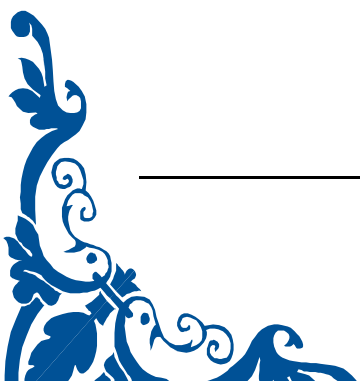




Giáo Trình

Quan Trắc



Mục Lục

| | |
|---|----|
| Giáo Trình | 1 |
| Chương 1 | 5 |
| Những vấn đề chung về bảo đảm và kiểm soát chất lượng trong quan trắc và phân tích môi trường..... | 5 |
| I.1. Một số khái niệm: | 5 |
| 1.2.2. QA/QC trong xác định chương trình quan trắc..... | 6 |
| Hướng dẫn đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) trong quan trắc và phân tích môi trường nước lục địa..... | 10 |
| II.1. Tổng quan về bảo đảm và kiểm soát chất lượng trong quan trắc nước lục địa..... | 10 |
| II.1.1. Mục tiêu..... | 10 |
| II.1.2. QA/QC trong lập kế hoạch/thiết kế chương trình | 10 |
| II.1.3. QA/QC trong thiết kế mạng lưới..... | 11 |
| II.2. Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng tại hiện trường | 11 |
| II.2.1. QA/QC trong hoạt động lấy mẫu | 11 |
| <i>II.2.1.1. Mục tiêu của chương trình kiểm soát chất lượng lấy mẫu.....</i> | 11 |
| II.2.1.2. Đảm bảo chất lượng lấy mẫu..... | 11 |
| II.2.2. Kiểm soát chất lượng hiện trường..... | 13 |
| II.2.3. QA/QC trong vận chuyển mẫu..... | 15 |
| <i>II.2.3.1. Đảm bảo chất lượng.....</i> | 15 |
| II.2.3.2. Kiểm soát chất lượng..... | 16 |
| II.2.4. QA/QC trong đo, phân tích tại hiện trường..... | 16 |
| II.2.5. Thuốc thử hoá chất bảo quản mẫu..... | 17 |
| II.2.6. Nước cất | 17 |
| II.2.7. Dụng cụ chứa mẫu..... | 17 |
| II.2.8. Kiểm soát chất lượng và khắc phục sai sót | 18 |
| II.3.1. Các yêu cầu chung về năng lực phòng thí nghiệm phân tích môi trường..... | 18 |
| II.3.3. Lựa chọn và công nhận phương pháp phân tích..... | 19 |
| II.3.4. Kiểm soát chất lượng..... | 19 |
| II.5. QA/QC trong báo cáo kết quả | 21 |
| Hình 1. Hoạt động QA/QC trong phòng thí nghiệm..... | 27 |

Lời giới thiệu

Quan trắc và phân tích môi trường (QT&PTMT) là một hoạt động quan trọng của công tác quản lý nhà nước về bảo vệ môi trường. Tại các Điều 37 và 38 của Luật Bảo vệ môi trường đã quy định rằng, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường (nay là Bộ Tài nguyên Môi trường) chịu trách nhiệm trước Chính phủ về hoạt động quản lý nhà nước về bảo vệ môi trường và một trong những nội dung cơ bản của công tác này là: "Tổ chức, xây dựng, quản lý hệ thống quan trắc, định kỳ đánh giá hiện trạng môi trường, dự báo diễn biến môi trường."

Để thực hiện các quy định trên của Luật Bảo vệ môi trường, từ năm 1994, Bộ KH&CN&MT (nay là Bộ Tài nguyên & Môi trường) đã từng bước xây dựng Mạng lưới các trạm QT&PTMT quốc gia. Mạng lưới này được xây dựng trên cơ sở phối hợp liên bộ nhằm tận dụng được các năng lực sẵn có về QT&PTMT tại một số bộ, ngành, địa phương và nhanh chóng đưa được Mạng lưới vào hoạt động phục vụ kịp thời các yêu cầu cấp bách về quản lý môi trường. Ngoài Mạng lưới QT&PTMT quốc gia thì vài năm trở lại đây, hàng chục địa phương trong nước cũng bắt đầu xây dựng và bước đầu đưa vào hoạt động các trạm QT&PTMT địa phương. Cùng với sự phát triển của hoạt động QT&PTMT thì nhu cầu về bộ tài liệu pháp quy hướng dẫn việc bảo đảm và kiểm soát chất lượng của hoạt động này ngày càng trở nên bức xúc.

Bản hướng dẫn này được soạn thảo như là một trong các nỗ lực của Cục Bảo vệ môi trường, Bộ TN&MT, trong việc đảm bảo và kiểm soát chất lượng của hoạt động QT&PTMT nhằm đưa ra được các số liệu quan trắc có độ tin cậy và chính xác cao.

Bản hướng dẫn đầy đủ sẽ bao gồm nhiều thành phần môi trường khác nhau, bản hướng dẫn đầu tiên này soạn thảo cho quan trắc môi trường nước lục địa bao gồm 2 chương :

Chương 1 - Những vấn đề chung, bao gồm các khái niệm cơ bản về quan trắc môi trường và hoạt động đảm bảo và kiểm soát chất lượng trong quan trắc môi trường

Chương 2 - Hướng dẫn cụ thể về đảm bảo và kiểm soát chất lượng trong quan trắc môi trường nước lục địa.

Đối tượng áp dụng Bản hướng dẫn này là tất cả hoạt động QT&PTMT được tiến hành trong Mạng lưới quốc gia và các trạm QT&PTMT địa phương. Bản hướng dẫn cũng có thể được sử dụng như tài liệu tham khảo cho hoạt động QT&PTMT của các Bộ/ngành khác.

Tài liệu này do Cục Bảo vệ môi trường chủ trì biên soạn với sự tham gia của các chuyên gia về quan trắc và phân tích môi trường thuộc các đơn vị sau:

1. Trung tâm kỹ thuật môi trường Đô thị và Khu công nghiệp, Đại học Xây dựng Hà Nội
2. Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường - Chất lượng, Bộ KH&CN
3. Viện Khoa học và Công nghệ môi trường, Đại học Bách khoa Hà Nội;

Bản hướng dẫn này được coi như cố gắng ban đầu nhưng rất cần thiết nhằm nâng cao chất lượng và đưa dần vào nề nếp hoạt động QT&PTMT tại Việt Nam. Bộ tài liệu hướng dẫn về QT&PTMT sẽ còn được tiếp tục hoàn thiện và bổ theo yêu cầu của thực tế.

Do thời gian gấp gáp công tác đảm bảo và kiểm soát chất lượng trong quan trắc môi trường tại Việt Nam còn rất mới mẻ nên Bản hướng dẫn chắc chắn còn nhiều thiếu sót. Cục Bảo vệ Môi trường mong nhận được nhiều ý kiến đóng góp của các chuyên gia, các nhà khoa học trong lĩnh vực QT&PTMT cũng như các lĩnh vực liên quan để tiếp tục triển khai và hoàn thiện bộ tài liệu quan trọng này.

Chương 1

Những vấn đề chung về bảo đảm và kiểm soát chất lượng trong quan trắc và phân tích môi trường

I.1. Một số khái niệm:

1. **Quan trắc môi trường (QTMT)** là một quá trình đo đạc thường xuyên một hoặc nhiều chỉ tiêu về tính chất vật lý, hoá học và sinh học của các thành phần môi trường, theo một kế hoạch lập sẵn về thời gian, không gian, phương pháp và quy trình đo lường, để cung cấp các thông tin cơ bản có độ tin cậy, độ chính xác cao và có thể đánh giá được diễn biến chất lượng môi trường

2. **Bảo đảm chất lượng (QA: Quality Assurance) trong quan trắc môi trường** là một hệ thống tích hợp các hoạt động quản lý và kỹ thuật trong một tổ chức nhằm bảo đảm cho hoạt động quan trắc môi trường đạt được các tiêu chuẩn chất lượng đã quy định.

3. **Kiểm soát chất lượng (QC: Quality Control) trong quan trắc môi trường** là việc thực hiện các biện pháp để đánh giá, theo dõi và kịp thời điều chỉnh để đạt được độ chính xác và độ tập trung của các phép đo theo yêu cầu của các tiêu chuẩn chất lượng nhằm bảo đảm cho hoạt động quan trắc môi trường đạt các tiêu chuẩn chất lượng này.

4. **Kế hoạch quan trắc môi trường** là một chương trình quan trắc được lập ra nhằm đáp ứng một số mục tiêu nhất định, trong đó bao gồm những yêu cầu về thông tin, các thông số, các địa điểm, tần suất và thời gian quan trắc, các yêu cầu về trang thiết bị, phương pháp phân tích, đo, thử; yêu cầu về nhân lực và kinh phí thực hiện.

Các hoạt động QA/QC gắn bó với nhau, bổ sung cho nhau và một số nội dung giống nhau, cùng diễn ra trong khuôn khổ hệ thống quản lý chất lượng của tổ chức, với định nghĩa hệ thống quản lý chất lượng là cơ cấu tổ chức, trách nhiệm, các thủ tục, quá trình và nguồn lực cần thiết để thực hiện quản lý chất lượng.

II.2. Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng trong quan trắc và phân tích môi trường

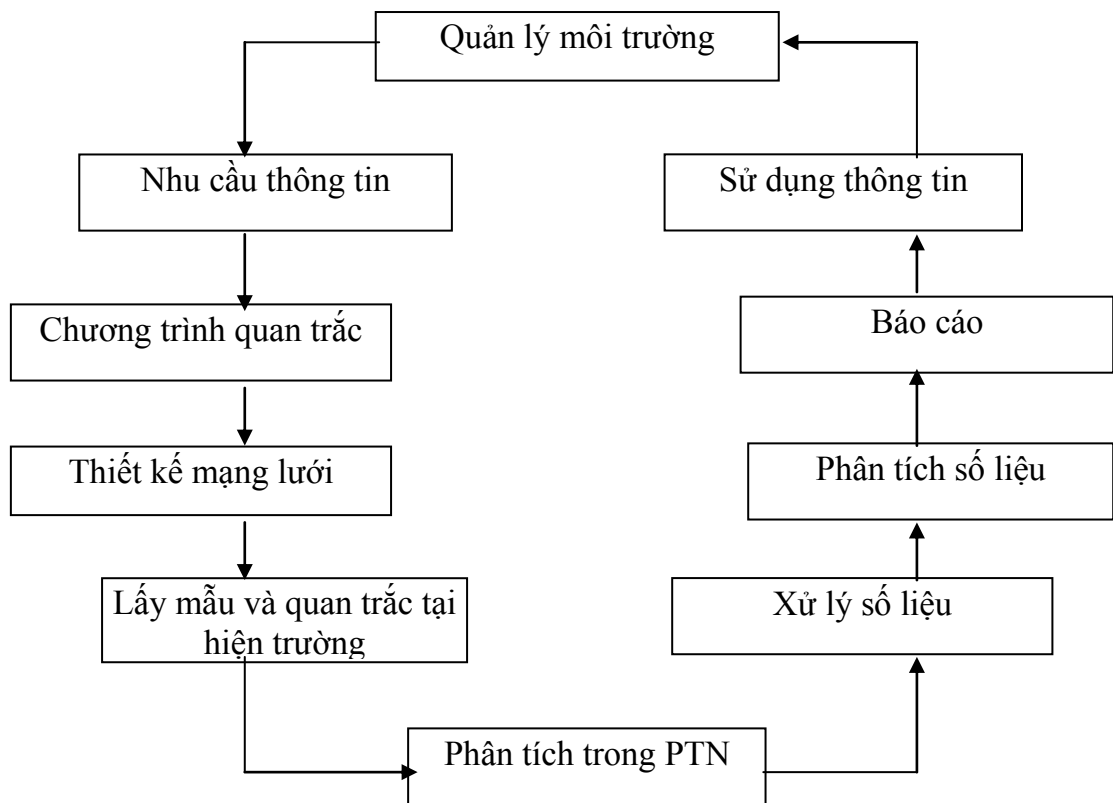
1.2.1. QA/QC trong xác định nhu cầu thông tin

Đảm bảo chất lượng chỉ có thể thực hiện tốt khi các yêu cầu về sản phẩm được xác định rõ ràng, cụ thể. Các yêu cầu về quan trắc và đánh giá là nhu cầu có tính chất thông tin (nhu cầu thông tin). Nhu cầu thông tin là điểm khởi đầu trong chu trình quan trắc và phân tích môi trường.

Nhu cầu thông tin chung chung là không có ý nghĩa. Nhưng có những yếu tố làm phức tạp việc xác định các nhu cầu thông tin, đặc biệt là trong hợp tác quốc tế về quan trắc và đánh giá môi trường. Ví dụ: thiếu các thuật ngữ, định nghĩa cần thiết; sự gò bó do chuyên ngành của các chuyên gia; những thoả thuận phải đạt được...

Nhu cầu thông tin phải phản ánh chính sách hiện hành về quản lý môi trường và phải bao hàm được những cân nhắc, xem xét có tính chất lâu dài. Cơ sở đầu tiên để xác định nhu cầu thông tin là các luật và các văn bản thoả thuận ở tầm quốc gia và quốc tế. Ngoài ra, những yêu cầu phục vụ việc soát xét các quy định, việc xây dựng một chính sách mới, quan điểm của các nhà quản lý hiện hành, cũng là những cơ sở để xác định nhu cầu thông tin.

Hình 1. Các bước chủ yếu trong quan trắc và phân tích môi trường



1.2.2. QA/QC trong xác định chương trình quan trắc

Từ nhu cầu thông tin, phải xác định mục tiêu và nhu cầu quan trắc cụ thể, tức là phải xác định một chiến lược cho việc quan trắc.

Chiến lược quan trắc phải quyết định rõ loại quan trắc cần thiết: vật lý, sinh học, hoá học, thủy văn, chất thải hoặc cảnh báo sớm ... Phải qui định các thông số cần quan trắc, độ chính xác và tin cậy cần thiết v.v... Còn việc thiết kế mạng lưới sẽ xác định nó phải được quan trắc như thế nào. Chiến lược quan trắc cũng phải bao gồm cả việc phân tích số liệu và báo cáo, vì những công việc này có thể có ảnh hưởng tới các yêu cầu của việc thiết kế mạng lưới quan trắc. Chiến lược quan trắc phải được làm thành tài liệu và cần được những người hay cơ quan có thẩm quyền ra quyết định phê duyệt

Các thành phần của một báo cáo chiến lược quan trắc là:

1. Các nhu cầu thông tin bao gồm trong chiến lược quan trắc và phần nhu cầu thông tin sẽ không bao gồm trong chiến lược quan trắc.

2. Khái niệm về hệ thống quan trắc và đối tượng quan trắc (vật lý, hoá học, sinh học, thủy văn, chất thải...), các thông số cần quan trắc và các điều kiện ban đầu để lựa chọn địa điểm và tần suất lấy mẫu đối với từng biến số (như khoảng cách lớn nhất/ bé nhất tính từ đường biên; độ tin cậy...).

3. Khái niệm về hệ thống đánh giá, ví dụ như các phương pháp tính toán được sử dụng (để tính toán mức độ đe dọa hoặc khuynh hướng); các tiêu chuẩn quốc tế phù hợp nhất; việc sử dụng đồ thị, công cụ thống kê và các công cụ khác để trình bày số liệu.

4. Các khía cạnh về mặt tổ chức: tổ chức nào sẽ chịu trách nhiệm về mặt nào của hệ thống quan trắc; những thay đổi cần thiết trong tổ chức, những khó khăn cho việc thực hiện hệ thống quan trắc v.v... sự hợp tác giữa các bộ phận, cơ quan thực hiện.

5. Kế hoạch để thiết kế và thực hiện mạng lưới quan trắc; những điều kiện ban đầu là gì, kế hoạch của những bước tiếp theo và kế hoạch tài chính.

6. Sự phân tích về các rủi ro; những vấn đề có thể dẫn tới các thất bại của hệ thống quan trắc và nêu lên biện pháp khắc phục.

1.2.3. QA/QC trong thiết kế mạng lưới

Thiết kế mạng lưới phải được một nhóm chuyên gia có kiến thức đa ngành thực hiện. Thiết kế mạng lưới cần xác định thông số nào phải quan trắc, quan trắc ở địa điểm nào và với tần suất bao nhiêu. Trong thiết kế mạng lưới cũng cần đề cập tới việc sử dụng các phương pháp lấy mẫu, các phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm và các phương pháp xử lý số liệu.

Cần đặc biệt quan tâm đến việc ứng dụng thống kê trong thiết kế mạng lưới. Việc sử dụng thống kê học có thể làm giảm đến mức tối thiểu các địa điểm thông qua mối tương quan giữa các trạm. Thống kê học cũng là cơ sở để chọn lựa giữa hai phương án: nhiều địa điểm với tần suất thấp hoặc ít địa điểm với tần suất cao.

Một vấn đề quan trọng trong thiết kế mạng lưới là xác định tính hiệu quả của thông tin nhận được từ mạng lưới. Cần có sự hiểu biết chi tiết về chi phí và hiệu quả của mạng lưới đã thiết kế.

Thiết kế mạng lưới phải được tài liệu hoá bằng một văn bản. Văn bản này phải chuyển tới những người phụ trách và quản lý chiến lược quan trắc quốc gia. Từ văn bản này họ sẽ rút ra kết luận là mạng lưới quan trắc có nằm trong chiến lược và mục tiêu quan trắc chung hay không.

Báo cáo thiết kế mạng lưới gồm các phần sau:

1. Giải thích phần chiến lược quan trắc được đề cập đến trong thiết kế mạng lưới và phần của thiết kế mạng lưới không có trong chiến lược quan trắc.

2. Mô tả mạng lưới quan trắc: các biến số cần đo; các địa điểm lấy mẫu và tần suất; việc sử dụng các tiêu chuẩn, ví dụ TCVN; ISO...

3. Cách thức trình bày và thể hiện các kết quả.

4. Các khía cạnh về mặt tổ chức. Ví dụ như nhiệm vụ của các tổ chức tham gia đối với từng bước khác nhau trong chương trình quan trắc: thu thập, xử lý và vận chuyển mẫu, phân tích trong phòng thí nghiệm; xử lý số liệu; phân tích số liệu; báo cáo...

5. Kế hoạch thực hiện của mạng lưới quan trắc.

6. Các kết quả phân tích chi phí- hiệu quả; mô tả các tranh luận để ra quyết định.

7. Phân tích các rủi ro. Cái gì sẽ xảy ra nếu có sai sót và các biện pháp nào có thể thực hiện để tránh hoặc giảm thiểu các thiệt hại.

1.2.4. QA/QC trong hoạt động tại hiện trường

Hoạt động tại hiện trường bao gồm lấy mẫu và quan trắc hiện trường. Tùy thuộc vào thành phần môi trường mà có các phương pháp tiến hành khác nhau.

1.2.5. QA/QC trong hoạt động ở phòng thí nghiệm

QA/QC phòng thí nghiệm chính là việc xây dựng và áp dụng hệ thống quản lý chất lượng trong đó có sự đan xen, kết hợp các hoạt động QC, theo yêu cầu của ISO/IEC Guide 25 – TCVN 5958: 1995, Yêu cầu chung về năng lực của phòng thử nghiệm/hiệu chuẩn hiện nay đã được chuyển thành một tiêu chuẩn quốc tế mang tên ISO/IEC 17025: 1999, tương ứng với TCVN ISO/IEC 17025: 2001.

1.2.6. QA/QC trong xử lý số liệu

Trong một chương trình quan trắc, số liệu thu được để sử dụng thường là rất lớn. Để thuận lợi cho sử dụng, hầu hết các số liệu ngày nay đều được lưu giữ trong các file số liệu của máy tính. Có hai loại số liệu được lưu giữ. Một loại đã được lưu giữ sẵn trong máy tính và một loại là những số liệu đo được của chương trình quan trắc hiện hành. Phải đảm bảo cho các loại số liệu này được phân biệt rõ ràng, không nhầm lẫn với nhau và an toàn.

Khi sử dụng phần mềm của máy tính, cần phải đặc biệt quan tâm đến việc kiểm tra, phát triển và duy trì hệ thống máy tính. Phần mềm của máy tính cũng có thể thực hiện các chức năng kiểm soát khác nhau, như các phép phân tích tương quan và việc sử dụng các cặp giới hạn.

1.2.7. QA/QC trong phân tích số liệu

Phân tích số liệu là giai đoạn chuyển số liệu thô thành thông tin sử dụng được. Để những thông tin nhận được từ số liệu thô có thể so sánh và truy nguyên nguồn gốc, phải triển khai các biên bản phân tích số liệu.

Phải có phương pháp tư liệu hoá chuẩn mực nhằm biến các số liệu đã có thành cơ sở dữ liệu để truy cập và xử dụng khi cần thiết.

1.2.8. QA/QC trong lập báo cáo

Mục tiêu cuối cùng của một chương trình quan trắc là chuyển thông tin đã thu thập được tới người sử dụng thông tin. Có thể thực hiện công việc này bằng nhiều cách khác nhau: truyền toàn bộ các phép phân tích số liệu hoặc chỉ là những kết luận ngắn gọn bằng văn bản, lời nói hoặc bảng số... Một số kỹ thuật trình bày số liệu được sử dụng rộng rãi là:

1/ Các bảng số liệu đo

Cách liệt kê số liệu đo vào trong các bảng tạo điều kiện để không làm mất số liệu. Tuy nhiên, từ các số liệu trong bảng, người đọc số liệu phải tự tạo thành các thông tin cần thiết cho mình.

2/ Số liệu đo được xử lý thống kê

Xử lý thống kê sẽ chuyển đổi số liệu rời rạc thành các giá trị hệ thống thay đổi theo thời gian và không gian. Chúng tạo ra thông tin có thể sử dụng ngay cho người đọc.

3/ Đồ thị

Đồ thị giúp cho người đọc nhanh chóng rút ra được những nhận định tổng quát. Bằng việc nêu ra các tiêu chuẩn hoặc các tài liệu tham khảo trên đồ thị, tình hình môi trường được phản ánh đúng thực trạng của nó. Các đồ thị có thể là dạng đường, dạng cột hoặc biểu đồ phần trăm (%)...

4/ Thông tin được trình bày có tính chất địa lý

Cách trình bày này giúp hiểu biết tốt hơn tình hình chất lượng của môi trường qua phân bố không gian của các thông số liên quan.

5/ Thông tin tổng hợp

Việc tổng hợp lại các số liệu là rất cần thiết để xử lý nhanh một lượng lớn số liệu. Sử dụng các phụ lục là phương pháp hay được dùng để đáp ứng yêu cầu này.

Chương 2

Hướng dẫn đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) trong quan trắc và phân tích môi trường nước lục địa

II.1. Tổng quan về bảo đảm và kiểm soát chất lượng trong quan trắc nước lục địa

II.1.1. Mục tiêu

Các hoạt động quan trắc và phân tích môi trường nước diễn ra ngoài hiện trường (lấy mẫu, bảo quản mẫu, đo đạc một số thông số không bền) và phân tích trong phòng thí nghiệm. Để thu thập được thông tin cần phải tiến hành một loạt hoạt động bao gồm từ khâu lập kế hoạch, thiết kế chương trình, thiết kế mạng lưới, lấy mẫu, phân tích trong phòng thí nghiệm và xử lý số liệu.

Mục tiêu của chương trình đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) trong hoạt động quan trắc và phân tích môi trường nước (bao gồm nước lục địa và nước biển) là cung cấp những số liệu tin cậy và đã được kiểm soát về hiện trạng môi trường nước bao gồm các thông số chủ yếu như: nhiệt độ, pH, DO, kim loại nặng, cặn lơ lửng, độ đục, COD, BOD₅/TOC (với nước biển), clorua, amoni, tổng P, tổng N, tổng coliform, trầm tích, phù du, vi sinh vật... thoả mãn yêu cầu thông tin cần thu thập, theo mục tiêu chất lượng đặt ra, đề:

- Đánh giá hiện trạng chất lượng nước khu vực/địa phương;
- Đánh giá diễn biến chất lượng môi trường nước theo thời gian;
- Cảnh báo sớm các hiện tượng ô nhiễm nguồn nước;
- Theo các yêu cầu khác của công tác quản lý môi trường và phát triển kinh tế.

II.1.2. QA/QC trong lập kế hoạch/thiết kế chương trình

Khi lập kế hoạch quan trắc phải bao hàm các nội dung chính như sau:

- Xác định nội dung nhiệm vụ đợt quan trắc: địa điểm/trạm vị, các thông số cần đo đạc, các loại mẫu cần lấy, thời gian thực hiện.
- Xác định yêu cầu về nhân lực tham gia (số lượng, lĩnh vực chuyên môn).
- Yêu cầu về trang thiết bị.
- Lập kế hoạch lấy mẫu.
- Phương pháp lấy mẫu và phân tích.
- Kinh phí cho chương trình quan trắc và QA/QC
- Các vấn đề đảm bảo an toàn con người, thiết bị cho các hoạt động quan trắc nhất là quan trắc trên sông, bao gồm:
 - Các biện pháp, phương tiện bảo đảm an toàn (người và thiết bị);
 - Phương án cứu hộ;
 - Liệt kê những vùng nước xoáy, bãi cát ngầm trong vùng quan trắc để tàu thuyền né tránh;
 - Những yếu tố thời tiết bất thường có thể xảy ra trong thời gian quan trắc.

II.1.3. QA/QC trong thiết kế mạng lưới

Thiết kế mạng lưới là sự lựa chọn địa điểm lấy mẫu, lựa chọn tần suất lấy mẫu, thời gian lấy mẫu và loại mẫu cần phải lấy. Đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng trong thiết kế mạng lưới là lập kế hoạch lấy mẫu đáp ứng được yêu cầu mục tiêu của chương trình quan trắc và phân tích môi trường.

- Bố trí cán bộ theo kế hoạch;
- Diện lấy mẫu, địa điểm lấy mẫu;
- Tần suất và thời gian;
- Các dạng lấy mẫu; mẫu đo tại hiện trường, mẫu mang về PTN.
- Đảm bảo tính khả thi và an toàn;

Lựa chọn vùng/điểm lấy mẫu, lựa chọn tần suất, thời gian lấy mẫu và dạng lấy mẫu cho từng loại nước đã được trình bày chi tiết trong các tiêu chuẩn TCVN 5994-1995 (Hướng dẫn lấy nước hồ ao nhân tạo), TCVN 5996-1995 (Hướng dẫn lấy mẫu nước sông và suối), TCVN 5998-1995 (Hướng dẫn lấy mẫu nước thải), TCVN 6000-1995 (Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm), ISO 5667-13:1993 (Hướng dẫn lấy mẫu nước, nước thải và bùn) các trạm quan trắc nên nghiên cứu trước khi lập kế hoạch để thiết kế mạng lưới bảo đảm tính khoa học, phản ánh được mục tiêu chất lượng, đáp ứng nhu cầu thông tin trong công tác quản lý môi trường.

II.2. Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng tại hiện trường

II.2.1. QA/QC trong hoạt động lấy mẫu

II.2.1.1. Mục tiêu của chương trình kiểm soát chất lượng lấy mẫu

Mục tiêu chương trình kiểm soát chất lượng lấy mẫu là:

- Cung cấp được những phương pháp giám sát và phát hiện các sai sót do lấy mẫu và do đó có các biện pháp loại trừ các dữ liệu không hợp lệ hoặc sai lạc.
- Chứng minh được rằng các sai số lấy mẫu đã được kiểm soát một cách thích hợp.
- Chỉ ra được các thay đổi của việc lấy mẫu và từ đó truy nguyên các nguồn gốc gây sai số.

Mục tiêu của việc lấy mẫu là lấy được một thể tích mẫu đủ để vận chuyển và xử lý trong phòng thí nghiệm nhằm phân tích chính xác các thông số cần thiết tại vị trí lấy mẫu.

Tùy thuộc vào mục đích lấy mẫu là để phân tích các chỉ tiêu (thông số) lý học, hoá học hay vi sinh mà lựa chọn phương pháp lấy mẫu thích hợp.

Mẫu được lấy phải đại diện cho khu vực quan trắc về không gian và thời gian và đáp ứng được các yêu cầu của chương trình quan trắc và phân tích môi trường.

II.2.1.2. Đảm bảo chất lượng lấy mẫu

Một kế hoạch đảm bảo chất lượng lấy mẫu cần phải được thiết lập, bao gồm:

- Các nhân viên lấy mẫu đều đã được đào tạo và tập huấn.

- Chuẩn bị công tác thực địa chu đáo: dụng cụ, thiết bị, hoá chất thuốc thử bảo quản mẫu phải đầy đủ và phù hợp.
- Đảm bảo rằng các phương pháp lấy mẫu đều được phổ biến tới tất cả các nhân viên ở trong nhóm quan trắc.
- Đảm bảo rằng mỗi một bước lấy mẫu hiện nay và quá trình lấy mẫu trước đây đều tuân theo một văn bản.
- Đảm bảo rằng dụng cụ lấy mẫu và máy móc đo đạc hiện trường phải được bảo trì và hiệu chuẩn định kỳ, sổ sách bảo trì cần phải được lưu giữ.
- Quy định thống nhất về nhận dạng mẫu được lấy bao gồm dán nhãn lên tất cả các mẫu được lấy, trên đó ghi chép chính xác ngày tháng, địa điểm, thời gian lấy mẫu và tên người lấy mẫu, số mã hiệu của mẫu bằng mực không thấm nước.
- Quy định về ghi chép lại tất cả các chi tiết có liên quan đến việc lấy mẫu vào biên bản/nhật ký lấy mẫu, những điều kiện và các biến động bất thường từ kỹ thuật lấy mẫu thông thường đến những yêu cầu đặc biệt.
- Quy định về điều kiện, nơi để các dụng cụ tránh làm nhiễm bẩn mẫu, làm sạch dụng cụ lấy mẫu, kiểm tra độ sạch và hiệu quả của dụng cụ (bằng cách phân tích mẫu trắng và mẫu so sánh thích hợp).
- Quy định về tiến hành bảo quản mẫu cho từng thông số chất lượng nước, trầm tích, phù du, vi sinh vật ... theo các chỉ dẫn trong các tiêu chuẩn tương ứng.
- Bảo đảm độ chính xác của các phép đo, phân tích ngoài hiện trường khi các điều kiện môi trường không được đảm bảo. Các thông số hiện trường (nhiệt độ, độ ẩm, áp suất...) cần phải ghi chép khi lấy mẫu để chuyển đổi các giá trị đo được về điều kiện tiêu chuẩn khi lập báo cáo, thí dụ: số liệu pH phải chuyển về điều kiện 25⁰C.

Cần phải mô tả chi tiết:

- Quá trình trao đổi chi tiết để cho những người chưa có nhiều kinh nghiệm vẫn có đủ khả năng để hoàn thành việc lấy và xử lý mẫu;
- Quá trình chuẩn bị thuốc thử và bảo quản;
- Hướng dẫn sử dụng dụng cụ lấy mẫu, máy đo hiện trường ... bổ xung cho các tài liệu vận hành của nhà sản xuất;
- Phương pháp chuẩn bị mẫu QC;
- Tiêu chí kiểm soát chất lượng (nghĩa là giới hạn chấp nhận);

Phương pháp lấy mẫu và các tài liệu cần phải xem xét thường xuyên và không được quá 1 năm/một lần. Phương pháp cần phải được phê duyệt lại theo định kỳ đặc biệt có sự thay đổi về thiết bị hoặc con người.

Khi tài liệu được lưu giữ trong các file máy tính, những thay đổi về phương pháp lấy mẫu cần phải được phản ánh bằng cách thay đổi các mã số máy tính có liên quan.

Nguyên nhân gây ra sai số do lấy mẫu:

Những nguyên nhân gây ra sai số do lấy mẫu có thể là:

- Nhiễm bẩn:

Nhiễm bẩn do các thiết bị lấy và chứa mẫu gây ra; do dụng cụ chứa mẫu bẩn; do sự lây nhiễm giữa các mẫu; do cách bảo quản, lưu kho và bố trí vận chuyển mẫu không thích hợp.

- Tính không ổn định của mẫu:
 - Bản chất của mẫu
 - Tương tác của mẫu với dụng cụ khác
 - ảnh hưởng của nhiệt độ, ánh sáng
- Lấy mẫu không chính xác:
 - Quy trình lấy mẫu không phù hợp,
 - Không tuân thủ đúng quy trình lấy mẫu.
- Vận chuyển mẫu:
 - Do thời gian vận chuyển mẫu quá giới hạn cho phép,
 - Do điều kiện vận chuyển không phù hợp.

II.2.2. Kiểm soát chất lượng hiện trường

Kiểm soát chất lượng hiện trường yêu cầu phải tiến hành lấy các loại mẫu trắng, mẫu đúp nhằm kiểm tra mức độ tinh khiết của hoá chất dùng làm chất bảo quản, kiểm tra mức độ nhiễm bẩn của dụng cụ lấy, chứa mẫu, giấy lọc hay các thiết bị khác có liên quan đến công việc thu, bảo quản và vận chuyển mẫu. Mẫu lặp cũng được thu nhằm kiểm tra mức độ tái lập của việc lấy mẫu. Thời gian và tần suất lấy mẫu trắng, mẫu đúp và mẫu lặp được xác định khi thiết kế chương trình. Nói chung khoảng 10 lần thu mẫu, tiến hành thu 1 lần các loại mẫu trắng, mẫu đúp, mẫu lặp. Cách thức và ý nghĩa thu các loại mẫu như sau:

a, Mẫu trắng dụng cụ chứa mẫu

Lấy một dụng cụ chứa mẫu một cách ngẫu nhiên, sau đó nạp dụng cụ bằng nước cất mang ra hiện trường. Mẫu này được bảo quản, vận chuyển và phân tích các thông số trong phòng thí nghiệm tương tự như các mẫu thông thường. Mẫu trắng loại này nhằm kiểm soát sự nhiễm bẩn do quá trình rửa, bảo quản dụng cụ.

b, Mẫu trắng dụng cụ lấy mẫu

Dùng nước cất tráng hoặc đổ vào dụng cụ lấy mẫu. Sau đó nạp vào chai chứa mẫu. Mẫu được bảo quản, vận chuyển và phân tích các thông số tương tự như mẫu cần lấy. Mẫu loại này nhằm kiểm soát mức độ ô nhiễm trong quá trình bảo quản, sử dụng dụng cụ lấy mẫu.

c, Mẫu trắng thiết bị lọc mẫu

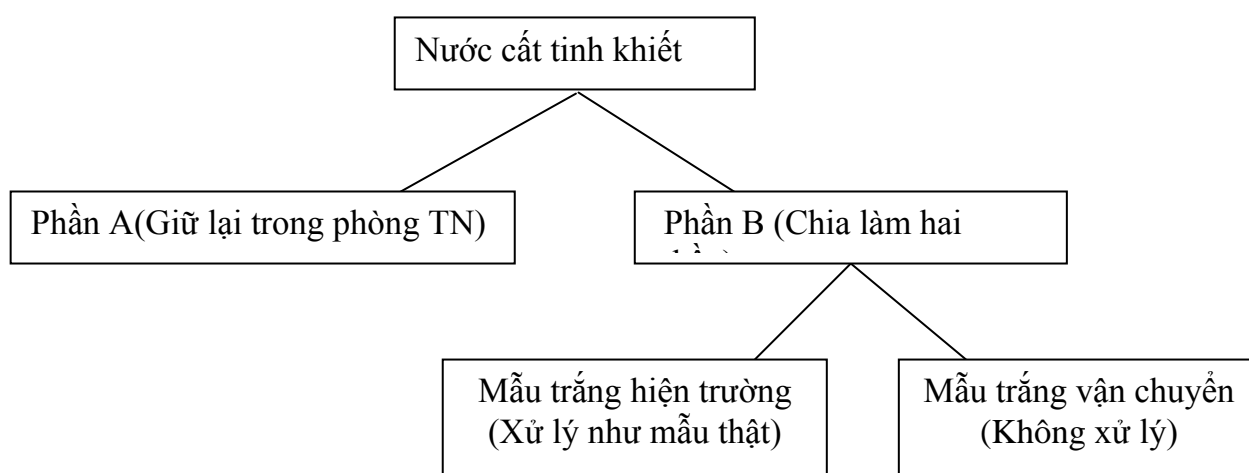
Nếu mẫu nước cần lọc ở ngoài hiện trường để xác định các hợp phần hoà tan thì các bộ lọc mẫu sẽ được rửa, bảo quản và vận chuyển ngoài hiện trường. Tiến hành lấy mẫu trắng dụng cụ lọc mẫu bằng cách: cho nước cất hai lần lọc qua dụng cụ lọc mẫu. Phần lọc được nạp vào dụng cụ chứa mẫu và được bảo quản vận chuyển về phòng thí nghiệm tương tự như các mẫu đã lấy để phân tích các thông số môi trường.

d) Mẫu trắng vận chuyển và mẫu trắng hiện trường

- Mẫu trắng vận chuyển: cho vào dụng cụ chứa mẫu một lượng nước cất tinh khiết hoặc nước đã khử ion, đậy kín nắp, chuyển từ phòng thí nghiệm ra ngoài hiện trường và được vận chuyển cùng với mẫu thật. Mẫu trắng vận chuyển dùng để xác định sự nhiễm bẩn có thể xảy ra khi xử lý, vận chuyển và bảo quản mẫu.

- Mẫu trắng hiện trường: cho vào dụng cụ chứa mẫu một lượng nước cất tinh khiết/nước khử ion và chuyển từ phòng thí nghiệm ra ngoài hiện trường. Tại hiện trường nắp dụng cụ chứa mẫu được mở ra và xử lý giống như các mẫu thật. Mẫu trắng hiện trường dùng để xác định sự nhiễm bẩn gây ra từ các dụng cụ lấy mẫu, dụng cụ xử lý mẫu (các loại màng lọc) hoặc do các điều kiện khác của môi trường trong quá trình lấy mẫu (do bụi bốc lên chẳng hạn).

Có thể mô tả cách thức chuẩn bị mẫu trắng theo sơ đồ như sau:



Các thông tin về mẫu trắng hiện trường, mẫu trắng vận chuyển cần phải được thể hiện trong báo cáo cùng với mẫu thật. Khi các chất gây nhiễu đã được nhận biết cần phải điều tra từng nguyên nhân và kịp thời khắc phục.

e) Mẫu đúp (mẫu chia đôi)

Mẫu đúp được thu bằng cách chia một mẫu thành 2 hay nhiều mẫu giống nhau. Mẫu này sử dụng để đánh giá các sai số ngẫu nhiên và hệ thống do có sự thay đổi trong thời gian lấy và vận chuyển mẫu về phòng thí nghiệm.

f) Mẫu lập theo thời gian

Lấy hai hoặc nhiều mẫu tại một địa điểm. Mẫu loại này để đánh giá sự biến động theo thời gian của các thông số môi trường trong khu vực.

g) Mẫu lập theo không gian

Lấy hai hoặc nhiều mẫu cùng một lúc trên một lát cắt ngang đã được xác định trước trong thủy vực. Mẫu loại này dùng để đánh giá sự biến động theo không gian của các thông số môi trường.

h) Mẫu chuẩn đối chứng hiện trường:

- *Mẫu chuẩn đối chứng vận chuyển* là một lượng nước tinh khiết có chứa chất phân tích (chất chuẩn) biết trước nồng độ được chuyển từ phòng thí nghiệm ra hiện trường sau đó quay trở về cùng với mẫu thật. Tại hiện trường không mở nắp đậy mẫu. Mẫu chuẩn đối chứng vận chuyển dùng để xác định cả sự nhiễm bẩn và sự mất mát chất phân tích có thể xảy ra khi xử lý mẫu, vận chuyển và bảo quản mẫu đồng thời cũng để xác định sai số phân tích.

- *Mẫu chuẩn đối chứng hiện trường* là lượng nước tinh khiết có chứa chất phân tích (chất chuẩn) biết trước nồng độ được mang từ phòng thí nghiệm ra ngoài hiện trường. Tại hiện trường, nắp đậy được mở ra và tiến hành xử lý như mẫu thật. Mục đích của việc tạo mẫu chuẩn đối chứng hiện trường là xác định sự nhiễm bẩn hoặc sự mất mát chất phân tích xảy ra do dụng cụ lấy mẫu, dụng cụ xử lý mẫu và ảnh hưởng của điều kiện môi trường trong suốt quá trình lấy mẫu cho về đến phòng thí nghiệm.

Các kết quả phân tích mẫu chuẩn đối chứng hiện trường cần phải được đưa vào báo cáo cùng với mẫu thật. Khi xảy ra sự sai lệch với giá trị thực không được chỉnh sửa số liệu mà cần phải tiến hành điều tra và khắc phục kịp thời.

i) Mẫu lặp hiện trường

Là hai (hoặc nhiều hơn) mẫu được lấy tại cùng một vị trí, sử dụng cùng một thiết bị lấy mẫu và được cùng một cán bộ tiến hành, được xử lý, bảo quản, vận chuyển và phân tích các thông số trong phòng thí nghiệm tương tự như mẫu thật. Mẫu QC loại này được sử dụng để kiểm soát độ chụm của việc lấy mẫu ngoài hiện trường.

k) Mẫu thêm

Việc thêm chất phân tích (chất chuẩn) đã biết trước nồng độ vào nước cất hay nước khử ion cùng thời điểm lấy mẫu ngay tại hiện trường để xem xét sự phân huỷ các thông số kể từ khi lấy mẫu.

Mẫu thêm được sử dụng khi bắt đầu một kỹ thuật mới hoặc thiết bị mới để bảo đảm rằng phương pháp hoặc thiết bị là thích hợp cho các mẫu đang được lấy có tính phức tạp như vậy. Việc thêm chất chuẩn vào mẫu phải do những cán bộ phân tích có kinh nghiệm thực hiện.

II.2.3. QA/QC trong vận chuyển mẫu

II.2.3.1. Đảm bảo chất lượng

- Vận chuyển mẫu: cần phải có quy trình vận chuyển mẫu phù hợp nhằm bảo toàn mẫu về mặt số lượng và chất lượng. Trong quy trình cần nêu rõ một số điểm chính như sau:
 - Mẫu khi vận chuyển phải có nhãn (ký hiệu) để tránh nhầm lẫn.
 - Thủ tục sắp xếp mẫu nhằm tránh đổ vỡ.
 - Yêu cầu trong quá trình vận chuyển: thời gian vận chuyển và nhiệt độ của mẫu, yêu cầu này dựa theo tiêu chuẩn (TCVN, ISO) đối với từng thông số quan trắc và cách bảo quản mẫu (bảng 2.1).

Bảng 2.1. Yêu cầu khi vận chuyển mẫu

| TT | Tên mẫu | Các yêu cầu khi vận | Ghi chú |
|----|---------|---------------------|---------|
|----|---------|---------------------|---------|

| | | | |
|--|--|--------|--|
| | | chuyển | |
| | | | |

- Phương tiện vận chuyển: được xác định trên cơ sở yêu cầu của thông số quan trắc (Bảng 2.2).

Bảng 2.2. Phương tiện vận chuyển và người chịu trách nhiệm

| TT | Tên mẫu | Phương tiện vận chuyển | Người chịu trách nhiệm | Thời gian vận chuyển | Ghi chú |
|----|---------|------------------------|------------------------|----------------------|---------|
| | | | | | |

- *Giao và nhận mẫu*: có thể được tiến hành ở hiện trường (nhóm hiện trường bàn giao cho người vận chuyển, và ở phòng thí nghiệm (nhóm hiện trường hay người vận chuyển bàn giao cho phòng thí nghiệm)) theo quy trình với nội dung được thể hiện trong biên bản bàn giao:

- Họ và tên người bàn giao:
- Họ và tên người nhận:
- Thời gian bàn giao:
- Số lượng mẫu:
- Tình trạng mẫu khi bàn giao:
- Ghi chú (những điểm bất thường cần quan tâm):

Kiểm tra và loại bỏ các mẫu không đạt yêu cầu như đổ vỡ, bật nút,... và tiến hành khôi phục lại các mẫu bị sai sót nếu có thể.

Khi tiếp nhận mẫu, phải bàn giao đầy đủ về số lượng, bảo đảm chất lượng, ghi chép rõ ràng về tình trạng mẫu, những sai hỏng trong quá trình vận chuyển

II.2.3.2. Kiểm soát chất lượng

Để kiểm soát chất lượng trong quá trình vận chuyển mẫu, mẫu kiểm soát chất lượng thường được sử dụng:

Mẫu trắng vận chuyển: một mẫu nhỏ vật liệu sạch của đối tượng nghiên cứu được vận chuyển cùng với mẫu thật trong cùng một môi trường, được bảo quản, phân tích các thông số trong phòng thí nghiệm như mẫu thật. Mẫu QC loại này được sử dụng để kiểm soát sự nhiễm bẩn trong quá trình vận chuyển mẫu.

II.2.4. QA/QC trong đo, phân tích tại hiện trường

Một số thông số không bền như nhiệt độ, pH, DO, chất rắn lơ lửng, độ đục cần được xác định tại chỗ hoặc ngay sau khi lấy mẫu càng sớm càng tốt.

Khi đo, phân tích tại chỗ các thông số không bền, cần phải chú ý:

- Lựa chọn phương pháp phân tích phù hợp để không hoặc ít bị ảnh hưởng của điều kiện bên ngoài hoặc tạo các điều kiện môi trường thích hợp (như phòng thí nghiệm di động, bố trí buồng làm việc trên tàu ...) để bảo đảm kết quả phân tích.

- Những thay đổi bất thường khi lấy mẫu

- Tình trạng hoạt động của thiết bị

- Ngăn ngừa nhiễm bẩn mẫu:

- Đo đạc hiện trường: Khi đo đạc các thông số bằng máy móc ngoài hiện trường (ví dụ pH, t^o, độ mặn,...) không được nhúng trực tiếp các thiết bị đo vào máy lấy nước mà phải lấy các mẫu phụ để đo, sau khi đo, mẫu đó phải đổ đi.

- Chai lọ chứa mẫu phải được rửa sạch theo đúng yêu cầu đối với từng thông số. Không được tận dụng các loại chai lọ đã dùng chứa hoá chất trong phòng thí nghiệm để sử dụng cho việc chứa mẫu.

- Dụng cụ chứa mẫu phải được bảo quản trong môi trường sạch sẽ, tránh bụi, khói và các nguồn gây ô nhiễm khác.

- Các loại giấy lọc, bộ dụng cụ lọc phải được đóng gói cẩn thận, bọc bằng các chất liệu thích hợp.

Để đảm bảo các thiết bị hoạt động quan trắc ngoài hiện trường làm việc chính xác ổn định, cần phải định kỳ hiệu chuẩn các thiết bị này theo các quy định của nhà sản xuất. Tất cả hồ sơ hiệu chuẩn phải được lưu giữ.

Trong trường hợp không có điều kiện hiệu chuẩn thì phải có các biện pháp để nhận biết tình trạng làm việc của thiết bị đó. Thí dụ: so sánh thường xuyên giữa các thiết bị giống nhau hoặc cùng loại với nhau theo một chỉ tiêu phù hợp.

Trước mỗi đợt quan trắc cần phải kiểm tra tình trạng hoạt động của thiết bị.

Đối với những mẫu được phân tích tại hiện trường (chất rắn lơ lửng, độ đục ...) cũng phải tiến hành phân tích mẫu QC để kiểm soát được chất lượng số liệu.

II.2.5. Thuốc thử hoá chất bảo quản mẫu

Toàn bộ thuốc thử và hoá chất bảo quản mẫu phải đạt độ tinh khiết theo yêu cầu của mức độ phân tích và có nhãn dán rõ ràng

Hoá chất và thuốc thử bảo quản có thể được đóng đo trước và cho vào các lọ nhỏ hoặc ampul và hàn kín để tránh phải pha chế ngoài hiện trường.

II.2.6. Nước cất

Nước cất sử dụng ngoài hiện trường cần phải chú ý:

- Phù hợp với tiêu chuẩn,

- Không sử dụng nước cất chưa biết nguồn gốc,

- Không dùng nước cất đã để quá hạn.

II.2.7. Dụng cụ chứa mẫu

- Dụng cụ chứa mẫu phải được phòng phân tích làm sạch trước và đậy nắp. Nếu có điều kiện phải bọc giấy trắng parafin mỏng để chống bụi.

- Dụng cụ chứa mẫu phải được kiểm tra định kỳ để phát hiện nhiễm bẩn bằng cách lấy mẫu trắng hoặc thêm chất chuẩn ở nồng độ thấp.
- Không được đựng mẫu trong dụng cụ chứa mẫu không có nắp đậy.
- Trong những trường hợp khi phân tích ở độ nhạy cao phải sử dụng dụng cụ chứa mẫu hoàn toàn mới.

II.2.8. Kiểm soát chất lượng và khắc phục sai sót

- Các kỹ thuật kiểm soát chất lượng phải được áp dụng cho từng mẫu được lấy, cho một loạt mẫu và các đo đạc được thực hiện tại hiện trường.
- Cần có sự trao đổi thông tin giữa người lấy mẫu và người phân tích để giải thích số liệu và có biện pháp khắc phục sai sót.
- Số liệu và kết quả QC phải được tập hợp lại thành báo cáo.
- Lập biểu đồ kiểm soát lặp để kiểm soát chất lượng số liệu (ISO 5667-14). Nếu kết quả phân tích mẫu QC vượt ra ngoài giới hạn cho phép cần tiến hành các biện pháp khắc phục.

II.3. Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng trong phòng thí nghiệm

II.3.1. Các yêu cầu chung về năng lực phòng thí nghiệm phân tích môi trường

Để có thể cung cấp được những số liệu tin cậy, duy trì các hoạt động kiểm soát chất lượng thường xuyên, một phòng thí nghiệm phân tích môi trường (cố định hoặc di động) phải đáp ứng được các yêu cầu về năng lực quản lý và kỹ thuật theo chuẩn mực của ISO/IEC 17 025: 2002.

Các yếu tố quyết định mức độ chính xác và độ tin cậy của phép thử do phòng thí nghiệm thực hiện, bao gồm:

- Cơ cấu tổ chức phù hợp (người quản lý và người thực hiện).
- Yếu tố con người làm phân tích (công tác tập huấn, kiểm tra tay nghề),
- Trang thiết bị; quản lý, bảo dưỡng, kiểm chuẩn và hiệu chuẩn thiết bị,
- Điều kiện, vật chất, tiện nghi và môi trường,
- Quản lý mẫu thử,
- Phương pháp phân tích và hiệu lực của phương pháp,
- Chất chuẩn, mẫu chuẩn,

Như vậy ngoài yếu tố quản lý, con người, phòng thí nghiệm phải có đủ cơ sở vật chất để tiến hành các phép thử có chất lượng, thoả mãn mục tiêu chất lượng số liệu.

Phòng thí nghiệm phải tiến hành các thủ tục kiểm soát chất lượng, bao gồm:

- Thường xuyên sử dụng chất chuẩn được chứng nhận trong các phép thử,
- Tham gia các chương trình so sánh liên phòng hoặc thử nghiệm thành thạo,
- Tổ chức phân tích mẫu QC theo kế hoạch và duy trì thường xuyên .

II.3.2. Quản lý mẫu

Phòng thí nghiệm phải tổ chức vận chuyển, tiếp nhận, bảo quản, lưu giữ hoặc thanh lý mẫu theo các quy định cần thiết và thống nhất nhằm bảo đảm tính trọn vẹn của mẫu trước và sau khi phân tích theo:

- Bảo quản mẫu nước trong thời gian ngắn: ở 4⁰C
- Bảo quản mẫu nước trong thời gian dài: -20⁰C
- Với các mẫu sinh vật, tissue: -20⁰C
- Với mẫu trầm tích: Tùy vào đối tượng phân tích mà sử dụng mẫu ướt hay khô. Nếu sử dụng mẫu khô phải làm khô mẫu trong không khí, nhiệt độ phòng.
- Có thể bảo quản mẫu bằng cách thêm hoá chất với những lượng thích hợp. Nhưng hoá chất được chọn phải không ảnh hưởng đến việc kiểm tra tiếp theo hoặc ảnh hưởng đến kết quả.
- Ghi chép lại tất cả các bước bảo quản trong báo cáo kết quả.

II.3.3. Lựa chọn và công nhận phương pháp phân tích

Phòng thí nghiệm phải sử dụng những tiêu chuẩn/phương pháp phù hợp với thiết bị sẵn có nhưng phải đáp ứng các mục tiêu chất lượng và theo các vấn đề sau:

- Thông số phân tích,
- Yêu cầu giới hạn phát hiện,
- Độ chính xác của phương pháp (độ chính xác, độ chuẩn xác),
- Yêu cầu về khả năng so sánh số liệu,
- Sự phù hợp của phương pháp với các điều kiện phòng thí nghiệm.

Phòng thí nghiệm phải tiến hành các thủ tục chấp nhận/phê duyệt phương pháp

II.3.4. Kiểm soát chất lượng

Kiểm soát chất lượng bằng mẫu QC

Mẫu QC phòng thí nghiệm dùng để đánh giá hiệu quả của phương pháp trong phòng thí nghiệm và mẫu QC hiện trường để đánh giá chất lượng tổng hợp của quá trình thu mẫu ngoài hiện trường và phương pháp trong phòng thí nghiệm.

- Các kết quả mẫu trắng hiện trường được so sánh với các kết quả mẫu trắng phòng thí nghiệm để phân biệt sự nhiễm bẩn ngoài hiện trường và sự nhiễm bẩn trong phòng thí nghiệm.
- Mẫu thêm hiện trường được so sánh với mẫu thêm phòng thí nghiệm để phân biệt các vấn đề bảo quản và vận chuyển mẫu ngoài hiện trường và các vấn đề bảo quản mẫu trong phòng thí nghiệm.
- Mẫu lặp ngoài hiện trường được so sánh với mẫu lặp trong phòng thí nghiệm để phân biệt độ chuẩn xác của việc thu mẫu ngoài hiện trường với độ chuẩn xác của phân tích trong phòng thí nghiệm.

Để kiểm soát chất lượng số liệu, phòng thí nghiệm phải duy trì phân tích mẫu QC, bao gồm:

- *Mẫu trắng thiết bị* (Blanks): sử dụng nước cất để làm mẫu trắng nhằm đánh giá độ nhiễu của thiết bị và xác định giới hạn phát hiện của thiết bị. Giới hạn phát hiện của thiết bị theo quy định bằng 3 lần nhiễu đường nền.

- *Mẫu trắng phương pháp* (Method Blanks): sử dụng nước cất + các chất chuẩn bị mẫu (hoá chất tạo môi trường, hoá chất che, thuốc thử hiện màu ...) nhưng không có chất định phân tích. Mẫu trắng phương pháp đánh giá giới hạn phát hiện của phương pháp, đánh giá mức độ tinh khiết của hoá chất sử dụng.

- *Mẫu lặp* (Replcates/Duplicates): Do tính phức tạp của các phương pháp phân tích mẫu nước nên ta không thể làm được tất cả mẫu lặp để đánh giá độ lệch chuẩn cũng như độ không đảm bảo của phép đo. Nên như đã đề cập ở trên chúng ta chỉ làm một số mẫu lặp/mẫu đúp cho một nhóm mẫu (15Ú20 mẫu) để đánh giá độ tập trung của phép thử.

- *Chuẩn tham tra* (Control Standards)

- *Chuẩn so sánh* (Refrence Standards)

- *Mẫu chuẩn đối chứng* (CRMs): Với môi trường nước, mẫu chuẩn đối chứng thông thường là các mẫu lấy tại hiện trường hoặc các mẫu tự tạo có thành phần phức tạp như ngoài môi trường, được đưa đến nhiều phòng thí nghiệm có uy tín để xác định giá trị trung bình và khoảng tin cậy. Mẫu chuẩn đối chứng được làm song song với mẫu thực. Căn cứ vào khoảng tin cậy đó cho phép ta đánh giá kết quả phân tích mẫu thực. Số liệu phân tích mẫu chuẩn đối chứng cần phải lưu trong hồ sơ dưới dạng biểu đồ kiểm tra để đánh giá hiệu quả cũng như sai số hệ thống của phương pháp.

- *Mẫu đồng hành* (Surrogate Compounds): mẫu đồng hành là các mẫu có đặc điểm như mẫu thật, các chất phân tích trong đó cũng có tính chất vật lý hoá học tương tự với các chất trong mẫu thật nhưng lại không có trong tự nhiên, hoặc sử dụng các chất đồng vị phóng xạ trong thành phần nguyên tố của các chất phân tích (¹⁴C, ³⁷Cl...). Mẫu đồng hành thường sử dụng khi phân tích các hợp chất hữu cơ như PAHs, thuốc trừ sâu.

Kết quả thực hiện phân tích mẫu QC được đi kèm với số liệu chương trình quan trắc và phân tích môi trường và trình bày như bảng sau:

| Mẫu | Kết quả |
|------------------------|---------|
| Mẫu trắng thiết bị: | |
| Mẫu trắng phương pháp: | |
| Chuẩn tham tra: | |
| Mẫu No.1: | |
| Mẫu No.2: | |
| | |
| Mẫu No.n : | |
| Mẫu lặp No.2: | |
| Mẫu lặp No.m (m < n) | |
| Mẫu trắng phương pháp: | |
| CRM/Mẫu đồng hành: | |
| Chuẩn so sánh: | |

II.4. QA/QC trong tính toán kết quả, ghi chép số liệu phân tích

Các kết quả phân tích trước khi ghi chép vào sổ phải được kiểm tra đối chiếu với các sổ sách gốc như: nhật ký thực địa, sổ ghi kết quả phân tích. Việc kiểm tra được thực hiện bởi ít nhất 1 người có trách nhiệm trong phòng thí nghiệm. Kết quả phân tích được ghi vào biểu kết quả phải chứa đựng được một số thông tin quan trọng dưới đây:

- Ngày tháng phân tích, phương pháp phân tích.
- Ký hiệu mẫu phân tích.
- Ký hiệu và kết quả phân tích của mẫu kiểm tra.
- Các giới hạn kiểm tra và cảnh báo.
- Các sắc đồ, đồ thị (nếu có).
- Họ tên người phân tích, người tính toán và người kiểm tra.

Sau khi số liệu được đối chiếu, kiểm tra, lúc đó mới có giá trị và được sử dụng vào các mục đích khác nhau.

II.5. QA/QC trong báo cáo kết quả

Bản báo cáo kết quả phân tích đảm bảo chất lượng phải bao gồm các thông tin sau:

- Tiêu đề
- Tên, địa chỉ phòng thí nghiệm tiến hành phân tích
- Tên, địa chỉ khách hàng
- Ngày, tháng lấy mẫu
- Ngày, giờ phân tích
- Ký hiệu mẫu.
- Tình trạng mẫu khi đưa vào phân tích
- Phương pháp phân tích đã sử dụng
- Sai số cho phép
- Kết quả phân tích mẫu trắng thiết bị, mẫu trắng phòng thí nghiệm, mẫu đúp và mẫu lặp
- Kết quả phân tích mẫu

Tài liệu tham khảo

1. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, 1995
2. British Columbia Field Sampling Manual, 1996 Edition
3. Canadian Executive Agency, CPMS-II, Pollution Monitoring and Baseline Studies- Environmental Monitoring Workbook 1997.
4. EPA Standard Methods, CD-ROM, Revision 1, July 1992
5. ISO 5667-14:1998, Water Quality- Sampling, Part 14: Guidance on Quality Assurance of Environmental Water Sampling and Handling
6. IUPAC, ISO, AOAC, Harmonised Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratory, 1994
7. Jame P.Dux, Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory, 2d Edition, Van Nostrand Reinhold, 1991
8. Lawrence H.K. et al, Principles of Environmental Analysis, Ana.Chem, 1983, 55, 2210-2218
9. TCVN 5993-1995, Chất lượng nước-Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu
10. TCVN 5994-1995, Chất lượng nước-Hướng dẫn lấy mẫu ở hồ ao tự nhiên nhân tạo
11. TCVN 5996-1995, Chất lượng nước-Hướng dẫn lấy mẫu nước sông và suối
12. TCVN 5998-1995, Chất lượng nước-Hướng dẫn lấy mẫu nước thải
13. UN/ECE Task Force on Monitoring & Assessment, Guidelines on Water-Quality monitoring and Assessment of Transboundary Rivers, May 1996
14. UN/ECE Task Force on Monitoring & Assessment, Volume 4: Quality Assurance, January 1996
15. Villars M.T. Monitoring water quality in the future, Executive summary, Deft, the Netherlands, May 1995.

Phụ lục 1: Hệ thống quản lý chất lượng phòng thí nghiệm

Hệ thống quản lý chất lượng của phòng thử nghiệm/ hiệu chuẩn được quy định trong ISO/IEC 17025: 1999 gồm hai nhóm yêu cầu lớn: các yêu cầu về quản lý và các yêu cầu về kỹ thuật.

Các yêu cầu về quản lý bao gồm:

1. Tổ chức.
2. Hệ thống chất lượng.
3. Kiểm soát tài liệu.
4. Xem xét các yêu cầu, đề nghị và hợp đồng.
5. Hợp đồng phụ về thử nghiệm và hiệu chuẩn.
6. Các dịch vụ mua sắm và nguồn cung cấp.
7. Dịch vụ đối với khách hàng.
8. Phàn nàn (hay kiến nghị).
9. Kiểm soát việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn không phù hợp.
10. Biện pháp khắc phục.
11. Biện pháp phòng ngừa.
12. Kiểm soát hồ sơ.
13. Đánh giá nội bộ.
14. Xem xét của lãnh đạo.

Các yêu cầu về kỹ thuật bao gồm:

1. Yêu cầu chung.
2. Nhân sự.
3. Tiện nghi và điều kiện môi trường.
4. Phương pháp thử nghiệm, hiệu chuẩn và phê duyệt phương pháp.
5. Thiết bị.
6. Tính liên kết chuẩn đo lường.
7. Lấy mẫu.
8. Quản lý mẫu thử nghiệm, hiệu chuẩn.
9. Đảm bảo chất lượng kết quả thử nghiệm và hiệu chuẩn
10. Báo cáo kết quả.

Dưới đây hướng dẫn thực hiện một số vấn đề then chốt trong hoạt động QA/QC của phòng thí nghiệm.

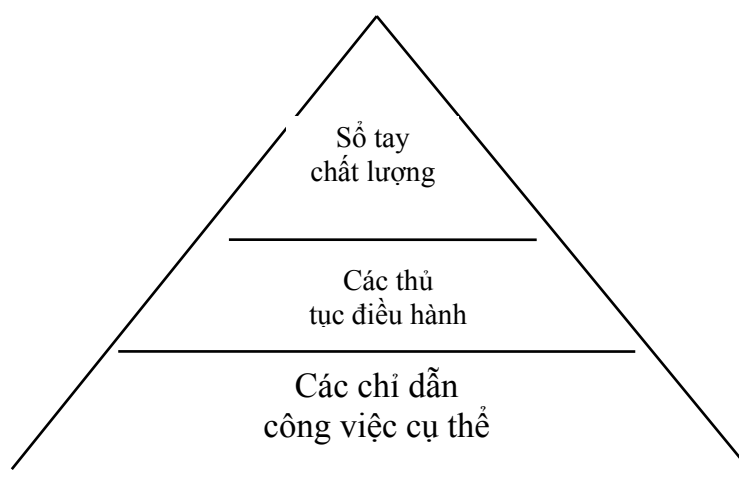
I. Tổ chức và quản lý phòng thí nghiệm

Để tổ chức và quản lý tốt phòng thí nghiệm, cần thực hiện một số yêu cầu sau:

a/ Xác định rõ cơ cấu tổ chức của PTN trong tổ chức mà PTN trực thuộc. Phân định rõ nhiệm vụ, trách nhiệm của từng cán bộ, nhân viên trong PTN. Xác định cụ thể người là "cán bộ quản lý kỹ thuật" chịu trách nhiệm về các hoạt động kỹ thuật và người là "cán bộ quản lý chất lượng" chịu trách nhiệm đảm bảo cho các yêu cầu đã được quy định trong hệ thống chất lượng được tuân thủ và thực hiện đầy đủ.

b/ Phòng thí nghiệm phải thiết lập một hệ thống chất lượng được thể hiện bằng hệ thống các văn bản, tài liệu, gọi chung là "hệ thống tài liệu chất lượng". Hệ thống tài liệu chất lượng này bao gồm: Sổ tay chất lượng; các quy định, thủ tục điều hành những hoạt động, quá trình có tính chất chung của phòng thí nghiệm; các quy định, tài liệu có tính chất chỉ dẫn công việc cụ thể.

Có thể hình dung hệ thống tài liệu chất lượng trên bằng sơ đồ kim tự tháp dưới đây. Ở trên cùng là Sổ tay chất lượng, càng ở mức dưới, số lượng văn bản, tài liệu càng yêu cầu nhiều hơn.



c/ PTN phải định kỳ tiến hành việc đánh giá nội bộ theo các thời hạn (thường là 1 năm) và thủ tục đã định để kiểm tra xem hoạt động của phòng thí nghiệm có liên tục tuân thủ các yêu cầu của hệ thống chất lượng hay không. Cán bộ quản lý chất lượng có trách nhiệm lập kế hoạch và tổ chức đánh giá theo chương trình đã định.

Khi việc đánh giá phát hiện ra những nghi ngờ về hiệu quả của các hoạt động hoặc về sự đúng đắn của các kết quả phân tích, đo, thử, phòng thí nghiệm phải tiến hành các hoạt động khắc phục kịp thời, phải thông báo bằng văn bản cho các cơ sở có liên quan biết về những sai sót này để hiệu chỉnh chúng.

d/ Lãnh đạo phòng thí nghiệm phải định kỳ, thường là 1 năm, xem xét lại hệ thống quản lý chất lượng và các hoạt động phân tích, đo, thử của phòng thí nghiệm để đảm bảo sự phù hợp liên tục và tính hiệu quả của chúng và để đưa ra những thay đổi hoặc cải tiến cần thiết.

II. Các phương pháp phân tích, đo thử.

Yêu cầu chung là PTN phải sử dụng các phương pháp và thủ tục phù hợp với những yêu cầu đã được xác định trong các chương trình quan trắc và phù hợp với các phép phân tích, đo, thử thuộc phạm vi hoạt động của PTN, bao gồm cả việc lấy mẫu, xử lý, vận chuyển, lưu kho và chuẩn bị mẫu.

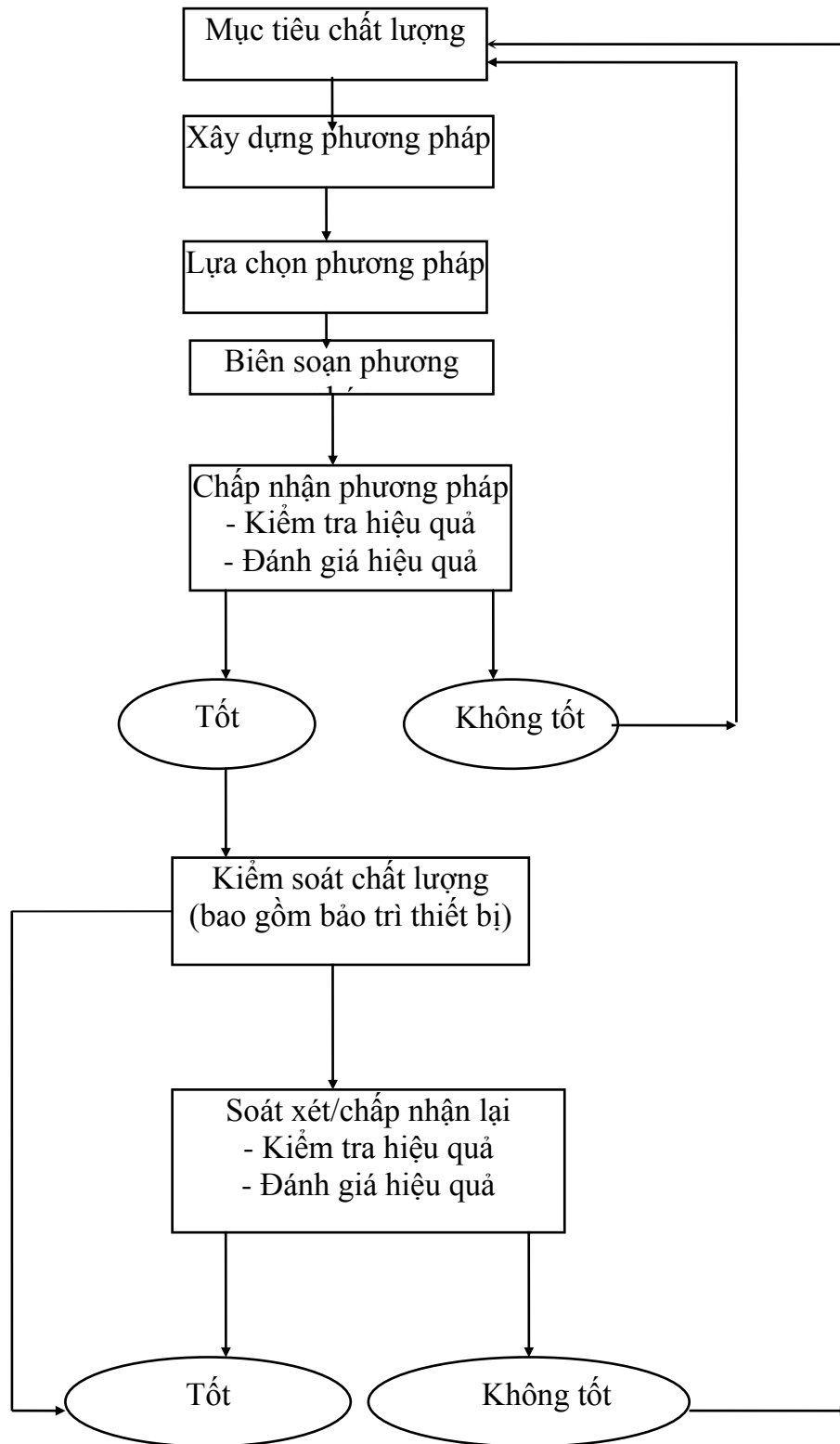
a/ Chọn lựa phương pháp

Tốt nhất là sử dụng các phương pháp đã tiêu chuẩn hoá, đó là các tiêu chuẩn quốc tế, tiêu chuẩn vùng, tiêu chuẩn quốc gia. Phải sử dụng những ấn phẩm mới nhất của các tiêu chuẩn. Khi cần thiết, PTN phải hiệu chỉnh các tiêu chuẩn này bằng những chi tiết bổ sung để đảm bảo sự áp dụng thích hợp.

PTN cũng có thể chọn các phương pháp thích hợp đã được công bố trong các tạp chí, các sách khoa học. Các phương pháp nội bộ (do PTN tự xây dựng) cũng có thể được sử dụng nếu phù hợp với yêu cầu quy định và phải được thể hiện thành văn bản, được phê duyệt theo thủ tục quy định. Đối với các phương pháp chưa được tiêu chuẩn hoá này cần phải có sự thoả thuận của cơ quan quản lý chương trình quan trắc. Sự thoả thuận này được thể hiện bằng một văn bản quy định rõ ràng về các yêu cầu và mục đích của phép phân tích, đo, thử.

b/ Phê duyệt phương pháp

PTN phải kiểm tra lại các phương pháp tiêu chuẩn, không tiêu chuẩn và các phương pháp mới để khẳng định các phương pháp này là phù hợp với mục đích sử dụng.



Hình 1. Hoạt động QA/QC trong phòng thí nghiệm

Phải ghi lại các kết quả của việc phê duyệt và thủ tục thực hiện việc phê duyệt này. Việc phê duyệt phải dựa trên các thông số của các kỹ thuật phân tích đã được chọn. Các thông số và kết quả phê duyệt phải được thể hiện bằng văn bản và phải được lưu trữ.

Sự phù hợp của phương pháp có thể kiểm tra bằng cách so sánh với các yêu cầu đặc trưng cho việc sử dụng đã định như độ không đảm bảo của kết quả, giới hạn phát hiện, độ chọn lọc của phương pháp, độ tuyến tính, giới hạn độ lặp lại hoặc độ tái lập, khả năng chống lại các ảnh hưởng bên ngoài ...

Các kỹ thuật được sử dụng để phê duyệt một phương pháp có thể là một hoặc một số trong các cách sau: sử dụng các chuẩn đo lường hoặc mẫu chuẩn; so sánh kết quả với các phương pháp khác; so sánh liên phòng; đánh giá một cách hệ thống những yếu tố ảnh hưởng đến kết quả; đánh giá độ không đảm bảo của kết quả dựa trên hiểu biết khoa học về các nguyên tắc lý thuyết của phương pháp và kinh nghiệm thực tế.

c/ Đánh giá độ không đảm bảo

PTN phải có thủ tục để đánh giá độ không đảm bảo của tất cả các phép phân tích, đo, thử.

Phải quan tâm đến tất cả các yếu tố góp phần vào độ không đảm bảo. Các yếu tố đó là:

- Các chuẩn chính, mẫu chuẩn và trang thiết bị sử dụng;
- Phương pháp phân tích, đo thử được lựa chọn;
- Điều kiện môi trường;
- Đặc tính của đối tượng phân tích, đo, thử;
- Người thao tác.

Tài liệu cơ bản để đánh giá, trình bày độ không đảm bảo đo hiện nay là ISO/TAG4/WG3 "Guide to expression of uncertainty in measurement", 1993 và bộ tiêu chuẩn ISO 5725: 1994: Độ chính xác (độ chính xác và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo (ISO 5725: 1994 Accuracy (truness and precision) of measurement methods and results).

III. Trang thiết bị

a/ Trang thiết bị của phòng thí nghiệm phải đáp ứng các yêu cầu của tiêu chuẩn hoặc phương pháp tương ứng.

b/ Trang thiết bị phải được đánh dấu, dán nhãn để phân biệt và nhận dạng được dễ dàng, trong đó phản ánh được tình trạng hiệu chuẩn, kiểm định và thời hạn hiệu chuẩn, kiểm định tiếp theo của nó.

Phải duy trì và lưu giữ hồ sơ của từng loại trang thiết bị.

c/ Phải thiết lập các thủ tục bảo dưỡng và thực hiện việc bảo dưỡng trang thiết bị thường xuyên hay định kỳ.

Trang thiết bị sai hỏng phải được dán nhãn để phân biệt với các trang thiết bị bình thường. Phải ngừng sử dụng nó cho đến khi sửa chữa, hiệu chỉnh xong và việc hiệu chuẩn hoặc kiểm định sau đó chứng minh thiết bị đã hoạt động tốt.

Khi vì lý do nào đó, trang thiết bị vượt ra ngoài phạm vi kiểm soát trực tiếp của PTN trong một thời gian nhất định, PTN phải tiến hành kiểm tra để đảm bảo rằng thiết bị vẫn đủ tốt trước khi đưa vào hoạt động trở lại trong PTN.

d/ Phải đảm bảo tính liên kết chuẩn đo lường của tất cả các trang thiết bị của phòng thí nghiệm.

Thực chất của yêu cầu đảm bảo tính liên kết chuẩn chính là việc thực hiện một chuỗi phép hiệu chuẩn kế tiếp nhau đối với tất cả trang thiết bị của PTN, làm cho các trang thiết bị này đều được so sánh (trực tiếp hay gián tiếp), và tiếp đó là hiệu chỉnh, theo hệ thống chuẩn đo lường quốc gia hay quốc tế, từ đó đảm bảo cho trang thiết bị đo, thử, phân tích luôn tin cậy và chính xác. Cụ thể phòng thí nghiệm phải thực hiện một số việc sau:

+ PTN phải xây dựng và thực hiện chương trình hiệu chuẩn cho tất cả các trang thiết bị có ảnh hưởng rõ rệt đến giá trị và độ chính xác của các kết quả phân tích, đo, thử trước khi đưa chúng vào sử dụng cũng như trong suốt quá trình sử dụng chúng. Chương trình hiệu chuẩn phải bao gồm cả các phương tiện đo dùng cho các phép đo phụ trợ, ví dụ để đo các điều kiện môi trường.

+ Đối với những trang thiết bị không thể thực hiện được việc hiệu chuẩn nêu trên, PTN có thể áp dụng các biện pháp sau:

- Tham gia một chương trình so sánh liên phòng hoặc thí nghiệm thành thạo để có bằng chứng về sự phù hợp của các trang thiết bị liên quan.

- Sử dụng các mẫu chuẩn mà các giá trị về thành phần và tính chất của nó đã được chứng nhận để kiểm tra trang thiết bị.

- Sử dụng các chuẩn hoặc các phương pháp đã được các bên liên quan thoả thuận.

IV. Tiện nghi và điều kiện môi trường

a/ Yêu cầu chung là tiện nghi của PTN, bao gồm cả các điều kiện về môi trường, chiếu sáng và các nguồn năng lượng, phải phù hợp để có thể dễ dàng thực hiện một cách đúng đắn các phép phân tích, đo, thử theo yêu cầu. Cần có sự quan tâm đặc biệt khi việc lấy mẫu, hoặc việc phân tích, đo, thử được thực hiện ở những nơi ngoài địa điểm cố định của PTN. Phải quy định thành văn bản các yêu cầu đối với các tiện nghi và điều kiện môi trường có thể ảnh hưởng đến kết quả phân tích, đo, thử.

b/ PTN phải có các thủ tục và thực hiện việc giám sát, kiểm tra để chắc chắn rằng môi trường không tác động xấu tới việc lấy mẫu; việc tiến hành phân tích, đo, thử. Việc thực hiện các phép phân tích phải được dừng lại khi các điều kiện môi trường không phù hợp. Cần đặc biệt kiểm soát sự phù hợp với các yêu cầu của các yếu tố như sự vô trùng

về mặt sinh học, bụi bẩn, những tín hiệu điện từ gây nhiễu, chất phóng xạ, việc cung ứng điện, nhiệt độ, độ ẩm, rung động, tiếng ồn v.v...

c/ Trường hợp có những hoạt động ảnh hưởng lẫn nhau, PTN phải phân lập một cách có hiệu quả những khu vực này để tránh những ảnh hưởng xấu qua lại.

d/ PTN phải thực hiện sự kiểm soát đối với việc sử dụng và ra vào phòng thí nghiệm mà không có nhiệm vụ để hạn chế những ảnh hưởng xấu đến kết quả phân tích, đặc biệt là những nơi có ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng các phép phân tích.

V. Nhân sự

a/ Ban lãnh đạo PTN phải đảm bảo rằng tất cả kỹ thuật viên vận hành trang thiết bị có đủ trình độ và năng lực cần thiết. Trong PTN các kỹ thuật viên cần thường xuyên được nâng cao trình độ để đáp ứng yêu cầu thực tế.

b/ Nhiệm vụ của cán bộ lãnh đạo và kỹ thuật viên phải được phân công rõ ràng và được thể hiện bằng văn bản.

VI. Quản lý mẫu phân tích, đo, thử

a/ PTN phải có các thủ tục thích hợp cho việc quản lý mẫu đối với từng thông số.

b/ PTN phải có các cách để nhận dạng và phân biệt mẫu. Những ký hiệu nhận dạng phải được duy trì trong suốt thời gian tồn tại của mẫu trong PTN để đảm bảo không gây ra sự nhầm lẫn các mẫu khi phân tích đo, thử khi luân chuyển, kể cả khi đưa vào hồ sơ, tài liệu.

c/ Khi tiếp nhận mẫu, PTN phải ghi lại mọi sự không bình thường hoặc sai lệch so với sự mô tả trong các phương pháp phân tích, đo, thử mà PTN sử dụng; phải tham khảo ý kiến của các bộ phận liên quan để họ cho các hướng dẫn cụ thể khi có sự nghi ngờ về sự phù hợp của mẫu.

d/ PTN phải có các thủ tục và tiện nghi để phòng tránh các hư hỏng đối với mẫu trong quá trình lưu giữ, xử lý, chuẩn bị và tiến hành phân tích, đo, thử. Phải tuân thủ các hướng dẫn kèm theo mẫu.

VII. Đảm bảo chất lượng các kết quả phân tích

PTN phải đảm bảo chất lượng kết quả phân tích bằng cách theo dõi liên tục các kết quả. Việc theo dõi phải được lập thành kế hoạch và có thể bao gồm các cách sau:

- Các sơ đồ kiểm tra chất lượng nội bộ bằng cách sử dụng kỹ thuật thống kê.
- Tham gia các chương trình so sánh liên phòng hoặc thử nghiệm thành thạo.
- Sử dụng đều đặn các mẫu chuẩn đã được chứng nhận.
- Tái tạo lại các phép phân tích bằng các phương pháp giống hoặc khác nhau.
- Phân tích nghiệm lại các mẫu được lưu giữ.

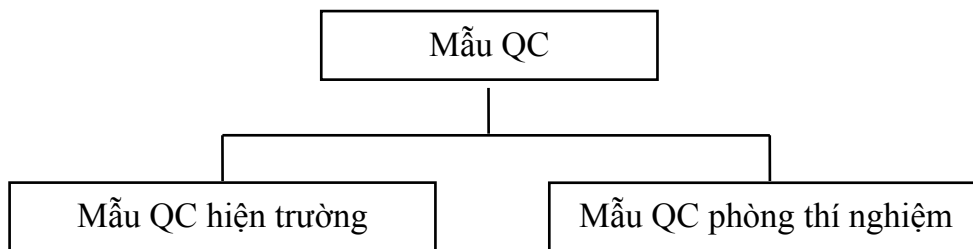
- Xem xét sự tương quan giữa kết quả với các đặc trưng khác nhau của mẫu.

VIII. Kiểm soát chất lượng trong phòng thí nghiệm

QC phòng thí nghiệm chính là một chương trình đánh giá đan xen vào các hoạt động tại hiện trường và trong phòng thí nghiệm để đánh giá độ chính xác và độ đúng đắn của các phép phân tích đo thử (gọi vắn tắt là các phép đo).

Các quá trình QC được thực hiện bằng việc phân tích đều đặn mẫu kiểm soát chất lượng (mẫu QC) sau khi một phương pháp đã được chứng minh là thích hợp cho việc sử dụng thông qua sự phê duyệt phương pháp.

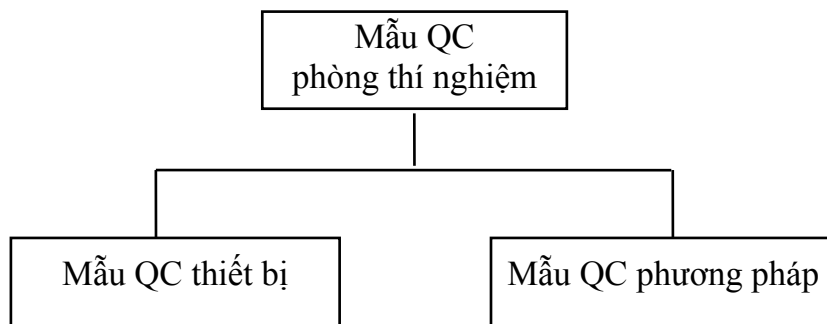
Các mẫu QC được dùng trong phân tích môi trường gồm hai loại: mẫu QC phòng thí nghiệm và mẫu QC hiện trường.



Mẫu QC hiện trường xem mục 1.4

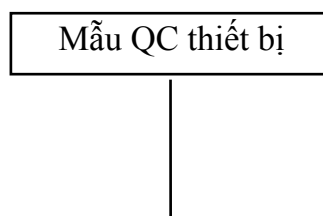
1. Mẫu QC phòng thí nghiệm

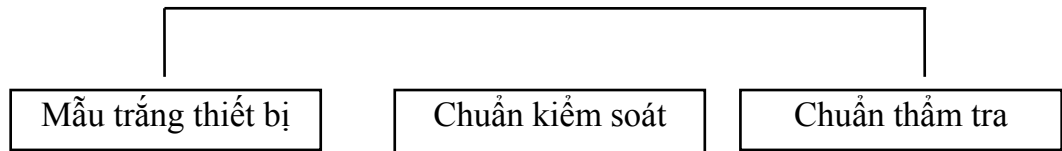
Mẫu QC phòng thí nghiệm gồm hai loại: mẫu QC phương pháp và mẫu QC thiết bị.



- **Mẫu QC thiết bị**

Các mẫu QC thiết bị dùng để đánh giá và kiểm tra chất lượng của kết quả do thiết bị mang lại. Mẫu QC thiết bị bao gồm: chuẩn kiểm soát (control standard); chuẩn thẩm tra (verification standard); mẫu trắng thiết bị (instrument blank).





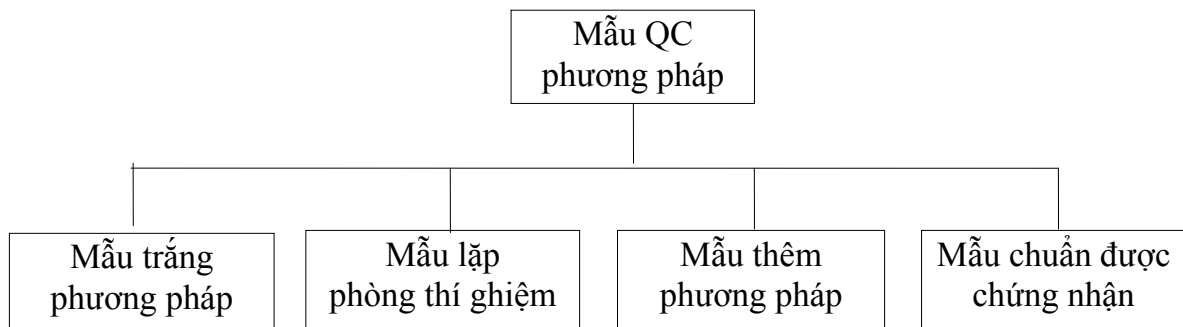
+ *Mẫu trắng thiết bị*: một mẫu nhỏ dung môi, thường là nước cất, được cho trực tiếp vào thiết bị để đo sự ô nhiễm do thiết bị gây ra. Mẫu này thường dùng để đánh giá độ ổn định và độ nhiễu của thiết bị.

+ *Chuẩn kiểm soát*: là chuẩn dùng để kiểm tra độ chính xác của các chuẩn được dùng để chuẩn hoá thiết bị.

+ *Chuẩn thẩm tra*: là chuẩn để theo dõi độ ổn định của thiết bị theo thời gian.

- **Mẫu QC phương pháp:**

Mẫu QC phương pháp dùng để đánh giá chất lượng tất cả tính năng sử dụng của phương pháp trong phòng thí nghiệm. Mẫu QC phương pháp phòng thí nghiệm gồm: mẫu trắng phương pháp, mẫu lặp phòng thí nghiệm, mẫu thêm phương pháp, mẫu chuẩn được chứng nhận.



Mẫu trắng phương pháp: Là mẫu bằng vật liệu sạch được trải qua các bước xử lý giống như với mẫu phân tích, đo, thử. Mẫu này được dùng để đánh giá sự ô nhiễm tạo ra trong toàn bộ một thủ tục phân tích, đo, thử.

Mẫu lặp phòng thí nghiệm: Hai hoặc nhiều hơn các phần của cùng một mẫu tự nhiên được chuẩn bị và phân tích riêng rẽ bằng cùng một phương pháp. Mẫu này dùng để đánh giá độ tập trung của kết quả phân tích, đo, thử trong phòng thí nghiệm.

Mẫu thêm phương pháp: Mẫu, vật liệu sạch hoặc thuốc thử được cho thêm vào một lượng đã biết của một hay nhiều yếu tố phân tích và được xử lý giống như khi phân tích, đo, thử. Mẫu thêm để đánh giá mức độ sai lệch gây ra do ảnh hưởng của nền và sai số của phòng thí nghiệm, các sai số hiệu chuẩn, sai số chuẩn bị mẫu.v...

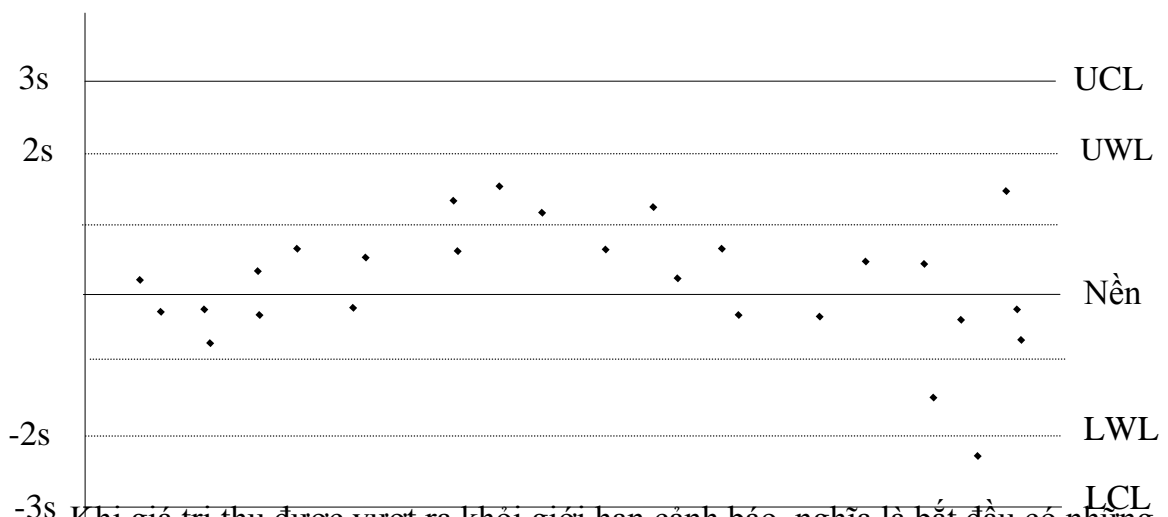
Mẫu chuẩn được chứng nhận:

Việc phân tích mẫu chuẩn trong phòng thí nghiệm trước hết là để đánh giá sai số, độ đúng, sai số hệ thống của phương pháp được sử dụng.

2. Tiêu chí chấp nhận của kiểm soát chất lượng và biện pháp khắc phục

Kiểm soát chất lượng được thực hiện thông qua việc phân tích, đo hoặc thử nghiệm một số loại mẫu QC đã nêu trên để nhận dạng các nguồn sai số xác định. Tuy nhiên kết quả phân tích, đo, thử các mẫu QC sẽ chỉ có ý nghĩa khi đưa ra được các giới hạn để so sánh với chúng. Ví dụ khi phân tích mẫu trắng hiện trường, mẫu trắng vận chuyển, mẫu trắng thiết bị... cần có các giá trị định mức thích hợp để biết mức độ ô nhiễm gây ra trong quá trình lấy mẫu, vận chuyển mẫu, hoặc do thiết bị gây ra còn chấp nhận được hay đã tới mức nguy hiểm, cần truy tìm nguyên nhân để loại bỏ nó. Hoặc khi hiệu chuẩn thiết bị bằng cách so sánh với chuẩn, sẽ xác định được sai số số chỉ của thiết bị này. Nhưng cùng với nó phải biết sai số cho phép lớn nhất của thiết bị là bao nhiêu để quyết định xem có cần hiệu chỉnh để đưa sai số về phạm vi cho phép hay không v.v...

Một ví dụ điển hình là sử dụng các "giới hạn cảnh báo" và "giới hạn kiểm soát". Như khi phân tích "mẫu lặp phòng thí nghiệm", ta xác định được độ lệch chuẩn s đặc trưng cho sự phân tán (độ tập trung) của phương pháp (thủ tục) phân tích được sử dụng. Giới hạn cảnh báo được lấy là $2s$ và giới hạn kiểm soát được lấy là $3s$. Giá trị $2s$ và $3s$ gọi là giới hạn cảnh báo và giới hạn kiểm soát trên (ký hiệu là UWL và UCL). Giá trị $-2s$ và $-3s$ gọi là giới hạn cảnh báo và giới hạn kiểm soát dưới (ký hiệu là LWL và LCL). Khi sự thành thạo của PTN tăng lên, giá trị của các giới hạn này sẽ nhỏ xuống. Các giới hạn $2s$ và $3s$ ứng với mức tin cậy 95,45% và 99,73%. Điều này có nghĩa là với 100 phép phân tích ta hy vọng nhiều nhất là chỉ có 5 phép phân tích có giá trị vượt quá giới hạn cảnh báo và cứ 300 phép phân tích hy vọng chỉ có 1 giá trị vượt quá giới hạn kiểm soát. Với một giá trị nền xác định ta có biểu đồ kiểm soát sau đây:



Khi giá trị thu được vượt ra khỏi giới hạn cảnh báo, nghĩa là bắt đầu có những vấn đề phải quan tâm xem xét và khi giá trị thu được vượt quá giới hạn kiểm soát, có nghĩa là vấn đề đã trở nên nghiêm trọng và nguy hiểm. Các biện pháp khắc phục phải được đề ra và thực hiện. Bảng dưới đây cho một ví dụ về các hành động khắc phục trong một tình huống cụ thể.

Kế hoạch khắc phục các sai sót của QC

A. Các giả thiết:

1. Trung bình có 1 trong 20 điểm đo vượt quá giới hạn cảnh báo (WL) 2 độ lệch chuẩn (2SD) và 1 trong 300 điểm đo vượt quá giới hạn kiểm soát (CL) 3 độ lệch chuẩn (3SD).
2. Đường trung tâm là x lần giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) với x ít nhất là 20 lần MDL.
3. Tiêu chuẩn và các hành động xử lý áp dụng cho các điểm đo nằm trên và dưới giới hạn của tham số và không áp dụng nếu các điểm đo nằm trên hai cận của tham số.

B. Biện pháp khắc phục

| Tham số thống kê | Tiêu chuẩn | Hành động |
|-------------------------------------|--|--|
| Giới hạn kiểm soát (CL) là 3SD (3s) | 1. Một điểm đo vượt quá CL 2.a. Các phép phân tích lặp lại < CL 2.b. Các phép phân tích lặp lại > CL | 1. Lặp lại phép phân tích 2.a. Tiếp tục phân tích 2. b. Dừng lại và hiệu chỉnh |
| Giới hạn cảnh báo (WL) là 2SD (2s) | 1. 2 hoặc 3 điểm đo > WL 2.a. Điểm đo tiếp theo < WL 2. b. Điểm đo tiếp theo > WL | 1. Phân tích mẫu khác 2. a. Tiếp tục phân tích 2. b. Dừng lại và hiệu chỉnh |
| Độ lệch chuẩn (SD) | 1. 4 hoặc 5 điểm đo > 1 SD 2.a. Điểm đo tiếp theo < 1SD 2.b. Điểm đo tiếp theo > 1SD | 1. Phân tích mẫu khác 2. a. Tiếp tục phân tích 2.b. Dừng lại và hiệu chỉnh |
| Đường trung tâm (CTL) | 1. Điểm đo trên CTL 2.a. Điểm đo tiếp theo ở dưới CTL 2.b. Điểm đo tiếp theo ở trên CTL | 1. Phân tích mẫu khác 2. a. Tiếp tục phân tích 2. b. Dừng lại và hiệu chỉnh |

C. Sau khi tiến hành các hoạt động khắc phục

Phân tích lại một nửa số mẫu nằm giữa điểm cuối cùng trong giới hạn kiểm soát và điểm ngoài cùng ngoài giới hạn kiểm soát.

IX. So sánh liên phòng thí nghiệm và thử nghiệm thành thạo

Một trong các biện pháp kiểm soát chất lượng PTN có hiệu quả là việc tổ chức và tham gia so sánh liên PTN và thử nghiệm thành thạo.

* So sánh liên phòng thí nghiệm (Interlaboratory comparison)

Là việc tổ chức và thực hiện đánh giá các phép phân tích đối với các mẫu hoặc vật liệu thử hoàn toàn giống nhau hoặc tương tự nhau bởi hai hay nhiều PTN theo sự thoả thuận với những điều kiện được xác định.

So sánh liên PTN nhằm các mục đích: xác định năng lực của PTN đối với các phép phân tích, đo, thử nghiệm; kiểm tra sự tương thích và nhất quán của số liệu đối với từng cá nhân kỹ thuật viên của PTN; thiết lập các phương pháp phân tích; đo, thử mới; giải quyết sự khác nhau giữa các PTN; xác định giá trị các mẫu chuẩn được chứng nhận v.v...

*** Thử nghiệm thành thạo (proficiency testing)**

Là việc xác định chất lượng thực hiện việc phân tích bằng cách so sánh liên PTN.

Mục đích của việc thử nghiệm thành thạo chính là nhằm xác định năng lực của PTN đối với các phép phân tích do các PTN công bố.

Thử nghiệm thành thạo được thực hiện bằng chương trình thử nghiệm liên PTN.

*** Chương trình thử nghiệm liên PTN (interlaboratory testing programmes)**

Là việc so sánh liên PTN trong đó các mẫu của một vật liệu thử đồng nhất được phân phát để thực hiện các phép phân tích thích hợp tại các PTN tham gia.

Phụ lục 2. Xử lý số liệu theo phân bố chuẩn (phân bố Gauss)

1. Độ lệch chuẩn của phương pháp đã biết

Kết quả của phép đo 1 lần được trình bày như sau:

$$Q = X \pm ts; \text{ với } P = 95\%$$

Trong đó: Q là giá trị thực của đại lượng;

X là giá trị thu được từ phép đo 1 lần, được coi là kết quả đo (là giá trị của đại lượng đo);

P là xác suất (mức tin cậy);

t là hệ số phụ thuộc P (bảng 1 và bảng 2 của phụ lục).

Điều trên có nghĩa là với xác suất tin cậy P đã chọn, sai số của kết quả đo (X) nằm trong giới hạn $\pm ts$, cũng có nghĩa là giá trị thực Q của đại lượng sẽ nằm trong khoảng từ $X - ts$ đến $X + ts$. Trường hợp P được lấy bằng 95% (0,95), khi đó hệ số $t = 2$, có nghĩa là nếu ta tiến hành 100 phép đo theo phương pháp ấy sẽ hy vọng chỉ có 5 lần đo có sai số vượt ra ngoài giới hạn $\pm 2s$. Chọn P bằng bao nhiêu là tùy thuộc vào yêu cầu cụ thể.

Ví dụ: Sai số của phép đo một lần có thể bằng bao nhiêu nếu phương pháp đo đã cho có $s = 0,01$ đơn vị và cứ 100 lần đo thì trung bình có 5 lần sai số vượt quá giới hạn quy định. Bài toán này cũng có nghĩa là tìm giới hạn sai số của phép đo với $s = 0,01$ đv và $P = 95\%$.

Bảng 2 Phụ lục I phân bố chuẩn cho ứng với $P=95\%$, ta có $t=2$. Sai số của phép đo 1 lần trong trường hợp này là:

$$\pm ts = \pm 2 \times 0,01 \text{ đv} = \pm 0,02 \text{ đv}$$

2. Trường hợp chưa biết độ lệch chuẩn s của phương pháp

Thực hiện n lần đo (thử, phân tích) liên tiếp cùng một đại lượng. Tính giá trị trung bình cộng (\bar{x}) và độ lệch chuẩn thực nghiệm như sau:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

trong đó: x_1, x_2, \dots, x_n là giá trị thu được ở từng lần đo;

n là số lần đo lặp lại.

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

Giá trị trung bình \bar{x} được lấy làm kết quả đo. Độ lệch chuẩn s đặc trưng cho sự phân tán của các giá trị đo riêng rẽ x_i xung quanh giá trị trung bình \bar{x} . Giá trị s lớn có nghĩa là các giá trị đo riêng rẽ x_i phân tán nhiều quanh \bar{x} , tức phép đo có độ tập trung thấp và ngược lại.

Kết quả của phép đo được trình bày như sau:

$$Q = \bar{x} \pm \frac{t_s}{\sqrt{n}} s \quad \text{Với } P = \dots$$

Trong đó: Q là giá trị thực của đại lượng;

\bar{x} là giá trị trung bình;

t_s là hệ số phụ thuộc số lần đo lặp n và xác suất tin cậy P đã chọn được tra theo bảng 1 và bảng 2 phân bố Student (phụ lục)

s là độ lệch chuẩn thực nghiệm;

P là xác suất tin cậy.

Điều trên có nghĩa là với xác suất tin cậy P đã chọn sai số của kết quả đo (\bar{x}) nằm trong giới hạn $\left(\pm \frac{t_s}{\sqrt{n}} s\right)$, có nghĩa là giá trị thực của đại lượng sẽ nằm từ $\left(\bar{x} - \frac{t_s}{\sqrt{n}} s\right)$ đến $\left(\bar{x} + \frac{t_s}{\sqrt{n}} s\right)$.

Ví dụ: Để xác định chính xác khối lượng một mẫu thử, ta cân liên tiếp 6 lần mẫu đó, được các kết quả sau (đơn vị g):

| | |
|--------|--------|
| 72,631 | 72,344 |
| 72,357 | 72,346 |
| 73,352 | 72,340 |

Khối lượng thực của mẫu bằng bao nhiêu với xác suất tin cậy là 99%.

$$\text{Tính: } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{6} = 72,350 \text{ g}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - 72,350)^2}{6-1}} \gg 8,06 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Tra bảng 1 phụ lục I, ứng với n = 6 và P = 99%, có $t_s = 4,03$. Ta có:

$$\frac{t_s}{\sqrt{n}} s = \frac{4,03}{\sqrt{6}} \times 0,86 \times 10^{-3} \text{ g} \approx 13 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Kết quả đo cuối cùng được thể hiện là:

$$m = (72,350 \pm 0,013) \text{ g, với } P = 99\%$$

3. Làm tròn số

Khi làm tròn trị số của kết quả đo, người ta căn cứ vào bậc có nghĩa của sai số. Trị số của kết quả đo phải tận cùng bằng con số cùng bậc với trị số của sai số. Ví dụ, khi sai số là ± 5 , con số tận cùng sẽ là con số ứng với hàng đơn vị, khi sai số là $\pm 0,02$, con số tận cùng sẽ là số lẻ phần trăm...

Để làm tròn số, áp dụng các quy tắc sau đây:

a. Nếu kế tiếp con số cuối cùng cần để lại khi quy tròn là các con số nhỏ hơn 5 thì khi quy tròn, con số cuối cùng sẽ không thay đổi (quy tròn xuống hay giảm).

Ví dụ:

2,12 \gg 2,1
6,343 \gg 6,34

b. Nếu kế tiếp con số cuối cùng cần để lại khi quy tròn là các con số lớn hơn 5 thì khi quy tròn, con số cuối cùng sẽ tăng thêm 1 (quy tròn lên hay quy tròn tăng).

Ví dụ: 3,14159 » 3,1416
8,248 » 8,25

c. Nếu kế tiếp con số cuối cùng cần để lại khi quy tròn là con số 5 và sau con số 5 có ít nhất một con số khác không thì khi quy tròn con số cuối cùng đó sẽ tăng thêm 1 (quy tròn tăng).

Ví dụ:
4,3501 » 4,4

d. Nếu kế tiếp con số cuối cùng cần để lại khi quy tròn là con số 5 và biết rõ con số 5 này đã được quy tròn như thế nào thì con số 5 đó sẽ được quy tròn xuống theo quy tắc a nếu như nó đã được quy tròn lên và sẽ được quy tròn lên theo quy tắc b nếu như nó đã được quy tròn xuống.

Ví dụ: 6,3149 đã được quy tròn thành 6,315 nếu tiếp tục sẽ được quy tròn thành 6,31.

4,1852 đã quy tròn thành 4,185, nếu tiếp tục sẽ quy thành 4,19.

e. Nếu kế tiếp con số cuối cùng cần để lại khi quy tròn là con số đúng 5 (sau nó chỉ toàn là số 0) thì có thể tùy ý quy tròn lên hay quy tròn xuống. Nhưng nếu cần sử dụng số quy tròn trong khi tính toán thì nên quy tròn như thế nào để con số cuối cùng là con số chẵn. Như vậy, con số cuối cùng đó sẽ không thay đổi nếu nó đã là con số chẵn và sẽ tăng thêm 1 nếu nó là con số lẻ (quy tắc số chẵn).

Ví dụ:

$$\frac{1}{16} = 0,0625 \approx 0,062$$

$$\frac{3}{4} = 0,75 \approx 0,8$$

f. Nếu kế tiếp con số cuối cùng cần để lại khi quy tròn là con số 5 nhưng không biết nó là con số đúng 5 hay đã được quy tròn, thì xem con số 5 đó là con số đúng và quy tròn theo quy tắc e.

4. Loại bỏ kết quả đo bất thường

Kết quả của một lần đo riêng rẽ trong dãy n phép đo cùng một đại lượng được coi là bất thường nếu nó lệch một cách đáng kể so với những giá trị còn lại. Bảng phân bố chuẩn và phân bố Student cho thấy xác suất $\alpha = 1 - P$ để một kết quả đo riêng rẽ lệch so với giá trị trung bình $3s$ hoặc $4s$ là rất nhỏ (α ứng với $\frac{x_i - \bar{x}}{s} > 3s$ là 0,3% và ứng với $\frac{x_i - \bar{x}}{s} > 4s$ là 0,01%). Vậy có kết quả nào lệch với \bar{x} quá giới hạn $3s$ hoặc $4s$ (tùy theo P được chọn) có thể coi là mắc sai số thô và loại bỏ chúng trong quá trình xử lý kết quả đo.

Bảng 1

Giá trị tích phân xác suất $\Phi(t) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-\frac{t^2}{2}} dt$ theo các giá trị t cho trước

| t | F(t) | t | F(t) | t | F(t) | t | F(t) |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|-----------|
| 0,00 | 0,0000 | 0,95 | 0,6579 | 1,85 | 0,9357 | 2,75 | 0,9940 |
| 0,05 | 0,0399 | 1,00 | 0,6827 | 1,90 | 0,9426 | 2,80 | 0,9949 |
| 0,10 | 0,0797 | 1,05 | 0,7063 | 1,95 | 0,9488 | 2,85 | 0,9956 |
| 0,15 | 0,1192 | 1,10 | 0,7287 | 2,00 | 0,9545 | 2,90 | 0,9963 |
| 0,20 | 0,1585 | 1,15 | 0,7499 | 2,05 | 0,9596 | 2,95 | 0,9968 |
| 0,25 | 0,1974 | 1,20 | 0,7699 | 2,10 | 0,9643 | 3,0 | 0,99730 |
| 0,30 | 0,2358 | 1,25 | 0,7887 | 2,15 | 0,9684 | 3,1 | 0,99806 |
| 0,35 | 0,2737 | 1,30 | 0,8064 | 2,20 | 0,9722 | 3,2 | 0,99862 |
| 0,40 | 0,3108 | 1,35 | 0,8230 | 2,25 | 0,9756 | 3,3 | 0,99904 |
| 0,45 | 0,3473 | 1,40 | 0,8385 | 2,30 | 0,9786 | 3,4 | 0,99932 |
| 0,55 | 0,3829 | 1,45 | 0,8529 | 2,35 | 0,9812 | 3,5 | 0,99954 |
| 0,60 | 0,4177 | 1,50 | 0,8664 | 2,40 | 0,9836 | 3,6 | 0,99968 |
| 0,55 | 0,4515 | 1,55 | 0,8798 | 2,45 | 0,9857 | 3,7 | 0,99978 |
| 0,65 | 0,4843 | 1,60 | 0,8904 | 2,50 | 0,9876 | 3,8 | 0,99986 |
| 0,60 | 0,5161 | 1,65 | 0,9011 | 2,55 | 0,9892 | 3,9 | 0,99990 |
| 0,75 | 0,5467 | 1,70 | 0,9109 | 2,60 | 0,9907 | 4,0 | 0,999936 |
| 0,80 | 0,5763 | 1,75 | 0,9199 | 2,65 | 0,9920 | 4,,5 | 0,999994 |
| 0,85 | 0,6047 | 1,80 | 0,9281 | 2,70 | 0,9931 | 5,0 | 0,9999994 |
| 0,90 | 0,6319 | | | | | | |

Bảng 2**Giá trị t theo giá trị tích phân xác suất cho trước**

| F(t) | 1- F(t) | t | F(t) | 1- F(t) | t |
|-------|---------|-------|-----------|-------------------|-------|
| 0,50 | 0,50 | 0,675 | 0,992 | 0,008 | 2,652 |
| 0,60 | 0,40 | 0,842 | 0,993 | 0,007 | 2,697 |
| 0,70 | 0,30 | 1,036 | 0,994 | 0,006 | 2,748 |
| 0,75 | 0,25 | 1,150 | 0,995 | 0,005 | 2,807 |
| 0,80 | 0,20 | 1,282 | 0,996 | 0,004 | 2,878 |
| 0,85 | 0,15 | 1,440 | 0,997 | 0,003 | 2,968 |
| 0,90 | 0,10 | 1,645 | 0,998 | 0,002 | 3,090 |
| 0,95 | 0,05 | 2,960 | 0,999 | 0,001 | 3,219 |
| 0,96 | 0,04 | 2,054 | 0,9995 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 3,481 |
| 0,97 | 0,03 | 2,170 | 0,9999 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 3,891 |
| 0,98 | 0,02 | 2,326 | 0,99999 | $1 \cdot 10^{-5}$ | 4,417 |
| 0,99 | 0,01 | 2,576 | 0,999999 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 4,892 |
| 0,991 | 0,009 | 2,612 | 0,9999999 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 5,327 |

Bảng 3.**Giá trị t_s ứng với xác suất tin cậy P_s và số lần đo n khác nhau**

| $n \backslash P_s$ | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 0,95 | 0,98 | 0,99 | 0,999 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| 2 | 1,000 | 1,376 | 1,963 | 3,08 | 6,31 | 12,71 | 31,8 | 63,7 | 636,6 |
| 3 | 0,816 | 1,061 | 1,336 | 1,886 | 2,92 | 4,30 | 6,96 | 6,92 | 31,6 |
| 4 | 0,765 | 0,978 | 1,250 | 1,638 | 2,35 | 3,18 | 4,54 | 5,84 | 12,9 |
| 5 | 0,741 | 0,941 | 1,190 | 1,533 | 2,13 | 2,77 | 3,75 | 4,60 | 8,61 |
| 6 | 0,727 | 0,920 | 1,156 | 1,476 | 2,02 | 2,57 | 3,36 | 4,03 | 6,86 |
| 7 | 0,718 | 0,906 | 1,134 | 1,440 | 1,943 | 2,45 | 3,14 | 3,71 | 5,96 |
| 8 | 0,711 | 0,896 | 1,119 | 1,415 | 1,895 | 2,36 | 3,00 | 3,50 | 5,40 |
| 9 | 0,706 | 0,889 | 1,108 | 1,397 | 1,860 | 2,31 | 2,90 | 3,36 | 5,04 |
| 10 | 0,703 | 0,883 | 1,110 | 1,383 | 1,833 | 2,26 | 2,82 | 3,25 | 4,78 |
| 11 | 0,700 | 0,879 | 1,093 | 1,372 | 1,812 | 2,23 | 2,76 | 3,17 | 4,59 |
| 12 | 0,697 | 0,976 | 1,088 | 1,363 | 1,796 | 2,20 | 2,72 | 3,11 | 4,49 |
| 13 | 0,665 | 0,873 | 1,083 | 1,356 | 1,782 | 2,18 | 2,68 | 3,05 | 4,32 |
| 14 | 0,694 | 0,870 | 1,079 | 1,350 | 1,771 | 2,16 | 2,65 | 3,01 | 4,22 |
| 15 | 0,692 | 0,868 | 1,076 | 1,345 | 1,761 | 2,14 | 2,62 | 2,98 | 4,14 |
| 16 | 0,691 | 0,866 | 1,074 | 1,341 | 1,753 | 2,13 | 2,60 | 2,95 | 4,07 |
| 17 | 0,690 | 0,865 | 1,071 | 1,337 | 1,746 | 2,12 | 2,58 | 2,92 | 4,02 |
| 18 | 0,689 | 0,863 | 1,069 | 1,333 | 1,740 | 2,11 | 2,57 | 2,90 | 3,96 |
| 19 | 0,688 | 0,862 | 1,067 | 1,330 | 1,734 | 2,10 | 2,55 | 2,88 | 3,92 |
| 20 | 0,688 | 0,861 | 1,066 | 1,328 | 1,729 | 2,09 | 2,54 | 2,86 | 3,88 |
| ¥ | 0,674 | 0,842 | 1,036 | 2,282 | 1,645 | 1,960 | 2,33 | 2,58 | 3,29 |

Bảng 4**Giá trị xác suất tin cậy P_s tương ứng với các giá trị t_s và n khác nhau**

| $n \backslash t_s$ | 2 | 2,5 | 3 | 3,5 |
|--------------------|-------|-------|-------|--------|
| 2 | 0,705 | 0,758 | 0,795 | 0,823 |
| 3 | 0,816 | 0,870 | 0,905 | 0,928 |
| 4 | 0,861 | 0,912 | 0,942 | 0,961 |
| 5 | 0,884 | 0,933 | 0,960 | 0,975 |
| 6 | 0,898 | 0,946 | 0,970 | 0,983 |
| 7 | 0,908 | 0,953 | 0,976 | 0,987 |
| 8 | 0,914 | 0,959 | 0,980 | 0,990 |
| 9 | 0,919 | 0,963 | 0,983 | 0,992 |
| 10 | 0,923 | 0,966 | 0,985 | 0,993 |
| 11 | 0,927 | 0,969 | 0,987 | 0,994 |
| 12 | 0,929 | 0,970 | 0,988 | 0,995 |
| 13 | 0,931 | 0,972 | 0,989 | 0,996 |
| 14 | 0,933 | 0,974 | 0,990 | 0,996 |
| 15 | 0,935 | 0,974 | 0,990 | 0,996 |
| 16 | 0,936 | 0,975 | 0,991 | 0,997 |
| 17 | 0,937 | 0,976 | 0,992 | 0,997 |
| 18 | 0,938 | 0,977 | 0,992 | 0,997 |
| 19 | 0,939 | 0,978 | 0,992 | 0,998 |
| 20 | 0,940 | 0,976 | 0,993 | 0,998 |
| ∞ | 0,955 | 0,988 | 0,997 | 0,9995 |