2456}{18}}$ = 6,60 %

u(bias) = $\sqrt{6{,}60^2 + 0{,}766^2}$ = 6,645 %

3. Tình độ không đảm bảo tổng hợp

$u_c = \sqrt{u^2(R_w) + u^2(bias)}$

$u_c = \sqrt{1{,}65^2 + 6{,}645^2}$ = 6,85 %