

Sai số trong hóa học phân tích

Chương 1: CÁC DẠNG SAI SỐ TRONG HÓA PHÂN TÍCH

1.1. Sai số và cách biểu diễn sai số

Sai số (*error*) là sự sai khác giữa các giá trị thực nghiệm thu được so với giá trị mong muốn. Tất cả các số liệu phân tích thu được từ thực nghiệm đều mắc sai số. Sai số phép đo dẫn đến độ không chắc chắn (độ không đảm bảo đo) của số liệu phân tích. Có hai loại sai số được biểu diễn chủ yếu trong Hóa phân tích là sai số tuyệt đối và sai số tương đối.

1.1.1. Sai số tuyệt đối (E_A) (*Absolute error*)

Là sự sai khác giữa giá trị đo được (x_i) với giá trị thật hay giá trị qui chiếu được chấp nhận (kí hiệu là μ).

$$E_A = x_i - \mu$$

Sai số tuyệt đối có giá trị âm hoặc dương, cùng thứ nguyên với đại lượng đo và không cho biết độ chính xác của phương pháp.

* Giá trị qui chiếu được chấp nhận: (*accepted reference value*): là giá trị được chấp nhận làm mốc để so sánh, nhận được từ:

- a) giá trị lý thuyết hoặc giá trị được thiết lập trên cơ sở các nguyên lý khoa học;
- b) giá trị được ấn định hoặc chứng nhận trên cơ sở thí nghiệm của một số tổ chức quốc gia hoặc quốc tế;
- c) giá trị thoả thuận hoặc được chứng nhận trên cơ sở thí nghiệm phối hợp dưới sự bảo trợ của một nhóm các nhà khoa học hoặc kỹ thuật;
- d) kỳ vọng của đại lượng (đo được), nghĩa là trung bình của một tập hợp nhất định các phép đo khi chưa có a), b) và c).

1.1.2. Sai số tương đối (E_R) (*Relative error*)

Là tỷ số giữa sai số tuyệt đối và giá trị thật hay giá trị đã biết trước, được chấp nhận.

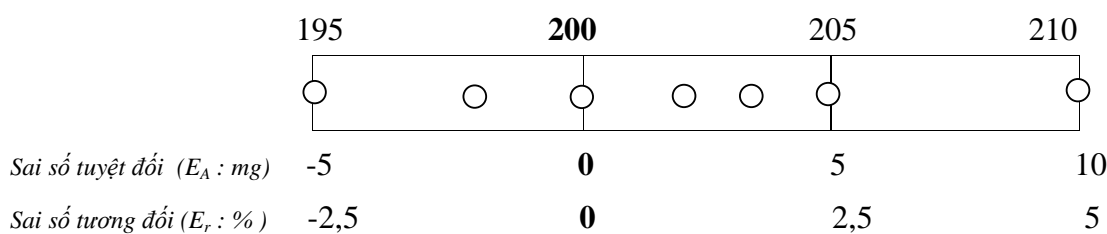
$$E_R = \frac{x_i - \mu}{\mu} \text{ hay } E_R \% = \frac{E_A}{\mu} \cdot 100\%$$

* Sai số tương đối cũng có thể biểu diễn dưới dạng phần nghìn (*parts per thousand-ppt*)

$$E_R = \frac{E_A}{\mu} \cdot 1000 \text{ (ppt)}$$

- Sai số tương đối cũng có giá trị âm hoặc dương và không có thứ nguyên, được dùng để biểu diễn độ chính xác của phương pháp phân tích.

Thí dụ 1.1: Kết quả xác định hàm lượng aspirin trong một mẫu chuẩn được biểu diễn ở hình 1.1. Hàm lượng đúng của aspirin trong mẫu chuẩn là 200 mg. Như vậy, phép đo mắc sai số tuyệt đối từ -4mg đến +10mg và sai số tương đối từ -2% đến +5% (hay 20ppt đến 50ppt).



Hình 1.1: Sai số tuyệt đối và sai số tương đối khi phân tích aspirin trong mẫu chuẩn.

1.2. Phân loại sai số

1.2.1. Sai số hệ thống hay sai số xác định (Systematic or determinate error):

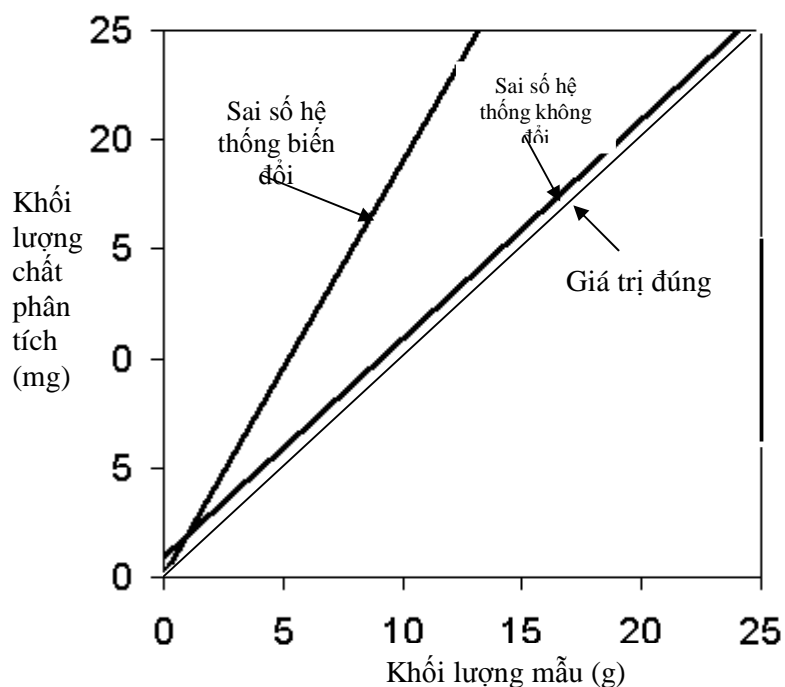
Là loại sai số do những nguyên nhân cố định gây ra, làm cho kết quả phân tích cao hơn giá trị thực (sai số hệ thống dương -*positive bias*) hoặc thấp hơn giá trị thật (sai số hệ thống âm -*negative bias*).

Sai số hệ thống gồm:

- Sai số hệ thống không đổi (*constant determinate error*): loại sai số này không phụ thuộc vào kích thước mẫu (lượng mẫu nhiều hay ít). Do đó, khi kích thước mẫu tăng thì ảnh hưởng của sai số này hầu như không đáng kể và được loại trừ bằng thí nghiệm với mẫu trắng (*blank sample*).

- Sai số hệ thống biến đổi (*proportional determinate error*): loại sai số này tỷ lệ với kích thước mẫu phân tích, khoảng cách giữa các trị đo luôn biến đổi theo hàm lượng (nồng độ), do đó rất khó phát hiện. Sai số hệ thống biến đổi rất khó phát hiện trừ khi biết rõ thành phần hoá học của mẫu và có cách loại trừ ion cản.

Sai số hệ thống không đổi và biến đổi được biểu diễn trên hình 1.2.



Hình 1.2: Biểu diễn sai số hệ thống không đổi và biến đổi

Sai số hệ thống phản ánh độ chính xác của phương pháp phân tích. Hầu hết các sai số hệ thống có thể nhận biết được và được loại trừ bằng số hiệu chỉnh nhờ phân tích mẫu chuẩn hay loại trừ nguyên nhân gây ra sai số.

Các nguyên nhân gây sai số hệ thống có thể gồm:

- Sai số do phương pháp hay quy trình phân tích như: Phản ứng hoá học không hoàn toàn, chỉ thị đổi màu chưa đến điểm tương đương, do ion cản trở phép xác định...
- Sai số do dụng cụ như: dụng cụ chưa được chuẩn hoá, thiết bị phân tích sai, môi trường phòng thí nghiệm không sạch....
- Sai số do người phân tích như: mắt nhìn không chính xác, cầu thả trong thực nghiệm, thiếu hiểu biết, sử dụng khoảng nồng độ phân tích không phù hợp, cách lấy mẫu phiến diện, dùng dung dịch chuẩn sai, hoá chất không tinh khiết, do định kiến cá nhân (như phân tích kết quả sau dựa trên kết quả trước) ...

* Cách loại trừ sai số hệ thống:

- Tiến hành thí nghiệm với mẫu trắng: Mẫu trắng là mẫu không có chất phân tích nhưng có thành phần nền giống như dung dịch mẫu phân tích.
- Phân tích theo phương pháp thêm chuẩn để loại trừ ảnh hưởng của các chất cản trở.
- Phân tích mẫu chuẩn (hay mẫu chuẩn được chứng nhận- mẫu CRM: Mẫu chuẩn là mẫu thực có hàm lượng chất cần phân tích đã biết trước, được dùng để đánh giá độ chính xác của phương pháp.

- Phân tích độc lập: khi không có mẫu chuẩn thì phải gửi mẫu phân tích đến phòng thí nghiệm (PTN) khác, tiến hành phân tích độc lập để loại những sai số do người phân tích và thiết bị phân tích, đôi khi cả phương pháp gây nên.

- Thay đổi kích thước mẫu: để phát hiện sai số hệ thống không đổi và biến đổi.

1.2.2. Sai số ngẫu nhiên hay sai số không xác định (*random error or indeterminate*):

Là những sai số gây nên bởi những nguyên nhân không cố định, không biết trước.

Sai số ngẫu nhiên thường gây ra do:

- Khách quan: nhiệt độ tăng đột ngột, thay đổi khí quyển, đại lượng đo có độ chính xác giới hạn...
- Chủ quan: thao tác thí nghiệm không chuẩn xác (có thể gây ra giá trị bất thường); thành phần chất nghiên cứu không đồng nhất...

Do sai số ngẫu nhiên không thể biết trước được nên để loại trừ nó cần phải làm nhiều thí nghiệm và tiến hành xử lý thống kê số liệu phân tích.

Sai số ngẫu nhiên làm cho kết quả phân tích không chắc chắn, còn sai số hệ thống làm cho kết quả phân tích sai.

1.2.3. Giá trị bất thường (*outliers*):

Giá trị bất thường là những giá trị thu được thường rất cao hoặc rất thấp so với giá trị trung bình. Giá trị bất thường dẫn đến những kết quả thu được sai khác nhiều so với tất cả các số liệu lặp lại của tập số liệu.

Giá trị bất thường do những nguyên nhân bất thường xảy ra trong quá trình phân tích gây nên. Do đó, trước khi xử lý số liệu cần phải loại trừ giá trị bất thường.

1.2.4. Sai số tích lũy (*accumulated error*):

Trong một phương pháp phân tích, sai số của số liệu phân tích thu được thường bao gồm sai số do các giai đoạn trong quá trình phân tích đóng góp nên. Để sai số chung là nhỏ thì khi phân tích cần phải tìm điều kiện tối ưu theo định luật lan truyền sai số.

Sai số tích lũy hay sự lan truyền sai số hệ thống được xử lý tương tự như sai số hệ thống. Vì sai số hệ thống có dấu (+) hay (-) nên sẽ dẫn đến sự triệt tiêu sai số và trong một số trường hợp sai số tích lũy có thể bằng không.

- Khi chỉ có kết hợp tuyến tính của phép đo ngẫu nhiên (kết quả cuối cùng của phép cộng và trừ) thì sai số xác định tuyệt đối E_T là tổng các sai số tuyệt đối của phép đo riêng rẽ.

Nếu $m = A + B + C$ thì $E_m = E_A + E_B + E_C$

- Khi biểu diễn nguyên nhân các kết quả (kết quả cuối cùng là phép nhân hoặc chia), người ta dùng sai số xác định tương đối E_{TR}

Nếu $m = A \cdot B / C$ thì $\frac{E_{Rm}}{m} = \frac{E_{RA}}{A} + \frac{E_{RB}}{B} + \frac{E_{RC}}{C}$

Thí dụ 1.2:

a) Khi cân mẫu trên cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,0002$ gam được kết quả như sau:

$$m_{\text{chén + mẫu}} = (21,1184 \pm 0,0002) \text{ gam} ; m_{\text{chén}} = (15,8465 \pm 0,0002) \text{ gam}$$

vậy khối lượng mẫu sẽ là

$$m_{\text{mẫu}} = (21,1184 \pm 0,0002) - (15,8465 \pm 0,0002) = (5,2719 \pm 0,0004) \text{ gam}$$

b) Khối lượng dung dịch được tính theo công thức $m = V \cdot d = (3,43 \pm 0,01) \cdot (5,66 \pm 0,01) = ?$

Ta có:

$$E_{RV} = 0,01/3,43 ; E_{Rd} = 0,01/5,66 ; E_{Rm} = (0,01/3,43) + (0,01/5,66)$$

$$\text{Do đó } m = (3,43 \cdot 5,66) \pm [(0,01/3,43) + (0,01/5,66)] \cdot (3,43 \cdot 5,66) = 19,4138 \pm 0,0909$$

$$\text{Nên } m = (19,41 \pm 0,09)$$

1.3. Độ lặp lại, độ trùng, độ hội tụ, độ phân tán

* Độ lặp lại (*repeatability*): Trong phân tích, khi thực hiện các phép thử nghiệm thực hiện trên những vật liệu và trong những tình huống được xem là y hệt nhau thường không cho các kết quả giống nhau. Điều này do các sai số ngẫu nhiên không thể tránh được vốn có trong mỗi quy trình phân tích gây ra vì không thể kiểm soát được hoàn toàn tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến đầu ra của một phép đo. Khi báo cáo các dữ liệu đo, cần xem xét đến nguyên nhân và kết quả sự thay đổi này.

Nhiều yếu tố khác nhau (không kể sự thay đổi giữa các mẫu thử được xem là giống nhau) có thể đóng góp vào sự thay đổi các kết quả của một phương pháp đo, bao gồm:

- người thao tác;
- thiết bị được sử dụng;
- việc hiệu chuẩn thiết bị;
- môi trường (nhiệt độ, độ ẩm, sự ô nhiễm của không khí ...);
- khoảng thời gian giữa các phép đo

Sự thay đổi giữa các phép đo do được thực hiện bởi những người thao tác khác nhau và/hoặc với các thiết bị khác nhau sẽ thường lớn hơn sự thay đổi giữa các phép đo do cùng một người thực hiện với các thiết bị như nhau trong khoảng thời gian ngắn.

* Độ trùng (*reproducibility*): đặc trưng cho mức độ gần nhau giữa giá trị riêng lẻ x_i của cùng một mẫu phân tích, được tiến hành bằng một phương pháp phân tích, trong điều kiện thí nghiệm khác nhau (khác người phân tích, trang thiết bị, phòng thí nghiệm, thời gian) (*between laboratory precision*) .

Với cùng một phương pháp phân tích, thường xét đến độ lặp lại hơn là độ trùng.

* Độ hội tụ (*convergence*): chỉ sự phân bố số liệu thực nghiệm xung quanh giá trị trung bình. Nếu độ lặp lại tốt thì độ hội tụ tốt.

* Độ phân tán (*dispersion*): chỉ mức độ phân tán của kết quả thí nghiệm sau nhiều lần đo lặp lại. Độ phân tán là nghịch đảo của độ lặp lại. Nếu kết quả có độ lặp lại cao tức là độ phân tán các giá trị xung quanh giá trị trung bình thấp.

1.4. Độ chụm và độ chính xác

* Độ chụm (*precision*): dùng để chỉ mức độ gần nhau của các giá trị riêng lẻ x_i của các phép đo lặp lại. Nói cách khác, độ chụm được dùng để chỉ sự sai khác giữa các giá trị x_i so với giá trị trung bình \bar{x} .

Ba khái niệm thống kê được dùng để mô tả độ chụm của một tập số liệu là *độ lệch chuẩn*, *phương sai* và *hệ số biến thiên* (sẽ xét sau). Tất cả các khái niệm này có liên quan đến độ lệch của số liệu phân tích khỏi giá trị trung bình: $d_i = |x_i - \bar{x}|$

* Độ đúng (*trueness*): chỉ mức độ gần nhau giữa giá trị trung bình của dãy lớn các kết quả thí nghiệm và giá trị qui chiếu được chấp nhận.

Do đó, thước đo độ đúng thường ký hiệu bằng độ chệch.

* Độ chính xác (*accuracy*): là mức độ gần nhau của giá trị phân tích (thường là giá trị trung bình \bar{x}) với giá trị thực hay giá trị đã được chấp nhận x_i hay μ .

Khi không có sai số hệ thống thì giá trị trung bình tiến tới giá trị thực nếu số phép đo rất lớn ($N \rightarrow \infty$). Vì vậy, có thể nói độ chính xác tùy thuộc vào số phép đo.

Độ chính xác được biểu diễn dưới dạng sai số tuyệt đối hoặc sai số tương đối.

Trong Hoá phân tích, để đánh giá độ chính xác người ta pha các mẫu tự tạo (*synthetic sample*) đã biết trước hàm lượng (tức là có giá trị biết trước μ) và làm thí nghiệm để tìm ra giá trị trung bình sau đó kiểm tra xem có sự sai khác có ý nghĩa thống kê giữa giá trị trung bình và giá trị thực hay không. Vấn đề này sẽ được xét ở chương 4.

Độ chụm và độ chính xác là những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng của số liệu phân tích. Thông thường, cần đánh giá độ chụm trước vì nếu phương pháp phân tích mắc sai số hệ thống thì chỉ được dùng để định lượng khi sai số ngẫu nhiên nhỏ.

Chương 2

CÁC ĐẠI LƯỢNG THỐNG KÊ

(Descriptive statistics)

2.1. Các đại lượng trung bình

* Trung bình số học (\bar{x}) (*mean, arithmetic mean, average*) là đại lượng dùng để chỉ giá trị đạt được khi chia tổng các kết quả thí nghiệm lặp lại cho số thí nghiệm lặp lại.

Giả sử có tập số liệu thí nghiệm lặp lại x_1, x_2, \dots, x_N thì giá trị trung bình số học của tập số liệu gồm N thí nghiệm lặp lại là:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (2.1)$$

Giá trị trung bình có tính chất sau:

- Tổng độ lệch giữa các giá trị riêng rẽ và giá trị trung bình bằng không.

$$\sum (x_i - \bar{x}) = 0$$

- Tổng các bình phương độ lệch nhỏ hơn tổng bình phương của bất cứ độ lệch nào giữa giá trị đơn lẻ và giá trị a nào đó không phải giá trị trung bình.

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 < \sum (x_i - a)^2 \quad (\text{với } a \neq \bar{x})$$

* Trung bình bình phương (\bar{x}_{bp}): với tập số liệu gồm N số liệu lặp lại x_1, x_2, \dots, x_n ta có:

$$\bar{x}_{bp} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{N}} \quad (2.2)$$

* Trung bình hình học hay trung bình nhân (*geometric average*) với các phép đo có hàm lượng cần tìm dưới dạng logarit thì:

$$\lg \bar{x}_{hh} = \frac{1}{N} (\lg x_1 + \lg x_2 + \dots + \lg x_n)$$

$$\text{Do đó } \bar{x}_{hh} = \sqrt[N]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n} \quad (2.3)$$

* Trung vị (*median*): Nếu sắp xếp N giá trị lặp lại trong tập số liệu theo thứ tự tăng dần hoặc giảm dần từ x_1, x_2, \dots, x_N thì số nằm ở giữa tập số liệu được gọi là trung vị.

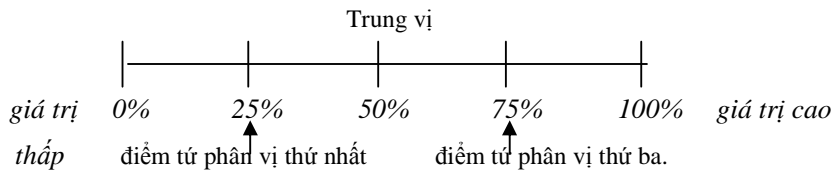
- Nếu N lẻ thì trung vị chính là số ở giữa dãy số.
- Nếu N chẵn thì trung vị là trung bình cộng của 2 giá trị nằm ở giữa dãy số.

Chú ý: Giá trị trung bình hay trung vị của tập số liệu được gọi là các giá trị trung tâm của tập số liệu. Các tập số liệu khác nhau có cùng giá trị trung bình có thể rất khác nhau về giá trị riêng lẻ và số thí nghiệm. Vì vậy, trung bình và trung vị không cho ta cái nhìn tổng quát về sự phân bố các số trong tập số liệu. Trong trường hợp đó cần xét đến độ phân tán (độ lệch khỏi giá trị trung bình).

* Điểm tứ phân vị (*quartile*): Nếu sắp xếp các số liệu trong tập số liệu từ nhỏ đến lớn thì mỗi tập số liệu có 3 điểm tứ phân vị: 25 % các số trong tập số liệu đã sắp xếp

có giá trị nhỏ hơn hoặc bằng điểm tứ phân vị thứ nhất, 75 % các số trong tập số liệu đã sắp xếp có giá trị nhỏ hơn hoặc bằng điểm tứ phân vị thứ ba, 50% các số trong tập số liệu đã sắp xếp có giá trị nhỏ hơn hoặc bằng trung vị (điểm tứ phân vị thứ hai). Khoảng giữa điểm tứ phân vị (*interquartile*) biểu thị sự khác nhau giữa điểm tứ phân vị thứ nhất và thứ ba.

Có thể hình dung điểm tứ phân vị theo sơ đồ sau:



* Số trôi (*mode*): là số có tần số xuất hiện là lớn nhất trong tập số liệu lặp lại.

Chú ý: Giá trị bất thường có ảnh hưởng đáng kể tới giá trị trung bình nhưng không ảnh hưởng đến số trung vị. Do vậy, với những tập số liệu rất nhỏ, (thường $N < 10$) như chỉ phân tích lặp 2 hoặc 3 lần thì nên sử dụng giá trị trung vị thay cho giá trị trung bình vì sẽ tránh được giá trị bất thường.

2.2. Các đại lượng đặc trưng cho độ lặp lại

* Khoảng biến thiên hay quy mô biến thiên R (*spread, range*): là hiệu số giữa giá trị lớn nhất và giá trị nhỏ nhất trong một tập số liệu.

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (2.4)$$

Độ lớn của R phụ thuộc vào kích thước mẫu. Với cùng sai số ngẫu nhiên, khi số phép đo tăng R sẽ tăng. Do đó, khoảng biến thiên được dùng để đặc trưng cho độ phân tán của tập số liệu khi số phép đo nhỏ.

* Phương sai (*variance*) (σ^2 và S^2): là giá trị trung bình của tổng bình phương sự sai khác giữa các giá trị riêng rẽ trong tập số liệu so với giá trị trung bình. Phương sai không cùng thứ nguyên với các đại lượng đo.

Nếu tập số liệu lớn thì

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

Nếu tập số liệu nhỏ thì

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}{N} \right) \quad (2.5)$$

với $N-1=f$ là số bậc tự do.

Khi có m tập số liệu, mỗi tập số liệu làm k thí nghiệm lặp lại đối với cùng một mẫu như:

$$\begin{array}{c} X_{11}, X_{12}, X_{13}, \dots, X_{1k} \\ X_{21}, X_{22}, X_{23}, \dots, X_{2k} \\ \dots \dots \dots \\ X_{j1}, X_{j2}, X_{j3}, \dots, X_{jk} \\ X_{m1}, X_{m2}, X_{m3}, \dots, X_{mk} \end{array}$$

$$\text{thì } S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^k (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{N - k} \quad (2.5)$$

với N là tổng tất cả các thí nghiệm $N=m.k$

(*Khái niệm này ít dùng trong hoá học*)

Nếu phương sai càng lớn thì độ tản mạn của các giá trị đo lặp lại càng lớn hay độ lặp kém.

* Độ lệch chuẩn (*Standard deviation*)

- **Mẫu thống kê và mẫu tổng thể** (*statistical sample and population*).

Trong thống kê, một số xác định các quan sát thực nghiệm (hay kết quả phép đo các mẫu phân tích riêng rẽ) được gọi là mẫu thống kê. Gộp tất cả những mẫu thống kê đó gọi là mẫu tổng thể. Như vậy có thể xem phân tích mẫu tổng thể là những phép đo có thể có và vô cùng lớn ($N \rightarrow \infty$).

Thí dụ: Cần điều tra mức độ thiếu iot trong học sinh tiểu học thành phố A. Tiến hành lấy mẫu nước tiểu ở học sinh một số trường tiểu học trong thành phố để phân tích hàm lượng iot. Như vậy nước tiểu của một số học sinh tiểu học ở mỗi trường được lấy mẫu là các mẫu thống kê. Mẫu tổng thể ở đây sẽ là mẫu nước tiểu của học sinh tiểu học thành phố A nói chung.

- **Trung bình mẫu \bar{x} và trung bình tổng thể μ .**

+ *Trung bình mẫu* (*sampling fluctuation*) (\bar{x}) là giá trị trung bình của một mẫu thống kê giới hạn được rút ra từ tập hợp các số liệu và được xác định theo công thức:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} .$$

+ *Trung bình tổng thể* (*population average*) (μ) là giá trị trung bình của tập hợp các số liệu, cũng được xác định theo phương trình (2.1) nhưng với N rất lớn, gần đạt tới ∞ . Khi không có sai số hệ thống thì trung bình tổng thể cũng là giá trị thật của phép đo.

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad \text{khi } N \rightarrow \infty. \quad \text{Thông thường khi } N > 30 \text{ có thể xem như } \bar{x} \cong \mu$$

- *Độ lệch chuẩn tổng thể* (*Population standard deviation*): (σ) đặc trưng cho độ phân tán các số liệu trong tập hợp với giá trị trung bình và được xác định theo phương trình:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad \text{hay } \sigma = \sqrt{S^2} \quad (2.6)$$

với N là số thí nghiệm lặp lại của tập hợp, thực tế thường xem các tập số liệu có $N > 30$ là tập hợp.

- *Độ lệch chuẩn mẫu ước đoán* (*Sample estimate standard deviation*): (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \text{hay} \quad S = \sqrt{S^2} \quad (2.7)$$

với N là số thí nghiệm trong mẫu thống kê được rút ra từ tập hợp. Số bậc tự do trong trường hợp này là $f = N-1$.

(Bậc tự do có thể coi là số phép đo kiểm tra cần thiết để có thể xác định được kết quả trong một tập số liệu. Một cách khác bậc tự do được hiểu là số các quan sát trong một mẫu thống kê có thể tự do thay đổi do đó bằng tổng kích thước mẫu trừ đi 1 bậc tự do cho mỗi trung bình. Thuật ngữ bậc tự do còn được dùng để chỉ số độ lệch $(x_i - \bar{x})$ độc lập dùng trong phép tính độ lệch chuẩn)

Như vậy, khi $N \rightarrow \infty$ thì $\bar{x} \rightarrow \mu$ và $S \rightarrow \sigma$. Nói cách khác khi $N > 30$ có thể xem $S \equiv \sigma$.

So với phương sai, độ lệch chuẩn thường được dùng để đo độ lặp lại hơn do có cùng thứ nguyên với đại lượng đo.

Khi tính toán chú ý không làm tròn số liệu của độ lệch chuẩn cho đến khi kết thúc phép tính toán và chỉ ghi giá trị cuối cùng dưới dạng số có nghĩa.

Nếu trường hợp có m mẫu thống kê, mỗi mẫu làm n thí nghiệm song song thì:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2}{m.n - m}}$$

bậc tự do $f = m(n-1)$ (giả thiết S_j khác nhau không đáng kể).

Đối với tập số liệu nhỏ ($N < 10$) thì độ lệch chuẩn thường được tính bằng cách nhân khoảng biến thiên với hệ số k (*k factor*).

$$S_R = R \cdot K_R$$

Giá trị K_R tùy thuộc vào số thí nghiệm lặp lại N, được tính theo bảng 2.1.

Bảng 2.1: Giá trị k (theo số thí nghiệm) dùng để tính nhanh độ lệch chuẩn.

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K	0,89	0,59	0,49	0,43	0,39	0,37	0,35	0,34	0,32

* **Độ lệch chuẩn hợp nhất** (hay độ lệch chuẩn gộp) (*Pooled standard deviation*)

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_{3k} - \bar{x}_3)^2}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_s}}$$

Với N_1 là số các số liệu trong tập số liệu thứ nhất, N_2 là số các số liệu trong tập số liệu thứ hai..., N_s là số các tập số liệu được hợp nhất.

* **Độ sai chuẩn** (độ lệch chuẩn trung bình) (*standard deviation of a mean or standard error*):

Nếu có nhiều dãy số liệu lặp lại (nhiều mẫu thống kê), mỗi dãy có N số liệu được lấy ngẫu nhiên từ tập hợp số liệu thì sự phân tán của trung bình mẫu được đặc trưng bằng độ sai chuẩn σ_m thay cho độ lệch chuẩn trong tập hợp. Sự phân tán này giảm khi N tăng.

σ_m là độ lệch chuẩn trung bình hay độ sai chuẩn và được tính như sau :

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Dùng độ sai chuẩn σ_m để đặc trưng cho sai số ngẫu nhiên của phương pháp phân tích. Tuy nhiên, đối với tập số liệu hữu hạn ($N < 30$) chỉ thu được số ước lượng S_x thay cho σ_m .

$$S_x = \sqrt{\frac{S^2}{N}} = \frac{S}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$$

Độ sai chuẩn thường được dùng để đặc trưng cho độ bất ổn của giá trị trung bình. Tuy nhiên, để độ sai chuẩn đặc trưng cho sai số ngẫu nhiên của phương pháp phân tích cần:

- + Tiến hành các phép xác định song song, không phụ thuộc nhau (như thời gian phân tích khác nhau...).
- + Dùng kết quả phân tích không làm tròn (với 1 chữ số cuối cùng là số không có nghĩa).
- + S phụ thuộc trị số giá trị đo và thành phần mẫu.

* Độ lệch chuẩn tương đối (*Relative standard deviation*) (RSD) và hệ số biến thiên (*coefficient variation*) (CV).

RSD là tỷ số giữa độ lệch chuẩn và giá trị trung bình. Nó thường được biểu thị bằng phần nghìn (nhân với 1000 ppt) hay phần trăm (nhân với 100%).

$$RSD(\%) = \frac{S}{x} \cdot 100\% \quad \text{hay} \quad RSD = \frac{S}{x} \cdot 1000 \text{ ppt}$$

RSD(%) còn được gọi là hệ số biến thiên (CV). Đại lượng này được dùng để đo độ chính xác tương đối của phép phân tích.

Người ta thường sử dụng độ lệch chuẩn tương đối (RSD) hơn là độ lệch chuẩn (S) do có thể đánh giá được độ lệch chuẩn chiếm bao nhiêu phần trăm giá trị trung bình.

*Độ lệch (*skewness*): là đại lượng dùng để chỉ tính bất đối xứng về tần suất của các số liệu trong tập hợp.

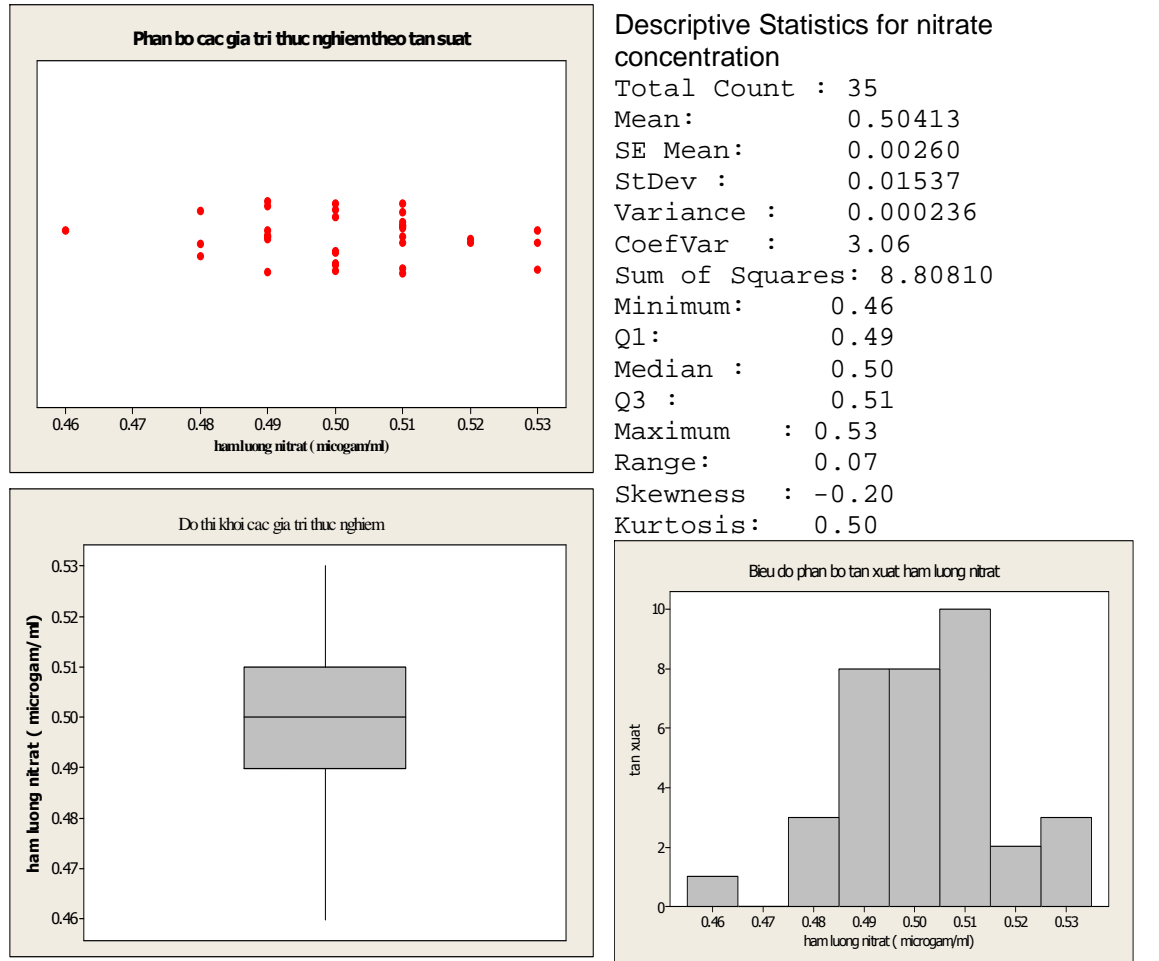
Nếu giá trị này gần bằng không thì tập số liệu có tính chất đối xứng. Nếu giá trị này nhỏ hơn không thì phân bố lệch trái âm. Nếu giá trị này lớn hơn không thì phân bố lệch phải dương.

* Độ nhọn (*kurtosis*): giá trị này được dùng để biểu thị độ nhọn của sự phân bố các số liệu trong tập hợp. Nếu giá trị độ nhọn bằng 0 thì tập số liệu tuân theo phân phối chuẩn. Nếu giá trị độ nhọn nhỏ hơn không thì phân phối này nhọn hơn phân phối chuẩn.

Thí dụ 2.1 : Cho kết quả phân tích lặp lại 35 lần hàm lượng nitrat ($\mu\text{g/ml}$) như sau :

0.51 0.51 0.49 0.51 0.51 0.51 0.52 0.48 0.51 0.50 0.51 0.53 0.46 0.51 0.50
 0.50 0.48 0.49 0.48 0.53 0.51 0.49 0.49 0.50 0.52 0.49 0.50 0.50 0.50 0.53
 0.49 0.49 0.51 0.50 0.49

Sử dụng tính các đại lượng thống kê theo công thức và so sánh với kết quả tính theo phần mềm MINITAB dưới đây, giải thích ý nghĩa các kết quả đó.



2.3. Báo cáo kết quả phân tích

2.3.1. Số có nghĩa và cách lấy giá trị gần đúng

Một giá trị số học dùng biểu diễn kết quả phân tích sẽ không có nghĩa nếu không biết độ chính xác của nó. Do vậy, khi biểu diễn cần phải ghi rõ độ tin cậy của số liệu và các số liệu cần được làm tròn để chỉ mức độ không chắc chắn của nó (*uncertainty*). Nói cách khác, số liệu chỉ được chứa các số có ý nghĩa.

2.3.1.1. Khái niệm số có nghĩa

Số có nghĩa trong một dãy số là tất cả các số chắc chắn đúng và số không chắc chắn đúng đầu tiên.

Thí dụ 2.2 : Khi đọc thể tích dung dịch đựng trong buret 50 ml, chúng ta có thể thấy vạch chất lỏng ở vị trí lớn hơn 30,2 ml và nhỏ hơn 30,3 ml. Nếu có thể ước đoán vị trí vạch chất lỏng ở cấp độ chia khoảng $\pm 0,02$ ml thì có thể báo cáo thể tích là

30,24 ml (4 số có nghĩa).

Trong thí dụ này 3 con số đầu tiên là số chắc chắn đúng, số cuối cùng là số không chắc chắn đúng. Như vậy có thể viết 30,24 ml hoặc 0,03024 lit (4 số có nghĩa).

Số có nghĩa được qui ước như sau :

+ Gồm các chữ số tự nhiên 1,2,... 9

+ Số “không” có thể là số có nghĩa hoặc không phải là số có nghĩa tùy thuộc vào vị trí của nó trong dãy số.

- Nếu số “không” nằm giữa các số khác là số có nghĩa.
- Nếu số “không” nằm ở cuối dãy số thì chỉ là số có nghĩa nếu đứng sau dấu phẩy.
- Nếu số “không” nằm trước dấu thập phân thì không phải là số có nghĩa.

* Làm tròn số: là loại bỏ các số không có nghĩa trong kết quả. Nếu bỏ các số 6,7,8,9, thì tăng giá trị trước nó lên 1 đơn vị. Nếu loại bỏ các số 1,2,3,4, thì không thay đổi con số đứng trước nó. Nếu loại bỏ số 5 thì làm tròn số trước đó về số chẵn gần nhất. Ví dụ: 2,25 làm tròn thành 2,2; 2,35 thành 2,4.

Thí dụ 2.3 : 25,24 có 4 số có nghĩa 0,15 có 2 số có nghĩa
 15,00 có 4 số có nghĩa 1,36 có 3 số có nghĩa
 0,0241 có 3 số có nghĩa 150,00 có 5 số có nghĩa

Khi lấy $V=5,00$ ml có nghĩa là khi tính nồng độ phải lấy 3 số có nghĩa. (Như vậy có thể ghi giá trị nồng độ là $0,0215$; $2,15 \cdot 10^{-2}$ hoặc $21,5 \cdot 10^{-3}$ hoặc $215 \cdot 10^{-4} M$)

Nếu ghi thể tích bình là $V= 2,0$ lit thì khi chuyển sang đơn vị ml không thể ghi là 2000 ml (vì ở đây chỉ ghi 1 số có nghĩa) mà phải ghi là $2,0 \cdot 10^3$ ml.

2.3.1.2. Cách lấy giá trị gần đúng

* Đại lượng đo trực tiếp: giá trị đo được phải đọc hoặc đo, đếm được. Số liệu thí nghiệm được ghi theo nguyên tắc số cuối cùng là số gần đúng và số trước số cuối cùng là số chính xác.

* Đại lượng đo gián tiếp.

- Phép tính cộng và trừ : làm tròn số thành số chính xác và ghi số có nghĩa theo giá trị nào có ít số có nghĩa nhất.

- Phép nhân và chia: kết quả của phép nhân và phép chia được làm tròn số sao cho nó chứa số có nghĩa như giá trị có ít số có nghĩa nhất. (Khi tính độ bất ổn tuyệt đối không tính đến dấu thập phân)

- Phép tính logarit và ngược logarit:

+ logarit: lấy các chữ số sau dấu phẩy bằng tổng các số có nghĩa trong số ban đầu

+ ngược logarit: lấy các số có nghĩa bằng số các chữ số sau dấu phẩy.

Thí dụ 2.4: a) $3,4+0,020+7,31=10,73=10,7$ ở đây vì 3,4 là số chỉ có 1 số có nghĩa sau dấu phẩy nên trong kết quả chỉ ghi 1 số có nghĩa sau dấu phẩy.

$$b) \frac{35,63.0,5481.0.05300}{1,1689} \cdot 100\% = 88,5470578\%$$

Trong dãy số trên, độ không chắc chắn của mỗi số là 1/3563; 1/5481; 1/5300 và 1/11689/ Như vậy độ không chắc chắn của số thứ nhất lớn hơn so với độ không chắc chắn của số thứ hai và thứ ba. Do đó, giá trị có ít số có nghĩa nhất là 35,63 nên kết quả cuối cùng phải được ghi là 88,55%

$$c) \log(9,57 \cdot 10^4) = 4 - \log 9,57 = 4,981 \text{ (giá trị 4 có 1 số có nghĩa; giá trị 9,57 có 3 số có nghĩa)}$$

$$\log(4,000 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 4,000 = -4,397940 = -4,3479$$

$$\text{Antilog}(12,5) = 3,162277 \cdot 10^{12} = 3 \cdot 10^{12}$$

2.4. Quy luật lan truyền sai số ngẫu nhiên - Độ lệch chuẩn của đại lượng đo gián tiếp

Tất cả các kết quả phân tích định lượng thu được từ thực nghiệm đều có chứa sai số ngẫu nhiên. Vì vậy, các giá trị được báo cáo thường là giá trị trung bình viết đúng số có nghĩa kèm theo sai số ngẫu nhiên của giá trị đó. Thông thường chúng được viết là $\bar{x} \pm S$, với S là độ lệch chuẩn.

Thí dụ: Trong tập số liệu thể tích dung dịch chuẩn dùng cho quá trình chuẩn độ, các giá trị thể tích thu được là 10,09; 10,11; 10,09; 10,10; 10,12 ml. Như vậy, thể tích dung dịch chuẩn đã dùng sẽ là $\bar{x} \pm S = 10,10 \pm 0,01$ (với N=5 thí nghiệm lặp lại).

Ngoài ra, khi số thí nghiệm lặp lại lớn, kết quả phân tích còn được trình bày dưới dạng $\bar{x} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{N}}$ và sẽ được xét đến trong chương 3.

Tuy nhiên, kết quả định lượng thu được từ thực nghiệm trong rất nhiều phép đo không phải là kết quả của phép đo trực tiếp mà có thể được tính toán từ một hay nhiều phép đo trực tiếp. Mặt khác, mỗi số liệu thu được trong các phép tính đều có độ lệch chuẩn riêng, vì vậy phải xét đến lan truyền sai số gây ra cho kết quả cuối cùng.

Giả sử các kết quả thực nghiệm a, b, c, .. là các số liệu thu được từ các phép đo trực tiếp M_1, M_2, M_3, \dots . Gọi x là giá trị cuối cùng tính toán được từ các kết quả riêng rẽ a, b, c, ... Khi đó x là hàm phụ thuộc vào các tham số a, b, c, ..

Gọi $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \dots$ là độ lệch chuẩn của các phép đo trực tiếp xác định a, b, c, .. và giả thiết là sai số trong các phép đo này độc lập lẫn nhau thì độ lệch chuẩn của đại lượng x là :

$$\sigma_x = \left[\left(\frac{\sigma_x}{\sigma_a} \right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{\sigma_x}{\sigma_b} \right)^2 \sigma_b^2 + \dots \right]^{1/2} \text{ (theo định luật lan truyền sai số, biểu thức}$$

này đúng khi x là hàm tuyến tính của các phép đo a, b, c, ...).

Cách tính độ lệch chuẩn của đại lượng x này tùy thuộc vào dạng công thức tính đem sử dụng.

* Độ lệch chuẩn của tổng và hiệu:

$x = a_1 \cdot a(\pm S_a) + b_1 \cdot b(\pm S_b) - c_1 \cdot c(\pm S_c)$ với a_1, b_1, c_1 là các hằng số thì độ lệch chuẩn của x là

$$S_x = \sqrt{a_1^2 \cdot S_a^2 + b_1^2 \cdot S_b^2 + c_1^2 \cdot S_c^2 + \dots}$$

* Độ lệch chuẩn của phép nhân và chia:

$$x = \frac{a^{a_1} \cdot b^{b_1}}{c^{c_1}} \quad \text{thì} \quad \frac{S_x}{x} = \sqrt{a_1^2 \cdot \left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + b_1^2 \cdot \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + c_1^2 \cdot \left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \dots}$$

Khi đó, kết quả sẽ được biểu diễn dưới dạng $x = \frac{a^{a_1} \cdot b^{b_1}}{c^{c_1}} \pm S_x$.

* Độ lệch chuẩn của phép tính logarit:

$$x = k \cdot \ln a \quad \text{thì} \quad S_x = k \cdot \left(\frac{S_a}{a}\right)$$

$$x = k \cdot \log a \quad \text{thì} \quad S_x = \frac{k}{2,30} \cdot \left(\frac{S_a}{a}\right)$$

Các giá trị độ lệch chuẩn trong phép đo ở trên được gọi là sai số tuyệt đối của phép đo. Đại lượng $\left(\frac{S_a}{a}\right)$ gọi là sai số tương đối.

Thí dụ 2.5: a) Tính giá trị biểu thức:

$$(65,06 \pm 0,07) + (16,13 \pm 0,01) - (22,68 \pm 0,02) = 58,51 \pm ?$$

ta có $S_x = \sqrt{0,07^2 + 0,01^2 + 0,02^2} = 0,073$ và biểu diễn $x = 58,51 \pm 0,07$

Độ lệch chuẩn tương đối của phép đo là $\frac{\pm 0,07}{58,51} \cdot 100\% = \pm 0,1\%$

b) $x = \frac{a}{b \cdot c} = \frac{(13,67 \pm 0,02) \cdot (120,4 \pm 0,2)}{4,623 \pm 0,006} = 356,0 \pm ?$

ta có $\frac{S_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{0,02}{13,67}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{120,4}\right)^2 + \left(\frac{0,006}{4,623}\right)^2} = 0,0026$ do vậy

$$S_x = 356,0 \cdot 0,0026 = 0,93$$

kết quả cuối cùng sẽ là $x = 356,0 \pm 0,9$

Thí dụ 2.6: Tính độ lệch chuẩn số mmol Cl trong 250,0 ml dung dịch mẫu, nếu lấy 25,00 ml dung dịch mẫu này chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn AgNO₃ có nồng độ (0,1167 ± 0,0002) M. Thể tích dung dịch AgNO₃ tiêu tốn sau 3 lần đo lặp lại là 36,78; 36,82 và 36,75 ml.

HD giải: - thể tích dung dịch chuẩn AgNO₃ trung bình là: 36,78 ml

- áp dụng công thức tính độ lệch chuẩn thể tích chuẩn độ ta có $S = 0,035$

- Vậy $V_{AgNO_3} = 36,78 \pm 0,04$ (ml)

- Số mmol Cl đã được chuẩn độ trong 250 ml mẫu :

$$X = (0,1167 \pm 0,0002) \cdot ((36,78 \pm 0,04) \cdot 10) = 42,92 \pm ?$$

$$\text{Ta có: } \frac{S_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{0,0002}{0,1167}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{36,78}\right)^2} \cdot 10^2 = 0,019$$

$$\text{Do đó } S_x = 42,92 \cdot 0,019 = 0,82$$

Kết quả số mmol Cl⁻ trong 250 ml mẫu là (42,92 ± 0,08) mmol

Chú ý: Trong quá trình tính toán vì có sự lan truyền sai số nên cần tránh làm tròn số khi việc tính toán chưa kết thúc.

Chương 3 HÀM PHÂN BỐ VÀ CHUẨN PHÂN BỐ

3.1. Biểu diễn số liệu định lượng

Trong phân tích định lượng, số liệu thực nghiệm là các số liệu thu được khi tiến hành các phép phân tích định lượng. Để hệ thống hoá những số liệu này nhằm thu được cái nhìn tổng quát hơn hoặc phục vụ cho những nghiên cứu tiếp theo, người ta biểu diễn chúng dưới dạng biểu đồ hoặc đồ thị. Các dạng biểu đồ thường gặp là biểu đồ cột hay biểu đồ hình chữ nhật (*bar chart*), biểu đồ hình quạt (*pie chart*), biểu đồ tần suất (*histrogram*) hay biểu đồ đường gấp khúc (*pylogon*). Nếu cần biểu diễn giá trị thực nghiệm của các tập số liệu khác nhau, thì sử dụng độ lớn của các số liệu. Trong trường hợp cần biểu diễn các số liệu trong cùng tập số liệu thì thường dùng tần suất của giá trị đó trong tập số liệu.

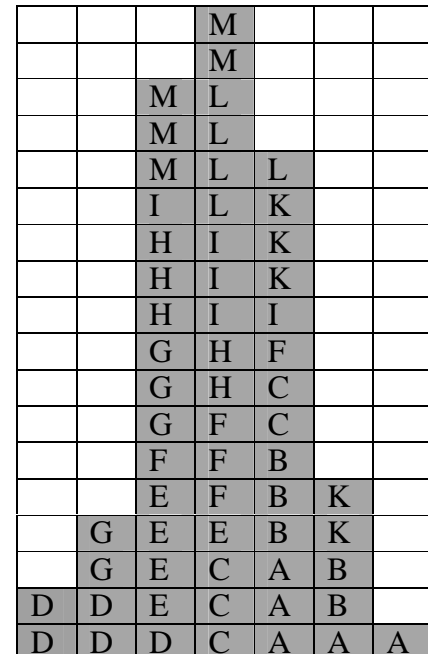
Trong phần trình bày dưới đây chỉ xét đến biểu đồ biểu diễn tần số xuất hiện của giá trị trong tập số liệu dưới hai dạng biểu đồ tần suất và biểu đồ đường gấp khúc.

Cách tiến hành: Các giá trị trong tập số liệu được chia thành các nhóm khác nhau (*category*) và kiểm tra tần suất của giá trị đó để biểu diễn kết quả đo dưới dạng điểm riêng biệt trên trục số (được chia tuyến tính 1 chiều) và nhận định về mật độ các điểm (trường hợp này gọi là phân bố 1 chiều) hoặc biểu diễn dạng bậc thang (cột) bằng cách tập hợp các giá trị riêng rẽ thành k cấp có bề rộng d ($5 < k < 20$) ($k \approx$ căn bậc hai tổng các giá trị đo được).

Thí dụ 3.1: Người ta xác định đồng thời Al trong một mẫu thép ở 12 phòng thí nghiệm (PTN). Mỗi PTN cho 5 giá trị phân tích thu được trong những ngày khác nhau. Các giá trị này được hệ thống hóa như ở bảng 3.1:

Bảng 3.1: Kết quả phân tích hàm lượng Al (%) trong mẫu thép

STT	PTN	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	A	0,016	0,015	0,017	0,016	0,019
2	B	0,017	0,016	0,016	0,016	0,018
3	C	0,015	0,014	0,014	0,014	0,015
4	D	0,011	0,007	0,008	0,010	0,009
5	E	0,011	0,011	0,013	0,012	0,012
6	F	0,012	0,014	0,013	0,013	0,015
7	G	0,011	0,009	0,012	0,010	0,012
8	H	0,011	0,011	0,012	0,014	0,013
9	I	0,012	0,014	0,015	0,013	0,014
10	K	0,015	0,018	0,016	0,017	0,016
11	L	0,015	0,014	0,013	0,014	0,014
12	M	0,012	0,014	0,012	0,013	0,012

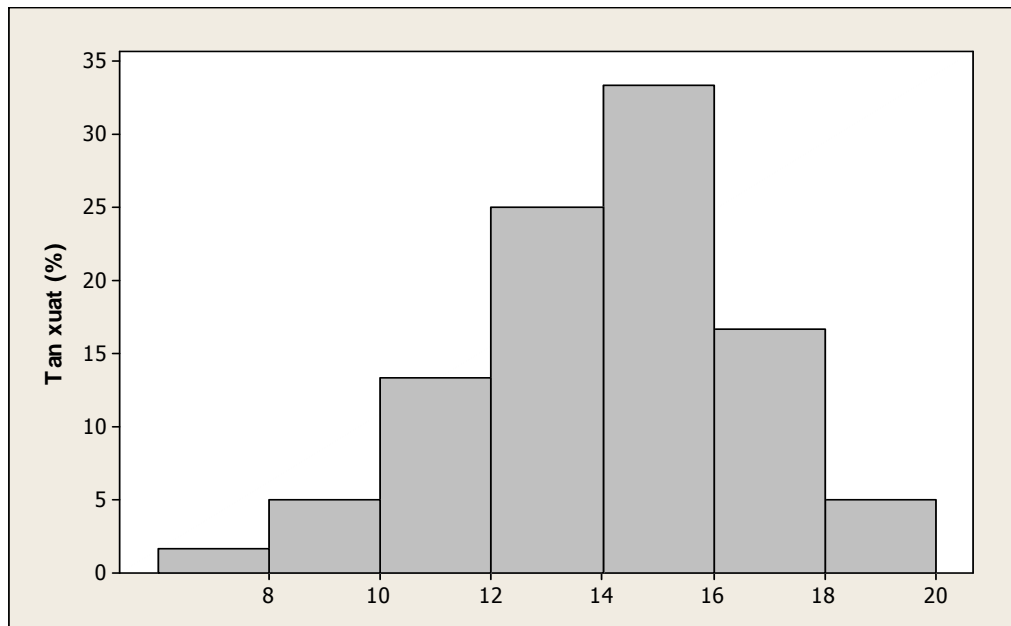


Giới hạn 8 10 12 14 16 18 20 .10⁻³%
trên của cấp

Hình 3.1: Phân phối tần suất khi xác định đồng thời hàm lượng Al trong mẫu thép tại 12 PTN.

Như vậy có tất cả $N=60$ giá trị. Giá trị thấp nhất là của PTN D có $X_{D_2} = 0,007\%$.

Giá trị cao nhất của PTN A là $X_{A_5} = 0,019\%$. Sau khi tập hợp các số liệu thành $k=7$ cấp với độ rộng của cấp là $d= 0,002 \%Al$ ta có $k \approx \sqrt{N}$. Cấp thứ nhất gồm các giá trị 0,007 và 0,008 % Al, cấp thứ hai là 0,009 và 0,010 % Al.... Như vậy ta có phân bố tần suất thực nghiệm được trình bày ở hình 3.1 và biểu đồ tần suất phần trăm ở hình 3.2.



Hình 3.2. Biểu đồ phần trăm tần suất hàm lượng Al trong kết quả phân tích các PTN

Từ dạng phân bố tần suất có thể thấy được định tính về sự xuất hiện sai số ngẫu nhiên. Khi sai số ngẫu nhiên lớn thì phân bố rộng, sai số ngẫu nhiên nhỏ thì phân bố hẹp và nhọn, nhưng trong trường hợp này không cho biết về sai số hệ thống vì sai số hệ thống không làm thay đổi dạng phân bố.

3.2. Phân bố lý thuyết

Khi hệ thống hoá các giá trị đo và biểu diễn chúng trên đồ thị bằng cách vẽ tần suất của giá trị nào đó với một trục là giá trị đó, ta luôn thu được các phân bố dạng cột như trên, đặc biệt khi chỉ có sai số ngẫu nhiên. Do đó, cho phép giả thiết có những qui luật toán học làm cơ sở của những phân bố đó.

3.2.1. Phân bố chuẩn (Phân bố Gauss)

Giả sử tiến hành rất nhiều thí nghiệm lặp lại và thu được rất nhiều các giá trị ($N \rightarrow \infty$) trong đó có một số yếu tố ngẫu nhiên ảnh hưởng đến các giá trị này và các nguyên nhân gây ảnh hưởng có tính cộng tính, nhỏ hơn giá trị đo.

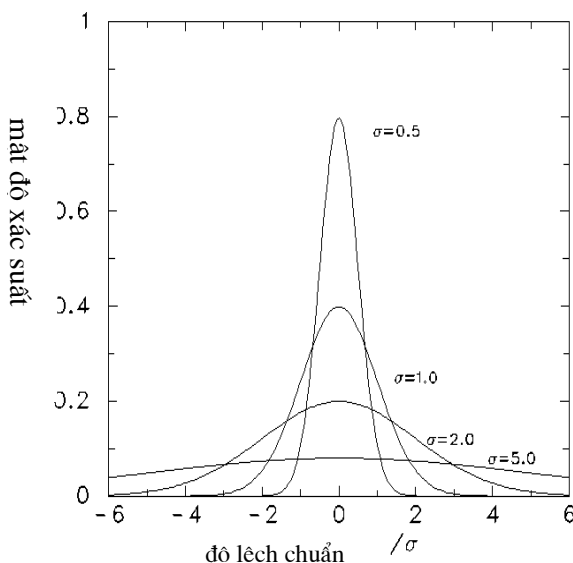
Khi độ rộng của lớp nhỏ ($d \rightarrow 0$) thì phân bố tần suất được biểu diễn bằng hàm

$$\text{mật độ xác suất sau: } y(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (3.1)$$

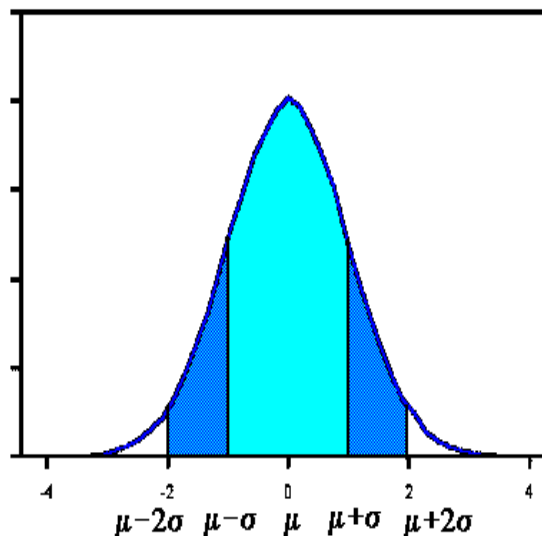
trong đó : $\pi \approx 3,1416$ $e \approx 2,7183$; σ là tham số và là độ lệch chuẩn, đặc trưng cho độ phân tán của phép đo (*measure of dispersion*); μ là tham số và là giá trị

thật hoặc giá trị trung bình, đặc trưng cho phép đo vị trí phân bố (*measure of location*) ; x là toạ độ hoặc giá trị trên trục hoành; Y: tung độ, chiều cao của đường biểu diễn tương ứng với giá trị x.

Vị trí và dạng đường cong được xác định bởi μ và σ . Cực đại của đường cong tại $y' = 0$, tức là ở điểm $x = \mu$. Các điểm uốn là $x_1 = \mu - \sigma$ và $x_2 = \mu + \sigma$. Nếu cho μ, σ thì $y = f(x)$. Khi $y = 0$ thì $x = \pm \infty$. Tuy nhiên, trên thực tế có thể bỏ qua các giá trị của trục tung khi x ngoài khoảng $\mu \pm 3\sigma$.



Hình 3.5: Phân bố chuẩn với các giá trị trung bình cộng khác nhau.



Hình 3.6: Biểu diễn hình học của độ lệch chuẩn

Nếu ký hiệu $Z = \frac{x - \mu}{\sigma}$ thì Z là một biến ngẫu nhiên và hàm phân bố có dạng

$$Y(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}z^2} \quad (3.2) \quad \text{khi đó } \sigma_Z=1 \text{ và } \mu_Z=0$$

Hàm phân bố Z này được gọi là phân bố chuẩn hay phân bố Gauss. Phương trình (3.2) mô tả mật độ xác suất của phân bố, đó là tổng diện tích giữa đường cong và trục x là 1 đơn vị. Đường biểu diễn còn được gọi là đường cong sai số (*error curve*).

Nếu lấy tích phân của hàm phân bố chuẩn từ $-\infty$ đến $+\infty$ thì toàn bộ phần diện tích giới hạn bởi đường cong biểu diễn xác suất xuất hiện các giá trị x_i . Giá trị xác suất này gắn liền với độ tin cậy thống kê P. Nói cách khác, phần diện tích giới hạn bởi đường cong là độ tin cậy thống kê để xuất hiện x_i trong khoảng tích phân.

Đối với các tập số liệu có cùng giá trị thực μ sẽ có cùng diện tích đường cong Gauss nhưng nếu σ càng nhỏ thì đường cong càng hẹp và càng nhọn, độ chính xác càng lớn. Xác suất để giá trị đo nằm ngoài giới hạn trên của tích phân là $\alpha=1-P$. Phần diện tích P cũng được biểu diễn theo % so với tổng diện tích và gọi là độ tin cậy thống kê.

Trong khoảng $\mu \pm \sigma$ thì mật độ xác suất chiếm 68 % diện tích của đường cong.

Trong khoảng $\mu \pm 2\sigma$ thì mật độ xác suất chiếm 95 % diện tích đường cong. Có nghĩa là có 95 % giá trị trung bình mẫu nằm trong khoảng:

$\mu - 1,96\left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) < \bar{x} < \mu + 1,96\left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right)$. Do đó khoảng biến thiên giá trị thực là:

$\bar{x} - 1,96\left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) < \mu < \bar{x} + 1,96\left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right)$ (đây là khoảng tin cậy ước đoán của giá trị trung bình).

Trong khoảng $\mu \pm 3\sigma$ thì mật độ xác suất chiếm 99,7 % diện tích của đường cong.

Tức là $\bar{x} - 2,97\left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) < \mu < \bar{x} + 2,97\left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right)$

Đa số các kết quả đo trong phương pháp phân tích thông thường đều tuân theo phân bố chuẩn (trừ các phép đếm). Tuy nhiên, khi xử lý thống kê, đặc biệt trong các phép phân tích đa biến không được giả thiết trước là có phân bố chuẩn trong các tập số liệu thu được từ các phương pháp phân tích (như phân tích lượng vết, phân tích bán định lượng...) mà phải kiểm tra xem tập số liệu có tuân theo phân bố chuẩn hay không.

Nếu ký hiệu độ tin cậy thống kê đề xuất hiện giá trị x_i nằm trong vùng $(-\infty, x_i)$ là $P(x_i)$. Từ hàm phân bố chuẩn, khi cho giá trị $u_i(x)$ ta tính được độ tin cậy thống kê P_i (ứng với diện tích P_i và ngược lại. Thay cho tính toán, người ta lập sẵn bảng số để tra giá trị u khi biết P hoặc ngược lại (xem phụ lục 1)

Chú ý: -Trong thực nghiệm có những tập số liệu tuân theo phân bố chuẩn (giá trị trung bình, trung vị và số trội trùng nhau). Tuy nhiên cũng có một số tập số liệu không theo phân bố này mà theo phân bố lệch (skewed distribution) (tần xuất của số trội > trung vị > trung bình). Khi giá trị skewed tiến tới không thì phân bố lệch trở thành phân bố chuẩn. Những dạng phân bố lệch này có thể đạt được gần phân bố chuẩn nếu chuyển các kết quả sang dạng logarit rồi tính giá trị trung bình và độ lệch chuẩn. Phân phối này gọi là phân bố log-chuẩn (log-normal distribution).

3.2.2. Phân bố Poisson:

Trong một số phương pháp phân tích hiện đại, kết quả phép đo là các đại lượng nguyên rời rạc, như đếm xung vi phân trong Hoá phóng xạ, đếm lượng tử trong phân tích phổ Rơn ghen... Số liệu thực nghiệm trong các phương pháp này có đặc điểm như sau:

- Kết quả trong tập số liệu là những số đếm các sự kiện xảy ra trong một khoảng thời gian.

- Xác suất xảy ra sự kiện trong một đơn vị thời gian là như nhau với các khoảng thời gian khác nhau.

- Số sự kiện xảy ra trong khoảng thời gian này độc lập với khoảng thời gian khác.

Nếu lặp lại nhiều lần cùng một thí nghiệm thì mối quan hệ giữa giá trị đo và tần xuất được biểu diễn bằng hàm phân bố xác suất như sau:

$$y = \frac{\lambda^x \cdot e^{-\lambda}}{x!} \quad \text{với } x = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ và } \lambda \text{ là trung bình của số các sự kiện}$$

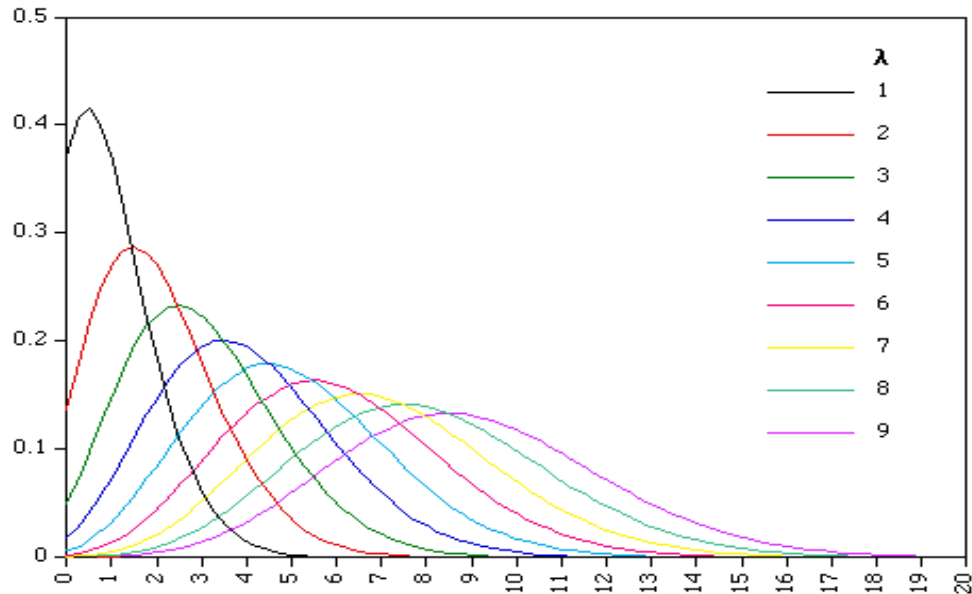
trong khoảng thời gian xét.

Phân bố này được gọi là phân bố Poisson, các đại lượng đặc trưng thống kê là:

- Giá trị trung bình $\mu = \lambda$.

- Phương sai $\sigma^2 = \lambda$

- Giữa μ và σ có quan hệ: $\sigma = \mu^{1/2}$ với μ là số thực và $\mu > 0$



Hình 3.6. Phân bố Poisson với các giá trị khác nhau của trung bình cộng.

Phân bố Poisson là phân bố rời rạc. Khi μ nhỏ thì phân bố có dạng bất đối xứng. Sự bất đối xứng giảm nhanh khi tăng μ và dạng đường phân bố tiến tới phân bố chuẩn.

Thực tế khi $n > 15$ thì có thể coi như xấp xỉ phân bố chuẩn. ứng với bảng phân bố chuẩn sẽ có 68,3 % các giá trị trong giới hạn $\mu - \mu^{1/2}$ và $\mu + \mu^{1/2}$.

3.2.3. Các phân bố đặc biệt.

3.2.3.1. Phân bố Student (t)

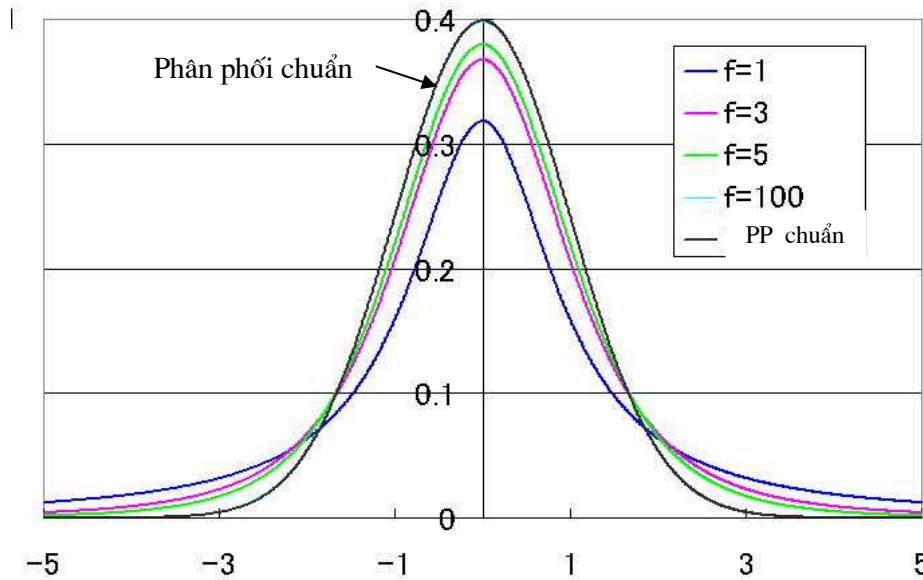
Phân bố chuẩn xét ở trên chỉ thích hợp với trường hợp số phép đo lớn ($N \rightarrow \infty$). Khi số phép đo nhỏ, mật độ phân bố có thể lệch khỏi qui luật của phân bố chuẩn, do đó cần loại trừ độ không tin cậy bằng phân bố đối xứng biến dạng gọi là phân bố student (t).

Hàm của phân bố t có dạng:

$$Y(t, f) = B \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\frac{f+1}{2}} \quad \text{với } B \text{ là hằng số và } f \text{ là bậc tự do.}$$

Hàm phân bố này phụ thuộc biến t một cách ngẫu nhiên.

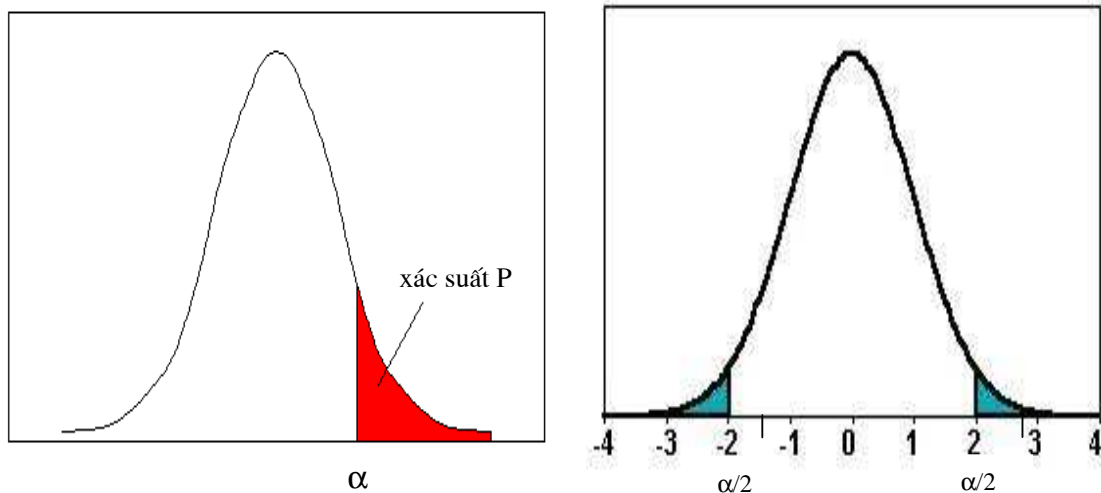
Đồ thị của hàm t có dạng của hàm phân bố chuẩn và có đầy đủ tính chất như hàm phân bố chuẩn nhưng độ nhọn của đồ thị hàm phân bố t phụ thuộc vào bậc tự do (hình 3.7).



Hình 3.7: Phân bố Student với $f=1$; $f=3$, $f=5$, $f=100$ và phân phối chuẩn.

Chiều cao và độ rộng của các đường cong của phân bố t đã chuẩn hoá phụ thuộc vào bậc tự do f của độ lệch chuẩn. Bậc tự do f càng nhỏ thì đường cong càng tù. Khi $N \rightarrow \infty$ thì $S \rightarrow \sigma$ và phân bố t chuyển thành phân bố chuẩn Z (thực tế chỉ cần xét với $N > 30$). Các giới hạn tích phân của phân bố t phụ thuộc vào xác suất P và bậc tự do f được cho trong phụ lục 2. Khi biết hai giá trị f và P có thể tra bảng t để tìm giá trị tích phân của phân bố t . Hai loại bảng tra giá trị t tương ứng với phân bố t một phía hoặc hai phía (hình 3.8).

Chuẩn t (*Student-test*) được dùng để tính khoảng tin cậy của số liệu thực nghiệm, so sánh giá trị trung bình thực nghiệm và giá trị thật, so sánh 2 giá trị trung bình hoặc tính độ không đảm bảo đo của độ lệch chuẩn mẫu khi số mẫu nhỏ.



Hình 3.8 : Phân bố Student 1 phía (1 sided) và hai phía (2 sided).

3.2.3.2. Phân bố Fisher (F)

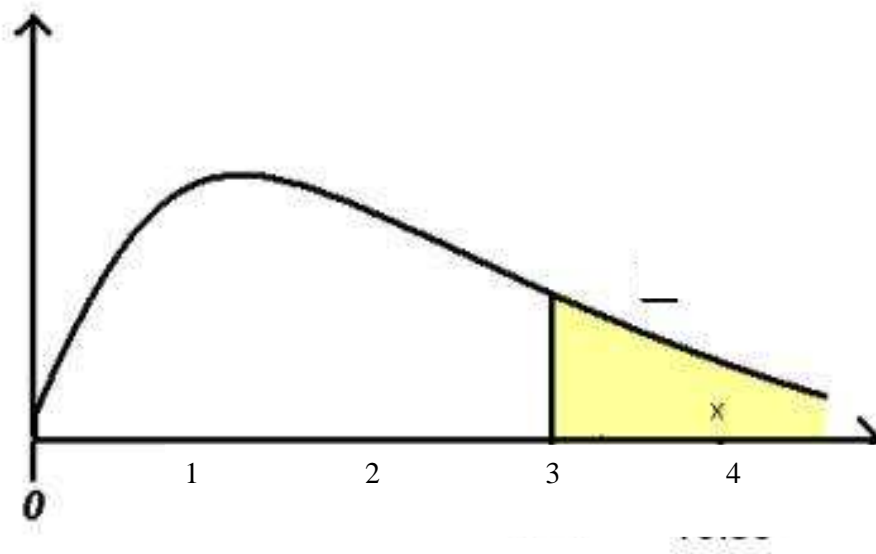
Giả sử có 2 tập số liệu với kích thước mẫu N_1 và N_2 , phương sai tương ứng là S_1^2 và S_2^2 với các bậc tự do $f_1 = N_1 - 1$ và $f_2 = N_2 - 1$ và lập tỷ số :

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (F > 1)$$

Thì hàm mật độ xác suất có dạng: $Y_{(x, f_1, f_2)} = A \frac{x^{\frac{f_1-2}{2}}}{\left(1 + \frac{f_1}{f_2} x\right)^{\frac{f_1+f_2}{2}}}$

trong đó, x là biến ngẫu nhiên và A là hằng số phụ thuộc f_1 và f_2 ; $0 \leq x \leq +\infty$.

Đường cong thu được mang đặc tính của một phía, được vẽ trong góc phần tư thứ nhất giữa $x=0$ và $x = \infty$ (hình 3.9).



Hình 3.9. Phân bố F với hai bậc tự do f_1 và f_2 .

Nếu lấy tích phân hàm phân bố trong giới hạn $0 \dots F_p$ ($F_p < \infty$) ta có P phần của tổng diện tích dưới đường cong, nó biểu thị xác suất để giá trị tìm được $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ nằm giữa 0 và F_p . Các giới hạn của phép tích phân $F(P, f_1, f_2)$ với $P = 0,95$ và $P = 0,99$ theo f_1, f_2 được cho ở phụ lục.

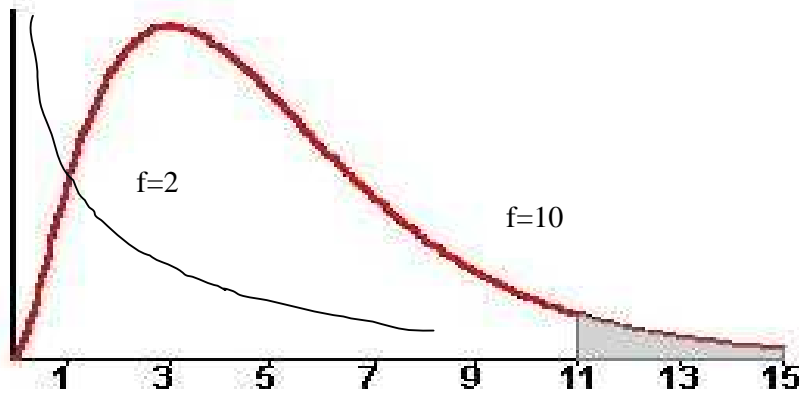
3.2.4. Phân bố χ^2 (chi - square distribution)

Cho đại lượng ngẫu nhiên $x_1, x_2 \dots x_n$. Nếu có phân bố chuẩn thì có thể thu được đại lượng ngẫu nhiên với số bậc do $f=n-1$

$$\sum_1^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}\right)^2 = (n-1) \frac{s^2}{\sigma^2} = \chi^2$$

Hàm phân bố χ^2 có dạng: $Y(\chi^2, f) = C e^{-\frac{\chi^2}{2}} (\chi^2)^{\frac{f-2}{2}}$ $0 < \chi < +\infty$

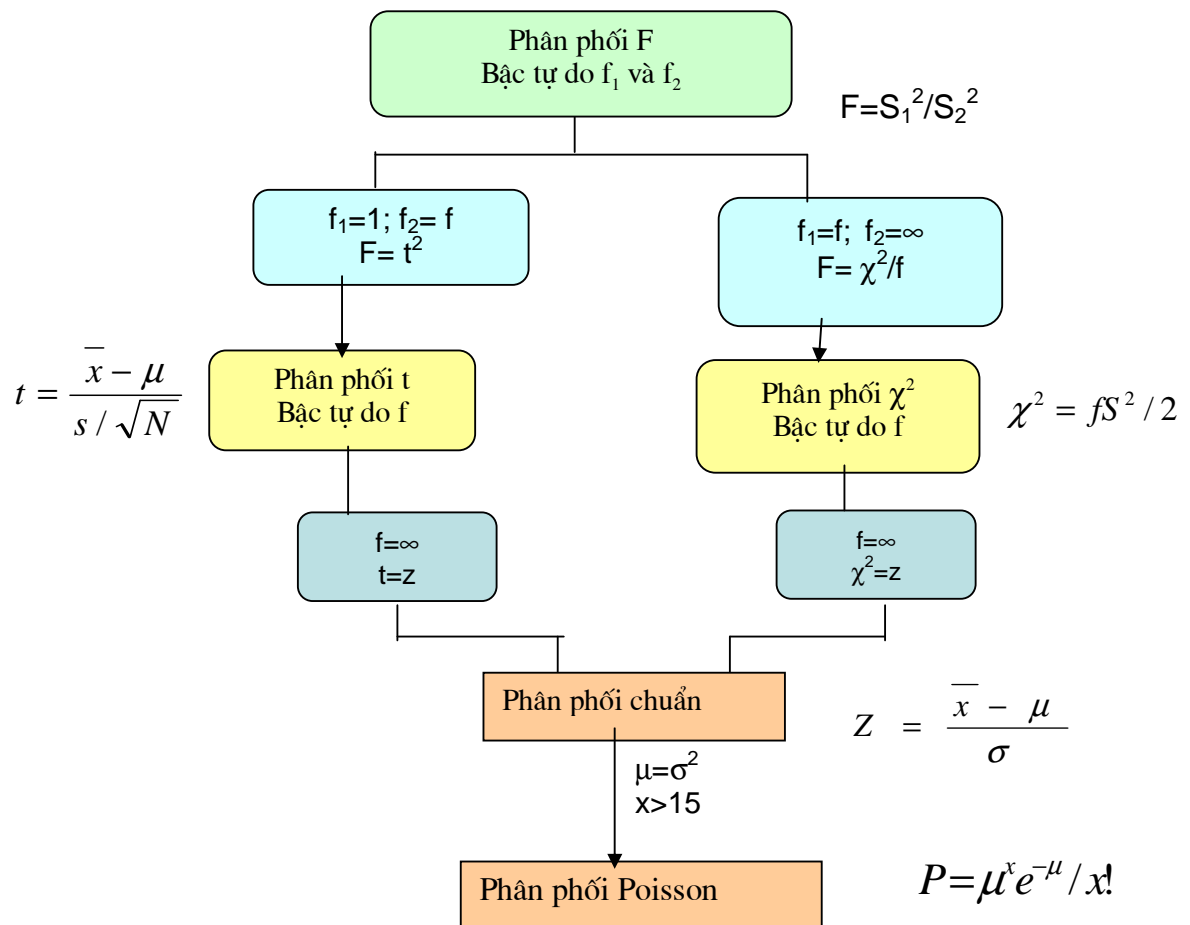
Hàm phân bố với χ^2 nằm trong góc phần tư thứ nhất trong miền từ $\chi^2=0$ đến $\chi^2=\infty$ có dạng phụ thuộc vào bậc tự do f (hình 3.10).



Hình 3.10: Phân bố χ^2 với f bậc tự do.

Nếu f nhỏ, đường cong bất đối xứng, nếu f tăng sự bất đối xứng giảm và $f \rightarrow \infty$ ta có đường cong Gauss với $\mu > 0$. Lấy tích phân hàm phân bố trong giới hạn từ 0 đến χ^2_p ($\chi^2_p < \infty$) ta có phân tổng diện tích dưới đường cong ứng với xác suất để giá trị $\chi^2 =$ thu được từ f quan sát độc lập, rơi vào khoảng $(0, 1 \dots \chi^2_p)$. Các giới hạn lấy tích phân hàm $\chi^2(f)$ với $=0,95$ và $=0,99$ được cho trong phần phụ lục. Hàm phân bố với χ^2 được dùng để kiểm tra phương sai.

3.3. Quan hệ giữa các phân bố riêng



3.4. Khoảng tin cậy, giới hạn tin cậy và độ không đảm bảo của đại lượng đo

Khoảng tin cậy (*confidence interval- CI*) của đại lượng đo là giá trị thực biểu thị khoảng tồn tại giá trị trung bình hay còn gọi là khoảng bất ổn của số liệu thực nghiệm trung bình.

Giới hạn tin cậy (*CL: confidence limit*) là giá trị lớn nhất và nhỏ nhất của khoảng tin cậy.

Việc tính toán khoảng tin cậy của giá trị trung bình chỉ được thực hiện khi sai số hệ thống xuất hiện không đáng kể.

Với một tập số liệu tuân theo phân bố chuẩn, khi biết độ lệch chuẩn σ , thì sự sai khác giữa giá trị thực μ và giá trị trung bình \bar{x} không lớn hơn Z lần độ sai chuẩn của tập hợp. Nói cách khác

$$|\mu - \bar{x}| < Z \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Như vậy, giới hạn tin cậy của giá trị thực được tính theo phương trình:

$$\mu = \bar{x} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

ở đây Z là yếu tố thống kê, liên quan tới mức ý nghĩa thống kê, thường là 90 %, 95 %, 99 % (tương ứng với xác suất xuất hiện giá trị x là 1,64; 1,96 và 2,58). Ví dụ với mức ý nghĩa thống kê là 95% thì giá trị thực tồn tại trong khoảng :

$$\left(\bar{x} - 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{N}} ; \bar{x} + 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \right)$$

Thực tế có thể áp dụng chuẩn Z cho tập số liệu có số thí nghiệm $N > 30$ và tuân theo phân bố chuẩn.

Đối với các tập số liệu nhỏ (tức là các mẫu thống kê có $N < 30$), người ta sử dụng S (độ lệch chuẩn ước đoán) thay cho σ (độ lệch chuẩn) và giá trị chuẩn student (t) thay cho chuẩn Gauss Z .

Khi đó, giới hạn tin cậy được tính là :

$$CL (\mu) = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{N}}$$

Giá trị t được tra trong bảng phân bố t hai phía (phần phụ lục) với độ tin cậy thống kê 95% (hay và bậc tự do $f = N - 1$).

Nhận xét: - Khoảng tin cậy tỷ lệ nghịch với \sqrt{N} , do vậy số thí nghiệm càng lớn thì khoảng tin cậy càng hẹp và giá trị trung bình càng gần với giá trị thực .

- Mức ý nghĩa càng cao thì khoảng tin cậy càng lớn vì cả Z và t đều tăng. Với mức xác suất là 100 % thì khoảng tin cậy là $\pm\infty$.

Chú ý: Với tập số liệu rất nhỏ $N < 10$ như chỉ phân tích lặp lại 2-3 lần thì giới hạn tin cậy được tính từ khoảng biến thiên R như sau:

$$CL = \bar{x} + R.t_R$$

Giá trị t_R tra ở độ tin cậy thống kê $P=0,95$ và $P=0,99$ như ở bảng 3.2.

Bảng 3.2. Giá trị t tra theo khoảng biến thiên R ở độ tin cậy thống kê 95% và 99%

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
$t_{R,0,95}$	6,4	1,3	0,72	0,51	0,40	0,33	0,29	0,26	0,23	0,00
$t_{R,0,99}$	31,83	3,01	1,32	0,84	0,63	0,51	0,43	0,37	0,33	0,00

3.5. Một số bài toán liên quan đến khoảng tin cậy

3.5.1. Xử lý số liệu thực nghiệm tìm khoảng tin cậy của giá trị thực

- Khi chưa biết độ lệch chuẩn S hay khoảng biến thiên CV

Giả sử có tập số liệu thực nghiệm : x_1, x_2, \dots, x_N . Từ dãy số này ta tìm được giá trị trung bình, phương sai S^2 và độ lệch chuẩn S.

Như vậy, với độ tin cậy $P=0,95$, tra bảng ta có $t(P,f)$ và xác định được giá trị cần tìm nằm trong khoảng $(\mu) = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{N}}$

Thí dụ 3.2: Kết quả phân tích hàm lượng iôt trong một mẫu nước biển ở Thanh Hoá theo phương pháp động học xúc tác -trắc quang lần lượt là: 24,75; 25,12; 24,76; 26,28; 25,15 μgl . Tìm khoảng xác định của hàm lượng thực iôt trong mẫu nước này.

(SV tự giải)

- Khi biết độ lệch chuẩn S hay khoảng biến thiên CV

Giả sử có tập số liệu thực nghiệm : x_1, x_2, \dots, x_N .

* Nếu $N < 30$, từ dãy số liệu trên tính được giá trị trung bình, khi biết S (hoặc nếu biết CV thì tính S theo công thức $CV(\%) = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$). Tra bảng tìm $t(P,f)$

và tính được $(\mu) = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{N}}$

Thí dụ 3.3: Kết quả phân tích hàm lượng Ni(II) theo phương pháp von-ampe hoà tan xung vi phân hấp phụ trong mẫu nước Sông Hương ngày 26/4 năm 1997 sau 5 lần làm lặp lại là 0,53; 0,50; 0,62; 0,48; 0,65 ppm. Hệ số biến thiên của phương pháp phân tích Ni trong mẫu có hàm lượng từ 0,1-1,0 ppm là 20 % . Hãy biểu diễn kết quả phân tích nói trên.

(SV tự giải)

* Nếu $N > 30$: có thể xem như tập số liệu của mẫu thống kê là tập hợp và tập số liệu tuân theo phân phối chuẩn. Do vậy, ở độ tin cậy thống kê 95% ta có $Z=1,96$, nên khoảng tin cậy sẽ là:

$$(\mu) = \bar{x} \pm 1,96 \frac{S}{\sqrt{N}}$$

3.5.2. Xác định số thí nghiệm cần tiến hành để thu được độ chính xác mong muốn:

Theo công thức: $(\mu) = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{N}}$

Giá trị $\mu - \bar{x} = \pm t \frac{S}{\sqrt{N}}$ được gọi là độ không chắc chắn, hay **độ khụng đảm bảo** đo của kết quả thực nghiệm. Khi số thí nghiệm đủ lớn thì giá trị này giảm được đến bất kỳ giá trị nào mong muốn để $\bar{x} \cong \mu$. một mức hàm lượng chất cần phân tích cụ thể, giá trị $\mu - \bar{x}$ và độ lệch chuẩn S được cho trước (theo ISO), từ đó ta sẽ tính được đại lượng $t \frac{S}{\sqrt{N}}$. Tra bảng với $t_{(p=0,95; n \rightarrow \infty)} = 1,96$ sẽ tìm được N để kết quả thực nghiệm có độ tin cậy cho trước.

3.5.3. Chọn phương pháp phân tích thích hợp để có sai số nhỏ hơn giới hạn cho trước .

Mỗi phương pháp đã biết đều mắc sai số tương đối cho trước. Bài toán đặt ra là cần chọn phương pháp nào để sau N lần thí nghiệm thì đạt độ chính xác CV(%) mong muốn.

Theo công thức $\varepsilon = t \frac{S}{\sqrt{N}}$ nếu đã biết ε và N, sẽ tính được S sau đó, thay vào công thức trên xem có thoả mãn điều kiện $CV \leq a \%$ cho trước hay không.

Theo ISO, với các mẫu có nền phức tạp, quan hệ giữa CV(%) và nồng độ chất phân tích được cho ở bảng 3.3.

Bảng 3.3: Quan hệ giữa nồng độ chất phân tích và CV cho phép

Hàm lượng	100	10	1	100	10	1	100	10	1	0,1
	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg
CV(%)	2	3	4	5	7	11	15	21	30	43

Cũng theo ISO, sai số tương đối được đánh giá qua độ chính xác của phương pháp là :

- ≤ 1 ppb sai số tương đối cho phép từ -50 % đến +30 %
- > 1 ppb đến 10 ppb, sai số tương đối cho phép -30% đến +10%
- > 10 ppb, sai số tương đối cho phép -20% đến +10%.

Chương 4: CÁC PHƯƠNG PHÁP KIỂM TRA THỐNG KÊ

4.1. Nguyên tắc phép kiểm tra thống kê (*significant tests*)

Mục đích của các phép kiểm tra thống kê là làm cho kết quả phân tích được diễn giải một cách khách quan nhằm giải đáp câu hỏi có sự khác nhau giữa các kết quả thu được hay không. Nói cách khác, cần kiểm tra xem giả thiết thống kê các kết quả đo cùng tập hợp là đúng hay sai?

Trong thực tế phân tích, nhà hoá học thường đặt ra giả thiết và phân tích thống kê số liệu để đưa ra xác suất về giả thiết đó. Nói cách khác ta giả thiết là đúng (giả thiết đảo- *null hypothesis*) và tính ra xác suất là giả thiết đó đúng.

Cách tiến hành: Từ kết quả cần kiểm tra của mẫu, tính giá trị của một đại lượng cần kiểm tra λ , xác định miền Λ trong đó tồn tại λ với xác suất P định trước. Nếu λ nằm ngoài miền Λ thì giả thiết đã chọn (hai đại lượng giống nhau) bị bác bỏ và sự khác nhau giữa các đại lượng thu được gọi là sự khác nhau có nghĩa.

Khi kết luận người ta tuân theo 3 qui tắc sau:

- Giả thiết cần kiểm tra bị bác bỏ nếu sai lầm loại một (bỏ cái đúng) xuất hiện ít hơn 100α (1% tổng trường hợp) ($P \geq 0,99$ hay trị số P tức là $P_{\text{value}} < 0,01$), thì sự khác nhau có ý nghĩa thống kê ở mức tin cậy 1%.

- Giả thiết cần kiểm tra được chấp nhận nếu sai lầm loại một lớn hơn 100α (5% tổng trường hợp) ($P \leq 0,95$ hay $P_{\text{value}} > 0,05$) thì kết luận sự khác nhau không có nghĩa, tức là được xem như giống nhau ở mức tin cậy 5%.

- Nếu sai lầm loại một nằm trong khoảng 5% và 1% ($0,95 < P < 0,99$ hay $0,01 < P_{\text{value}} < 0,05$) thì xem là đang nghi vấn. Khi đó phải làm thêm phép đo.

Tuy nhiên trong thực tế phân tích, chỉ cần xét kết luận thống kê ở độ tin cậy 95%.

4.2. Xác định giá trị bất thường

Có 3 cách để loại bỏ giá trị bất thường:

Cách 1: Quan sát một cách khách quan để tìm nguyên nhân gây giá trị bất thường và loại giá trị bất thường.

Cách 2: Giữ lại kết quả thực nghiệm khi đã tối thiểu hoá ảnh hưởng của các yếu tố khách quan và chủ quan bằng cách dùng giá trị trung vị.

Cách 3: Sử dụng chuẩn thống kê để loại bỏ số liệu bất thường.

Trong 3 cách trên, cách 1 và 2 thường được dùng nếu không có định kiến cá nhân.

Thí dụ khi quan sát các số liệu thực nghiệm nếu thấy xuất hiện dấu hiệu bất thường thì loại ngay (như màu sắc của dung dịch phân tích khác màu thường đo...). Tuy nhiên, trong đa số trường hợp chúng ta không phát hiện ra điều bất thường và vẫn tiến hành đo, và vẫn thu được kết quả. Do đó, cách khác quan là xử lý thống kê theo ba tiêu chuẩn thống kê sau đây.

* Tiêu chuẩn 1: chuẩn Dixon (Q-test)

Nguyên tắc: Sắp xếp các số liệu thu được theo chiều tăng hoặc giảm dần và dùng Q-test đánh giá kết quả nghi ngờ khác xa bao nhiêu so với số còn lại trong tập số liệu. Tính giá trị Q theo biểu thức (1) và so sánh với giá trị Q chuẩn trong bảng 4.1:

$$Q_{\text{tính}} = \frac{|x_{\text{nghi-ngo}} - x_{\text{lan-can}}|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}$$

So sánh $Q_{\text{tính}}$ và $Q_{\text{chuẩn}}$ ($P=0,90$; N). Giá trị nghi ngờ sẽ chính là giá trị bất thường nếu $Q_{\text{tính}} > Q_{\text{chuẩn}}$ (P, N).

Bảng 4.1 : Giá trị chuẩn Q dùng để loại bỏ giá trị bất thường.

N	Mức tin cậy		
	90%	95%	99%
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,47		
9	0,44		
10	0,41		

Chú ý: Nếu số phép đo lớn ($N > 10$) thì cách phát hiện theo chuẩn Q không đủ nhạy, do trong phép kiểm tra này chỉ có giá trị nghi ngờ và hai giá trị khác của phép đo được sử dụng. Khi đó, để kiểm tra sự tồn tại của giá trị bất thường, người ta dùng tiêu chuẩn 2.

Thí dụ 4.1 : Kết quả xác định hàm lượng CaCO_3 (%) trong một mẫu dolomit thu được như sau: 54,31; 54,36; 54,40; 54,44 ; 54,59 %.

Hãy kiểm tra xem giá trị nghi ngờ 54,99 có phải là giá trị bất thường không?

Giải: Số gần nhất của 54,99 là 54,44.

Ta có: $Q = \frac{54,99 - 54,44}{54,99 - 54,31} = 0,8$

Với 5 lần thí nghiệm và $P=0,90$ tra bảng chuẩn Q ta được $Q_{\text{chuẩn}}=0,56$. vậy $Q_{\text{thực nghiệm}} > Q_{\text{chuẩn}}$ hay giá trị 54,59 là giá trị bất thường.

*** Tiêu chuẩn 2:** (áp dụng cho tập số liệu có $N > 10$)

Dựa trên khoảng giới hạn tin cậy: $\bar{x} \pm 2\sigma$ chứa 95 % số liệu đo được với \bar{x} là giá trị trung bình của tập số liệu (đã loại bỏ số liệu nghi ngờ) và σ là độ lệch chuẩn tập hợp. Những giá trị nào ngoài khoảng trên sẽ được loại bỏ.

*** Tiêu chuẩn 3:** Giả sử tập số liệu thực nghiệm được sắp xếp theo thứ tự tăng dần x_L, x_2, \dots, x_H . Tính giá trị trung bình \bar{x} và độ lệch chuẩn S và kiểm tra các giá trị nghi ngờ theo cách sau:

Trước tiên tính $T = \frac{x_H - \bar{x}}{S}$ đối với giá trị cao nghi ngờ.

Và $T = \frac{\bar{x} - x_L}{S}$ với các giá trị thấp nghi ngờ.

Sau đó so sánh giá trị T tính được với giá trị $T_{\text{chuẩn}}$ (số phép đo: N) trong bảng 4.2 ở mức ý nghĩa 5% và 1%:

Nếu $T_{\text{tính}} > T_{\text{chuẩn}}$ thì x_L và x_H là sai số thô cần loại bỏ ở mức ý nghĩa thống kê đã cho.

Bảng 4.2: Giá trị T chuẩn ở 5% và 1 % của số không phù hợp với giá trị bất thường trong mẫu chuẩn.

Số phép đo (N)	Giá trị chuẩn		Số phép đo (N)	Giá trị chuẩn	
	5%	1%		5%	1%
3	1,15	1,15	15	2,41	2,71
4	1,46	1,49	16	2,44	2,75
5	1,67	1,75	18	2,50	2,82
6	1,82	1,94	20	2,56	2,88
7	1,94	2,10	30	2,74	3,10
8	2,03	2,22	40	2,87	3,24
9	2,11	2,32	50	2,96	3,34
10	2,18	2,41	60	3,03	3,41
12	2,29	2,55	100	3,21	3,60
14	2,37	2,66	120	3,27	3,66

Ngoài ra, các giá trị bất thường có thể được nhận biết bằng cách dùng đồ thị boxplot trong phần mềm thống kê MINITAB.

4.3. Sử dụng chuẩn thống kê trong các phép so sánh

4.3.1. So sánh trong một tập số liệu (1 sample)

4.3.1.1. Kiểm tra sự tuân theo phân bố chuẩn

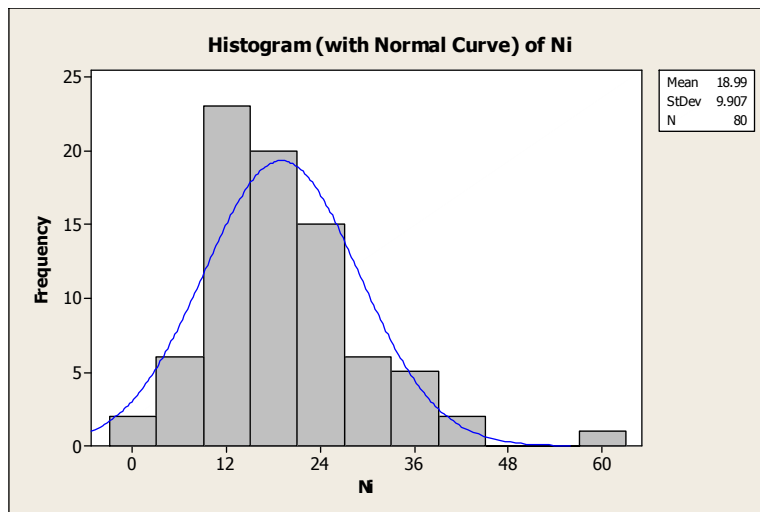
Trong rất nhiều phép tính thống kê, tập số liệu cần phải thoả mãn điều kiện tuân theo phân phối chuẩn, tức là phải thoả mãn các điều kiện của phân phối chuẩn đặt ra. Việc sử dụng các phần mềm thống kê cho phép đơn giản hơn thủ tục tính toán bằng cách xét giá trị độ lệch (skewness) trong thống kê mô tả hoặc dùng các chuẩn thống kê như Kolmononov- Smirnov.

Thí dụ 4.2. Kết quả phân tích hàm lượng Ni(mg/kg) trong mẫu đất như sau: 22 15 18 25 21 12 23 20 20 42 22 31 22 13 8 33 12 23 12 16 30 36 15 17 28 26 26 16 23 26 15 17 17 14 14 18 12 35 30 15 13 14 14 14 13 7 43 59 25 37 7 10 8 13 2 14 11 19 5 12 19 11 15 2 15 31 9 11 26 33 27 13 12 20 26 16 15 22 6 10 . Hãy kiểm tra xem các số liệu trong tập số liệu trên có tuân theo phân phối chuẩn không.

Giải: Sử dụng phần mềm Minitab 14 để tính các đại lượng thống kê trong thống kê mô tả. Kết quả thu được như sau:

Variable	Mean	StDev	CoefVar	Minimum	Median	Maximum	Skewness	Kurtosis
Ni	18.99	9.91	52.17	2.00	16.00	59.00	1.22	2.51

Biểu đồ tần suất xuất hiện các giá trị trong tập số liệu có dạng:



Giá trị skewness khá nhỏ, đường biểu diễn tần suất gần với phân phối chuẩn.

Nếu sử dụng thuật toán kiểm tra phân phối chuẩn (Normality test) với chuẩn Kolmogorov- Smirnov ta có các giá trị: $KS=0,119$, $P\text{-value}<0.01$. Trị số P tính được nhỏ hơn mức ý nghĩa thống kê $\alpha=0,05$ (5%) chứng tỏ có đủ bằng chứng để bác bỏ giả thiết đảo. Nói cách khác, gián tiếp thừa nhận tập số liệu không tuân theo phân phối chuẩn.

4.3.1.2. So sánh giá trị trung bình tập hợp và giá thực (chuẩn Z)

Nếu tiến hành các thí nghiệm trong tập hợp và thu được giá trị trung bình tập hợp là μ , độ lệch chuẩn tập hợp đã biết là σ và giả thiết thống kê được sử dụng là giả thiết 2 phía (two- tail) thì bài toán kiểm tra giả thiết thống kê được xem xét qua các bước sau:

- Đặt mục đích thí nghiệm: cần kiểm tra trung bình tập hợp thu được μ có khác nhau có nghĩa với giá trị thực cho trước μ_0 hay không .

- Đặt giả thiết thống kê là $H_0 : \mu=\mu_0$, nếu không thỏa mãn thì $\mu > \mu_0$ hay $\mu < \mu_0$ ở mức tin cậy thống kê cho trước.

- Quyết định mức ý nghĩa α , thay đổi bác bỏ nếu nó đúng.

- Quyết định dựa trên mức tin cậy thống kê sử dụng trong trường hợp phân phối chuẩn: $z = \frac{(\bar{x} - \mu_0)}{\sigma} \sqrt{N}$

- Tìm phân phối mẫu của giá trị thống kê nếu khẳng định nó đúng.

Ở đây phải giả định rằng $z = \frac{(\bar{x} - \mu_0)}{\sigma} \sqrt{N}$ có phân phối chuẩn với giá trị trung bình bằng "không" và phương sai bằng "một".

- Tính giá trị Z và so sánh với giá trị $Z_{\text{chuẩn}}$ trong bảng 4.3.

Bảng 4.3: Giá trị Z ở các mức tin cậy thống kê khác nhau.

Mức tin cậy (%)	50	68	90	95	99	99,9
Z (2 sided)	0,67	1,000	1,645	1,960	2,576	3,29
Z (1 sided)	0,0	0,407	1,282	1,645	2,326	3,08

Nếu $Z < -1,96$ hoặc $Z > 1,96$ thì loại bỏ giả thiết đảo (với $\alpha = 0,05$). Nếu chọn $\alpha = 0,01$ thì xét khoảng $-2,58$ đến $+2,58$.

Phương pháp này chỉ áp dụng cho tập số liệu tuân theo phân phối chuẩn. Nếu $Z < Z_{\text{bảng}}$ thì chấp nhận giả thiết đảo hay nói cách khác μ và μ_0 khác nhau không có nghĩa thống kê. Nếu sử dụng phần mềm thống kê thì giả thiết đảo được chấp nhận nếu $P_{\text{value}} \geq P_{\alpha}$ (thường chọn là 0,05 tức là khi giả thiết đúng mà loại bỏ thì sẽ mắc sai lầm loại một với xác suất là α).

Khi cần so sánh sự khác nhau giữa hai đại lượng thì phân bố xác suất được dùng là phân bố 2 phía (2 sided). Trường hợp hai đại lượng khác nhau thì có thể dùng phân phối xác suất 1 phía (1 sided) để so sánh giá trị nào lớn hơn.

Thí dụ nếu giá trị $P_{\text{value}} = 0,027$ thì có nghĩa là chỉ có 2,7% cơ hội để $\mu \equiv \mu_0$. Do vậy, cần kết luận là $\mu \neq \mu_0$.

4.3.1.3. So sánh giá trị trung bình mẫu và giá trị được chấp nhận (chuẩn t).

Chuẩn student được dùng để so sánh xem có sự khác nhau có nghĩa giữa giá trị thực nghiệm \bar{x} và giá trị thực μ hay không. Phương pháp này cũng được dùng để so sánh kết quả thực nghiệm với giá trị chuẩn trong mẫu kiểm tra chất lượng (*quality control standard*) và mẫu chuẩn so sánh (*standard reference materials- SRM*).

Phép so sánh này dựa trên khoảng tin cậy của giá trị trung bình. Nếu sự khác nhau giữa giá trị tìm được và giá trị thực lớn hơn độ khụng đảm bảo đo của phép đo thì thì chứng tỏ có sự khác nhau có nghĩa giữa hai giá trị này ở độ tin cậy thống kê đã cho.

Với tập số liệu có $N > 20$ hoặc khi biết độ lệch chuẩn tập hợp thì $|\mu - \bar{x}| \leq \frac{Z \cdot \sigma}{\sqrt{N}}$

Với tập số liệu có $N < 20$ thì $|\mu - \bar{x}| \leq \frac{t \cdot S}{\sqrt{N}}$

Như vậy nếu $\mu - \bar{x} \leq \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{N}}$ thì xem như $\mu \equiv \bar{x}$ (chấp nhận giả thiết đảo với $P = 0,95\%$)

Một cách khác, để so sánh μ và \bar{x} người ta tính giá trị $t_{\text{thực nghiệm}} = \left| \mu - \bar{x} \right| \sqrt{N} / S$ sau đó so sánh với giá trị $t_{\text{chuẩn}}(P, f)$ (tra chuẩn Student 2 đuôi).

Nếu $t_{\text{thực nghiệm}} > t_{\text{chuẩn}}$ hoặc $P_{\text{valu}} \leq P_{\alpha}$ thì giả thiết đảo bị bác bỏ tức là không có sự khác nhau có ý nghĩa thống kê giữa giá trị trung bình và giá trị thực.

Phương pháp này cũng được dùng để đánh giá sai số hệ thống của phương pháp phân tích bằng cách tiến hành phân tích lặp lại N thí nghiệm từ mẫu chuẩn (đã có giá trị thực hoặc giá trị được chấp nhận μ) và đánh giá sự sai khác giữa giá trị \bar{x} với giá trị thực μ .

Tính giá trị t theo biểu thức $t = \frac{\left| \bar{x} - \mu \right|}{S} \sqrt{N}$ và so sánh với t(P, f) với f=N-1

Nếu $t_{\text{tính}} < t_{\text{bảng}}$ có thể kết luận \bar{x} không khác μ hay phương pháp chỉ mắc sai số ngẫu nhiên tức là phương pháp có độ đúng chấp nhận được.

Nếu $t_{\text{tính}} > t_{\text{bảng}}$ thì phương pháp phân tích mắc sai số hệ thống.

Cách so sánh này còn được áp dụng để:

- So sánh phương pháp nghiên cứu với phương pháp chuẩn bằng cách so sánh giá trị trung bình của tập số liệu trong phương pháp nghiên cứu với kết quả được phân tích bằng phương pháp chuẩn.

- Xét ảnh hưởng của nguyên tố lạ (so sánh khi có nguyên tố lạ và khi không có nguyên tố lạ)

- Đánh giá ảnh hưởng của dung môi chuẩn khi thêm 1 dung môi khác.

Thí dụ 4.3: Khi nghiên cứu phương pháp trắc quang xác định As(III) bằng với thuốc thử bạc dietyl dithio cacbamat sau khi hydroa hoá bằng kỹ thuật khử điện hoá, các tác giả đã phân tích As(III) trong mẫu tự tạo (có mặt As(V) sau 5 lần lặp lại. Kết quả thu được (trung bình \pm độ lệch chuẩn) như sau:

Mẫu	As thêm vào(μg)		As(III) tìm thấy(μg)
	As(III)	As(V)	
Nước máy	10	50	9,6 \pm 0,4
	20	50	19,7 \pm 0,3
Nước biển nhân tạo	10	50	10,2 \pm 0,4
	20	50	20 \pm 0,3

Hãy kiểm tra xem phương pháp nghiên cứu có mắc sai số hệ thống hay không và có nên áp dụng để phân tích arsen trong nước biển không?

Nguồn: M.H. Arbab-Zavar, M. Hashemi :Talanta 52 (2000) 1007–1014.

4.3.2. So sánh hai tập số liệu (2 samples)

4.3.2.1. So sánh phương sai của hai tập số liệu – (chuẩn Fisher : 2 σ^2)

Chuẩn Fisher được dùng để so sánh độ chụm (*precision*) của hai tập số liệu hoặc hai phương pháp khác nhau. Giả sử có hai tập hợp kết quả phân tích thu được từ hai

người phân tích, hai PTN phân tích hoặc hai phương pháp với hai giá trị phương sai là σ_1^2 và σ_2^2 , bậc tự do tương ứng f_1 và f_2 . Như vậy, cần giải đáp câu hỏi σ_1^2 và σ_2^2 có phải là phương sai của cùng tập hợp không?

Vậy giả thiết thống kê trong trường hợp này là $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$.

Với các tập số liệu của mẫu thống kê có số thí nghiệm xác định và không lớn thì bài toán trở thành so sánh hai giá trị S_1^2 và S_2^2 .

Nếu "giả thiết đảo" thoả mãn thì tỷ số $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ phải tuân theo phân phối chuẩn Fisher với các bậc tự do là f_1 và f_2 và giá trị F được tính theo công thức:

$$F_{\text{tính}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} > 1$$

Khi đó, sẽ bác bỏ giả thiết kiểm tra nếu $F_{\text{tính}} > F_{\text{bảng}}(P, f_1, f_2)$ (chuẩn 2 đuôi: 2-tailed-test) hoặc $P > P_\alpha$. Nói cách khác, hai phương sai S_1^2 và S_2^2 có sự khác nhau có nghĩa hay độ chính xác các số liệu thực nghiệm giữa hai mẫu thống kê (hoặc hai phương pháp) là khác nhau.

Nếu độ lặp lại hai phương pháp khác nhau thì có thể kiểm tra xem phương pháp A chính xác hơn hay kém chính xác hơn phương pháp B (kiểm tra chuẩn 1 đuôi: one-tailed-test). Nếu $F_{\text{thực nghiệm}} > F_{\text{chuẩn}}(P, f_1, f_2)$ thì có thể kết luận phương pháp A kém chính xác hơn phương pháp B.

Thí dụ 4.5: Để nghiên cứu phương pháp, cần so sánh độ lặp lại của hai phép đo khi xác định Na theo phương pháp quang phổ phát xạ ngọn lửa. Các giá trị độ lệch chuẩn thu được (tính theo phần trăm tương đối) như sau:

Phương pháp 1: $S_1 = 3\%$; $f_1 = 12$

Phương pháp 2: $S_2 = 2,1\%$; $f_2 = 12$

Ta có $F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{4,3^2}{2,1^2} = 4,19$

Tra bảng chuẩn F ta có $F(0,95; 12; 12) = 2,79$

$F(0,95; 12; 12) = 4,16$

Vậy $F = 4,19 > 4,16$ nên có thể kết luận rằng độ lặp lại của hai phép đo khác nhau có nghĩa, hay độ lặp lại của hai phương pháp không giống nhau.

Khi đó cần so sánh độ chính xác của phương pháp nghiên cứu có lớn hơn có nghĩa so với phương pháp tiêu chuẩn không?

Thí dụ 4.6: Để đánh giá một phương pháp mới được đề xuất để xác định SO_4^{2-} trong nước thải công nghiệp, người ta so sánh độ của phương pháp này với phương pháp tiêu chuẩn qua thí nghiệm sau:

<i>Phương pháp</i>	<i>Giá trị trung bình</i>	<i>Số thí nghiệm lặp lại</i>	<i>Bậc tự do</i>	<i>Độ lệch chuẩn (mg/l)</i>
<i>Phương pháp tiêu chuẩn</i>	<i>72</i>	<i>8</i>	<i>7</i>	<i>3,38</i>

Phương pháp đề xuất	70	8	7	1,50
Hỏi có sự khác nhau về độ đúng của hai phương pháp hay không. (SV tự giải)				

4.3.2.2. So sánh 2 giá trị trung bình thực nghiệm (Chuẩn Student: 2t).

Giả sử có hai giá trị trung bình \bar{x}_A và \bar{x}_B thu được từ hai dãy phép đo với số thí nghiệm lặp lại là n_A và n_B độc lập nhau. Giả thiết đảo cần kiểm tra là \bar{x}_A và \bar{x}_B giống nhau hay sự khác nhau giữa \bar{x}_A và \bar{x}_B có phải do sai số ngẫu nhiên hay không? Điều đó có nghĩa là cần kiểm tra xem có sự khác nhau có nghĩa giữa hiệu $(\bar{x}_A - \bar{x}_B)$ và giá trị 0 hay không.

Cách làm:

Bước 1: Kiểm tra xem độ lặp lại của hai tập số liệu (qua phương sai S_A^2 và S_B^2) có đồng nhất không hay có khác nhau có ý nghĩa thống kê hay không? (chuẩn F).

- Nếu S_A^2 và S_B^2 đồng nhất (khác nhau không có nghĩa) thì tính S_{pooled} theo bước 2.

- Nếu hai phương sai không đồng nhất thì tiến hành bước 3, sử dụng phương sai của A và B.

Bước 2: Nếu S_A^2 và S_B^2 đồng nhất

Tính độ lệch chuẩn hợp nhất S_{pooled} của hiệu 2 giá trị trung bình \bar{x}_A và \bar{x}_B với số thí nghiệm n_A và $n_B < 30$.

$$S_{\bar{x}_A - \bar{x}_B} = S_{pooled} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_A} (x_{Ai} - \bar{x}_A)^2 + \sum_{i=1}^{n_B} (x_{Bi} - \bar{x}_B)^2}{n_A + n_B - 2}} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)S_A^2 + (n_B - 1)S_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (4.4)$$

Khi số phép đo nhỏ thì hiệu $|\bar{x}_A - \bar{x}_B|$ là đại lượng ngẫu nhiên theo phân phối t.

$$\text{Do đó, } t_{thucnghiem} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{S_{pooled}} \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} \text{ và so sánh với } t_{chuẩn}(P, f); \text{ bậc tự do là } f = (n_A - 1) + (n_B - 1) = n_A + n_B - 2$$

(vì có 2 tập số liệu (n_A và n_B và giá trị trung bình được tính cho mỗi tập số liệu)

Nếu $t_{thucnghiem} > t_{chuẩn}(P, f)$ (tra chuẩn t 2-phía) thì sự khác nhau giữa \bar{x}_A và \bar{x}_B là có ý nghĩa thống kê.

Nếu $t_{thucnghiem} > t_{chuẩn}(P, f)$ (tra chuẩn t 1-phía) thì sự khác nhau giữa $\bar{x}_A > \bar{x}_B$ là có ý nghĩa thống kê. Hoặc $P_{value} < 0,05$ thì sự khác nhau giữa \bar{x}_A và \bar{x}_B là có ý nghĩa thống kê.

Bước 3: Nếu S_A^2 và S_B^2 không đồng nhất

Tính giá trị $t_{thuc nghiem}$ theo công thức sau:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

So sánh với giá trị $t_{chuẩn}$ tra bảng với $P=0,95$ và bậc tự do f tính theo công thức

$$f = \left\{ \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} \right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{n_2 + 1}} \right\} - 2$$

Trong một số trường hợp, phương pháp trên không thích hợp để so sánh hai giá trị trung bình thực nghiệm vì số mẫu hạn chế, mỗi phương pháp so sánh chỉ phân tích một mức hàm lượng, làm lặp lại n lần, do đó không thích hợp cho toàn bộ vùng nồng độ khảo sát. Việc so sánh để đánh giá phương pháp phân tích sẽ được trình bày trong phần 4.4.

*Thí dụ 4.6: Để so sánh 2 phương pháp xác định hidrocarbon đa vòng thơm (phương pháp huỳnh quang và phương pháp UV) trong đất, người ta tiến hành các phép phân tích với 10 thí nghiệm của mỗi phương pháp. Giá trị trung bình thu được của phương pháp huỳnh quang là 28,00 mg/kg, độ lệch chuẩn $S = 0,30$ mg/kg; của phương pháp UV là 26,25 mg/kg; $S = 0,23$ mg/kg. Hỏi giá trị trung bình của hai phương pháp có khác nhau có nghĩa hay không?
(Sv tự giải)*

4.3.2.4. Hệ số tương quan (coefficient of correlation:

COR)

Công thức tính hệ số tương quan tuyến tính Pearson sẽ được trình bày trong chương 6.

Trong đa số trường hợp, hệ số tương quan Pearson (R) giữa từng cặp biến thường được dùng. Đại lượng này đặc trưng cho mức độ quan hệ tuyến tính giữa hai biến.

R nằm trong khoảng từ -1 đến +1. Nếu $R > 0$ thì hai biến có tương quan đồng biến còn $R < 0$ thì hai biến có tương quan nghịch biến. Giá trị R càng lớn thì mức độ tương quan tuyến tính càng cao.

Giả thiết thống kê cần kiểm tra là hai biến không có tương quan, $p=0$.

Nếu tính được giá trị P_{valuc} thì có thể so sánh với P_α (thường là 0,01 hoặc 0,05). Nếu $P_{valuc} < P_\alpha$ thì mức độ tương quan của hai biến là khác không có nghĩa tức là có đủ bằng chứng để kết luận chúng có tương quan tuyến tính.

4.3.2.5. Đồng phương sai (hiệp phương sai) (coefficient of variance: COV)

Đây là thuật toán giúp tính đồng phương sai giữa các tập số liệu, là bước trung gian trong quá trình phân tích đa biến và sẽ xét trong giáo trình khác.

4.4. So sánh 2 phương pháp

Giả sử chúng ta nghiên cứu phương pháp A để phân tích chất chưa biết nào đó. Sau khi tìm được các điều kiện tối ưu cho phép xác định cần tiến hành đánh giá phương pháp phân tích với phương pháp tiêu chuẩn. Nếu sử dụng phương pháp so sánh hai giá trị trung bình sẽ không thích hợp vì kết quả phụ thuộc vào ảnh hưởng của lượng chất nền khác nhau có trong mẫu phân tích. Khi đó, cần tiến hành thí nghiệm theo từng cặp. Với mỗi mẫu phân tích cần làm đồng thời hai phương pháp: Phương pháp đang nghiên cứu và phương pháp tiêu chuẩn và tiến hành với các kích thước mẫu khác nhau. Các giá trị thu được lần lượt là x_{1A} , x_{1B} ; x_{2A} , x_{2B} ... x_{iA} và x_{iB} . Các kết quả thu được có thể so sánh theo phương pháp từng cặp hoặc phương pháp đồ thị.

4.4.1. So sánh từng cặp

Để đánh giá phương pháp phân tích đang nghiên cứu với phương pháp chuẩn, cần phải so sánh từng cặp kết quả (mỗi kết quả của mỗi phương pháp ở một mức nồng độ nhất định) và sử dụng chuẩn t để so sánh từng cặp (*a paired- t- test*).

Giả thiết đảo trong trường hợp này là không có sự khác nhau có nghĩa về kết quả phân tích cùng hàm lượng chất phân tích trong cùng mẫu của hai phương pháp. Nói cách khác, cần so sánh hiệu số trung bình của hai tập số liệu có khác không có nghĩa hay không.

Giá trị t được tính theo công thức: $t = \frac{\overline{x_d} \cdot S_d}{\sqrt{N}}$; Với $\overline{x_d} = \frac{\sum (x_{A_i} - x_{B_i})}{N} = \overline{x_A} - \overline{x_B}$

$\overline{x_d}$ là trung bình sự sai khác giữa các cặp giá trị.

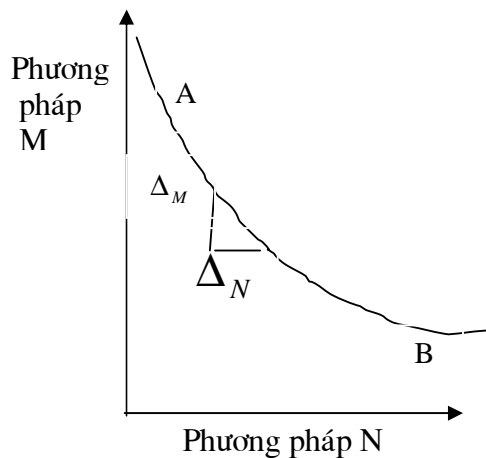
Và S_d độ lệch chuẩn ước đoán của sự sai khác.

giá trị $t_{\text{chuẩn}}$ được tra trong bảng chuẩn với mức ý nghĩa $P=0,95$ và $(n - 1)$ bậc tự do.

Nếu $t_{\text{tính}} < t_{\text{chuẩn}}$ hay giá trị $P_{\text{valuc}} > P_{\alpha} = 0,05$ thì giả thiết "không" được chấp nhận, có nghĩa là hai phương pháp không có sự khác nhau có nghĩa. Phương pháp này còn gọi là phương pháp hiệu số.

4.4.2. Phương pháp đồ thị

Vẽ số liệu trên đồ thị hai chiều một trục là phương pháp phân tích (giả sử là phương pháp M) và một trục là phương pháp chuẩn (giả sử phương pháp N)



Giả sử theo phương pháp M sự sai khác là Δ_M và sai số tuyệt đối là σ_M còn theo phương pháp N sự sai khác là Δ_N , sai số tuyệt đối là σ_N .

Muốn so sánh hai phương pháp người ta so sánh hai tỷ số $\frac{\Delta_M}{\sigma_M}$ và $\frac{\Delta_N}{\sigma_N}$ bằng cách lấy tỷ số hai đại lượng này (hay chính là độ dốc của đường biểu diễn).

$$\frac{|\Delta_M / \sigma_M|}{|\Delta_N / \sigma_N|} = \frac{|\Delta_M / \Delta_N|}{\sigma_M / \sigma_N} = \frac{tg \alpha}{\sigma_M / \sigma_N}$$

Kết quả này càng lớn (càng gần 1) thì sự chính xác của phương pháp M đang nghiên cứu càng cao. Đường biểu diễn khi đó sẽ tiến tới đường thẳng. Chúng ta sẽ xét giá trị này dưới dạng hệ số tương quan của phương trình hồi qui tuyến tính bậc một ($R \rightarrow 1$) ở chương 6.

Thí dụ 4.8: Kết quả phân tích Hg ($\mu\text{g/l}$) trong mẫu nước bọt bằng phương pháp FIA (Phương pháp A) và phương pháp thông thường (Phương pháp B) trong 20 mẫu thu được như sau:

STT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PP A	47,5	29,5	74,4	5,5	30,9	9,8	25,5	2,9	8,6	23,8
PP B	51,8	27,4	71,6	6,0	29,2	8,0	23,2	3,2	8,8	23,5
STT	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
PP A	84,4	147,0	30,6	19,9	33,9	25,0	107,6	18,0	125,3	84,9
PP B	87,9	150,5	29,8	19,8	29,0	25,3	107,5	15,1	134,6	81,4

(Nguồn: T.Gao, J. Baasner, M.gradl, A. Kistner, *Analytical Chimica Acta*, 320, (1996), 171-176.)

Hãy dùng phương pháp so sánh từng cặp xem các kết quả xác định của hai phương pháp có trùng nhau không?

(Sinh viên tự giải)

(Cho kết quả tính theo phần mềm MINITAB 14.0 như sau:

	N	Trung bình	Độ lệch chuẩn	Độ sai chuẩn
ppA	20	46.7500	42.2895	9.4562

ppB	20	46.6800	43.9953	9.8376
-----	----	---------	---------	--------

Khác nhau:	20	0.070000	3.235836	0.723555
------------	----	----------	----------	----------

95% CI for mean difference: (-1.444418, 1.584418)

T-Test of mean difference = 0 (vs not = 0): T-Value = 0.10 P-Value = 0.924

Hãy đánh giá kết quả trên và đưa ra kết luận về sự giống hay khác nhau giữa hai phương pháp.

Chương 5: PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI

Trong chương trước chúng ta đã xét bài toán so sánh giá trị trung bình của hai tập số liệu trong tập hợp bằng cách dùng chuẩn t . Việc so sánh sẽ chính xác hơn nếu càng nhiều tập số liệu trong tập hợp được xét đến nếu. Tuy nhiên, nếu cần so sánh nhiều hơn hai giá trị trung bình thì chuẩn t không còn phù hợp. Do vậy cần xét đến ảnh hưởng của yếu tố trong nhóm và giữ các nhóm qua đánh giá phương sai. Phương pháp này thường được gọi là phân tích phương sai (analysis of variance- ANOVA) hơn là thuật ngữ phân tích trung bình đa nhóm (multi-group means analysis).

Như vậy, có thể nói, phân tích phương sai là phân tích tác động của một hay nhiều yếu tố đến kết quả thí nghiệm qua tham số phương sai. Đó có thể là ảnh hưởng của một hay nhiều yếu tố hay ảnh hưởng tương hỗ của những yếu tố đó. Ngoài việc dùng để so sánh nhiều giá trị trung bình, ANOVA còn được dùng để đánh giá ảnh hưởng của những nguồn sai số khác nhau đến dãy kết quả thí nghiệm từ đó đánh giá được ảnh hưởng của các nguồn sai số đến sự phân bố mẫu.

Nguồn sai số được chia thành hai dạng:

- ảnh hưởng ngẫu nhiên của yếu tố thêm vào.
- ảnh hưởng cố định hay đã được kiểm soát của thí nghiệm.

Nói cách khác, phân tích phương sai là làm thí nghiệm theo qui hoạch định trước nhằm khảo sát ảnh hưởng có nghĩa của các yếu tố đến kết quả thí nghiệm qua việc đánh giá phương sai theo chuẩn Fisher.

Nếu chỉ so sánh hai giá trị trung bình thì phân tích phương sai trở thành phép so sánh sử dụng chuẩn t .

Các bài toán về phân tích phương sai có 3 dạng chủ yếu:

- So sánh nhiều giá trị trung bình: thực chất là bài toán một yếu tố, k mức thí nghiệm, mỗi mức nghiên cứu lặp lại n lần (*one way ANOVA or one - factor ANOVA*).
- Bài toán hai yếu tố A và B, yếu tố A có k mức thí nghiệm, yếu tố B có m mức thí nghiệm, mỗi mức của A và B làm lặp lại n lần (*two-way ANOVA*).
- Bài toán 3 yếu tố trở lên (*Latin squares*).

5.1. So sánh một số giá trị trung bình

Giả sử cần so sánh sự khác nhau có ý nghĩa thống kê hay không của các giá trị trung bình mẫu $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_k$, trong cùng tập hợp. Các trung bình mẫu này thu được từ n thí nghiệm trong mỗi mẫu thống kê.

Mẫu thống kê 1: $x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n}$ và có giá trị trung bình là \bar{x}_1

Mẫu thống kê 2: $x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n}$ và có giá trị trung bình là \bar{x}_2

...

Mẫu thống kê thứ i : $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}$ và có giá trị trung bình là \bar{x}_i

Mẫu thống kê k : $x_{k1}, x_{k2}, \dots, x_{kn}$ và có giá trị trung bình là \bar{x}_k

Giả thiết đảo trong trường hợp này là các mẫu được lấy từ cùng tập hợp có trung bình mẫu là μ và phương sai tập hợp là σ^2 . Nói cách khác cần kiểm tra giả thiết đảo là $\mu = \bar{x}_1 = \bar{x}_2 = \dots = \bar{x}_k$. Khi các mẫu thống kê thuộc cùng tập hợp thì phương sai trong mỗi mẫu (*within-sample*) phải chính là phương sai giữa các mẫu (*between sample*). Việc so sánh này được thực hiện qua chuẩn F bằng cách tính tỷ số hai phương sai giữa các mẫu thống kê và trong cùng mẫu thống kê rồi so sánh với giá trị trong bảng F (hoặc so sánh giá trị P_{value} với α) để đưa ra kết luận thống kê.

* Phương sai trong cùng mẫu thống kê:

$$S_1^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{1j} - \bar{x}_1)^2}{n-1} \quad \dots \quad S_k^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{kj} - \bar{x}_k)^2}{n-1} \quad S_{i1}^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n-1}$$

Mỗi mẫu có n thí nghiệm lặp lại, do đó có n-1 bậc tự do. Tổng số mẫu thống kê là k mẫu. Vậy bậc tự do đại diện cho tất cả các mẫu là $f_0 = k(n-1)$.

Do vậy, phương sai trong cùng mẫu (*within-sample estimation of variance/ within-sample mean square*) sẽ là:

$$MS_{\text{within}} = \frac{\sum_{i=1}^k S_i^2}{k} = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{k(n-1)}$$

* Phương sai giữa các mẫu: (*between-sample estimation of variance*)

$$\text{Trung bình tập hợp : } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^k \bar{x}_i}{k}$$

phương sai giữa các mẫu:

$$MS_{\text{between}} = \frac{k \sum_{i=1}^k (\bar{x}_i - \bar{X})^2}{k-1} \quad \text{bậc tự do } f_1 = k-1$$

Nếu giả thiết đảo là đúng thì hai phương sai phải không khác nhau hay như nhau. Còn nếu giả thiết đảo là sai thì phương sai giữa các mẫu phải lớn hơn phương sai trong cùng mẫu thống kê.

Nói cách khác ta tính biểu thức:

$$F_{\text{calculate}} = \frac{MS_{\text{between}}}{MS_{\text{within}}} \quad \text{và so sánh với giá trị } F_{\text{bảng}}(P=0,95; f_1=k-1; f_0=k(n-1))$$

Như vậy nếu $F_{\text{tính}} > F_{\text{bảng}}$ thì giả thiết đảo bị loại bỏ tức là các giá trị trung bình của các mẫu thống kê là khác nhau có nghĩa. Điều này có thể do có một giá trị trung bình khác với các giá trị trung bình khác, hoặc các giá trị trung bình khác lẫn nhau hoặc các giá trị trung bình phân thành hai nhóm riêng biệt. Một cách đơn giản để tìm

ra nguyên nhân sự khác nhau giữa các giá trị trung bình là sắp xếp các giá trị trung bình theo thứ tự tăng dần và so sánh sự khác nhau của hai giá trị trung bình cạnh nhau với đại lượng biểu thị sự khác nhau có nghĩa tối thiểu (A). Nếu hiệu hai giá trị trung bình cạnh nhau lớn hơn A thì có nghĩa chúng gây ra sự khác nhau trong tập hợp.

Đại lượng A được tính theo công thức sau:

$$A = S \sqrt{\frac{2}{k}} \cdot t_{(p,f)} \quad \text{Với } S \text{ là độ lệch chuẩn ước đoán trong các mẫu}$$

$$S = \sqrt{MS_{within}}$$

t là giá trị chuẩn *student* tra bảng với độ tin cậy thống kê P=0,95 và bậc tự do f=k(n-1).

Thí dụ nếu có 4 giá trị trung bình của 4 mẫu A, B, C, D lần lượt là 92, 97, 99 và 102. tính toán ở trên cho thấy chúng khác nhau có nghĩa. Số thí nghiệm lặp lại trong mỗi mẫu là 3 và S= 3 thì giá trị A= 3,26.

Hiệu của hai giá trị trung bình giữa hai mẫu A và B là 5 > 3,26. Vậy nguyên nhân các giá trị trung bình mẫu này khác nhau là do hai mẫu A và B khác nhau có nghĩa gây ra.

So sánh các giá trị trung bình cũng có thể áp dụng cho bài toán có hai yếu tố và đánh giá được ảnh hưởng tương hỗ của hai yếu tố này.

Thí dụ 5.1: Một PTN A cần chế tạo mẫu chuẩn xi măng để xác định hàm lượng các kim loại theo phương pháp huỳnh quang tia X (XRF). Mẫu chuẩn được lấy ngẫu nhiên từ các bao xi măng, sau đó nghiền nhỏ và trộn thật đều rồi gửi đi phân tích ở các PTN. Để đánh giá độ đồng đều của mẫu người ta chia mẫu chuẩn ban đầu (được xem như tập hợp) thành 8 mẫu nhỏ (mẫu thống kê). Tiến hành phân tích hàm lượng Al (tính theo phần trăm Al₂O₃) trong mỗi, làm lặp lại 6 lần. Kết quả thu được như sau:

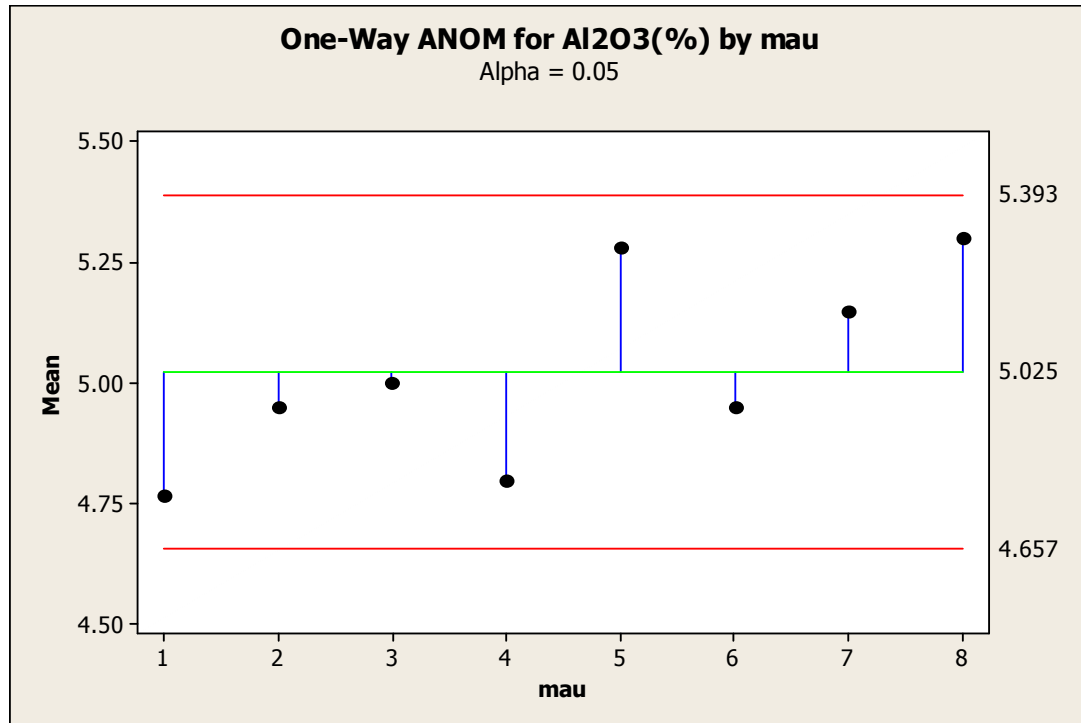
Hãy dùng phương pháp ANOVA để kiểm tra xem giá trị trung bình giữa các mẫu có giống nhau không và kết luận thành phần mẫu có đáp ứng yêu cầu đồng nhất không.

PTN/M laps	1	2	3	4	5	6
1	4,5	3,9	4,9	5,3	5,1	4,9
2	5,3	5,1	4,8	5,0	4,6	4,9
3	5,5	5,2	5,0	4,7	4,6	5,2
4	4,9	5,2	5,2	4,7	4,3	4,5
5	5,3	5,6	5,7	5,1	4,9	5,1
6	4,9	4,6	5,1	5,3	4,8	5,0
7	5,2	4,7	4,9	5,1	5,7	5,3

8	4,9	5,0	5,2	5,4	5,6	5,7
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Giải: Nhập số liệu vào phần mềm MINITAB 14 dưới dạng cột là % Al₂O₃ và yếu tố là các mẫu từ 1 đến 8 .

Vào Stat->ANOVA-> Analysis of Means, nhập response là %Al₂O₃. Trong Distribution of data chọn Normal, factor 1 là cột chứa Mẫu, alpha-level là 0.05, và tick vào OK. Kết quả thu được như sau:



Trong đồ thị trên, đường trung tâm chính là trung bình chung (grand mean), hai đường phía ngoài là giới hạn quyết định (decision limit). Nếu các điểm chỉ giá trị trung bình của các mẫu nằm trong giới hạn quyết định thì kết luận là không có đủ bằng chứng để nói rằng các giá trị trung bình mẫu là khác nhau. Nói cách khác các mẫu này đều thuộc cùng tập hợp hay mẫu chuẩn thỏa mãn tính đồng nhất.

Sinh viên tự kiểm tra bằng cách tính toán theo công thức.

5.2. Phân tích phương sai một yếu tố (one-way ANOVA)

Giả sử việc thay đổi yếu tố A (có thể là nồng độ ion cân, phòng thí nghiệm trong sản xuất, điều kiện tự nhiên...) có ảnh hưởng đến kết quả thực nghiệm (như độ hấp thụ quang, chiều cao pic, độ bền sản phẩm, nồng độ...). Mức thí nghiệm có thể là các mức nồng độ, các phòng sản xuất khác nhau, các công đoạn khác nhau...).

Để nghiên cứu ảnh hưởng của yếu tố A, người ta tiến hành k mức thí nghiệm, mỗi mức nghiên cứu lặp lại n lần, kết quả thí nghiệm là các giá trị y_{ij} (với i=1→k và j= 1→ n như bảng 5.1.

Bảng 5.1: Qui hoạch thực nghiệm phân tích phương sai 1 yếu tố k mức thí nghiệm, mỗi mức thí nghiệm lặp lại n lần.

Mức	a ₁	a ₂	a ₃	...	a _i	...	a _k
-----	----------------	----------------	----------------	-----	----------------	-----	----------------

Số lần TN						
1	y_{11}	y_{21}	y_{31}		y_{i1}	y_{k1}
2	y_{12}	y_{22}	y_{32}		y_{i2}	y_{k2}
3	y_{13}	y_{23}	y_{33}		y_{i3}	y_{k3}
...						
j	y_{1j}	y_{2j}	y_{3j}		y_{ij}	y_{kj}
...						
N	y_{1n}	y_{2n}	y_{3n}		y_{in}	y_{kn}
Tổng cột	$\sum_{j=1}^n y_{2j}$	$\sum_{j=1}^n y_{2j}$	$\sum_{j=1}^n y_{3j}$		$\sum_{j=1}^n y_{ij}$	$\sum_{j=1}^n y_{kj}$

Để so sánh sự sai khác giữa các kết quả khi thay đổi các mức của A, người ta so sánh phương sai do sự thay đổi các mức nghiên cứu gây nên với phương sai chung của thí nghiệm xem chúng có khác nhau đáng tin cậy hay không. Nếu sự khác nhau không đáng tin cậy thì có thể kết luận yếu tố A sẽ ảnh hưởng đáng kể đến kết quả thí nghiệm và ngược lại.

Việc so sánh phương sai được thực hiện qua chuẩn F.

$$F_{\text{tính}} = \frac{S_A^2}{S_{TN}^2} > 1 \quad \text{và so sánh với } F_{\text{chuẩn}}(P, f_A, f_{TN})$$

trong đó S_A^2 là phương sai của thí nghiệm khi thay đổi các mức khác nhau của yếu tố A.

S_{TN}^2 : là phương sai chung của thí nghiệm vì làm thí nghiệm bao giờ cũng mắc sai số.

f_A : bậc tự do của các mức nghiên cứu của yếu tố A đã làm; $f = k-1$

f_{TN} : bậc tự do của số nghiên cứu đã tiến hành trong qui hoạch nghiên cứu : $f_2 = k(n-1)$

Giả thiết thống kê là: $H_0 : S_A^2 \equiv S_{TN}^2$ và $H_a : S_A^2 \neq S_{TN}^2$

Vì $F > 1$ nên :

- Nếu $F_{\text{tính}} < F_{\text{bảng}}$ thì $F_{\text{tính}}$ không đáng tin cậy và có thể xem S_A^2 và S_{TN}^2 khác nhau không có nghĩa. Nói cách khác khi thay đổi các mức của yếu tố A đã tỏ ra không có tác động đến kết quả nghiên cứu.

- Nếu $F_{\text{tính}} > F_{\text{bảng}}$ thì $F_{\text{tính}}$ đáng tin cậy, tức là S_A^2 và S_{TN}^2 khác nhau có nghĩa hay yếu tố A có ảnh hưởng đến kết quả nghiên cứu.

Trong phần mềm thống kê có thể sử dụng trị số P (P_{value}) để so sánh với P_{α} . nếu $P_{\text{value}} < P_{\alpha} = 0,05$ thì khẳng định rằng không phải tất cả các giá trị trung bình ở các mức thí nghiệm khác nhau đều giống nhau. Nói cách khác là yếu tố A có ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm

Trong quá trình tính toán để tránh nhầm lẫn, người ta lập bảng các công đoạn tính phương sai để so sánh cho bài toán một yếu tố, k mức nghiên cứu và n lần lặp lại như sau:

Bảng 5.2: Bảng tính phương sai khi nghiên cứu ảnh hưởng của yếu tố A.

Nguồn biến thiên (Source of variation)	Bậc tự do (Degree of freedom) f	Tổng các bình phương (Sum of squares) $\sum (x_i - \bar{x})^2$	Trung bình bình phương (mean of square) S^2
A	k-1	$SS_A = SS_2 - SS_3$	$S_A^2 = \frac{SS_A}{k-1}$
Sai số thí nghiệm (residue error)	k(n-1)	$SS_{TN} = SS_1 - SS_3$	$S_{TN}^2 = \frac{SS_{TN}}{k(n-1)}$
Total	kn-1	$SS_{total} = SS_1 - SS_3$	

Các ký hiệu ở trên được tính như sau:

$$A_i = n \sum_{j=1}^n y_{ij} \text{ (tổng các giá trị trong một cột).}$$

$$\bar{A}_i = \frac{\sum A_i}{n} \text{ (trung bình cột)}$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \bar{A}_i \text{ (trung bình chung) (overall average)}$$

$$SS_2 = \sum_{i=1}^k A_i^2 \quad SS_3 = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^k A_i \right)^2 \text{ (SS: Sum of squares);}$$

(S^2 : mean of squares)

$$SS_1 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij})^2 \quad \text{với } A_i = \sum_{j=1}^n y_{ij} \text{ (tổng các giá trị trong một cột)}$$

$$F_{\text{tinh}} = \frac{S_A^2}{S_{TN}^2}$$

So sánh F_{tinh} với $F_{\text{bang}}(P, f_1, f_2)$ với $P=0,95$; $f_1=k-1$; $f_2=k(n-1)$.

Nếu $F_{\text{tinh}} < F_{\text{bang}}$ thì kết luận rằng yếu tố A gây ảnh hưởng không đáng kể đến kết quả thí nghiệm và ngược lại.

Thí dụ 5.2: Kết quả phân tích tổng hàm lượng Hg ($\mu\text{g/g}$) bằng phương pháp HPLC trong 3 loài động vật thân mềm (Rap., Nev., Sca.) ở 8 điểm ven bờ biển Bohai - Trung Quốc thu được như sau:

Địa điểm Loài	1	2	3	4	5	6	7	8
Rap.	0.042	0.063	0.059	0.038	0.053	0.199	0.060	0.038
Nev.	0.033	0.062	0.096	0.027	0.044	0.077	0.039	0.031
Sca.	0.005	0.044	0.068	0.016	0.014	0.099	0.021	0.026

Hãy dùng phương pháp phân tích phương sai một yếu tố để đánh giá xem loài và địa điểm có ảnh hưởng đến sự tích lũy Hg trong động vật thân mềm hay không.

Nguồn: W. Yawei et al. / *Environmental Pollution* 135 (2005) 457 - 467

(Nếu sử dụng phần mềm MINITAB 14 thì kết quả vẫn tắt thu được như sau:

Nguồn phương sai	DF	SS	MS	F	P
Loài (giữa các loài)	3	0.00476	0.00159	0.76	0.524
Sai số(trong một loài)	28	0.05816	0.00208		
Tổng	31	0.06292			

$S = 0.04558$ $R\text{-Sq} = 7.57\%$ $R\text{-Sq}(adj) = 0.00\%$

Individual 95% CIs For Mean Based on
Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----+
1	8	0.06900	0.05348	(-----*-----)
2	8	0.05113	0.02483	(-----*-----)
3	8	0.03663	0.03212	(-----*-----)
4	8	0.04263	0.06164	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----+
				0.025 0.050 0.075 0.100

Pooled StDev = 0.04558

Fisher 95% Individual Confidence Intervals

All Pairwise Comparisons among Levels of Muc

Simultaneous confidence level = 80.51%

Hãy giải thích kết quả trên

5.3. Phân tích phương sai hai yếu tố (two-way ANOVA)

Giả sử có hai yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm A và B. Yếu tố A có k mức nghiên cứu, yếu tố B có m mức nghiên cứu, mỗi mức thí nghiệm lặp lại n lần. Lập bảng qui hoạch nghiên cứu tác động của hai yếu tố đến kết quả thí nghiệm như bảng 5.3:

Bảng 5.3. Qui hoạch thực nghiệm phân tích phương sai 2, yếu tố A có k mức thí nghiệm, yếu tố B có m mức; mỗi mức thí nghiệm lặp lại n lần.

Yếu tố	A						
		a ₁	a ₂	...	a _i	...	a _k
B	b ₁	y ₁₁₁ , y ₁₁₂ , ..., y _{11n}	y ₂₁₁ , y ₂₁₂ , ..., y _{21n}		y _{i11} , y _{i12} , ..., y _{i1n}		y _{k11} , y _{k12} , ..., y _{k1n}
	b ₂	y ₁₂₁ , y ₁₂₂ , ..., y _{12n}	y ₂₂₁ , y ₂₂₂ , ..., y _{22n}		y _{i21} , y _{i22} , ..., y _{i2n}		y _{k21} , y _{k22} , ..., y _{k2n}
	...						
	b _j	y _{1j1} , y _{1j2} , ..., y _{1jn}	y _{2j1} , y _{2j2} , ..., y _{2jn}		y _{ij1} , y _{ij2} , ..., y _{ijn}		y _{kj1} , y _{kj2} , ..., y _{kjn}
	...						
	b _m	y _{1m1} , y _{1m2} , ..., y _{1mn}	y _{2m1} , y _{2m2} , ..., y _{2mn}		y _{im1} , y _{im2} , ..., y _{imn}		y _{km1} , y _{km2} , ..., y _{kmn}
	Tổng cột		A ₁	A ₂		A _i	

Các bước tính phương sai theo bảng trên lần lượt như sau:

$$Y_{ij} = \sum_{u=1}^n y_{iju} \quad (\text{tổng các kết quả nghiên cứu trong 1 ô}) \quad Y_{ij}^2 = \left(\sum_{u=1}^n y_{iju} \right)^2$$

$$A_i = \sum_{j=1}^m \sum_{u=1}^n y_{iju} = \sum_{j=1}^m Y_{ij} \quad (\text{tổng các kết quả nghiên cứu trong 1 cột})$$

$$B_j = \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^n y_{iju} = \sum_{i=1}^k Y_{ij} \quad (\text{tổng các kết quả nghiên cứu trong một hàng})$$

$$Y_{iju} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \sum_{u=1}^n y_{iju} = \sum_{i=1}^k A_i = \sum_{j=1}^m B_j \quad (\text{tổng các cột} = \text{tổng các hàng})$$

$$SS_1 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \sum_{u=1}^n y_{iju}^2 \quad SS_2 = \frac{1}{m.n} \sum_{i=1}^k A_i^2 \quad SS_3 = \frac{1}{k.n} \sum_{j=1}^m B_j^2$$

$$SS_4 = \frac{1}{k.m.n} \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \sum_{u=1}^n y_{iju} \right)^2 = \frac{1}{k.m.n} \left(\sum_{i=1}^k A_i \right)^2 = \frac{1}{k.m.n} \left(\sum_{j=1}^m B_j \right)^2$$

Mẫu kết quả tính toán ANOVA được trình bày trong bảng 5.4

Bảng 5.4: Bảng phân tích phương sai hai yếu tố

Nguồn biến thiên (<i>Source of variation</i>)	Bậc tự do (<i>Degrees of freedom</i>) f	Tổng các bình phương (<i>Sum of squares</i>) $\sum (x_i - \bar{x})^2$	Trung bình bình phương (<i>Mean of square</i>) S^2
A	k-1	$SS_A = SS_2 - SS_4$	$S_A^2 = \frac{SS_A}{k-1}$
B	m-1	$SS_B = SS_3 - SS_4$	$S_B^2 = \frac{SS_B}{m-1}$
AB	(k-1).(m-1)	$SS_{AB} = SS_{\text{total}} - SS_A - SS_B - SS_c$ $SS_{AB} = SS_1 - SS_2 - SS_3 + SS_4$	$S_{AB}^2 = \frac{SS_{AB}}{(k-1)(m-1)}$
Sai số thí nghiệm (<i>Residue error</i>)	mk(n-1)	$SS_c = SS_{\text{total}} - SS_A - SS_B$ $SS_c = SS_1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m Y_{ij}^2$	$S_e^2 = \frac{SS_e}{mk(n-1)}$
Tổng	mk(n-1)	$SS_{\text{total}} = SS_1 - SS_4$	

Trong đó:

S_A^2 và S_B^2 : phương sai đặc trưng cho ảnh hưởng của yếu tố A và B đến kết quả thí nghiệm.

$$F_A = \frac{S_A^2}{S_e^2}; F_B = \frac{S_B^2}{S_e^2}; F_{AB} = \frac{S_{AB}^2}{S_e^2}$$

S_{AB}^2 : phương sai đặc trưng cho ảnh hưởng tương hỗ của cả hai yếu tố A và B đến kết quả thí nghiệm.

S_e^2 : phương sai đặc trưng cho sai số thí nghiệm.

Bậc tự do:

$$f_A = k-1; f_B = m-1; f_{AB} = (k-1).(m-1); f_c = m.k.(n-1)$$

So sánh F_A , F_B , F_{AB} với giá trị F_{bang} với $P=0,95$; $f_1= f_A$ hoặc f_B hoặc f_{AB} và $f_2= f_c$ và kết luận về mức độ ảnh hưởng của từng yếu tố đến kết quả thí nghiệm như phần 5.1.

Thí dụ 5.3: Trong thực nghiệm so sánh khả năng tách loại Cu^{2+} trong nước của nhựa vòng càng (% Cu^{2+}) một người phân tích làm thí nghiệm phân tích phương sai 2 yếu tố là 5 ngày làm thí nghiệm và 4 loại nhựa. Mỗi thí nghiệm làm lặp lại hai lần. Kết quả thu được ở bảng dưới đây.

Hãy đánh giá xem có sự khác nhau có nghĩa của các loại nhựa theo thời gian hay không cũng như có sự tương tác của hai yếu tố nghiên cứu hay không. Biểu diễn kết quả tính được vào bảng ANOVA. Lấy $P=0,95$.

		Loại 1	Loại 2	Loại 3	Loại 4
Ngày	1	20,2	6,8	45,5	20,1
		20,2	7,2	47,0	20,9
	2	28,1	22,6	15,5	7,5
		29,6	23,5	16,0	8,6
	3	8,7	38,7	6,7	52,7
		9,0	38,2	7,1	53,0
	4	30,4	50,6	18,9	60,4
		30,9	51,1	17,6	61,2
	5	50,7	18,8	30,5	67,6
		50,5	18,5	30,9	67,2

Nguồn:

(Sinh viên tự giải theo công thức tính toán đã nêu).

Hướng dẫn: Sử dụng phần mềm MINITAB, số liệu được nhập vào dạng sau:

Cột thứ nhất là kết quả % Cu từ trên xuống dưới theo thứ tự từng ngày và từng loại

Cột thứ hai là ngày phân tích theo thứ tự 8 số liệu là 1(ngày thứ 1) sau đó đến 8 số liệu là 2 (ngày thứ hai)... Cột thứ ba là loại nhập theo thứ tự 1, 1; 2, 2; 3, 3 ; 4, 4 ; 5, 5,... lần lượt từ ngày 1 đến ngày 5.

Vào Stat->ANOVA->2-way.

Chọn response là %Cu

Row factor là ngày

Column factor là loại

Và đánh dấu vào display mean

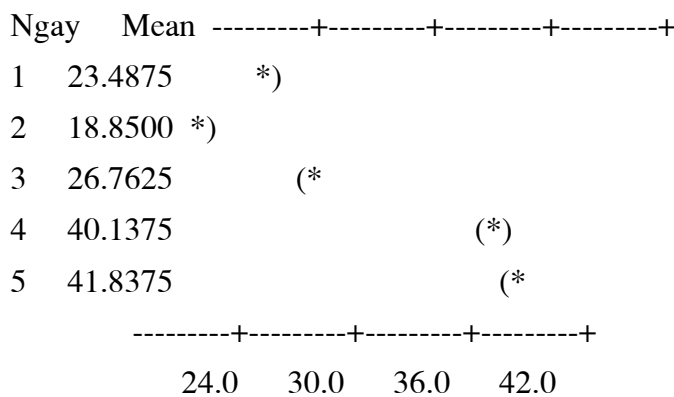
Kết quả thu được như sau:

Source	DF	SS	MS	F	P
Ngày	4	3359.0	839.761	3205.20	0.000

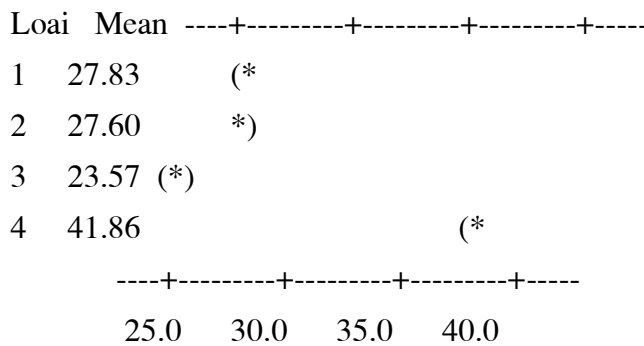
Loai	3	1922.9	640.962	2446.42	0.000
Interaction	12	8267.9	688.992	2629.74	0.000
Error (within)	20	5.2	0.262		
Total	39	13555.1			

S = 0.5119 R-Sq = 99.96% R-Sq(adj) = 99.92%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev



Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev



Kết quả trên cho thấy tất cả các trị số P của ngày, loại và ảnh hưởng tương hỗ của chúng (interaction) đều bằng 0.000 tức là nhỏ hơn $\alpha=0,05$ chứng tỏ có ảnh hưởng có nghĩa đến khả năng loại Cu trong nước. Sự phân bố giá trị trung bình của % Cu theo ngày và theo loại nhựa đều cho thấy càng tăng thời gian thì khả năng hấp thụ Cu càng lớn và tốt nhất ở loại nhựa thứ 5.

5.4. BÀI TOÁN PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI 3 YẾU TỐ TRỞ LÊN- PHƯƠNG PHÁP Ô VUÔNG LATINH

Trong trường hợp cần nghiên cứu ảnh hưởng của 3 yếu tố trở lên, để xây dựng bảng qui hoạch thực nghiệm, người ta sử dụng phương pháp ô vuông La tinh (*Latin square*).

Nguyên tắc: không để một điều kiện nghiên cứu xác định lặp lại trong một hàng hay một cột. Nói cách khác trong bảng qui hoạch thực nghiệm không có hai ô giống nhau.

Giả thiết có 3 yếu tố A, B, C, mỗi yếu tố có 4 mức nghiên cứu. Mỗi ô mô tả một điều kiện nghiên cứu là tổ hợp các mức nghiên cứu của 3 yếu tố. Thí dụ: ô số 1 khi làm thí nghiệm lấy mức a_1 , b_1 và c_1 .

Ta có bảng qui hoạch thực nghiệm như sau:

Bảng 5.5: Qui hoạch thực nghiệm phân tích phương sai 3 yếu tố, mỗi yếu tố 4 mức thí nghiệm.

	b_1	b_2	b_3	b_4	Tổng hàng
a_1	c_1 $y_{1111}; y_{1112}; y_{1113}$	c_2 $y_{2121}; y_{2122}; y_{2123}$	c_3 $y_{3131}; y_{3132}; y_{3133}$	c_4 $y_{4141}; y_{4142}; y_{4143}$	A_1
a_2	c_2 $y_{1221}; y_{1222}; y_{1223}$	c_3 $y_{2231}; y_{2232}; y_{2233}$	c_4 $y_{3241}; y_{3242}; y_{3243}$	c_1 $y_{4211}; y_{4212}; y_{4213}$	A_2
a_3	c_3 $y_{1331}; y_{1332}; y_{1333}$	c_4 $y_{2341}; y_{2342}; y_{2343}$	c_1 $y_{3311}; y_{3312}; y_{3313}$	c_2 $y_{4321}; y_{4322}; y_{4323}$	A_3
a_4	c_4 $y_{1441}; y_{1442}; y_{1443}$	c_1 $y_{2411}; y_{2412}; y_{2413}$	c_2 $y_{3421}; y_{3422}; y_{3423}$	c_3 $y_{4431}; y_{4432}; y_{4433}$	A_4
Tổng cột	B_1	B_2	B_3	B_4	Y^*

Cách tính các giá trị trong bảng trên như sau:

$$A_1 = y_{1111} + y_{1122} + y_{1133} + y_{1144}$$

A_1 : tổng các giá trị y (y là giá trị trung bình của 3 lần thí nghiệm lặp lại của cùng 1 ô trong cùng điều kiện), có mức a_1 (tức là tổng trung bình của các kết quả của các ô trong hàng a_1).

Tương tự ta có các giá trị khác:

A_2, A_3, A_4 là tổng các kết quả có mức a_2, a_3, a_4 .

$B_1 \dots B_4$ là tổng các kết quả có mức b_1, b_2, b_3, b_4 .

$C_1 \dots C_4$ là tổng các kết quả có mức c_1, c_2, c_3, c_4 .

$$Y^* = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = B_1 + B_2 + B_3 + B_4 = C_1 + C_2 + C_3 + C_4$$

$$SS_1 = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n y_{ij}^2 \text{ (tổng bình phương các giá trị có mặt trong bảng).}$$

$$SS_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i^2$$

$$SS_3 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n B_j^2$$

$$SS_4 = \frac{1}{n} \sum_{q=1}^n C_q^2$$

$$SS_5 = \frac{1}{n^2} \left(\sum_{i=1}^n A_i \right)^2 = \frac{1}{n^2} \left(\sum_{j=1}^n B_j \right)^2 = \frac{1}{n^2} \left(\sum_{q=1}^n C_q \right)^2$$

$$F_A = \frac{S_A^2}{S_e^2}$$

$$F_B = \frac{S_B^2}{S_e^2}$$

$$F_C = \frac{S_C^2}{S_e^2}$$

Bảng phân tích phương sai trong trường hợp này có dạng sau:

Bảng 5.5: Bảng phân tích phương sai ba yếu tố

Nguồn biến thiên (Source of variation)	Bậc tự do (Degrees of freedom) f	Tổng các bình phương (Sum of squares) $\sum (x_i - \bar{x})^2$	Trung bình bình phương (Mean of square) S^2
A	n-1	$SS_A = SS_2 - SS_5$	$S_A^2 = \frac{SS_A}{n-1}$
B	n-1	$SS_B = SS_3 - SS_5$	$S_B^2 = \frac{SS_B}{n-1}$
C	n-1	$SS_C = SS_4 - SS_5$	$S_C^2 = \frac{SS_C}{n-1}$
Sai số thí nghiệm (Residue error)	(n-1)(n-2)	$SS_e = SS_{\text{total}} - SS_A - SS_B - SS_C$	$S_e^2 = \frac{SS_e}{(n-1)(n-2)}$
Tổng	$n^2 - 1$	$SS_{\text{total}} = SS_1 - SS_5$	

So sánh các giá trị tính toán với giá trị tra bảng $F_{\text{bang}}(P, f_1, f_2)$ với $P=0,95$; $f_1=n-1$ và $f_2=(n-1)(n-2)$ sau đó kết luận về mức độ ảnh hưởng của từng yếu tố đến kết quả thí nghiệm như phần 5.1

Phương pháp này được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiều yếu tố trong nông nghiệp, y học sinh học, xã hội học...

Thí dụ 5.4: Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ thuốc thử o-phenantrolin (A), pH dung dịch (B) và nhiệt độ (C) đến độ hấp thụ quang của dung dịch phức màu Fe(II)-o-phenantrolin, người ta tiến hành thí nghiệm theo phương pháp ô vuông la tinh với 3 yếu tố ảnh hưởng, 4 mức thí nghiệm. Kết quả trung bình (sau 3 lần làm lặp lại) như

sau:

	b_1	b_2	b_3	b_4
a_1	c_1 0,351	C_2 0,522	c_3 0,245	c_4 0,248
a_2	c_2 0,356	C_3 0,258	c_4 0,452	c_1 0,526
a_3	c_3 0,211	C_4 0,356	c_1 0,456	c_2 0,521
a_4	c_4 0,169	C_1 0,254	c_2 0,255	c_3 0,452

Hãy đánh giá xem có ảnh hưởng có nghĩa của các yếu tố đến độ hấp thụ quang của dung dịch phức màu hay không? Biểu diễn kết quả tính được vào bảng ANOVA. Lấy $P=0,95$.

Hướng dẫn: Nhập các số liệu trong bảng trên vào chương trình MINITAB 14. Cột kết quả được vào theo thứ tự từ trái sang phải và từ trên xuống dưới trong bảng trên. Ba cột kèm theo là các biến A, B, C. Trong đó cột A được nhập các số 1, 2, 3, 4, thay cho $a_1 \dots a_4$, tương tự cho các cột B và C. Số liệu sau khi nhập vào MINITAB có dạng:

Abs	A	B	C
0.351	1	1	1
0.522	1	2	2
0.245	1	3	3
0.248	1	4	4
0.356	2	1	2
0.258	2	2	3
0.452	2	3	4
0.526	2	4	1
0.211	3	1	3
0.350	3	2	4
0.456	3	3	1
0.521	3	4	2

0.169	4	1	4
0.254	4	2	1
0.255	4	3	2
0.452	4	4	3

Vì các số liệu không phải là ma trận cân bằng do vậy không dùng *balanced ANOVA* mà phải dùng dạng *General linear Model*

Vào *STAT->ANOVA->General linear Model*. Nhập response là cột độ hấp thụ quang, Model là cột A, B, C, random factor chọn A, B. Trong results chọn: *In addition, coefficient for covariate term table of unusual observation*. Và bấm vào *OK*. Kết quả thu được như sau:

General Linear Model: Do hap thu quang versus A, B, C

Factor	Type	Levels	Values
A	random	4	1, 2, 3, 4
B	random	4	1, 2, 3, 4
C	fixed	4	1, 2, 3, 4

Analysis of Variance for Do hap thu quang, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	3	0.03245	0.03245	0.01082	0.74	0.568
B	3	0.05463	0.05463	0.01821	1.24	0.375
C	3	0.04671	0.04671	0.01557	1.06	0.434
Error	6	0.08827	0.08827	0.01471		
Total	15	0.22206				

S = 0.121289 R-Sq = 60.25% R-Sq(adj) = 0.63%

Kết quả tính toán cho thấy cả 3 yếu tố A, B, C đều có giá trị $P > 0,05$ tức là cả 3 yếu tố không ảnh hưởng có nghĩa đến kết quả thí nghiệm.

(Sinh viên tự giải bằng cách tính toán theo công thức).

Chương 6: PHÂN TÍCH TƯƠNG QUAN VÀ HỒI QUI

Trong thực tế phân tích, để xác định hàm lượng chất người ta thường sử dụng phân tích hoá học và phân tích công cụ.

- Phân tích hoá học được sử dụng rộng rãi do có độ chính xác cao, làm ít thí nghiệm với số ít mẫu, và được áp dụng để phân tích những mẫu chuẩn. Tuy nhiên, phương pháp này có giới hạn phát hiện thấp và tốn nhiều thời gian phân tích.

- Phân tích công cụ chiếm hơn 90 % các phép phân tích do:

+ Độ nhạy cao, xác định được đồng thời nhiều nguyên tố, phân tích được số lượng lớn mẫu cùng một lúc, vì vậy tốn ít thời gian phân tích, giá thành phân tích rẻ hơn so với phân tích hoá học .

+ Phân tích công cụ kết nối được với máy tính, do đó có thể tự động hoá, xử lý số liệu trên máy tính, đánh giá thống kê và so sánh được các số liệu lưu trữ trong bộ nhớ.

Tuy nhiên, các phương pháp phân tích công cụ luôn cần định chuẩn (có mẫu chuẩn). Từ số liệu thu được đối với các mẫu chuẩn, dựng đường biểu diễn tín hiệu phân tích theo nồng độ chất định phân để tìm phương trình hồi qui và độ chính xác của phương pháp phân tích dựa trên phân tích hồi qui. Mặc dù vậy, không phải giữa 2 biến ngẫu nhiên luôn có tương quan, do đó cần phải kiểm tra bằng phân phối 2 chiều. Nói cách khác, cần phải trả lời được các câu hỏi sau:

- Đường chuẩn có tuyến tính không? Nếu là đường cong thì dạng biểu diễn là gì?

- Mỗi điểm trên đường chuẩn đều mắc sai số khi phân tích. Vậy đường biểu diễn nào sẽ đi qua tất cả các điểm thực nghiệm này?

- Giả thiết đường chuẩn là thực sự tuyến tính thì sai số và giới hạn tin cậy của nồng độ xác định được là bao nhiêu?

-Giới hạn phát hiện của phương pháp là bao nhiêu?

6.1. Phân tích tương quan (*correlation analysis*)

Phân tích tương quan được dùng để đánh giá mối quan hệ giữa hai hay nhiều biến thông qua hệ số tương quan. Hai loại hệ số tương quan thường dùng nhất là hệ số tương quan Pearson hoặc Spearman.

Hệ số tương quan r biểu thị mức độ quan hệ tuyến tính giữa hai biến và tính được nếu tập số liệu thoả mãn các điều kiện sau:

- Các tập số liệu (các biến) tuân theo phân phối chuẩn.

- Giá trị các biến là độc lập nhau.

- Phải loại bỏ giá trị bất thường trước khi tính hệ số tương quan. Trường hợp nếu không tuân theo phân phối chuẩn thì nên sử dụng hệ số tương quan phân hạng Spearman.

6.1.1. Cách tính hệ số tương quan Pearson (*the product-moment correlation coefficient*)

Hệ số tương quan được tính theo công thức sau:

$$r = \frac{COV_{xy}}{S_x S_y}$$

với COV là đồng phương sai của hai tập số liệu X và Y và được tính theo công thức:

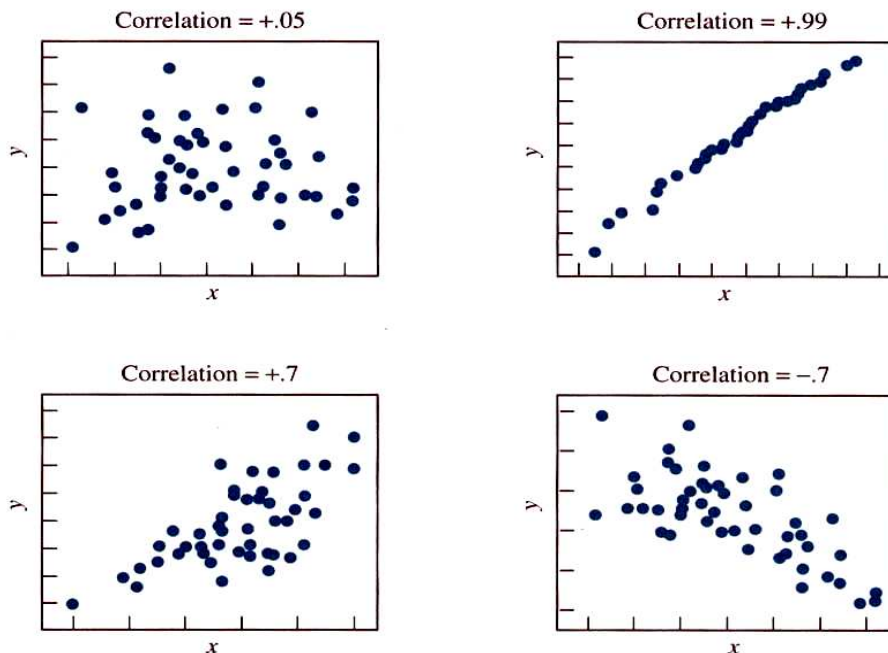
$$COV_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n}$$
 với n là số giá trị trong tập số liệu X và Y

Do vậy

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)^2}{\sqrt{(\sum (x_i - \bar{x})^2)(\sum (y_i - \bar{y})^2)}} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum (x_i - \bar{x})^2)(\sum (y_i - \bar{y})^2)}} =$$

$$\frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n})(\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n})}}$$

Khi $r = \pm 1$ thì tập hợp các điểm (x_i, y_i) hầu như nằm trên đường thẳng tức là hai biến có tương quan tuyến tính tuyệt đối. Khi $r > 0$ thì x và y có quan hệ đồng biến còn $r < 0$ thì x và y có quan hệ nghịch biến. Khi $r = 0$ thì x và y không có quan hệ tuyến tính. Giá trị tuyệt đối của r cho biết mức độ quan hệ tuyến tính của x và y. Trong một số trường hợp có thể tính hệ số xác định (r^2) tức là phần phương sai của một biến được dự đoán bởi biến kia theo tổng phương sai. Ví dụ, $r^2 = 0,88$ có nghĩa là x chiếm 88 % phương sai của x và y. Một số thí dụ về mức độ tương quan hai biến trong hình 6.1:



Hình 6.1: Đồ thị biểu diễn mức độ tương quan giữa hai đại lượng đo

Những yếu tố ảnh hưởng lớn đến hệ số tương quan là:

- + Khoảng biến đổi của các số liệu trong tập số liệu.
- + Độ không đồng nhất của mẫu.
- + Sai số thô.

Thí dụ 6.1:

Phân tích hàm lượng gluco trong mẫu theo phương pháp đường chuẩn. Sự phụ thuộc giữa độ hấp thụ quang và nồng độ gluco trong mẫu như sau:

Nồng độ gluco mM	0	2	4	6	8	10
Độ hấp thụ quang	0,002	0,150	0,294	0,434	0,570	0,704

SV hãy vận dụng công thức nêu trên để tính hệ số tương quan Pearson r và kết luận mức độ tương quan tuyến tính giữa hai đại lượng nêu trên.

Để trả lời câu hỏi về hai biến X và Y đang xét thật sự có tương quan tuyến tính hay không chúng ta có thể sử dụng chuẩn student để kiểm tra bằng cách tính giá trị t và so sánh với giá trị t trong bảng cho trước.

$$t = \frac{|r| \cdot \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

với r là hệ số tương quan Pearson, n là số thí nghiệm hay số số liệu trong mỗi biến. Sau đó, so sánh giá trị $t_{\text{tính}}$ với $t_{\text{chuẩn}}$ tra bảng ở độ tin cậy thống kê mong muốn (thường chọn $P=0,95$), số bậc tự do $f=n-2$.

Giả thiết "không" là giả thiết giữa X và Y không có tương quan đạt được khi

$t_{\text{tính}} < t_{\text{tra bảng}}$. Nếu $t_{\text{tính}} > t_{\text{tra bảng}}$ thì x và y có tương quan tuyến tính.

Nếu tính toán bằng các phần mềm thống kê, có thể sử dụng giá trị P (P_{value}) và so sánh với độ không tin cậy . Thông thường nếu $P_{\text{value}} < 0,01$ thì kết luận rằng hai biến có tương quan tuyến tính ở độ tin cậy 99%. Kết luận tương tự nếu $P_{\text{value}} < 0,05$.

Thí dụ 6.2: Khi so sánh kết quả phân tích được làm bởi hai phương pháp A và B người ta tính được $r=0,65$. Số mức hàm lượng đem phân tích là $n=11$.

Theo công thức trên có thể tính được:

$$t = \frac{0,65 \sqrt{11-2}}{\sqrt{1-0,65^2}} = 5,57$$

tra bảng giá trị t ở bậc tự do $f=9$ và độ tin cậy thống kê 95 % ta có $t = 2,26$

Như vậy giá trị t tính toán vẫn lớn hơn giá trị t trong bảng, nói cách khác có thể xem phương pháp A phù hợp với phương pháp B và ngược lại.

6.1.2. Hệ số tương quan Spearman (rs): Hệ số này cũng được dùng để biểu thị mức độ tương quan hai biến nhưng khác với hệ số tương quan Pearson, nó xếp thứ hạng mỗi biến thay vì tính giá trị.

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^N d^2}{N(N^2 - 1)}$$

ở đây d là sự khác nhau giữa các thứ hạng trong hai phương pháp xếp hạng.

Khi $N \geq 10$ thì r_s có thể được dùng để tính giá trị t theo phương trình trên.

6.1.3. Hệ số tương quan Kendall :

Hệ số này phức tạp hơn Spearman và chỉ nên dùng khi có nhiều hơn 2 tập số liệu cần so sánh và được tính như là hiệu số của cặp phù hợp trừ đi hiệu số cặp không phù hợp.

Cặp phù hợp là khi $(x_i - x_j) * (y_i - y_j) > 0$

Cặp không phù hợp khi $(x_i - x_j) * (y_i - y_j) < 0$.

6.1.4. Tương quan từng phần (r_p): dùng để chỉ mức độ tương quan hai biến trong cùng mẫu và được dùng trong các trường hợp sau:

- + Tương quan từng phần giữa hai biến
- + Tương quan từng phần giữa nhiều biến trong tập số liệu
- + Tương quan từng phần giữa nhiều tập biến.

Thí dụ 6.3: Khi phân tích hàm lượng các kim loại (mg/kg mẫu khô) Ti, Mn, Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr trong mẫu bùn ở các cống thoát nước trong đô thị theo phương pháp ICP-AES, thu được các kết quả sau:

Mẫu	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
1	1247.0	210.5	579.0	51156	31.9	113.0	1001.8	106.0
2	1022.0	88.7	420.0	22960	28.5	128.2	512.2	160.6
3	1187.0	210.8	479.3	26494	73.7	243.1	965.0	*
4	1003.0	104.3	462.5	26079	34.4	249.3	497.6	103.6
5	767.7	147.0	379.2	37854	58.7	126.9	724.6	197.1
6	726.3	32.6	300.7	20503	57.2	207.7	667.8	56.5
7	972.2	45.1	639.6	34584	38.7	184.3	1257.0	104.9
8	*	73.8	524.6	26171	35.3	156.1	839.1	196.0
9	943.0	*	510.0	36990	*	235.9	*	255.4
10	699.2	65.9	429.9	23760	29.2	378.5	810.4	64.0
11	614.4	49.7	295.1	24717	13.9	366.1	494.8	199.3
12	1145.0	50.7	369.9	37912	27.1	259.8	1179.0	283.5

13	905.8	128.9451.3	52115	32.2	356.5	*	378.6	
14	*	59.6	510.8	39931	38.0	131.3	706.5	312.3
15	898.0	74.7	377.7	26779	34.1	89.6	381.1	108.6
16	558.9	101.8	397.9	21001	24.5	235.9	439.6	183.9
17	1217.0	53.3	528.4	23656	23.8	139.0	990.5	83.6
18	1160.0	71.9	633.5	31204	37.6	143.1	*	98.0
19	955.3	100.7	469.2	26171	30.5	189.7	839.1	207.8

Những số liệu ký hiệu dấu * là những số liệu thô đã được loại bỏ. Khi tính toán, thông thường phần mềm thống kê sẽ xem những số liệu này có giá trị bằng giá trị trung bình của tập số liệu.

Sử dụng phần mềm thống kê MINITAB 14, vào Stat-> basic Statistics-> Correlation. Nhập Variable là các cột chứa hàm lượng 8 kim loại và chọn mục display P-value.

Kết quả thu được như sau:

	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Cr	0.334						
	0.205						
Mn	0.638	0.184					
	0.006	0.465					
Fe	0.356	0.424	0.345				
	0.161	0.079	0.147				
Ni	0.151	0.434	0.034	0.028			
	0.578	0.072	0.894	0.911			
Cu	-0.452	-0.098	-0.365	-0.032	-0.218		
	0.068	0.697	0.124	0.898	0.385		
Zn	0.592	0.087	0.595	0.477	0.173	-0.022	
	0.026	0.747	0.015	0.062	0.521	0.934	
Pb	-0.065	0.129	-0.113	0.551	-0.150	0.250	0.040
	0.810	0.621	0.655	0.018	0.566	0.316	0.888

Cell Contents: Pearson correlation

P-Value

Giá trị trong mỗi ô gồm hệ số tương quan Pearson và giá trị P. Hãy kết luận về chiều hướng và mức độ tương quan giữa hàm lượng các kim loại nêu trên.

6.2. Phương pháp bình phương tối thiểu

Giả sử có 2 tập số liệu : **x**: $x_1 x_2 x_3 x_4 x_5 \dots$ (nồng độ)

y: $y_1 y_2 y_3 y_4 y_5 \dots$ (tín hiệu phân tích)

Đường chuẩn sẽ biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính giữa tín hiệu đo và nồng độ chất định phân nếu phương trình hồi qui có dạng $y = a + bx$. Trong đó a là điểm cắt trục tung của đường biểu diễn (đường chuẩn) và b là độ dốc của đường chuẩn. Trong thực tế phân tích, khi hệ số tương quan $r > 0,99$ có thể xem có tương quan tuyến tính tốt giữa x và y và phương trình hồi qui được dùng để định lượng y theo x .

Từ các điểm trên đồ thị $(x_1; y_1)$ $(x_2; y_2)$ $(x_n; y_n)$ ta sẽ tìm được điểm trọng tâm (*centroid of all points*) $(\bar{x}; \bar{y})$.

Khi có quan hệ tuyến tính giữa biến độc lập x (nồng độ) và biến phụ thuộc y (tín hiệu phân tích) thì vấn đề quan trọng là làm thế nào để tìm được đường thẳng đúng nhất đi qua tất cả các điểm trên đường chuẩn (trong khi mỗi điểm thực nghiệm đều mắc sai số)? Do đó, cần tối thiểu hoá độ lệch (có giá trị dương hoặc âm) giữa các giá trị thực nghiệm y_i và giá trị \hat{y}_i tính được theo phương trình hồi qui biểu diễn quan hệ tuyến tính giữa x và y theo tổng bình phương số dư (*sum of square of the residuals*). Vì vậy phương pháp này còn gọi là phương pháp bình phương tối thiểu.

Nếu các giá trị thực nghiệm được biểu diễn bằng phương trình $y=ax +b$ trong đó a là điểm cắt trục tung của đường chuẩn (*intercept*) và b là độ dốc của đường chuẩn (*slope*) thì sự sai khác giữa giá trị thực nghiệm y_i và giá trị tính theo phương trình là:

$$\Delta y_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - a - b \cdot x_i$$

Bình phương sự sai khác này có dạng :

$$\Delta y_i^2 = (y_i - a - b \cdot x_i)^2 = y_i^2 + a^2 + b^2 x_i^2 - 2ay_i - 2bx_i y_i + 2abx_i^2.$$

Lấy tổng các giá trị Δy_i^2 cho N điểm thực nghiệm trên đường chuẩn thì :

$$\sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i)^2 + n \cdot a^2 + b^2 \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - 2a \sum_{i=1}^n y_i - 2b \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) + 2ab \sum_{i=1}^n x_i$$

Để sự sai khác giữa y_i và y nhỏ nhất, người ta tìm $\Delta y_i \rightarrow 0$, hay

$$\begin{cases} \frac{\partial \sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^n y_i + 2b \sum_{i=1}^n x_i + 2n \cdot a = 0 \\ \frac{\partial \sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) + 2b \sum_{i=1}^n (x_i)^2 + 2a \sum_{i=1}^n x_i = 0 \end{cases}$$

Giải hệ hai phương trình trên thu được

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

Từ các giá trị thực nghiệm x_i và y_i sẽ tìm được phương trình hồi qui $y=a+bx$ và hệ số tương quan r .

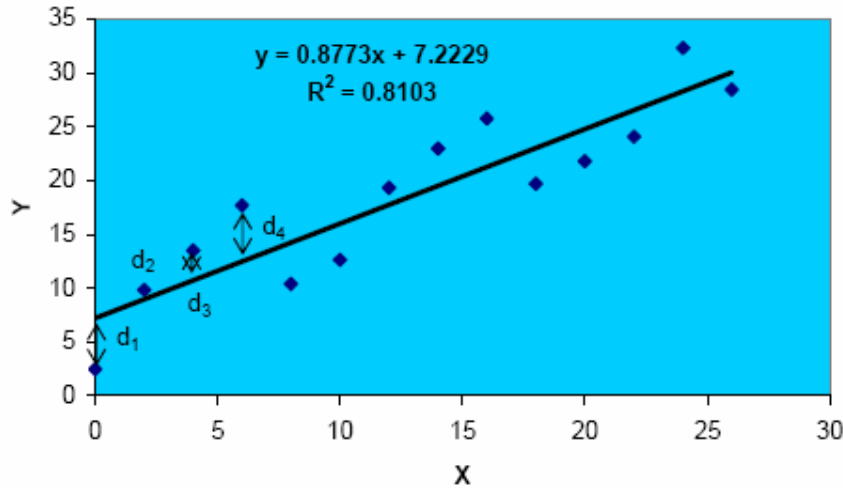
Tính sai số của b và a trong phương trình hồi quy

Độ lệch chuẩn của a và b tùy thuộc vào mỗi điểm thực nghiệm sai khác bao nhiêu so với điểm trên đường chuẩn (d_i). d_i được gọi là độ lệch hay số dư (residual)

$$d_i = y_i - \hat{y} = y_i - a - b \cdot x_i$$

Trong đó: y_i giá trị thu được từ thực nghiệm

\hat{y} giá trị tính theo phương trình hồi quy.



Hình 6.2: Phương pháp bình phương tối thiểu

Vì a, b là các đại lượng đo gián tiếp, do đó:

$$Sa^2 = \left(\frac{\partial a}{\partial y_1}\right)^2 \cdot Sy_1^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial y_2}\right)^2 \cdot Sy_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial a}{\partial y_n}\right)^2 \cdot Sy_n^2$$

$$Sb^2 = \left(\frac{\partial b}{\partial y_1}\right)^2 \cdot Sy_1^2 + \left(\frac{\partial b}{\partial y_2}\right)^2 \cdot Sy_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial b}{\partial y_n}\right)^2 \cdot Sy_n^2$$

Xem $Sy_1^2 = Sy_2^2 = \dots = Sy_n^2 = Sy^2$ (phương sai của y).

S_y được gọi là độ lệch chuẩn của mô hình (*standard deviation of fit*) (đôi khi ký hiệu là $S_{y/x}$)

$$\text{Với } Sy^2 = \frac{\sum (y_i - a - bx_i)^2}{n - 2}; \quad b = \frac{n(x_1 y_1 + \dots + x_n y_n) - \sum x_i (y_1 + \dots + y_n)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$\text{Nhu vậy } \left(\frac{\partial b}{\partial y_1}\right)^2 = \frac{(nx_1 - \sum x_i)^2}{MS^2} = \frac{n^2 x_1^2 + (\sum x_i)^2 - 2nx_1 \cdot \sum x_i}{MS^2}$$

$$\text{với } MS = N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2$$

$$\text{Tương tự: } \left(\frac{\partial b}{\partial y_2}\right)^2 = \frac{(nx_2 - \sum x_i)^2}{MS^2} = \frac{n^2 x_2^2 + (\sum x_i)^2 - 2nx_2 \cdot \sum x_i}{MS^2}$$

Do đó :

$$\left(\frac{\partial b}{\partial y_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial b}{\partial y_n}\right)^2 = \frac{n^2 \sum x_i^2 + n(\sum x_i)^2 - 2n(\sum x_i)^2}{MS^2} = \frac{n^2 \sum x_i^2 - n(\sum x_i)^2}{MS^2} = \frac{n}{MS}$$

$$\text{Vậy } Sb^2 = Sy^2 \cdot \frac{N}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{S_y^2}{(\sum x_i - \bar{x})^2}$$

$$Sa^2 = Sy^2 \cdot \frac{N \sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = S_y^2 \frac{\sum x_i^2}{(\sum x_i - \bar{x})^2}$$

Từ các giá trị phương sai của a và b có thể tính được độ lệch chuẩn S_a , S_b

$$S_b = \frac{S_y}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad S_a = \frac{S_y \sqrt{\sum_i x_i^2}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Khoảng tin cậy của a và b được tính là : $b \pm t \cdot S_b$ và $a \pm t \cdot S_a$

Như vậy, phương trình hồi qui đầy đủ có dạng: $y = (a \pm t \cdot S_a) + (b \pm t \cdot S_b) \cdot x$

Thí dụ 6.4: kết quả phân tích hàm lượng Ca theo phương pháp FIA như sau:

Nồng độ (ppm)	0	2	4	6	8	10	12	$X_{TB}=7$
$x_i - X_{TB}$		-5	-3	-1	1	3	5	
Chiều cao pic (cm)	2,1	5,0	9,0	12,6	17,3	21,0	24,7	
Δy		2,9	6,9	10,5	15,2	18,9	22,6	$y_{TB}=12,8$
$Y_i - Y_{TB}$		-9,9	-5,9	-2,3	2,4	6,1	9,8	

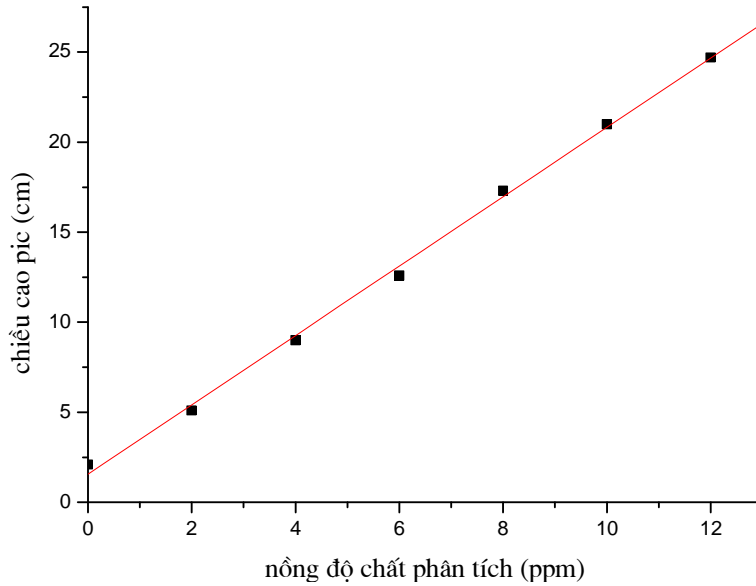
Kết quả tính toán theo phần mềm thống kê Origin 6.0 thu được như sau:

	Par.	Error				
A	1,52786	0,29494	R	SD	N	P
B	1,93036	0,0409	0,99888	0,43285	7	<0,001

Theo các kết quả trên ta có: $a=1,528$; $b= 1,930$; $S_a =0,295$; $S_b=0,041$. Độ lệch chuẩn của phương trình là: $S_y=0,4329$. Hệ số tương quan $r=0,9988$.

Tra bảng giá trị chuẩn t với bậc tự do $f=5$, độ tin cậy 95% có $t=2,57$.

Phương trình hồi qui của đường chuẩn trên sẽ có dạng: $Y=(1,53 \pm 0,76) + (1,93 \pm 0,11)x$.



Hình 6.3: Đường chuẩn biểu thị quan hệ tuyến tính giữa chiều cao pic và nồng độ chất phân tích

Tính nồng độ chất định phân:

Từ phương trình hồi qui tìm được, khi mẫu định phân có giá trị đại lượng cần đo y thì có thể tính được nồng độ chưa biết x .

Nếu đường chuẩn có phương trình $y = a + bx$ thì sai số phương pháp phân tích gồm 3 sai số riêng phần và kết quả phân tích mắc sai số do a , b có chứa sai số.

Theo định luật lan truyền sai số, độ lệch chuẩn của nồng độ x_0 được tính như sau:

$$S_{x_0} = \frac{S_y}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

ở đây : S_{x_0} là độ lệch chuẩn ước đoán hay sai số bình phương trung bình của x_0

y_0 là giá trị thực nghiệm thu được khi phân tích x_0

n : số mẫu chuẩn dùng xây dựng đường chuẩn, phân tích không lặp lại.

Nếu mẫu chưa biết được phân tích lặp lại m lần thu được giá trị \bar{y}_0 thì :

$$S_{x_0} = \frac{S_y}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Kết quả phân tích mẫu chưa biết sẽ được viết dưới dạng: $x_0 \pm t.S_{x_0}$ với bậc tự do $n-2$.

Một cách khác, để tính nồng độ x_0 khi có giá trị thực nghiệm y_0 là tính x_0 theo công thức $x_0 = \frac{(y_0 \pm S_y) - (a \pm S_a)}{(b \pm S_b)}$ và sử dụng quy luật lan truyền sai số để tính giá trị

Δx_0 .

Thí dụ 6.5: Trong phép phân tích trên nếu có một mẫu phân tích đo được chiều

cao pic là $y_0 = 7,3$.

Sử dụng phương trình hồi qui sẽ tính được giá trị $x_0 = \frac{y_0 - a}{b} = \frac{7,3 - 1,53}{1,93} = 2,98$

$$\text{Độ lệch chuẩn } S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\text{với } n=7; b=1,93 \quad S_{y/x}=0,433 \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^7 y_i}{7} = 13,1 \quad \sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2 = 83,9256$$

Thay số vào ta có: $S_{x_0} = 0,25$ với $t_{(p=0,95, f=55)} = 2,57$

Vậy khoảng xác định của x_0 là: $x_0 = (2,98 \pm 0,64)$

* Nếu mẫu cần phân tích được xác định lặp lại 3 lần và chiều cao pic trung bình là

$$y_0 = 7,3 \text{ thì } S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

với $m=3$ thay số như trên ta có $S_{x_0} = 0,28$ và khoảng xác định của x_0 là

$$x_0 = (2,98 \pm 0,72)$$

ảnh hưởng của số điểm thí nghiệm không lặp lại trên đường chuẩn rất phức tạp vì khi n thay đổi có kèm theo sự thay đổi giá trị t. Khi n nhỏ thì 1/n lớn, bậc tự do n-2 nhỏ, nên t lớn, làm cho khoảng tin cậy lớn. Nói cách khác, để tăng độ chính xác của đường chuẩn cần tăng số điểm trên đường chuẩn, tức là tăng n. Trong thực nghiệm thường chỉ cần làm 6 thí nghiệm để xây dựng đường chuẩn và muốn tăng độ chính xác kết quả phân tích mẫu cần làm lặp lại nhiều thí nghiệm xác định x_0 .

6.3. Kiểm tra hằng số trong phương trình hồi qui

Trong phương trình hồi qui $y = a + bx$, trường hợp lý tưởng xảy ra khi $a=0$. Tuy nhiên, trong thực tế các số liệu phân tích thường mắc sai số ngẫu nhiên luôn làm cho $a \neq 0$. Nếu giá trị a khác không có nghĩa thống kê thì phương pháp phân tích sẽ mắc sai số hệ thống. Vì vậy, trước khi sử dụng đường chuẩn cho phân tích công cụ cần kiểm tra xem sự khác nhau giữa giá trị a và giá trị 0 không có ý nghĩa thống kê không.

*** Kiểm tra a với giá trị 0** : theo chuẩn thống kê Fisher (chuẩn F).

Nếu xem $a \approx 0$ thì phương trình $y = a + bx$ được viết thành phương trình $y = b'x$. Thay các giá trị y_i và x_i vào phương trình $y = b'x$ ta sẽ được các giá trị b'_i và tính

$$\bar{b}'_i = \frac{\sum b_i}{n-1} \text{ trong đó } n \text{ là số điểm trên đường chuẩn, có tính đến điểm có nồng độ}$$

bằng không.

Phương sai của hai phương trình sẽ được tính như sau:

$$S_y^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} = \frac{\sum (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}$$

$$S'_{y^2} = \frac{\sum (y_i - \hat{y}'_i)^2}{n-3} = \frac{\sum (y_i - \bar{b}'x_i)^2}{n-3}$$

Sự sai khác phương sai của hai phương trình này được so sánh theo chuẩn F (tính theo tỷ số của hai phương sai sao cho $F > 1$ và so sánh giá trị này với $F_{(P, f_1, f_2)}$ với $P=0,95$ và $f_1 = n-3, f_2 = n-2$.

$$F_{\text{tinh}} = \frac{S'_{y^2}}{S_y^2}$$

Nếu $F_{\text{tinh}} < F_{(P, f_1, f_2)}$ thì sự khác nhau về phương sai của hai phương trình không có ý nghĩa thống kê. Nói cách khác, có thể xem như $a=0$.

*** Kiểm tra b và b'**: Khi không có sai số hệ thống thì phương trình $y=a+bx$ trở thành phương trình $y= a+b'x$, tức là sự khác nhau giữa b và b' không có ý nghĩa thống kê. Do vậy, có thể dùng chuẩn t để kiểm tra như sự khác nhau của 2 giá trị trung bình.

Với phương trình $y = a + bx$ khi chuyển được thành phương trình $y=b'x$ thì gộp các tổng bình phương thu được và tính phương sai chung như sau:

$$S_g^2 = \frac{\sum (y_i - a - bx_i)^2 + \sum (y_i - b'x_i)^2}{(m_1 - 2) + (m - 2)}$$

Ta có phương sai của hiệu $b-b'$

$$S_d^2 = S_g^2 \left[\frac{1}{\sum x_{1i}^2 - \frac{1}{m_1} (\sum x_{1i})^2} + \frac{1}{\sum x_{2i}^2 - \frac{1}{m_2} (\sum x_{2i})^2} \right]$$

bậc tự do $f = (m_1-2)+(m_2-2)$ với m_1 và m_2 là số thí nghiệm tiến hành đường chuẩn trong hai phương trình.

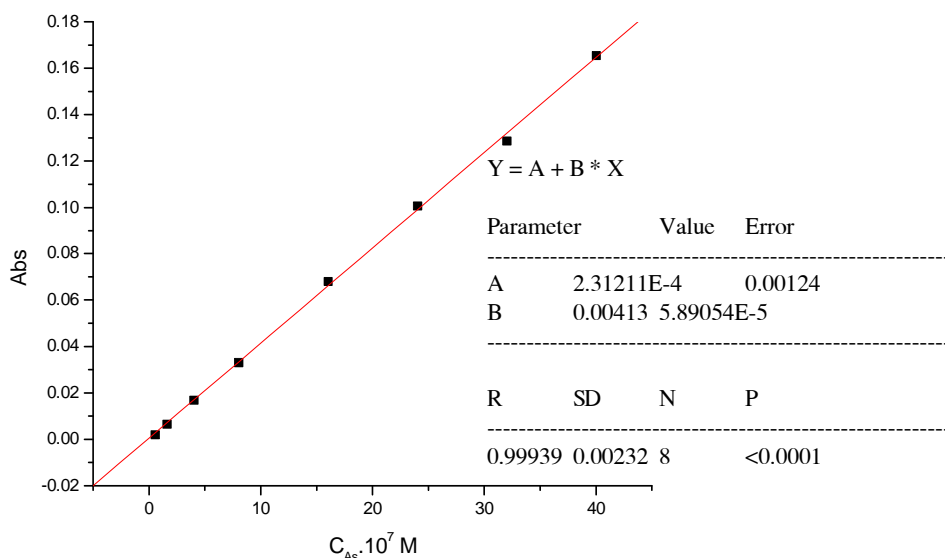
Để kiểm tra ý nghĩa của hiệu b_1-b_2 ta tính $t = \frac{|b_1 - b_2|}{S_d}$ và so sánh với $t(P, f)$.

Thí dụ 6.6 : Các kết quả xây dựng đường chuẩn trong phương pháp trắc quang xác định asen sau khi hiđrua hoá bằng thuốc thử leucocrystal violet thu được như sau:

STT		1	2	3	4	5	6	7	8
C _{As}	ppb	4	12	30	60	120	180	240	300
	(.10 ⁻⁷ M)	0,53	1,6	4	8	16	24	32	40
	A ₁	0,0021	0,0065	0,0170	0,0330	0,0681	0,1004	0,1287	0,1656
	A ₂	0,0019	0,0067	0,1168	0,0333	0,0678	0,1007	0,1288	0,1660
	A ₃	0,0023	0,0063	0,0169	0,0332	0,0682	0,1008	0,1285	0,1650
	\bar{A}	0,0021	0,0065	0,0169	0,0332	0,0680	0,1006	0,1287	0,1655

Kết quả tính theo phần mềm Origin 6.0 thu được phương trình hồi qui đầy đủ của đường chuẩn có dạng $y=A+Bx$ như sau:

$$A = (0,00023 \pm 0,00304) + (0,00413 \pm 0,00014)C_{As}$$



Trong đó A là độ hấp thụ quang và C_{as} là nồng độ As (III) (10⁻⁷ M)

Để kiểm tra sai số hệ thống của phương pháp cân so sánh hàng số a của phương trình hồi quy với giá trị 0.

Nếu xem a = 0, phương trình trở thành $y = B'x$. Các giá trị B' được tính như bảng dưới đây

x . 10 ⁷ , M	0,53	1,6	4	8	16	24	32	40
Y	0,0021	0,0065	0,0169	0,0332	0,0680	0,1006	0,1287	0,1655
B'	0,0040	0,00406	0,00423	0,00415	0,00425	0,00419	0,00402	0,00414

Các giá trị liên quan đến hệ số sẽ là

Mean	Trung bình	0,004148771
------	------------	-------------

Standard Error	Độ sai chuẩn	3,26289 E - 05
Standard Deviation	Độ lệch chuẩn	8,47405 E - 05
Sample Virance	Phương sai mẫu	7,18095 E - 09
Sum	Tổng	0,02904
Confidence Level (95,0%)	Độ tin cậy	7,83719 E - 05

Nếu $A \neq 0$ không có ý nghĩa thống kê ở mức độ tin cậy 95%, phương trình hồi quy có dạng: $y = (\bar{B}' + t.S_{\bar{B}})x$.

Ta có: $y = (0,00415 \pm 2,45.3,26.10^{-5})x$

áp dụng công thức: $SS = \sum (y_i - A - Bx_i)^2$ và $S^2 = \frac{SS}{n - 2}$ ta có bảng giá trị:

Hàm	Tổng các bình phương	Bậc tự do	Phương sai
$y = B^2x$	$SS'' = 2,07.10^{-5}$	5	$S'^2 = 4,14.10^{-6}$
$y = A + Bx$	$SS = 1,83.10^{-5}$	6	$S^2 = 3,05.10^{-6}$

Có: $F_{\text{tính}} = \frac{S'^2}{S^2} = 4,14/3,05 = 1,35$

Tra bảng $F(0,95;7;6) = 4,3874 \Rightarrow F_{\text{tính}} < F(0,95;5;6)$ có nghĩa là sự sai khác giữa giá trị a và 0 không có ý nghĩa thống kê, phương pháp không mắc sai số hệ thống.

6.4. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ nhạy, độ chọn lọc

6.4.1. Giới hạn phát hiện (limit of detection- LOD)

LOD được xem là nồng độ thấp nhất (x_L) của chất phân tích mà hệ thống phân tích còn cho tín hiệu phân tích (y_L) khác có nghĩa với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền (blank or background).

Tức là: $y_L = \bar{y}_B + k.S_B$

Với \bar{y}_B là tín hiệu trung bình của mẫu trắng sau n_b thí nghiệm (lớn hơn 20 thí nghiệm). S_b là độ lệch chuẩn tín hiệu của mẫu trắng, k là đại lượng số học được chọn theo độ tin cậy mong muốn.

$$\bar{y}_b = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} y_{bj} \quad S^2_b = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{i=1}^{n_b} (x_{bi} - \bar{x}_b)^2$$

Như vậy $x_L = \bar{x}_B + \frac{k.S_B}{b}$

Mẫu trắng được pha với nồng độ chất phân tích $x_B = 0$. Do đó giới hạn phát hiện

$$LOD = \frac{k.S_B}{b}$$

Chú ý: Một yếu tố khác có đóng góp vào sai số khi tính LOD là điểm cắt trục tung của đường chuẩn (giá trị a trong phương trình hồi qui). (Nếu phép đo được tiến hành với mẫu trắng thì $a=0$)

Do đó IUPAC đưa ra phương trình tính LOD như sau:

$$LOD = \frac{k \cdot \sqrt{(S_B^2 + S_a^2)}}{b} \text{ với } S_a \text{ là độ lệch chuẩn của hệ số a.}$$

Trường hợp không phân tích mẫu trắng thì có thể xem như độ lệch chuẩn mẫu trắng S_B đúng bằng sai số của phương trình hồi qui, tức là $S_B = S_y$ và tín hiệu khi phân tích mẫu nền $y_B = a$. Khi đó tín hiệu thu được ứng với nồng độ phát hiện $Y_{LOD} = a + 3 \cdot S_y$. Sau đó dùng phương trình hồi qui có thể tìm được LOD.

$$LOD = \frac{3 \cdot S_y}{b}$$

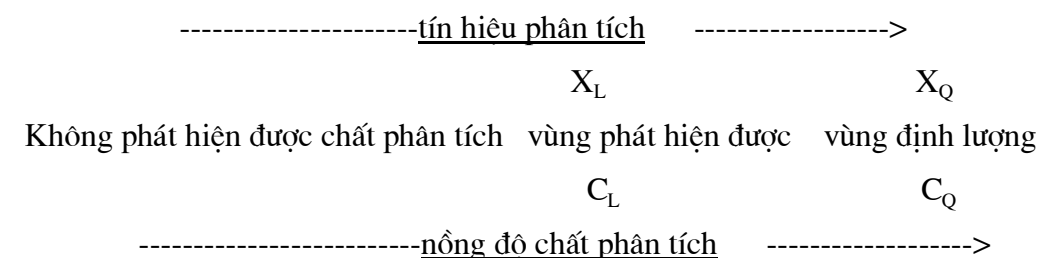
6.4.2. Giới hạn định lượng (*limit of quantity- LOQ*)

LOD được xem là nồng độ thấp nhất (x_Q) của chất phân tích mà hệ thống phân tích định lượng được với tín hiệu phân tích (y_Q) khác có ý nghĩa định lượng với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền (*blank or background*).

$$y_Q = \bar{y}_B + K \cdot S_B$$

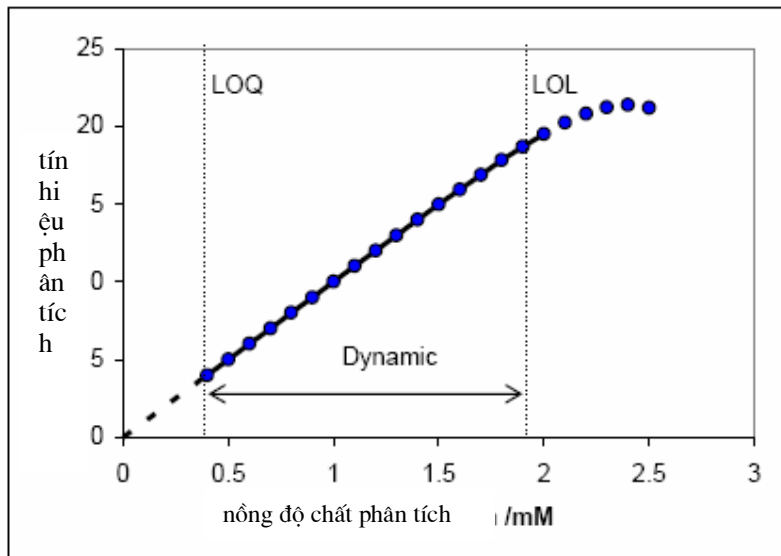
Thông thường LOQ được tính với $K=10$ tức là $C_Q = 10 \cdot S_B / b$

Tóm lại có 3 vùng phân tích liên quan đến nồng độ chất phân tích



6.4.3. Giới hạn tuyến tính (*limit of linearity- LOI*)

Trong phân tích định lượng khi tăng nồng độ chất phân tích đến giá trị nào đó thì quan hệ giữa tín hiệu đo và nồng độ chất phân tích không còn phụ thuộc tuyến tính. Tại nồng độ lớn nhất của chất phân tích mà tín hiệu phân tích còn tuân theo phương trình tuyến tính bậc nhất thì gọi là giới hạn tuyến tính. Khoảng nồng độ chất phân tích từ giới hạn định lượng đến giới hạn tuyến tính gọi là khoảng tuyến tính hay khoảng động học (*dynamic range*).



Hình 6.4. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và khoảng động học

6.4.4. Độ nhạy (*sensitivity*):

Như trên đã nói, phương pháp phân tích được xem là tốt nếu nồng độ chất phân tích có thể phát hiện được càng nhỏ. Vì vậy giới hạn phát hiện có thể được xem là một trong những đại lượng đặc trưng của quá trình phân tích. Tuy nhiên không dễ dàng so sánh các quá trình phân tích chỉ dựa trên giới hạn phát hiện vì rất nhiều bài báo nghiên cứu phương pháp không công bố giới hạn phát hiện.

Độ nhạy là tính đáp ứng của hệ thống phân tích khi thay đổi nồng độ chất phân tích hay khả năng phát hiện sự thay đổi tín hiệu khi có sự thay đổi nhỏ nhất về nồng độ chất phân tích. Thông thường một phương pháp phân tích hay thiết bị phân tích được coi là nhạy nếu có giới hạn phát hiện thấp. Do đó, trong nhiều trường hợp có thể xem hai đại lượng này đồng nghĩa.

Hiện có hai khái niệm về độ nhạy.

- Độ nhạy của đường chuẩn (*calibration sensitivity*): chính là độ dốc của đường chuẩn (khi phân tích hồi qui tuyến tính) và được xác định tại bất kỳ điểm nào trên đường chuẩn. Do đó, độ nhạy đường chuẩn được tính theo công thức $m = \frac{dy}{dx}$.

Nói cách khác độ nhạy đường chuẩn đơn giản là sự thay đổi tín hiệu khi thay đổi 1 đơn vị nồng độ chất phân tích.

- Độ nhạy của phép phân tích: Vì tính xác định của đường chuẩn bị ảnh hưởng bởi độ phân tán làm cho kết quả đo không chính xác. Do đó, phép đo độ nhạy bị ảnh hưởng bởi độ dốc của đường chuẩn và độ chính xác của đường chuẩn (tức là bị ảnh hưởng bởi đặc tính của kỹ thuật đo). Ví dụ, có thể tăng độ nhạy bằng cách tăng chiều dày lớp hấp thụ trong phân tích trắc quang hoặc thay đổi amplifier trong phân tích điện hoá.

Theo tác giả Mandel*, độ nhạy phép phân tích được xác định là tỷ số giữa độ dốc của đường chuẩn và độ sai chuẩn. Do đó, độ nhạy tăng nếu độ dốc tăng và độ lệch chuẩn giảm. Như vậy có thể so sánh các phương pháp phân tích và kỹ thuật phân tích qua giá trị giới hạn phát hiện thấp, khoảng tin cậy hẹp và độ chính xác cao.

Giữa giới hạn phát hiện và độ nhạy m có mối quan hệ như sau:

$$m = \frac{\overline{y_L} - \overline{y_{bl}}}{x_L - x_{bl}} = \operatorname{tg} \alpha = b \quad \text{với } x_L \text{ là LOD}$$

$C_L = (\overline{x_L} - \overline{x_{bl}}) / m$ với m là độ nhạy phép phân tích hay $C_L = K \cdot S_{bl} / m$ vì $x_{bl} = 0$ (*).

Để thu được LOD phản ánh trung thành kết quả phân tích thì giá trị của m trong phương trình (*) cần biểu thị là hàm của khoảng tin cậy có nghĩa là $m \pm t_{\alpha} \cdot S_m$ với S_m là độ sai chuẩn của góc nghiêng. t_{α} là giá trị chuẩn Student ứng với mức tin cậy mong muốn, bậc tự do α . Với $k=3$ phương trình (*) sẽ cho mức tin cậy 99,86 %. Với $k=2$ phương trình (*) sẽ cho mức tin cậy 89 %.

Theo những điều kiện đó thì phương trình (*) được viết thành:

$C_L = k \cdot S_B / (m \pm t_{\alpha} \cdot S_m)$ và dùng giá trị $t_{\alpha} \cdot S_m$ để biểu thị LOD. Tuy nhiên nếu $t_{\alpha} \cdot S_m = 0$ hoặc $t_{\alpha} \cdot S_m \ll m$ thì C_L có thể tính theo phương trình (*).

Độ nhạy ít khi là hằng số trong khoảng nồng độ lớn, do đó chỉ có nghĩa trong khoảng nồng độ nhất định (giữa nồng độ thấp nhất và cao nhất (trong khoảng tuyến tính)). Tuy nhiên, nó vẫn được xem là thông số khi nói về độ chọn lọc của phương pháp phân tích.

6.4.5. Độ chọn lọc (selectivity):

Khi phân tích chất A trong mẫu, ngoài tín hiệu phân tích do chất A tạo ra còn có sự đóng góp của rất nhiều chất B, C... cùng có mặt trong mẫu. Người ta gọi đây là những chất cản trở.

Khi đó tín hiệu phân tích chung sẽ là

$$y = b_A \cdot C_A + b_B \cdot C_B + b_C \cdot C_C + \dots + y_{bl}$$

ở đây b_A, b_B, b_C là các hệ số độ nhạy của A, B, C.

C_A, C_B, C_C là nồng độ của chất phân tích A và các chất gây cản trở B, C...

y_{bl} là tín hiệu của nền.

Khi đó mức độ gây ảnh hưởng của B và C đến phép xác định A được biểu diễn qua hệ số chọn lọc. Hệ số này càng nhỏ thì phép phân tích càng chọn lọc.

$$k_{B,A} = b_B / b_A \quad k_{C,A} = b_C / b_A$$

Phương trình hồi qui xác định A có thể được viết thành:

$$Y = b_A (C_A + k_{B,A} \cdot C_B + k_{C,A} \cdot C_C) + y_{bl}$$

Thí dụ 6.7: Tiến hành đo độ hấp thụ quang 20 mẫu trắng trong phép xác định arsen như thí dụ 6.6, kết quả như sau:

STT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A_{bl}	0,0064	0,0063	0,0060	0,0063	0,0053	0,0057	0,0055	0,0061	0,0063	0,0059
STT	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A_{bl}	0,0061	0,0063	0,056	0,0063	0,0060	0,0058	0,0059	0,0062	0,0055	0,0063

Từ những kết quả này chúng ta có các giá trị:

Mean	Trung bình	0,00598
Standard Error	Độ sai chuẩn	0,00017146
Standard Deviation	Độ lệch chuẩn	0,00038341
Sample Variance	Phương sai mẫu	1,47E-07
Confidence Level (95%)	Độ tin cậy	0,000476606

* Giới hạn phát hiện:

$$LOD = \frac{3S_B}{b} = \frac{3.0,00038}{0,00413} = 0,2785.10^{-7} M (0,05\mu g)$$

S_B : Độ lệch chuẩn mẫu trắng.

* Giới hạn định lượng:

$$LOQ = \frac{10S_B}{b} = \frac{10.0,00038}{0,00413} = 0,9284.10^{-7} M (0,17\mu g)$$

Với số liệu ở thí dụ 6.6, nếu không làm thí nghiệm với mẫu trắng mà tính LOD và LOQ qua độ lệch chuẩn của phương trình ($S_y=0,00232$) thì sẽ thu được các giá trị sau:

$$LOD = 3S_y/b = 1,68.10^{-7} M$$

$$LOQ = 10S_y/b = 5,62.10^{-7} M$$

$$\text{Độ nhạy phép đo } m = b/S_y = 1,78.$$

6.5. Phương pháp thêm chuẩn (standard addition method) (spiking)

Trong nhiều trường hợp các chất khác đi kèm với chất phân tích cũng cho tín hiệu gây nhiễu đến kết quả phân tích. Nếu ảnh hưởng của nền mẫu (matrix) không quá lớn thì có thể phân tích theo phương pháp thêm chuẩn để giảm bớt ảnh hưởng của nền mẫu. Theo phương pháp này, nồng độ chất phân tích có thể xác định theo cách tính theo công thức, ngoại suy từ đồ thị hoặc tìm phương trình hồi qui theo phương pháp bình phương tối thiểu với phương trình hồi qui có dạng $y=a+bx$.

Giả sử lấy V_s (ml) mẫu phân tích có nồng độ C_x vào các bình có thể tích V ml. Thêm V_1 (ml), $2V_1$ (ml), $3V_1$ (ml)... nV_1 dung dịch chuẩn có nồng độ C_s vào các bình định mức này và định mức đến vạch bằng nước cất. Đo tín hiệu phân tích của các dung dịch được các đại lượng $y_x, y_{x1}, y_{x2} \dots y_{xn}$. Khi đó nồng độ chất phân tích C_x được tính theo các cách sau:

Cách 1: tính theo công thức

$$\text{Ta có các mối tương quan } y_x \rightarrow V_x C_x / V$$

$$y_{x1} \rightarrow (V_x C_x + V_1 C_s) / V$$

$$Y_{x2} \rightarrow (V_x C_x + 2V_1 C_s) / V$$

....

Như vậy có thể lập các tỷ số:

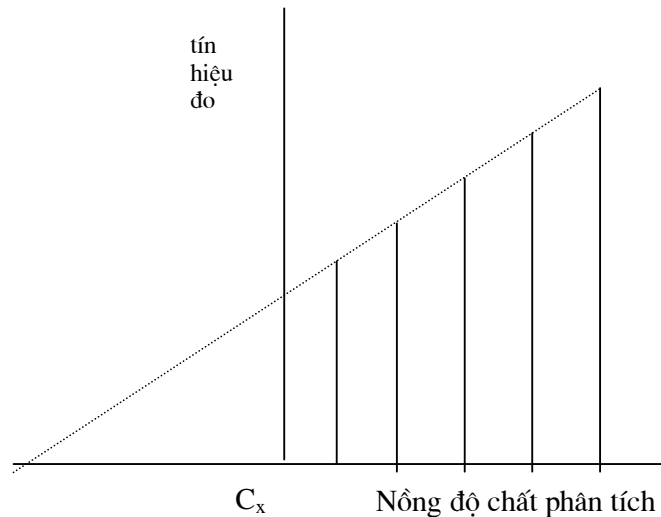
$$\frac{y_x}{y_{x1}} = \frac{V_x C_x}{V_x C_x + V_1 C_s} \quad \text{Do đó} \quad C_x = \frac{y_x}{y_{x1} - y_x} \cdot \frac{V_1 C_s}{V_x}$$

Tương tự như thế sẽ có
$$C_x = \frac{y_x}{y_{x2} - y_x} \cdot \frac{2V_1 C_s}{V_x}$$

$$\dots C_x = \frac{y_x}{y_{xn} - y_x} \cdot \frac{nV_1 C_s}{V_x}$$

Lấy giá trị trung bình các nồng độ C_x này ta sẽ được nồng độ C_x cần tìm.

Cách 2: Vẽ đường thêm chuẩn và ngoại suy từ đồ thị



Hình 6.5 : Phương pháp thêm chuẩn

Cách 3: Sử dụng phương trình hồi qui:

Giả thiết phương trình đường chuẩn có dạng $y=a+bx$. Theo công thức tính

$$\text{tg}\alpha = b = a / C_x V_x \quad \text{ta sẽ có} \quad C_x = \frac{a}{b \cdot V_x}$$

Khoảng tin cậy của nồng độ chất phân tích trong mẫu x_E là

$$x_E \pm t \cdot S_{XE} \text{ với } S_{XE} = \frac{S_y}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^{-2}}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Khi tăng số thí nghiệm n (số điểm thêm trên đường chuẩn) hoặc tăng bình phương hiệu sai khác giữa x_i và \bar{x} trung bình thì độ chính xác của phép đo tăng. Thông thường cần ít nhất 6 điểm trên đồ thị thêm chuẩn và đồ thị thêm chuẩn nên đạt được góc gần 45° .

Thí dụ 6.8: Kết quả phân tích hàm lượng Ag trong mẫu nước rửa ảnh theo phương pháp thêm chuẩn trên thiết bị AAS như sau:

Lượng As thêm vào (μg)	0	5	10	15	20	25	30
Độ hấp thụ quang A	0,32	0,41	0,52	0,60	0,70	0,77	0,89

Kết quả tính toán theo phần mềm thống kê Origin thu được như sau:

	Par.	Error				
A	0,32179	0,00744	R	SD	N	P
B	0,01864	$4,128 \cdot 10^{-4}$	0,99878	0,01092	7	<0,001

Tính các đại lượng khác ta có:

$$\bar{y} = 0,6014 \quad S_{XE} = 0,749 \quad x = A/B = 17,3 \mu\text{g}$$

tra bảng t với $P=0,95$ bậc tự do $f=7-2=5$ ta có $t= 2,57$

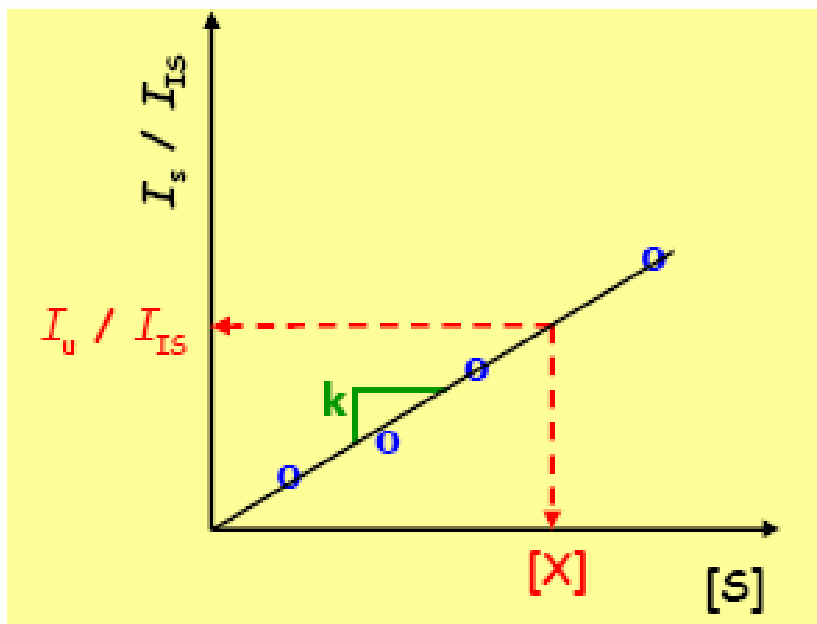
Như vậy nồng độ chất phân tích trong mẫu là : $x \pm t \cdot S_{XE} = (17,3 \pm 1,9) \mu\text{g}$

** Nhược điểm phương pháp thêm chuẩn:*

- Khó tự động hoá
- Dùng lượng lớn mẫu
- Phương pháp ngoại suy kém chính xác hơn phương pháp nội suy.

6.6. Phương pháp nội chuẩn

- **Chất nội chuẩn:** là lượng xác định các chất không phải chất phân tích được thêm vào mẫu phân tích, mẫu trắng hay mẫu chuẩn khi phân tích. Các dung dịch này được pha loãng với cùng thể tích và đo tín hiệu của các mẫu, vẽ đồ thị biểu thị tỷ số tín hiệu của chất chuẩn và chất nội chuẩn với nồng độ chất chuẩn (hình 6.6). Phương pháp này rất cần khi phân tích những mẫu có nền phức tạp hoặc trong các phép đo thay đổi theo thời gian.



Hình 6.6: Phương pháp nội chuẩn

Thí dụ 6.9: Phương pháp nội chuẩn trong sắc ký khí lỏng. Trích từ:

<http://zimmer.csufresno.edu/~davidz/Chem102/Sp98Web/Overhead/Separations/GLCIntStd/GLCIntStd.html>

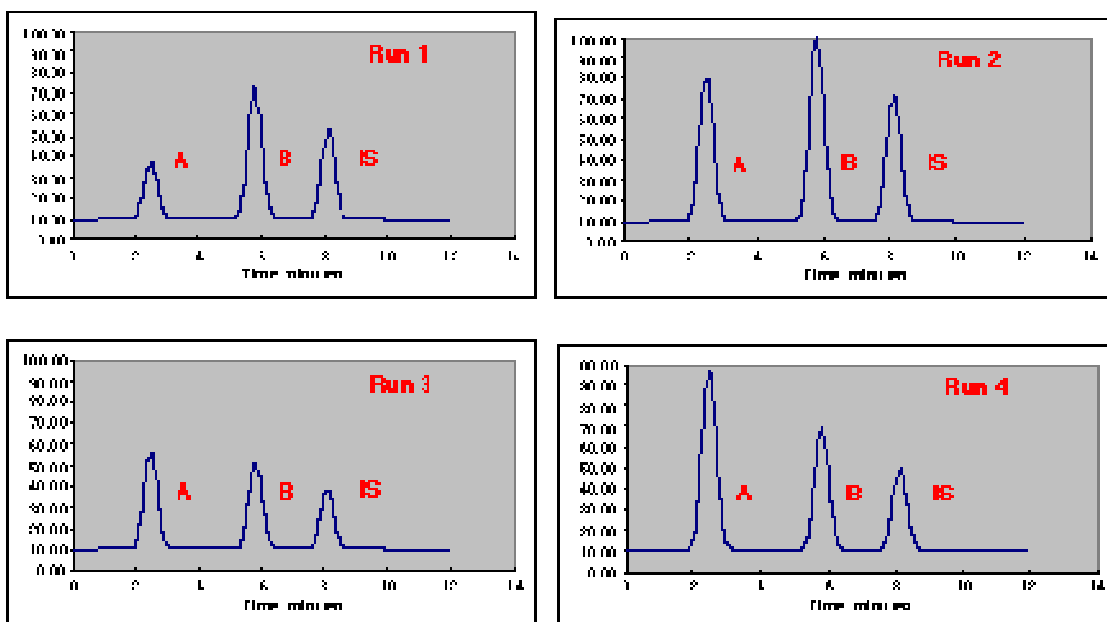
Giả sử cần định phân chất A khi có mặt chất B và chất nội chuẩn được thêm vào là IS. Các thông số đo và nồng độ các chất được cho trong bảng sau:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Synthetic Component Mixture to show Internal Standard Method								
2									
3	Component	Detector	Retention	Peak			Sensitivity	3	
4		Response	Time	Width					
5	A	0.92	2.5	0.2					
6	B	0.53	5.8	0.2					
7	IS	0.84	8.1	0.2					
8									
9	Simulated Data								
10	Run	Injection	%A (w/v)	%B (w/v)	%IS (w/v)	A height	B height	IS height	
11		Volume							
12	1	0.85	5.6	23.4	10.0	13.1	31.6	21.4	
13	2	1.23	10.3	23.4	10.0	35.0	45.8	31.0	
14	3	0.55	15.2	23.4	10.0	23.1	20.5	13.9	
15	4	0.79	20.1	23.4	10.0	43.8	29.4	19.9	
16									
17	Data Workup								
18	Run	%A (w/v)	A height	IS height	A/IS		Area% A		
19	1	5.6	13.1	21.4	0.613333		19.9		"Area%" as provided on most readouts must not be taken as the w/v% of your sample!
20	2	10.3	35.0	31.0	1.128095		31.3		
21	3	15.2	23.1	13.9	1.664762		40.2		
22	4	20.1	43.8	19.9	2.201429		47.1		
23									

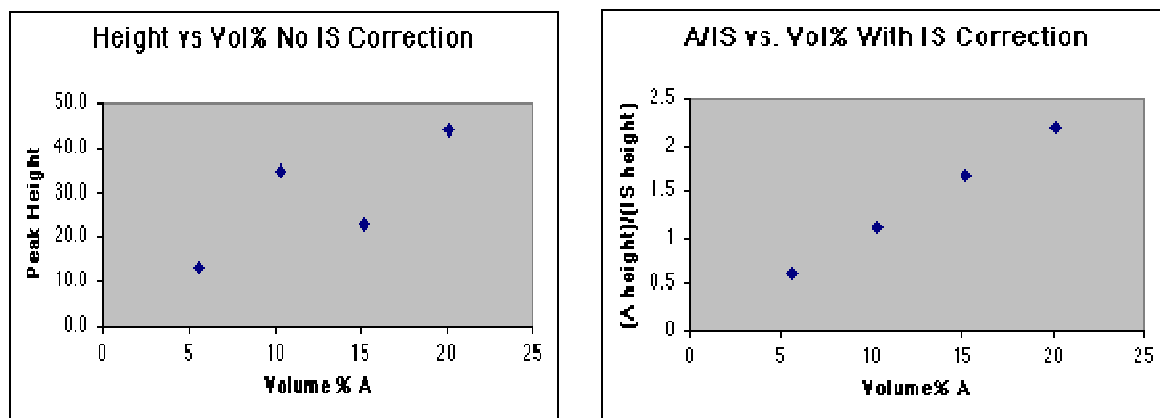
Chuẩn bị các dung dịch chuẩn có nồng độ chất A thay đổi còn giữ nguyên nồng độ thể tích B và IS. Khi bơm mẫu vào thiết bị đo, thể tích bơm không thể lấy chính xác 1 μ l mà cso các giá trị như ở bảng trên.

Chiều cao pic của A = (Injection Volume)*(%Av/v)*(Detector Response A)*(Sensitivity).

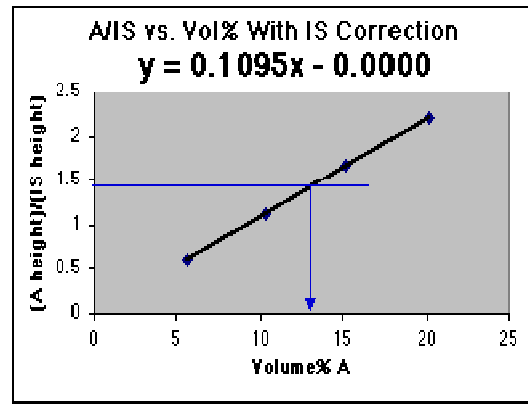
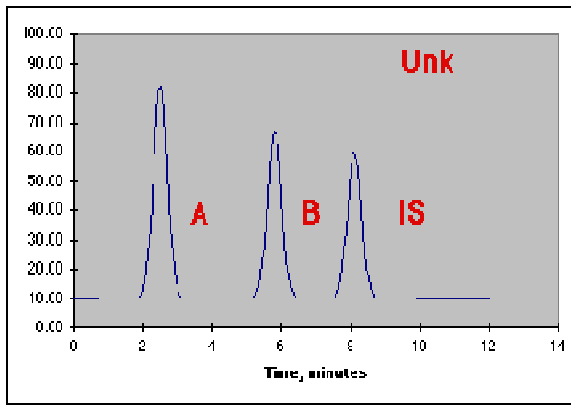
Một số sắc đồ của mẫu thu được như sau:



Nếu biểu diễn sự phụ thuộc chiều cao pic của A theo nồng độ thể tích đồ thị có dạng không phải tuyến tính. Nhưng nếu chia chiều cao pic của A cho chiều cao pic của chất nội chuẩn và biểu diễn sự phụ thuộc tỷ số này vào nồng độ thể tích của A thì đường biểu diễn có dạng tuyến tính.



Đối với các mẫu chưa biết, khi cần phân tích hai chất A và B thì cần thêm vào mẫu đó lượng chất nội chuẩn như khi thêm vào dung dịch chuẩn và ghi sắc đồ, từ chiều cao pic của A và của IS, tính tỷ số chiều cao pic và dùng phương pháp nội suy từ đồ thị hay tính theo phương trình hồi qui có thể tìm được nồng độ A trong mẫu.



Run	%A(w/v)	A height	IS height	A/IS	Area% A
1	5.6	13.1	21.4	0.613333	19.9
2	10.3	35.0	31.0	1.128095	31.3
3	15.2	23.1	13.9	1.664762	40.2
4	20.1	43.8	19.9	2.201429	47.1
Unk		36.1	24.9	1.445714	40.3

6.7. Sử dụng đường hồi qui trong phân tích so sánh

Khi cần so sánh hai phương pháp phân tích người ta có thể sử dụng các cách sau:

* Cách 1: Dùng chuẩn thống kê student (t-test) để so sánh độ đúng của 2 phương pháp qua việc so sánh hai giá trị trung bình. Cách làm này sẽ không thích hợp cho phân tích công cụ vì nồng độ các chất phân tích biến thiên khoảng rộng.

* Cách 2: Mỗi mẫu được tiến hành đồng thời bởi hai phương pháp và các mẫu so sánh có hàm lượng chất phân tích thay đổi trong khoảng nồng độ khảo sát. Sau đó sử dụng chuẩn t để so sánh từng cặp (xem chương 4).

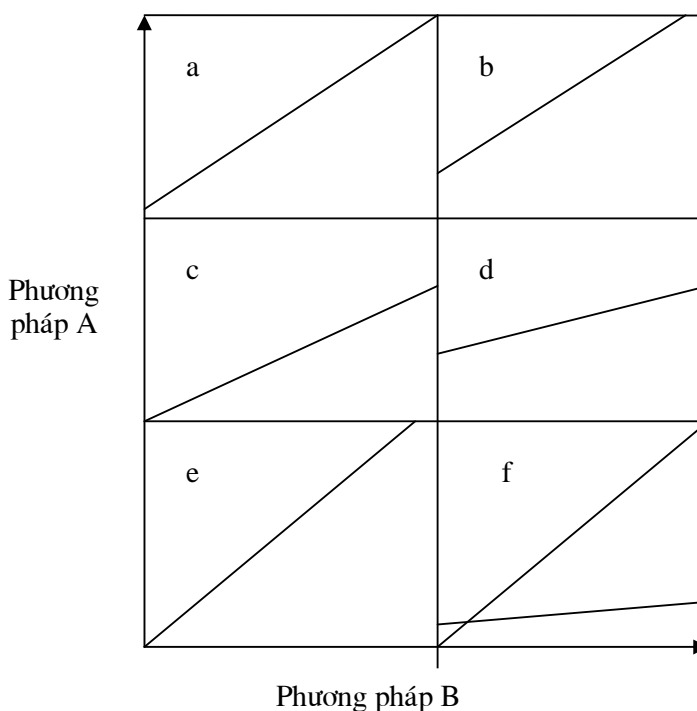
* Cách 3: Dùng phương pháp đồ thị bằng cách làm các thí nghiệm song song với mỗi mức nồng độ, sau đó biểu diễn trên hệ tọa độ hai chiều. Mỗi điểm trên đồ thị (x,y) đại diện cho 1 mẫu được phân tích bằng 2 phương pháp độc lập. Tính các hệ số a, b, r theo phương pháp bình phương tối thiểu để lập phương trình hồi qui dạng $y=a+bx$ ($a \rightarrow 0$; $b=r \rightarrow 1$). Trường hợp lý tưởng khi kết quả của hai phương pháp như nhau đối với tất cả các mẫu thì $a=0$; $b=1$. Thực tế, nếu không có sai số hệ thống thì sai số ngẫu nhiên sẽ đảm bảo 2 phép phân tích không cho cùng kết quả với tất cả các mẫu và x, y sẽ có quan hệ tuyến tính.

Các trường hợp không lý tưởng có thể gồm:

+ $b=1$ nhưng $a \neq 0$: một trong hai phương pháp phân tích có kết quả cao hơn hoặc thấp hơn phương pháp kia (có thể do tín hiệu mẫu nên không chính xác) (hình a)

+ $b > 1$ hoặc $b < 1$ có sai số hệ thống xảy ra với b ở một trong 2 phương pháp (hình b và d)

+ dạng đường cong (không tuyến tính) do sai số hệ thống.



Hình 6.7: So sánh hai phương pháp

Thí dụ 6.10: Trong nghiên cứu phương pháp FIA định lượng amoni, các tác giả đã phân tích 9 mẫu bằng phương pháp nghiên cứu và gửi 9 mẫu này đến phòng thí nghiệm khác phân tích theo phương pháp tiêu chuẩn. Hàm lượng amoni trung bình (mg/l) của 9 mẫu đạt được bởi 2 phương pháp như sau:

TT	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PP nghiên cứu	30,12	36,20	52,88	60,70	78,10	34,67	80,20	94,90	87,12
PP tiêu chuẩn	29,80	36,16	51,65	59,13	78,71	33,20	81,54	95,41	86,19

(Nguồn: E.A.M. Kronka et al.; *Analytica. Chimica. Acta* 334 (1996) 287-293).

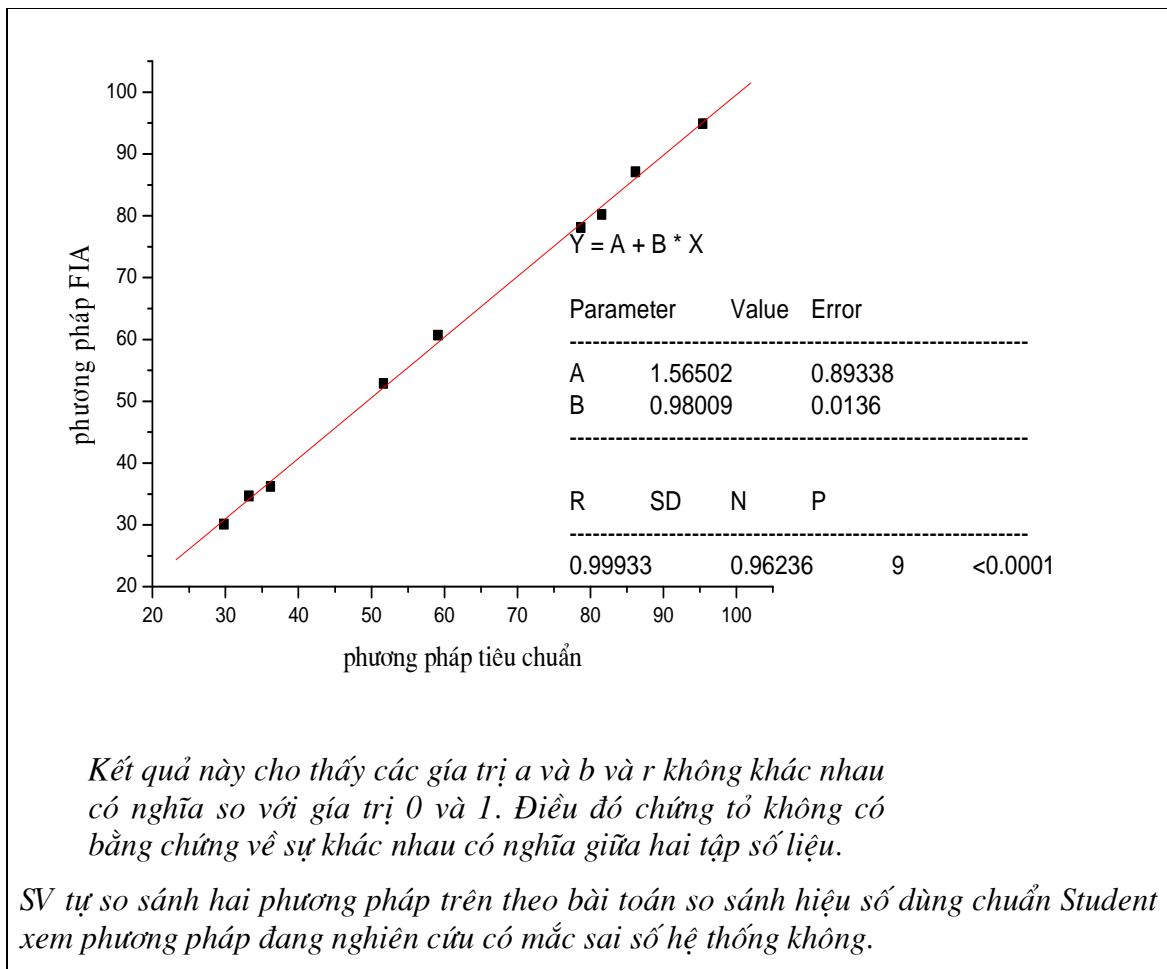
Bằng cách biểu diễn kết quả của phương pháp tiêu chuẩn ở trục X và kết quả của nghiên cứu ở trục Y, dùng phần mềm Origin 6.0, kết quả các hệ số của phương trình hồi qui thu được như sau:

$$a=1,56 ; b= 0,98 ; r= 0,999$$

Các đại lượng thống kê tương ứng là:

$$S_{y/x}= 0,96236; \text{độ sai chuẩn } SE_a=0,89338 ; SE_b=0,0136$$

Giá trị chuẩn t với 7 bậc tự do, độ tin cậy 95 % là 2,36 vì vậy hệ số của a và b tương ứng là: $a= 1,56\pm 2,11$ và $b=0,98\pm 0,032$



6.8. Đường hồi qui khối (weighted regression lines)

Trong các phân trước, khi biểu diễn mối quan hệ giữa đại lượng đo và nồng độ chất phân tích, tại mỗi điểm thực nghiệm, chúng ta chỉ sử dụng một giá trị y tương ứng với một giá trị x. Giá trị y thu được có thể là giá trị của 1 thí nghiệm hoặc giá trị trung bình của nhiều lần thí nghiệm. Trên thực tế khi nồng độ chất phân tích tăng thì sai số khi đo giá trị y càng lớn. Vì vậy cần biểu diễn sự dao động của giá trị y tại một giá trị x trong quá trình làm thí nghiệm lặp lại. Đường hồi qui khi đó được gọi là đường hồi qui khối. Sai số tại mỗi điểm trên đường chuẩn được biểu diễn bằng thanh sai số (error bar). Thanh này càng lớn khi nồng độ chất phân tích càng cao. Mỗi nồng độ chất phân tích được làm lặp lại nhiều lần và tín hiệu đo có giá trị phương sai tương ứng S^2 . Tuy vậy ngay cả mỗi điểm riêng biệt được biểu diễn bởi tọa độ (x_i, y_i) đều có độ lệch chuẩn tương ứng s_i . Vì vậy giá trị khối riêng phần được biểu diễn là w_i và được tính như sau:

$$w_i = \frac{1}{S_i^2} \cdot \frac{n}{\sum_i \frac{1}{S_i^2}}$$

Khi đó giá trị của a, b trong phương trình hồi qui được tính như sau:

$$b = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2}$$

và $a = \bar{y}_w - b\bar{x}_w$ trong đó \bar{x}_w và \bar{y}_w là tọa độ điểm trung tâm khối (weighted centroid) với $\bar{x}_w = \frac{\sum_i w_i x_i}{n}$ và $\bar{y}_w = \frac{\sum_i w_i y_i}{n}$

Trong phương trình hồi qui khối, tọa độ điểm tâm (\bar{x}_w, \bar{y}_w) gần với điểm đầu của đồ thị hơn nên sai số nhỏ hơn.

Tuy nhiên thực tế các nhà phân tích khi dùng phương pháp phân tích công cụ không ứng dụng tính toán hồi qui để tìm các hệ số a, b của phương trình và nồng độ mẫu phân tích mà chỉ cần khoảng giá trị thực tồn tại...

Trong tính toán hồi qui khối, giá trị độ lệch chuẩn (S_{x_0w}) của nồng độ cần tìm được đưa ra bởi phương trình

$$S_{x_0w} = \frac{S_{(y/x)w}}{b} \left\{ \frac{1}{w_0} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y}_w)^2}{b^2 \sum_i w_i x_i^2 - n\bar{x}_w^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Trong phương trình này $S_{(y/x)w}$ được tính như sau:

$$S_{(y/x)w} = \left\{ \frac{(\sum_i w_i y_i^2 - n\bar{y}_w^2) - b^2(\sum_i w_i x_i^2 - n\bar{x}_w^2)}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \text{ với } x_0 \text{ là xấp xỉ khối của } y_0.$$

Phương trình này cho thấy điểm gần đầu đường chuẩn (giá trị khối lớn nhất) và điểm gần điểm tâm tại đó $(y_0 - \bar{y}_w)$ nhỏ sẽ có giới hạn tin cậy nhỏ nhất.

Sự khác nhau giữa hai phương trình hồi qui là giá trị $1/w_0$. Vì w_0 giảm rõ rệt khi y tăng nên độ tin cậy tăng khi y tăng.

Như vậy có thể kết luận rằng mặc dù tính toán trong phương trình hồi qui khối phức tạp hơn nhưng sẽ thu được khoảng giới hạn tin cậy của nồng độ chất phân tích tin cậy hơn trong phân tích công cụ. Với sự hỗ trợ của các phần mềm tính toán trong thực tế phân tích có thể sử dụng phương trình hồi qui khối để tăng độ tin cậy của kết quả phân tích.

Thí dụ 6.11: Khi xác định các mẫu quinin theo phương pháp huỳnh quang, mỗi nồng độ làm lặp lại 5 lần, giá trị trung bình và độ lệch chuẩn thu được như sau:

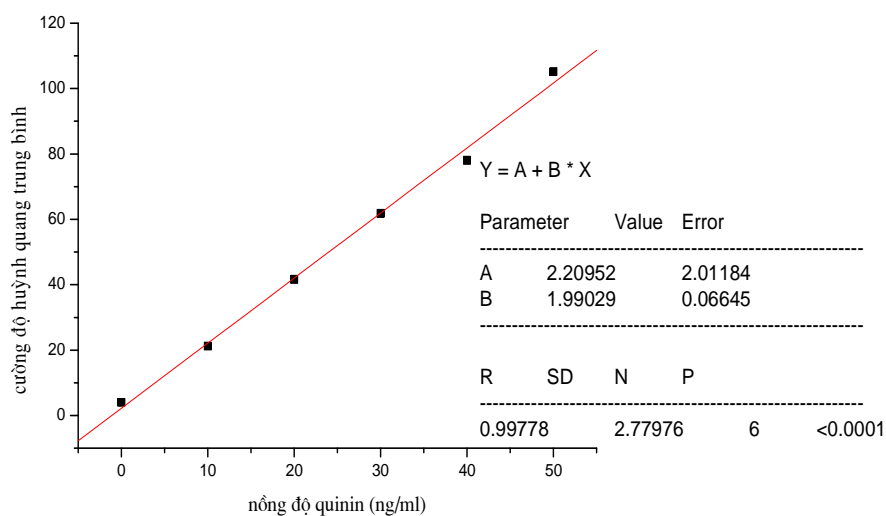
Nồng độ (ng/ml)	0	10	20	30	40	50
Cường độ huỳnh quang	4	22	44	60	75	104
	3	20	46	63	81	109
	4	21	45	60	79	107
	5	22	44	63	78	101
	4	21	44	63	77	105

Cường độ huỳnh quang trung bình	4	21,2	44,6	61,8	78,0	105,2
Độ lệch chuẩn	0,71	0,84	0,89	1,64	2,24	3,03

Dùng phần mềm Origin 6.0, nhập 3 cột số liệu : x (nồng độ) ; y (cường độ huỳnh quang) và độ lệch chuẩn. Đánh dấu cột độ lệch chuẩn, vào Column -> set as Y error.

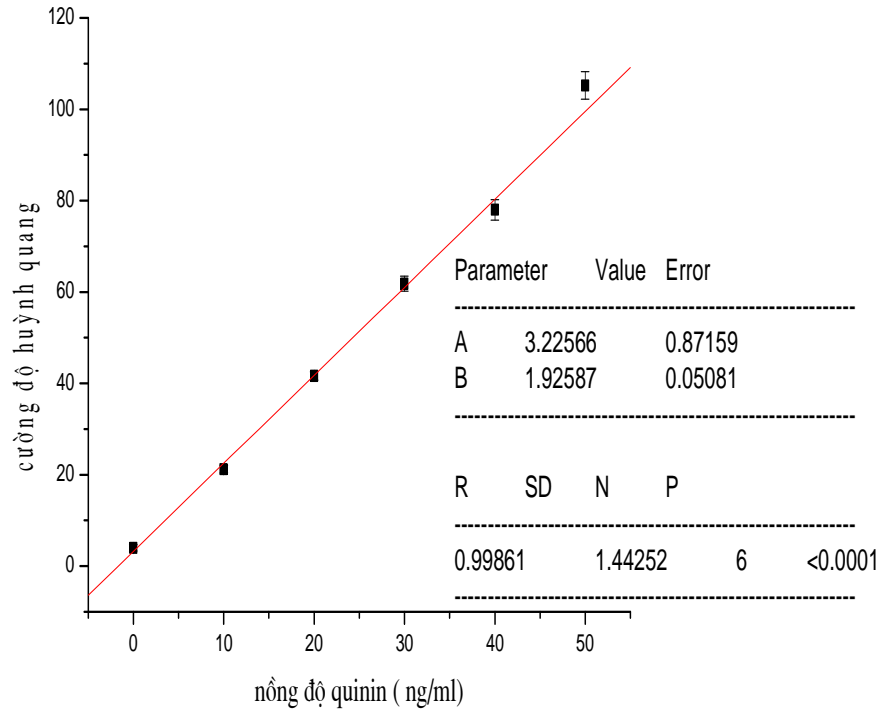
Để tìm đường hồi qui và phương trình hồi qui khối, vào Tool ->Linear Fit, chọn error as weight.

Kết quả thu được ở hình 6.8 và 6.9.



Hình 6.8 :Đường hồi qui không tính đến các tín hiệu đo lặp lại

Nếu không tính đến độ lệch chuẩn thì phương trình hồi qui biểu thị cường độ huỳnh quang trung bình theo nồng độ quinin có dạng: $y = 2,21 + 1,99 x$.



Hình 6.9: Đường hồi qui khối

Kết quả này so với đường hồi qui không tính đến các giá trị đo lặp lại có sự khác nhau về các hệ số a , b với $Y = 3,23 + 1,93x$

-SV hãy thiết lập phương trình hồi qui khối và phương trình hồi qui không tính khối theo công thức đã nêu.

- Nếu mẫu phân tích có huỳnh quang trung bình là 41,3 thì khoảng tin cậy nồng độ quinin trong hai trường hợp khi tính và không tính đến hồi qui khối là bao nhiêu.

Chương 7 ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG VÀ KIỂM SOÁT CHẤT LƯỢNG

7.1. Khái niệm về đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC)

Kết quả phân tích của phòng thí nghiệm (PTN) rất quan trọng trong hoạt các động kiểm tra chất lượng sản phẩm, kiểm tra sự ô nhiễm môi trường và trong rất nhiều hoạt động khác. Vì vậy, mỗi kết quả phân tích do PTN đưa ra cần phải được kiểm soát chất lượng và đảm bảo chất lượng.

Do đó, để có được kết quả tốt, tin cậy thì trong quá trình tiến hành thí nghiệm, PTN phải xây dựng và áp dụng hệ thống chất lượng, trong đó có sự đan xen, kết hợp của các hoạt động QC, theo yêu cầu của *ISO/IEC Guide 25_ TCVN 5958: 1995*. Yêu cầu chung về năng lực của phòng thực nghiệm/ hiệu chuẩn, hiện nay đã được chuyển thành một tiêu chuẩn quốc tế mang tên *ISO/IEC 17025: 1999* gồm hai nhóm yêu cầu lớn: yêu cầu về quản lý và yêu cầu về kỹ thuật như trong bảng 7.1

Bảng 7.1 : Yêu cầu về quản lý và kỹ thuật khi tiến hành QA/QC.

Yêu cầu về quản lý:	Yêu cầu về kỹ thuật
1. Tổ chức.	1. Yêu cầu chung
2. Hệ thống chất lượng.	2. Nhân sự.
3. Kiểm soát tài liệu.	3. Tiện nghi và điều kiện môi trường.
4. Xem xét yêu cầu, đề nghị và hợp đồng.	4. Phương pháp thử nghiệm, hiệu chuẩn và phê duyệt phương pháp
5. Hợp đồng phụ về hiệu chuẩn và thử nghiệm.	5. Thiết bị.
6. Dịch vụ mua sắm và nguồn cung cấp.	6. Liên kết chuẩn đo lường.
7. Dịch vụ khách hàng.	7. Lấy mẫu.
8. Khiếu nại.	8. Quản lý mẫu thử nghiệm, hiệu chuẩn.
9. Kiểm soát công việc thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn không phù hợp.	9. Đảm bảo chất lượng kết quả thử nghiệm và hiệu chuẩn.
10. Biện pháp khắc phục.	10. Báo cáo kết quả.
11. Biện pháp phòng ngừa.	
12. Kiểm soát hồ sơ.	
13. Đánh giá nội bộ.	
14. Xem xét của lãnh đạo.	

Kiểm soát chất lượng (quality control- QC) là các hoạt động được kế hoạch hóa để đánh giá, xử lý kiểm soát số liệu phân tích, thử nghiệm nhằm cung cấp các điều kiện và biện pháp kỹ thuật cần thiết để giám sát và kiểm soát chất lượng của một quá trình nào đó trong sản xuất hay nghiên cứu khoa học nhằm đảm bảo chất lượng cho sản phẩm, đồng thời phát hiện các sai sót để tìm cách khắc phục các sai sót đó đảm

bảo thu được kết quả đúng mong muốn và cung cấp số liệu có chất lượng của sản phẩm khi ban hành.

Đảm bảo chất lượng (quality assurance-QA) là thuật ngữ dùng để chỉ tất cả các hoạt động cần thiết để duy trì chất lượng kết quả phân tích. Các hoạt động QA ảnh hưởng đến nhiều lĩnh vực như tổ chức, đào tạo, thiết bị, phương pháp...Nói cách khác, QA là toàn bộ hệ thống quản lý để đảm bảo cho sự thành công của các hoạt động đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng. Hệ thống QA là điều kiện tiên quyết cho việc công nhận PTN.

Tóm lại QA/QC là một loạt các thao tác cần phải được tuân thủ nghiêm túc kể từ khi lấy mẫu đến khi phân tích, để có thể đưa ra được những số liệu đáng tin cậy và được kiểm soát.

7.2. Các điều kiện tiến hành QA/QC

Thực hiện QA/QC trong PTN phân tích thực chất là xây dựng hệ thống quản lý chất lượng và tổ chức thực hiện các biện pháp kiểm soát, xử lý, đánh giá và hiệu chỉnh các số liệu.

7.2.1. Năng lực quản lý và thực thi công việc của phòng thí nghiệm .

PTN 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 này bao gồm: sổ tay chất lượng; các qui định; thủ tục điều hành những hoạt động; quá trình có tính chất chung của phòng thí nghiệm; các qui định; tài liệu có tính chất chỉ dẫn công việc cụ thể. Và PTN phải có một cơ cấu tổ chức, trách nhiệm và nguồn nhân lực, có các điều kiện và biện pháp để thực hiện quản lý chất lượng và vận hành được hệ thống này trong toàn bộ hoạt động của mình.

PTN phải định kỳ tiến hành đánh giá nội bộ theo các thời hạn (thường là một năm) và thủ tục đã định để kiểm tra xem hoạt động của PTN 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, PTN 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.

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

7.2.2. Về cơ sở vật chất.

Cơ sở vật chất của PTN là yếu tố không thể thiếu được đảm bảo cho sự thành công của QA/QC, nó phản ánh năng lực của phòng thí nghiệm. Vì vậy, tùy theo yêu cầu của công việc mà PTN xây dựng cơ sở vật chất cho phù hợp. Điều kiện cơ sở vật chất tối thiểu của một PTN phân tích là :

**Tiêu chuẩn /phương pháp.*

Các tiêu chuẩn / phương pháp mà PTN tuân theo phải đáp ứng được yêu cầu đã được xác định và phù hợp với phép phân tích, đo, thử thuộc phạm vi hoạt động của PTN, bao gồm cả lấy mẫu, xử lý, vận chuyển, lưu kho và chuẩn bị mẫu. Vì tiêu

chuẩn/phương pháp luôn có sự phát triển do đó PTN phải có sự cập nhật các phương pháp và có kế hoạch nâng cấp trang thiết bị để có thể thực hiện tiêu chuẩn/phương pháp tiên tiến. PTN phải xây dựng một phương pháp phê duyệt tiêu chuẩn/phương pháp bao gồm đánh giá sai số, độ lệch, giới hạn phát hiện của phương pháp và giới hạn tin cậy, độ chọn lọc, khả năng chống lại điều kiện bên ngoài để chọn ra được những tiêu chuẩn/phương pháp phù hợp với yêu cầu sử dụng.

** Chọn lựa phương pháp :*

Tốt nhất là sử dụng các phương pháp đã tiêu chuẩn hóa và phải sử dụng những ấn phẩm mới nhất của các tiêu chuẩn. Đó là các tiêu chuẩn quốc tế, tiêu chuẩn vùng, tiêu chuẩn quốc gia. Khi cần thiết, PTN phải hiệu chỉnh lại 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 sách và tạp chí khoa học. Các phương pháp nội bộ (do phòng thí nghiệm tự xây dựng) cũng có thể được sử dụng nếu phù hợp với yêu cầu qui định và đã được kiểm định lại .

Đối với các phương pháp chưa được công bố trong tiêu chuẩn hoặc qui định kỹ thuật, cần phải có sự thỏa thuận của cơ quan quản lý chương trình quan trắc khi phải sử dụng những phương pháp không có trong các qui định kỹ thuật tiêu chuẩn. Sự thỏa thuận này được biểu hiện bằng một văn bản qui định rõ ràng về các yêu cầu và mục đích của phương pháp phân tích, đo, thử.

**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 việc sử dụng.

Phải ghi lại các kết quả của việc phê chuẩn và thủ tục thực hiện việc phê duyệt này. Việc phê duyệt phải dựa trên các thông tin về độ lặp lại, độ tái lập, các đặc trưng tiêu biểu của việc phân tích đo, thử và ảnh hưởng của các yếu tố máy móc, con người và môi trường đến độ không đảm bảo của kết quả và phải kết thúc bằng một công bố của PTN rằng phương pháp là phù hợp với yêu cầu sử dụng đã định.

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 định lượng, 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 thí nghiệm; 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 .

**Ước lượng độ không đảm bảo đo*

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

PTN phải quan tâm đến tất cả các thành phần quan trọng khi đánh giá độ không đảm bảo đo bằng cách sử dụng các phương pháp phù hợp. Tài liệu cơ bản để đánh giá, trình bày độ không đảm bảo của phép đo hiện nay là *ISO/ TAG 4/WG3 “Guide to expression of uncertainty in measurement” ,1993* và bộ tiêu chuẩn *ISO 5725*

**Trang thiết bị*

a/ Tất cả trang thiết bị của phòng thí nghiệm phải phù hợp với yêu cầu của tiêu chuẩn/phương pháp mà phòng thí nghiệm đảm nhận, phải đạt độ chính xác theo các qui định kỹ thuật tương ứng.

Phòng thí nghiệm phải giao việc vận hành và bảo dưỡng trang thiết bị cho các cán bộ đủ năng lực và có kế hoạch tăng cường cơ sở vật chất để có những trang thiết bị phù hợp để thực hiện các tiêu chuẩn mới ban hành đồng thời loại bỏ những tiêu chuẩn/phương pháp đã lạc hậu.

Trang thiết bị phải có hồ sơ ghi chép và phải được đánh dấu, dán nhãn, theo dõi, kiểm tra quá trình vận hành của chúng để phát hiện kịp thời những sai sót và có sự hiệu chỉnh hợp lý để có những trang thiết bị có độ chính xác theo các qui định kỹ thuật 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 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 PTN.

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 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 các trang thiết bị không thể thực hiện được việc hiệu chuẩn nêu trên, phòng thí nghiệm có thể áp dụng các biện pháp sau:

- Tham gia một chương trình so sánh liên PTN hoặc các cuộc thi thử 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 thảo thuận.

**Tiện nghi và điều kiện môi trường phòng thí nghiệm .*

Môi trường PTN là yếu tố rất quan trọng do đó PTN phải đảm bảo các yêu cầu về bảo quản trang thiết bị, độ nhạy, ánh sáng, độ ẩm, độ rung, tiếng ồn, nhiễu xạ để phù hợp với tiêu chuẩn/phương pháp lựa chọn. 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 theo yêu cầu. Cần có sự quan tâm đặc biệt khi việc lấy mẫu, hoặc việc phân tích được thực hiện ở những nơi ngoài địa điểm cố định của PTN. Phải qui 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.

PTN phải đáp ứng được yêu cầu phân tích (ở mức độ nhất định). Các nhân viên, kỹ thuật viên phải có đầy đủ trang thiết bị, điều kiện thao tác các công việc được giao mà không cản trở nhau. Không gây nhiễm bẩn từ nguồn này sang nguồn khác.

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

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

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 những nơi có ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng các phép phân tích.

**Hóa chất thuốc thử.*

Đối với PTN mỗi chỉ tiêu, phương pháp đều có yêu cầu về cấp độ tinh khiết của hóa chất, thuốc thử sử dụng. Đặc biệt đối với trường hợp phân tích lượng vết thì độ tinh khiết của hóa chất, thuốc thử, nước cất được dùng là rất quan trọng.

** Bảo quản mẫu*

Khi nhân viên PTN tiếp nhận mẫu phải có một phương án quản lý mẫu phù hợp như phải ghi chép những thông số có liên quan, phải có các kí hiệu đối với từng mẫu để tránh nhầm lẫn và bảo đảm các tính chất vốn có của nó không bị thay đổi đến tận khi phân tích đưa ra những kết quả phù hợp với yêu cầu.

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

- 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, khi luân chuyển, kể cả khi đưa vào hồ sơ, tài liệu.

- Khi tiếp nhận mẫu, PTN phải ghi lại mọi sự không bình thường hoặc sai lệch so với 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.

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. Phải tuân thủ các hướng dẫn kèm theo mẫu.

**Mẫu QC.*

Tổ chức lấy mẫu và phân tích mẫu QC là biện pháp cần thiết của hệ thống chất lượng để kiểm soát quá trình lấy mẫu và phân tích. Các mẫu QC thường dùng là mẫu QC thiết bị và mẫu QC phương pháp.

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

- Mẫu trắng thiết bị: một lượng 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 tra: là mẫu chuẩn dùng để kiểm tra độ chính xác của các dung dịch chuẩn và được dùng để chuẩn hóa thiết bị.
- Chuẩn thẩm tra: là mẫu chuẩn để theo dõi độ ổn định của thiết bị theo thời gian.

Các mẫu QC phương pháp được dùng để đánh giá chất lượng của phương pháp được dùng trong PTN. Nó gồm mẫu trắng phương pháp (method blank), mẫu lặp PTN (replicate sample), mẫu thêm vào phương pháp (additional sample) và mẫu chuẩn được chứng nhận hay mẫu kiểm chứng (certified reference material- CRM).

- Mẫu trắng phương pháp: là mẫu bằng vật liệu sạch được qua các bước xử lý giống như các mẫu phân tích. Mẫu này được dùng để đánh giá sự ô nhiễm tạo ra trong toàn bộ qui trình phân tích.
- Mẫu lặp PTN: hai hoặc nhiều hơn các phần của cùng một mẫu phân tích được chuẩn bị và phân tích riêng rẽ bởi cùng một phương pháp. Mẫu này dùng để đánh giá độ chụm của kết quả phân tích trong PTN.
- Mẫu thêm phương pháp: là các mẫu phân tích hoặc vật liệu sạch được thêm vào một lượng chất phân tích biết trước và được xử lý giống như khi phân tích. Mẫu thêm được dùng để đánh giá mức độ sai lệch gây ra do ảnh hưởng của nền và sai số của PTN, các sai số hiệu chuẩn, sai số chuẩn bị mẫu
- Mẫu kiểm chứng CRM: là những mẫu tin cậy trong đó hàm lượng của các chất được xác định chính xác bằng cách tính trung bình từ kết quả của nhiều kỹ thuật phân tích và nhiều PTN. Những mẫu này thường được cung cấp bởi tổ chức NIST (*National Institute of Standard and Technology*) và một số tổ chức khác và có bán trên thị trường. Việc phân tích mẫu kiểm chứng là để đánh giá độ chính xác, độ đúng, sai số hệ thống của phương pháp được sử dụng.

**Trình độ năng lực của thí nghiệm viên.*

Tất cả các kỹ thuật viên vận hành trang thiết bị của PTN phải có đầy đủ năng lực, trình độ cần thiết đáp ứng yêu cầu của công việc, các kỹ thuật viên phải được đào tạo đúng chuyên ngành và PTN thường xuyên phải có kế hoạch bồi dưỡng, bổ sung

những kỹ thuật mới cho nhân viên để dễ dàng tiếp cận với những phương pháp tiên tiến nâng cao trình độ phù hợp với yêu cầu thực tế.

Năng lực của thí nghiệm viên được phản ánh qua độ ổn định của các kết quả trong những hoạt động kiểm soát chất lượng và trong những hoạt động tham gia thử nghiệm liên PTN và thử nghiệm thành thạo.

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

** Tổ chức hoạt động QA/QC:*

Tổ chức mà PTN trực thuộc cần phân tích rõ nhiệm vụ, trách nhiệm của từng cán bộ, nhân viên trong PTN, xác định cụ thể người nào là “cán bộ quản lý kỹ thuật”, người nào là “cán bộ quản lý chất lượng” và đó phải là những người có năng lực, kinh nghiệm, hiểu biết về xử lý thống kê, biết lập kế hoạch QA/QC. Như vậy mới có thể phát hiện nhanh những chỗ chưa hợp lý của QA/QC và có biện pháp khắc phục kịp thời.

Cần hình thành QA/QC theo ngành dọc trong đơn vị, trong đó người quản lý chịu trách nhiệm chung về QA/QC ở các chuyên ngành nhằm duy trì những hoạt động thanh tra chất lượng nội bộ và đánh giá bên ngoài, tổ chức hoạt động giám sát chất lượng và các hoạt động hỗ trợ kỹ thuật đảm bảo chất lượng.

Điều kiện bảo quản và lưu hành kết quả sử dụng phải có độ tin cậy và có khả năng so sánh được với nhau, cũng như trao đổi quốc tế.

7.3. Thủ tục tiến hành QA/QC

Một chương trình kiểm soát chất lượng tốt phải bao gồm đầy đủ các yếu tố sau:

7.3.1. Thiết lập kế hoạch đúng: Khi thiết lập kế hoạch phân tích cần xác định nội dung, nhiệm vụ của các phép phân tích từ đó có các yêu cầu về nguồn nhân lực, trang thiết bị, phương pháp lấy mẫu và phân tích, các biện pháp phương tiện đảm bảo an toàn.

7.3.2. Sự công nhận trình độ thí nghiệm viên: Trước khi thí nghiệm viên được phép làm việc thì phải chứng minh được khả năng của mình trong quá trình phân tích, được thể hiện qua thao tác, tác phong và tính ổn định của kết quả phân tích. Ví dụ có thể yêu cầu thí nghiệm viên phân tích lặp lại 4 lần mẫu kiểm tra (có hàm lượng trong khoảng 5 - 50 lần giới hạn phát hiện của phương pháp- MDL) khi dùng phương pháp phân tích trong PTN đó.

7.3.3. Độ thu hồi lượng thêm chuẩn: Thêm lượng biết trước dung dịch chuẩn vào mẫu phân tích để đánh giá ảnh hưởng của nền mẫu, kiểm tra các yếu tố ảnh hưởng khi phân tích một mẫu có nền mới, đánh giá sai số của PTN, các sai số hiệu chuẩn, sai số chuẩn bị mẫu.

7.3.4. Phân tích các mẫu chuẩn từ nguồn bên ngoài: Việc phân tích mẫu chuẩn sẵn có (mẫu chuẩn kiểm tra hoặc mẫu kiểm chứng CRM) cần tiến hành thường xuyên hoặc ít nhất phải tiến hành khi phép phân tích lượng thêm chuẩn ở trên không mang lại hiệu suất thu hồi chấp nhận được.

7.3.5. Phép phân tích mẫu trắng: Phân tích mẫu trắng là rất cần thiết để đánh giá sự ô nhiễm tạo ra trong toàn bộ qui trình phân tích, nó được dùng để đánh giá độ ổn định, độ nhiễu của thiết bị. Do đó, số mẫu trắng cần phân tích ít nhất phải chiếm 5% tổng số mẫu phân tích. Đôi khi phép phân tích mẫu trắng có thể tiến hành sau khi phân tích

một mẫu hoặc phân tích mẫu có nồng độ lớn hơn mẫu có hàm lượng cao nhất theo đường chuẩn.

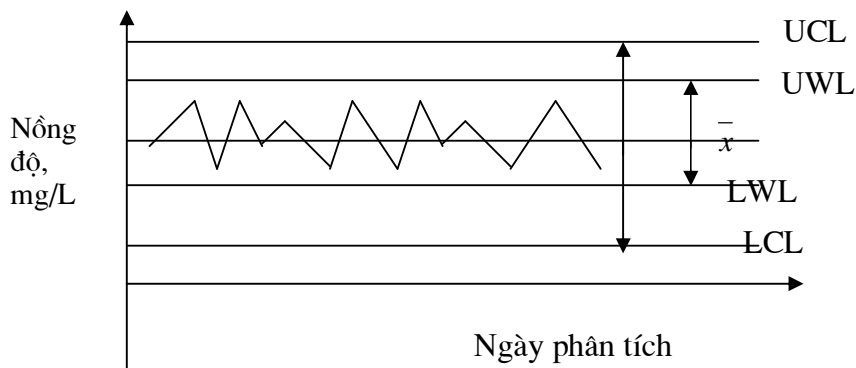
7.3.6. Chuẩn hóa các tiêu chuẩn: Khi tiến hành một phép phân tích, phải có ít nhất ba tỉ lệ pha loãng của một dung dịch chuẩn. Sau đó phân tích một hay nhiều mức nồng độ dung dịch chuẩn trong phạm vi tuyến tính để kiểm tra đường chuẩn hàng ngày. Các kết quả phân tích có thể báo cáo được là những kết quả nằm trong phạm vi tuyến tính của đường chuẩn đã dùng. Không báo cáo các giá trị cao hơn nồng độ cao nhất trong đường chuẩn, trừ khi mở rộng phạm vi tuyến tính. Khi sử dụng một đường chuẩn để phân tích, không thay các đổi thông số dụng cụ. Giá trị thấp nhất có thể báo cáo được là giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL).

7.3.7. Phép phân tích kép: Dùng để đánh giá độ chính xác của phép phân tích. Số mẫu cần phải phân tích kép ít nhất phải chiếm 5% số mẫu cần phân tích.

7.3.8. Các đồ thị kiểm tra (*control charts*).

Hai loại đồ thị kiểm tra thường được dùng trong PTN là đồ thị trung bình cho mẫu QC và đồ thị giới hạn.

* Đồ thị trung bình (mean chart): Còn gọi là đồ thị kiểm tra độ đúng của phương pháp. Nó được xây dựng từ giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của mẫu QC. Đồ thị này gồm giới hạn cảnh báo trên và giới hạn cảnh báo dưới (UWL ; LWL), giới hạn kiểm soát trên và giới hạn kiểm soát dưới (UCL ; LCL) của nồng độ trung bình. Thông thường, giới hạn này tương ứng với quy tắc $\pm 2s$ và $\pm 3s$ (với s là độ lệch chuẩn). Nếu nồng độ thay đổi trong khoảng rộng thì có thể biểu thị bằng hiệu suất thu hồi.



Trong quá trình phân tích, nếu hàm lượng trong mẫu QC vượt ra ngoài khoảng UWL và LWL thì các kết quả phân tích mẫu chưa biết sẽ không được chấp nhận. Đồ thị này cũng được dùng để đánh giá hàng năm để loại trừ điểm yếu của phương pháp và có cải tiến liên tục phép phân tích.

* Đồ thị giới hạn (*range chart*): Còn gọi là đồ thị kiểm tra độ chính xác của phương pháp. Nó được xây dựng từ giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của mẫu QC nhưng biểu diễn độ lệch của phép phân tích lặp hoặc phân tích đúp theo thời gian. Nếu các kết quả phân tích đúp không khác nhau thì có thể xem đường nền trên đồ thị là zêrô. Do đó, chỉ giới hạn cảnh báo trên và giới hạn kiểm soát trên là có ý nghĩa.

Nếu độ lệch chuẩn đã biết trước thì có thể sử dụng hệ số để quy đổi từ độ lệch chuẩn sang giới hạn.

Giới hạn trung bình: $\bar{R} = D_2 \cdot s$ (với D_2 là yếu tố qui đổi s sang giới hạn; $D_2=1,128$ nếu làm lặp lại 2 lần, $D_2 = 1,693$ nếu làm lặp lại 3 lần). $s_{(R)}$ độ lệch chuẩn của giới hạn.

giới hạn kiểm soát : $CL = \bar{R} \pm 3s_{(R)}$

giới hạn cảnh báo : $WL = \bar{R} \pm 2s_{(R)}$

**Các giả thiết:*

1. Trung bình có 1 trong số 20 điểm đo vượt quá giới hạn cảnh báo (WL) và một trong 300 điểm đo vượt quá giới hạn kiểm soát (CL).

2. Đường trung tâm là x lần giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) với x lớn nhất là 20.

3. Tiêu chuẩn và các hành động xử lý áp dụng cho các điểm đo nằm trên hai cận của tham số.

* *Cách khắc phục.*

Tham số thống kê	Tiêu chuẩn	Hành động
Giới hạn kiểm soát (CL)	1. Một điểm đo vượt quá CL. 2a. Các phép phân tích lặp lại < CL 2b. Các phép phân tích lặp lại > CL	1. Lặp lại phép phân tích. 2.a. Tiếp tục phân tích 2b. Dừng lại và hiệu chỉnh
Giới hạn cảnh báo (WL)	1. Hai hoặc ba điểm đo vượt quá 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. Bốn hoặc năm 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 nằm 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

7.3.9. Đồ thị hai mẫu (2 sample plots):

Dùng đồ thị hai mẫu để kiểm tra sai số hệ thống của phương pháp có phải là nguyên nhân gây ra sự sai lệch kết quả phân tích giữa các PTN hay không.

Nguyên tắc: Mỗi PTN tham gia trong chương trình kiểm tra chất lượng phải gửi kết quả phân tích hai mẫu tương tự như nhau (X,Y) và trả lời câu hỏi xác định các mẫu đó như thế nào.

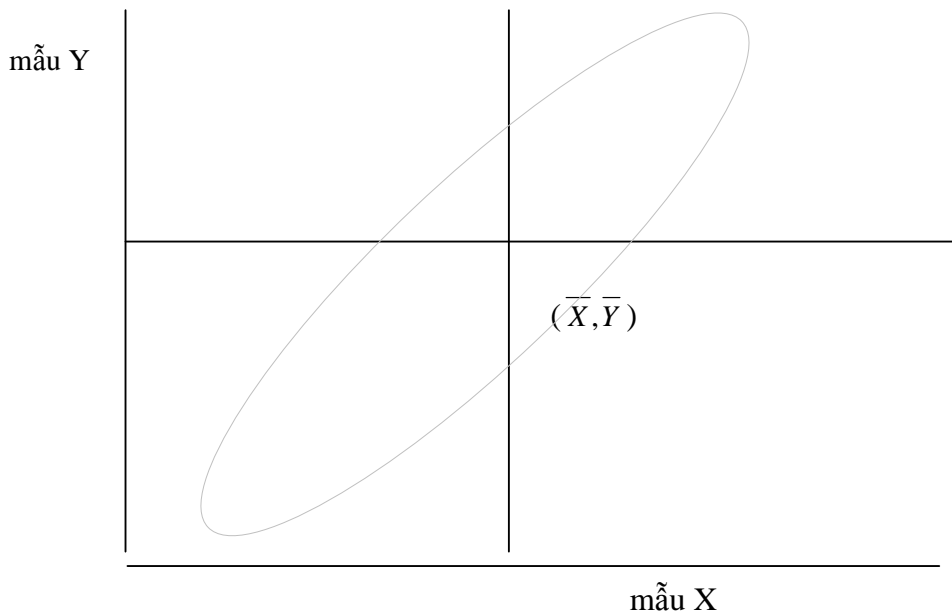
Nếu ký hiệu các mẫu là x, y , đánh số các PTN từ 1... m ta sẽ thu được m cặp giá trị $\bar{x}_1\bar{y}_1, \bar{x}_2\bar{y}_2, \dots, \bar{x}_m\bar{y}_m$. Vẽ các điểm này lên trục tọa độ 2 chiều x, y có các vạch chia bằng nhau ở 2 trục.

+ Mỗi điểm trên đồ thị đại diện cho một cặp các kết quả của một PTN. Đường nằm dọc và đường nằm ngang được vẽ qua điểm chia đồ thị thành bốn góc phần tư.

+ Nếu kết quả từ các PTN khác nhau bị thay đổi vì sai số ngẫu nhiên thì sự xác định của X và Y trong mỗi trường hợp có thể đưa ra kết quả như sau: Cả hai đều cao ; cả hai đều thấp; X thấp, Y cao; Y thấp, X cao.

+ Nếu sai số hệ thống là nguyên nhân chính của độ sai lệch thì có thể khẳng định một điều chắc chắn là: một PTN mà đạt được giá trị X cao cũng có xu hướng đạt được giá trị Y cao. Điều đó dẫn đến sự vượt trội của các điểm ở phía trên bên phải và bên trái góc phần tư của đồ thị.

+ Giả thiết đảo là tồn tại sai số ngẫu nhiên thì tất cả các điểm sẽ nằm ở góc nghiêng 45° của đồ thị. Trong thực tế sai số ngẫu nhiên luôn có mặt, khi đó các điểm sẽ rơi vào hình ellip có trục đối xứng lớn là đường chéo. Độ dài của đường vuông góc tại một điểm đưa ra sai số ngẫu nhiên. Và đường vuông góc giao nhau với đường vuông góc tại điểm (X, Y) tạo ra sai số hệ thống của phương pháp đó.

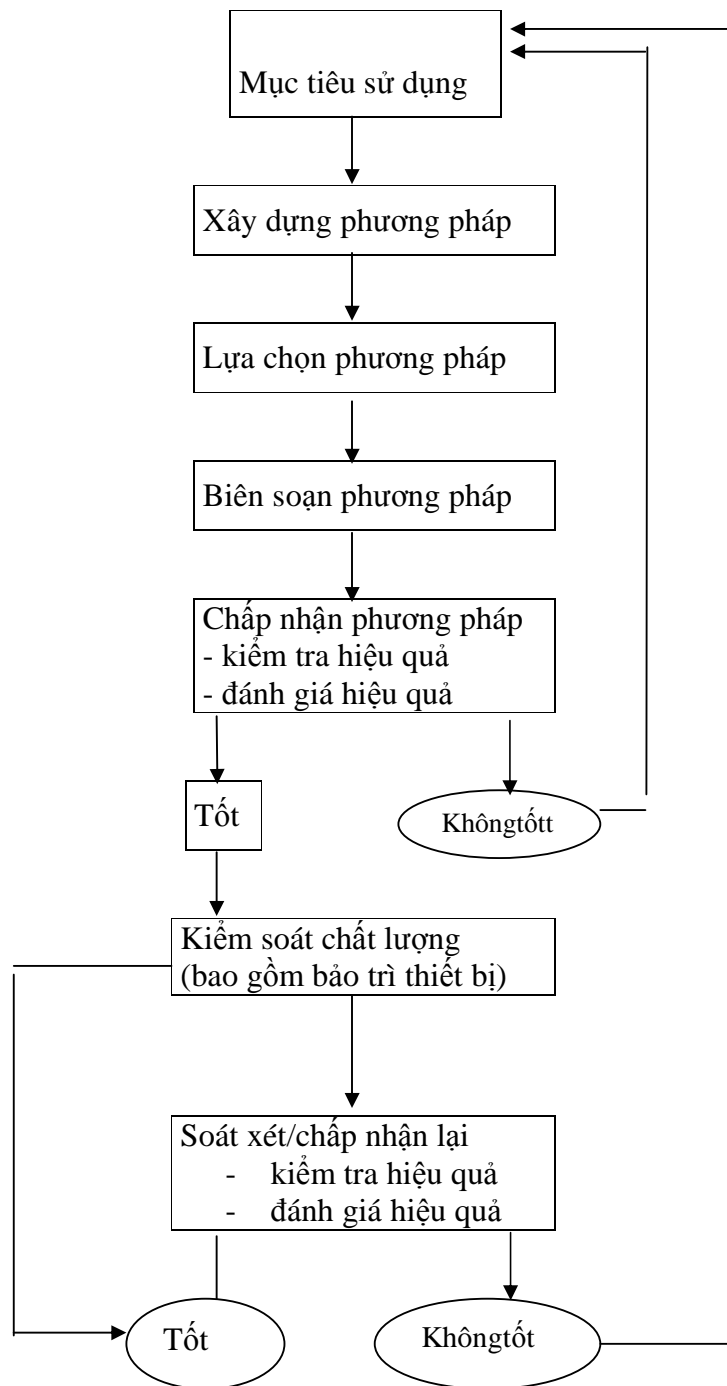


Hình 7.1 Đồ thị hai mẫu kiểm tra sai số hệ thống các PTN

7.3.10. Chuẩn bị phép thử liên PTN

Mục đích của phép thử này là để đánh giá sự dao động của phương pháp phân tích đang nghiên cứu ở một số PTN. Kết quả được dùng để đánh giá xem bản thân phương pháp đó có phù hợp không. Mỗi PTN tiến hành phân tích cùng một mẫu với cùng phương pháp ở hai mức hàm lượng cao và thấp. Sử dụng phân tích phương sai để đánh giá kết quả của các PTN.

Tóm lại, các bước tiến hành QA/QC trong PTN có thể được mô tả như sơ đồ hình 2.



Hình 7.2 : Hoạt động QA/QC trong PTN .

MỤC LỤC

Chương 1: CÁC DẠNG SAI SỐ TRONG HÓA PHÂN TÍCH.....	1
1.1. Sai số và cách biểu diễn sai số	1
1.1.1.Sai số tuyệt đối (E_A) (<i>Absolute error</i>)	1
1.2. Phân loại sai số	2
1.4. Độ chụm và độ chính xác	6
Chương 2 CÁC ĐẠI LƯỢNG THỐNG KÊ	7
2.1. Các đại lượng trung bình	7
2.2. Các đại lượng đặc trưng cho độ lặp lại.....	8
2.3. Báo cáo kết quả phân tích	12
2.3.1. Số có nghĩa và cách lấy giá trị gần đúng.....	12
2.4. Quy luật lan truyền sai số ngẫu nhiên - <i>Độ lệch chuẩn của đại lượng đo gián tiếp</i>	14
Chương 3 HÀM PHÂN BỐ VÀ CHUẨN PHÂN BỐ	17
3.1. Biểu diễn số liệu định lượng	17
3.2. Phân bố lý thuyết.....	18
3.2.1. Phân bố chuẩn (Phân bố Gauss)	18
3.2.3. Các phân bố đặc biệt.	21
3.2.4. Phân bố χ^2 (<i>chi - square distribution</i>).....	23
3.3. Quan hệ giữa các phân bố riêng	24
3.4. Khoảng tin cậy, giới hạn tin cậy và độ không đảm bảo của đại lượng đo	25
3.5. Một số bài toán liên quan đến khoảng tin cậy	26
Chương 4: CÁC PHƯƠNG PHÁP KIỂM TRA THỐNG KÊ.....	28
4.2. Xác định giá trị bất thường	28
4.3. Sử dụng chuẩn thống kê trong các phép so sánh.....	30
4.3.1. So sánh trong một tập số liệu (1 sample)	30
4.4. So sánh 2 phương pháp	37
4.4.1. So sánh từng cặp.....	37
4.4.2. Phương pháp đồ thị.....	37
Chương 5: PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI	39
5.1. So sánh một số giá trị trung bình.....	39
5.2. Phân tích phương sai một yếu tố (one-way ANOVA)	42
5.3. Phân tích phương sai hai yếu tố (two-way ANOVA).....	46
5.4. BÀI TOÁN PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI 3 YẾU TỐ TRỞ LÊN- PHƯƠNG PHÁP Ô VUÔNG LATINH.....	50
Chương 6: PHÂN TÍCH TƯƠNG QUAN VÀ HỒI QUI.....	54
6.2. Phương pháp bình phương tối thiểu	58
6.3. Kiểm tra hằng số trong phương trình hồi qui.....	63
6.4. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ nhạy, độ chọn lọc.....	66
6.5. Phương pháp thêm chuẩn (<i>standard addition method</i>) (<i>spiking</i>)	70
6.6. Phương pháp nội chuẩn.....	72
6.7. Sử dụng đường hồi qui trong phân tích so sánh.....	75
Chương 7 ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG VÀ KIỂM SOÁT	81
CHẤT LƯỢNG.....	81
7.1. Khái niệm về đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC)	81
Yêu cầu về kỹ thuật.....	81
7.2. Các điều kiện tiến hành QA/QC	82
7.2.1. Năng lực quản lý và thực thi công việc của phòng thí nghiệm	82
7.2.2. Về cơ sở vật chất.....	82
7.3. Thủ tục tiến hành QA/QC.....	87

