

Chương 2.

QA và QC trong quan trắc và đánh giá chất lượng môi trường

2.1. Đại cương

2.2. Chương trình QA

2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT

2.4. Các loại mẫu QC trong quan trắc MT

2.5. Tiêu chí chấp nhận mẫu QC

2.6. Các biểu đồ kiểm soát (control charts)

2.7. LOD và xác định LOD



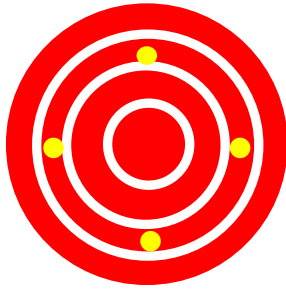
2.1. Đại cương

- **Chất lượng số liệu quan trắc - quy tắc PARCC:**
 - **Tính chụm/lặp lại (Precision)** – số liệu thu được từ phép đo ổn định, tức sai lệch giữa các lần đo trong giới hạn cho phép
 - **Tính chính xác/tính đúng (Accuracy)** – số liệu phản ánh đúng thực tế chất lượng môi trường
 - **Tính đại diện (Representativeness)** – số liệu phản ánh đúng và chính xác đặc trưng môi trường ở thời gian, không gian quan trắc; sự biến động của thông số tại điểm quan trắc
 - **Tính hoàn chỉnh (Completeness)** – phần trăm số liệu quan trắc có giá trị sử dụng, tức đáp ứng các tiêu chuẩn thống kê (thường phải trên 90%)
 - **Tính so sánh được (Comparativeness)** – số liệu phải bảo đảm so sánh được với nhau với một mức tin cậy nhất định

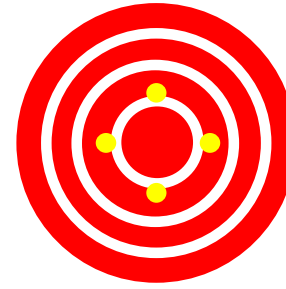


2.1. Đại cương (tt)

- Độ chính xác/độ đúng (accuracy) và độ chụm/độ lặp lại (precision) cao là mục tiêu của các chương trình quan trắc



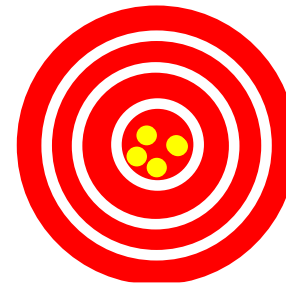
Độ chính xác thấp, độ chụm thấp
(High accuracy, low precision)



Độ chính xác cao, độ chụm thấp
(High accuracy, low precision)



Độ chụm cao, độ chính xác thấp
(High precision, low accuracy)



Độ chụm cao, độ chính xác cao
(High precision and accuracy)

- *Chú ý: có sự khác nhau khi dịch sang tiếng Việt các thuật ngữ accuracy và precision. Trong bài giảng này sử dụng thuật ngữ theo Thông tư 24/2017/TT-BTNMT*



2.1. Đại cương (tt)

- Chất lượng dữ liệu theo PARCC chỉ có thể đảm bảo được nếu có một chương trình đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) tốt.
- **QA (Quality Assurance)** – hệ thống tích hợp các hoạt động quản lý và kỹ thuật nhằm bảo đảm cho hoạt động quan trắc đạt được các tiêu chuẩn chất lượng đã quy định.

Nói cách khác: QA là **phòng ngừa** những trục trặc về chất lượng bằng các hoạt động có kế hoạch và có hệ thống.

- **QC (Quality Control)** – là việc thực hiện các biện pháp, công cụ để đánh giá, theo dõi và kịp thời điều chỉnh nhằm đạt được độ chính xác và độ đúng của các phép đo theo yêu cầu của các tiêu chuẩn chất lượng.



2.1. Đại cương (tt)

Table 1. Comparison of quality assurance and quality control.

Quality assurance	Quality control
<ul style="list-style-type: none">• Anticipates problems before they occur• Uses all available information to generate improvements• Is not tied to a specific quality standard• Is applicable mostly at the planning stage• Is all-encompassing in its activities	<ul style="list-style-type: none">• Responds to observed problems• Uses ongoing measurements to make decisions on the processes or products• Requires a pre-specified quality standard for comparability• Is applicable mostly at the processing stage• Is a set procedure that is a subset of quality assurance

<http://www.statcan.ca/english/edu/power/ch3/quality/quality.htm>



2.1. Đại cương (tt)

QA/QC trong QTMT phải:

- Thực hiện **xuyên suốt** trong chu trình quan trắc:

- xác định nhu cầu thông tin...
- thiết kế chương trình QT
- lấy mẫu,
- đo hiện trường,
- phân tích ở PTN,
- quản lý số liệu và báo cáo số liệu

QA

QC

- Trung thực, **chính xác, kịp thời**, khoa học, hiện đại
- Tất cả phải được **văn bản hóa**.



2.2. Chương trình QA

- Chương trình QA phù hợp được xây dựng và phải được viết thành văn bản
- Một số yếu tố chính trong 1 chương trình QA:
 - Cam kết, mục tiêu (Mục tiêu chất lượng dữ liệu - DQOs; Mục tiêu chất lượng phép đo - MQOs)
 - Con người
 - Trang thiết bị
 - Các quy trình thao tác chuẩn (SOP)
 - Đánh giá, kiểm tra (đánh giá nội bộ, đánh giá ngoài)



2.2. Chương trình QA (tt)

❖ DQOs (Data Quality Objectives)

- Giá trị DQOs định nghĩa mức kỳ vọng của độ đúng và độ chính xác
- Giá trị DQOs có thể khác nhau tùy mục tiêu chương trình QT
- Ví dụ DQOs trong quan trắc MT nước lục địa thuộc EANET:

Table 1 Data quality objective values in monitoring on inland aquatic environment

a) Required accuracy and precision (unit: %)

Accuracy ¹⁾	Precision ²⁾
±15	15

1) Accuracy is calculated by the following formula:

$$A = [(\text{certified values}) - (\text{analytical values})] \times 100 / (\text{certified values})$$

2) Precision (S_i) is calculated by the following formula:

$$S_i = (Sd_i^2 / 2N_i)^{1/2} \times 100 / Av$$

where d_i and Av denote, the difference between the duplicate analyses and mean, respectively (see Appendix 3 2.3), and N_i is the number of sample pairs in the reporting period.



2.2. Chương trình QA (tt)

❖ MQOs: Measurement Quality Objectives

- For example, for a study designed to assess metals in water samples, the following MQOs were established (Lombard and Kirchmer 2004):
 - Lab quality control samples: 85% - 115% recovery
 - Split or replicate sample analyses: less than or equal to 20% relative difference
 - Matrix spike recoveries: 75% - 125%
 - Duplicate matrix spikes: less than or equal to 20% relative percentage

Xem thêm TLTK: [Guidelines for Quality Assurance and Quality Control in Surface Water Quality Programs in Alberta](#)



2.2. Chương trình QA (tt)

Table 3. Preliminary MQOs for phosphorus and chlorophyll *a* in lake water.

Statistic	Phosphorus		Chlorophyll <i>a</i>
	<i>Total P</i>	<i>Dissolved P</i>	
Operational range	1 - 200 ug/L	1 - 200 ug/L	0.02 - 500 ug/L
Detection limit	1 µg/L	1 µg/L	0.02 ug/L
Accuracy (recovery)	97 +/- 8%	97 +/- 8%	N/A
Precision:			
- Duplicate splits	Not more than 4% difference	Not more than 3% difference	Not more than 2% difference
- Triplicate splits	Not more than 6% RSD	Not more than 2% RSD	Not more than 3% RSD
Detection limit: the minimum concentration with 99% confidence of being greater than zero. RSD: Relative standard deviation N/A: Not available			

MQOs for blanks should be established as well. For British Columbia, Cavanagh et al. (1997) states that **not more than 5% of blanks for a study should exceed the MDL; blanks should not exceed 10% of environmental levels**; levels in blanks should be less than 10% of relevant water or sediment quality guidelines.



2.2. Chương trình QA (tt)

❖ Quy trình thao tác chuẩn (SOP: Standard Operating Procedure)

- được sử dụng trong tất cả các hoạt động quan trắc: ở hiện trường, trong PTN, quản lý dữ liệu
- đảm bảo mọi người đều theo quy trình như nhau nhằm tránh sự biến động chất lượng số liệu giữa người này với người khác
- phải dễ hiểu, phải được xem xét và cập nhật thường kỳ.
- là các tài liệu chỉ dẫn bắt buộc thực hiện chứ không phải là các hướng dẫn, người vận hành phải làm đúng theo chỉ dẫn chứ không lựa chọn/tham khảo.



2.2. Chương trình QA (tt)

❖ *Con người*

- Nhiệm vụ của lãnh đạo và nhân viên phải được phân công rõ ràng và được thể hiện bằng văn bản
- Phải đảm bảo rằng tất cả nhân viên có đủ trình độ và năng lực cần thiết (ví dụ: quan trắc viên phải có ít nhất hai năm kinh nghiệm)
- Nhân viên cần thường xuyên được nâng cao trình độ để đáp ứng yêu cầu thực tế.
- Phải cập nhật được hồ sơ đào tạo của nhân viên để chứng minh được rằng mọi cá nhân đều được đào tạo thích hợp và họ có khả năng tiến hành thành thạo



2.2. Chương trình QA (tt)

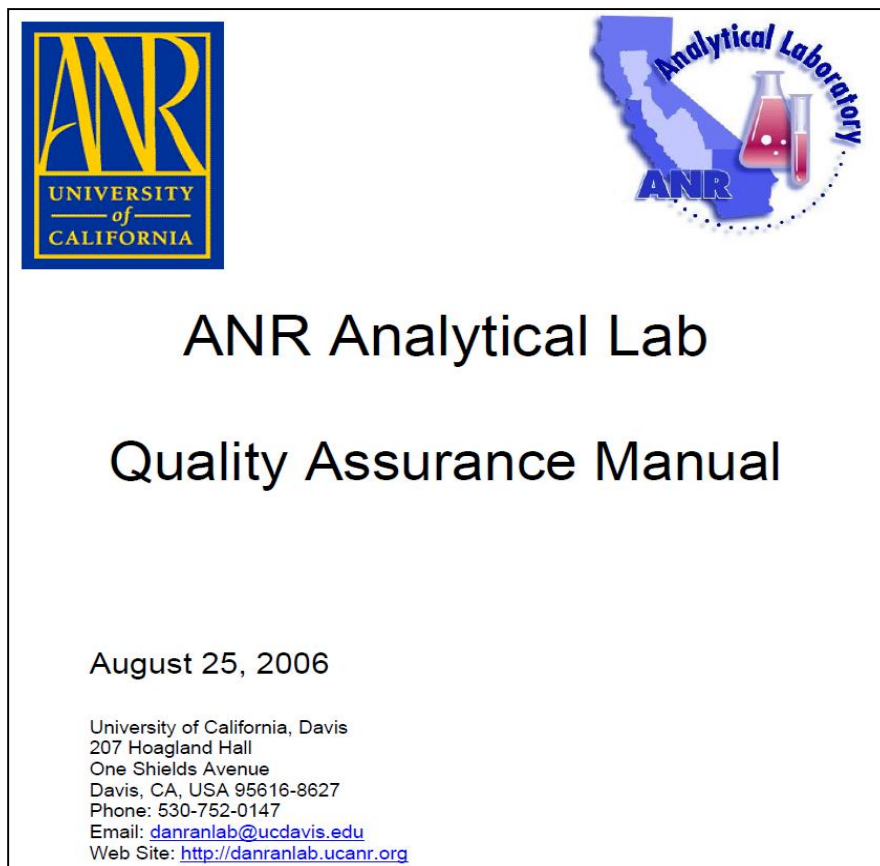
❖ *Trang thiết bị*

- Phải đáp ứng các yêu cầu của phương pháp đo
- Phải được kiểm chuẩn trước khi đưa vào sử dụng và trong suốt quá trình sử dụng
- Phải được đánh dấu, dán nhãn để phân biệt và nhận dạng được dễ dàng, phản ánh được tình trạng hiệu chuẩn, kiểm định
- Phải thiết lập các thủ tục bảo dưỡng và thực hiện việc bảo dưỡng trang thiết bị thường xuyên hay định kỳ.
- Phải đảm bảo tính liên kết chuẩn đo lường (hiệu chỉnh theo hệ thống chuẩn đo lường quốc gia hay quốc tế).



2.2. Chương trình QA (tt)

Ví dụ: Cẩm nang QA của PTN ANR thuộc Đại học California



2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT

(Xem [Chương 3, Thông tư 24/2017/TT-BTNMT](#) ngày 01/9/2017) [thay thế TT 21/2012/TT-BTNMT]

- QA trong thiết kế chương trình QTMT
- QA/QC trong quan trắc tại hiện trường
- QA/QC trong phân tích môi trường
- QA/QC trong quản lý dữ liệu và lập báo cáo
- Phụ lục
 - PL07. Hướng dẫn xây dựng QAPP
 - PL08. Biểu mẫu quan trắc MT
 - PL09. Tiêu chí chấp nhận của QC và biện pháp khắc phục



2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT (tt)

2.3.1. Trong thiết kế chương trình quan trắc

(1). QA trong xác định mục tiêu:

- *căn cứ vào chính sách, pháp luật về BVMT hiện hành*
- *căn cứ các nhu cầu thông tin cần thu thập*

(2). Yêu cầu đối với một chương trình quan trắc

- *Phù hợp chiến lược, quy hoạch, kế hoạch quản lý và BVMT*
- *Bảo đảm tính khoa học, hiện đại, khả thi.*
- *Thực hiện đầy đủ các quy định về thiết kế chương trình QTMT*
- *Đáp ứng mục tiêu, thời gian, tần suất, thành phần và thông số quan trắc hợp lý, tối ưu.*
- *Tuân thủ quy trình, phương pháp cho từng thành phần, thông số*
- *Thường xuyên được rà soát, điều chỉnh, bổ sung.*
- *Phải được cấp có thẩm quyền hoặc cơ quan quản lý chương trình quan trắc phê duyệt hoặc chấp thuận bằng văn bản.*



2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT (tt)

(3). Thực hiện việc thiết kế một chương trình QTMT:

- *Xác định mục tiêu chương trình quan trắc môi trường.*
- *Xác định thành phần môi trường cần quan trắc.*
- *Lập danh mục các thông số quan trắc*
- *Thiết kế sơ bộ phương án lấy mẫu (xác định tuyến, điểm lấy mẫu ...)*
- *Khảo sát thực tế khu vực cần quan trắc.*
- *Thiết kế chi tiết phương án lấy mẫu (xác định chính xác tuyến, điểm lấy mẫu...)*
- *Xác định tần suất, thời gian quan trắc.*
- *Xác định phương pháp lấy mẫu, đo hiện trường, phân tích trong PTN*
- *Xác định quy trình lấy mẫu, thể tích mẫu cần lấy, loại dụng cụ chứa mẫu, ...*
- *Lập danh mục và kế hoạch bảo trì, bảo dưỡng, kiểm định, hiệu chuẩn ...*
- *Xác định các phương tiện phục vụ hoạt động lấy mẫu, vận chuyển mẫu.*
- *Lập kế hoạch thực hiện QA/QC trong quan trắc môi trường.*
- *Lập kế hoạch nhân lực thực hiện quan trắc*
- *Lập dự toán kinh phí thực hiện chương trình quan trắc*
- *Lập danh mục các tổ chức, cá nhân tham gia...*



2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT (tt)

2.3.2. Trong quan trắc tại hiện trường

QA

1. Nhân sự
2. Hệ thống quản lý chất lượng
3. Kiểm soát tài liệu, hồ sơ quan trắc hiện trường
4. Đánh giá nội bộ hệ thống QLCL của tổ chức
5. Phương pháp quan trắc
6. Kiểm tra, bảo trì, bảo dưỡng, hiệu chuẩn thiết bị...
7. Quản lý mẫu
8. Biên bản lấy mẫu hiện trường
9. Giao nhận mẫu
10. Các biểu mẫu



2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT (tt)

QC

1. Sử dụng mẫu QC

- Không vượt quá 10% tổng số mẫu thực
- Tối thiểu 3 mẫu QC nếu số lượng mẫu thực 10-30, tối thiểu 1 mẫu QC nếu số lượng mẫu thực <10

2. Sử dụng chất chuẩn với đo hiện trường

3. Với môi trường nước, đo lặp để đánh giá độ chụm

4. Tham gia thử nghiệm thành thạo

Với các kết quả có giá trị $|Z_{\text{score}}| > 2$, tổ chức phải đưa ra các biện pháp khắc phục, phòng ngừa các lỗi đã phát hiện



2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT (tt)

2.3.3. Trong hoạt động phân tích môi trường

QA

1. Nhân sự: phân công, đào tạo
2. Hệ thống quản lý chất lượng
3. Kiểm soát tài liệu, hồ sơ phân tích
4. Đánh giá nội bộ hệ thống QLCL hàng năm
5. Phương pháp phân tích:
 - a) Lựa chọn phương pháp phân tích
 - b) Phê duyệt PP phân tích (xác định giới hạn phát hiện, đánh giá độ chụm, độ chính xác, ước lượng độ không đảm bảo đo)
 - c) Xây dựng SOP
6. Kiểm tra, bảo trì, bảo dưỡng, hiệu chuẩn thiết bị phân tích
7. Điều kiện môi trường phòng thí nghiệm
8. Quản lý mẫu thử nghiệm



2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT (tt)

QC

1. Kiểm soát chất lượng nội bộ

- Sử dụng mẫu QC: mẫu trắng thiết bị, mẫu trắng phương pháp, mẫu lặt, mẫu thêm, mẫu chuẩn đối chứng, chuẩn thẩm tra hoặc mẫu QC khác
- Số lượng mẫu QC tối thiểu cần thực hiện trong mỗi mẻ mẫu phải đủ để tra sự nhiễm bẩn của dụng cụ, hóa chất, thuốc thử, ... nhưng **không quá 15%** tổng số mẫu cần phân
- Tiêu chí chấp nhận của QC

2. Tham gia thử nghiệm thành thạo



2.3. QA/QC trong các giai đoạn quan trắc MT (tt)

2.3.4. Trong quản lý dữ liệu, lập báo cáo

Quản lý dữ liệu

1. Tài liệu, dữ liệu, hồ sơ phải được tập hợp đầy đủ, bảo đảm tính trung thực, kịp thời và được lưu giữ, quản lý theo quy định.
2. Hồ sơ gốc phải được lưu giữ và sẵn sàng cung cấp cho cơ quan có thẩm quyền khi được yêu cầu (Hồ sơ quan trắc hiện trường, Hồ sơ phân tích môi trường, Hồ sơ QA/QC hiện trường và trong phòng phân tích môi trường)
3. Dữ liệu phải bảo đảm đầy đủ, thống nhất với hồ sơ quan trắc hiện trường và hồ sơ phân tích môi trường; phù hợp, thống nhất với thời gian, vị trí lấy mẫu và thời gian, thông số phân tích; phương pháp, thiết bị quan trắc; phù hợp với tiêu chí chấp nhận kết quả phép đo.
4. Số liệu quan trắc hiện trường và phân tích môi trường phải được kiểm tra, xử lý thống kê và đánh giá theo quy định.



2.4. Các loại mẫu QC trong quan trắc MT (tt)

2.4.1. Mẫu trắng (Blank)

- Môi trường không chứa vật liệu mẫu, được xử lý hoàn toàn giống như mẫu thật
- Nhằm đánh giá sự nhiễm bẩn hay độ lệch (bias)
- Các dạng mẫu trắng cụ thể:
 - Mẫu trắng dụng cụ lấy mẫu
 - Mẫu trắng dụng cụ chứa mẫu
 - Mẫu trắng hiện trường
 - Mẫu trắng vận chuyển
 - Mẫu trắng thiết bị (hiện trường, PTN)
 - Mẫu trắng phương pháp (hiện trường, PTN)



2.4. Các loại mẫu QC trong quan trắc MT (tt)

- **Mẫu trắng hiện trường** (field blank): mẫu vật liệu sạch được sử dụng để kiểm soát sự nhiễm bẩn trong quá trình quan trắc tại hiện trường. Mẫu trắng hiện trường được xử lý, bảo quản, vận chuyển và phân tích các thông số trong phòng thí nghiệm tương tự như mẫu thực.
- **Mẫu trắng vận chuyển** (trip blank): mẫu vật liệu sạch được sử dụng để kiểm soát sự nhiễm bẩn trong quá trình vận chuyển mẫu. Mẫu trắng vận chuyển được vận chuyển cùng với mẫu thực trong cùng một điều kiện, được bảo quản, phân tích các thông số trong phòng thí nghiệm tương tự như mẫu thực.
- **Mẫu trắng thiết bị** (equipment blank): mẫu vật liệu sạch được sử dụng để kiểm soát sự nhiễm bẩn của thiết bị lấy mẫu, đánh giá sự ổn định và độ nhiễu của thiết bị. Mẫu trắng thiết bị được xử lý như mẫu thực bằng thiết bị lấy mẫu, được bảo quản, vận chuyển và phân tích các thông số trong phòng thí nghiệm như mẫu thực.
- **Mẫu trắng phương pháp** (method blank): mẫu vật liệu sạch, được sử dụng để kiểm soát sự nhiễm bẩn dụng cụ và hóa chất, chất chuẩn trong quá trình phân tích mẫu. Mẫu trắng phương pháp được trải qua các bước xử lý, phân tích như mẫu thực.



2.4. Các loại mẫu QC trong quan trắc MT (tt)

2.4.2. Mẫu chuẩn (Reference materials)

- Mẫu chứa lượng biết trước chính xác chất cần xác định
- Để xác định độ chính xác (accuracy)
- Các dạng mẫu chuẩn:
 - Mẫu chuẩn tham chiếu (Standard Reference Material):
 - Mẫu chuẩn nội bộ (IRM: Internal Reference Material): do PTN tự chuẩn bị, thường sử dụng nguồn hóa chất khác với chất chuẩn)
 - Mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM: Certified Reference Material) – mẫu cung cấp bởi tổ chức được chứng nhận bởi cơ quan có thẩm quyền.
 - Mẫu kiểm soát PTN (Laboratory Control Sample)
 - Mẫu thêm chuẩn (Matrix Spike/Spike Sample)



2.4. Các loại mẫu QC trong quan trắc MT (tt)

- **Mẫu kiểm soát phòng thí nghiệm** : một mẫu đã biết trước nồng độ được chuẩn bị từ chất chuẩn có nồng độ nằm trong phạm vi đo của thiết bị hoặc khoảng làm việc của đường chuẩn được sử dụng để kiểm tra quá trình hoạt động thiết bị, theo dõi quá trình phân tích.
- **Mẫu thêm chuẩn**: mẫu đã được bổ sung một lượng chất cần phân tích biết trước nồng độ trên nền mẫu thực. Mẫu thêm chuẩn được chuẩn bị và phân tích như mẫu thực để đánh giá quá trình phân tích (qua độ thu hồi, R=recovery)

$$R\% = \frac{\text{Spiked sample} - \text{Sample}}{\text{Spike added}} \times 100$$



2.4. Các loại mẫu QC trong quan trắc MT (tt)

2.4.4. Mẫu lặp (Replicate)

- Sử dụng nhiều mẫu đồng thời trong cùng mọi điều kiện
- Thường sử dụng 2 mẫu → mẫu đúp (Duplicate)
- Đánh giá độ chụm/lặp lại qua hệ số biến động (CV).
- Gồm:
 - Mẫu lặp hiện trường (Duplicate Field Sample)
 - Mẫu lặp phân tích PTN (Duplicate Lab Sample)

2.4.5. Mẫu thay thế (Surrogate) – Dùng chất tương tự chất cần phân tích nhưng không có mặt trong môi trường; đánh giá độ chính xác qua độ thu hồi.



Quality Control Samples

Potential Problems	QC Sample Type	Function	Formula
Contamination	Trip Blank (field)	Checks for contamination during sample handling and shipment	Use measured concentration
	Equipment Blank (field)	Checks for contamination from sampling equipment/vessels. Verifies cleaning procedure	Use measured concentration
	Storage Blank	Checks for contamination prior to analysis from container or preservative	Use measured concentration
	Instrument Blank	Determines baseline response of system in absence of sample due to instrument background	Use measured concentration
	Method (Preparation) Blank	Checks for contamination from sample processing (prep. & analysis)	Use measured concentration



Calibration Drift <i>trôi đường chuẩn</i>	Initial Calibration Verification (ICV)	Verifies previously established calibration	$\% \text{Recovery} = \frac{\text{measured}}{\text{known}} \times 100$
	Continuing Calibration Verification (CCV)	Verifies calibration throughout analysis & confirms accurate quantitation for previous samples	$\% \text{Recovery} = \frac{\text{measured}}{\text{known}} \times 100$
Bias	Laboratory Fortified Matrix ("Spike")	Checks for interference due to sample matrix effects	$\% R = \frac{\text{spiked sample} - \text{sample}}{\text{spike added}} \times 100$
	Trip Spike	Checks for degradation of analyte during collection/storage/handling	$\% \text{Recovery} = \frac{\text{measured}}{\text{known}} \times 100$
	External Source QC	Checks for error inherent to lab performing analysis	$\% \text{Recovery} = \frac{\text{measured}}{\text{known}} \times 100$
	Surrogate	Monitors method performance with each sample.	$\% \text{Recovery} = \frac{\text{measured}}{\text{known}} \times 100$
Imprecision	Replicates	Assesses variance of the total method including sampling and analysis.	$\% \text{CV} = \frac{\text{standard dev}}{\text{mean}} \times 100$



2.5. Tiêu chí chấp nhận mẫu QC

2.5.1. QC trong quan trắc tại hiện trường

(1). Với mẫu lặp hiện trường

- Đối với hai lần lặp, độ chụm được đánh giá dựa vào RPD (Relative percentage difference):

$$RPD = \frac{|LD1 - LD2|}{[(LD1 + LD2) / 2]} \times 100 (\%)$$

(LD1 và LD2: kết quả đo/phân tích lần 1 và 2)

- **Giới hạn RPD** được tổ chức thực hiện quan trắc thiết lập không vượt quá 30%.

(2). Với đo lặp tại hiện trường: RDP không vượt quá 15%



2.5. Tiêu chí chấp nhận mẫu QC (tt)

2.5.2. QC trong phân tích ở PTN

(1). Với mẫu trắng phương pháp

- Chấp nhận khi giá trị của mẫu trắng phương pháp $< MDL$ (giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích)

(2). Với mẫu chuẩn thẩm tra, mẫu thêm chuẩn

- Đánh giá qua độ thu hồi, nằm trong khoảng kiểm soát do PTN thiết lập dựa trên kết quả phê duyệt phương pháp (thường chấp nhận 85 - 115%)

(3) Với mẫu lặp

- Đánh giá qua RPD (như trên), thường chấp nhận RPD không quá 30%.

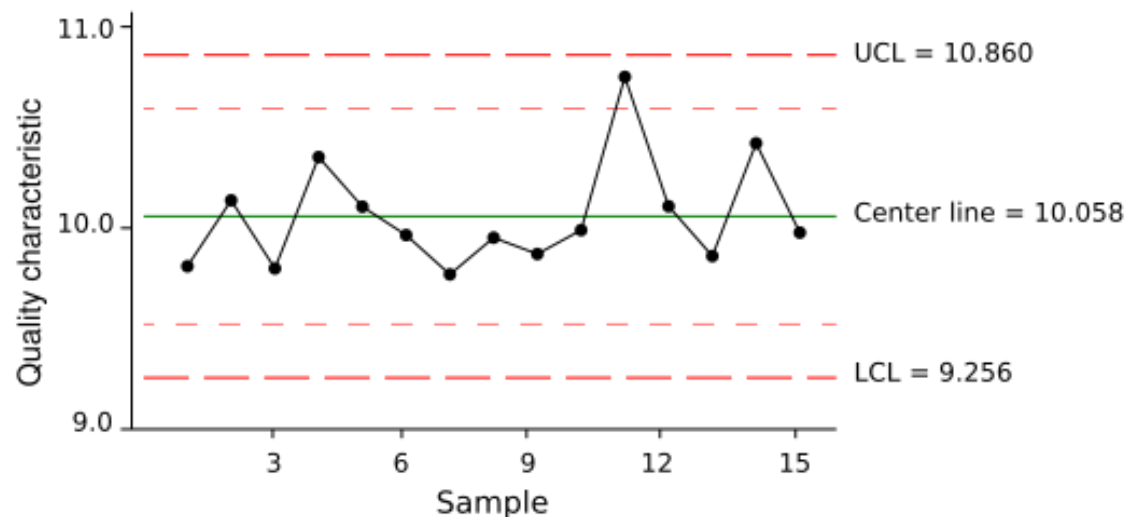
****Ngoài ra, đánh giá thống kê bằng biểu đồ kiểm soát.***



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (control charts)

2.6.1. Khái niệm chung

- Do W.A.Shewhart (nhà vật lý, thống kê Mỹ) đề xuất những năm 1920
- Ban đầu sử dụng như một công cụ quản lý chất lượng để chẩn đoán và khắc phục trong khâu kiểm soát quá trình sản xuất.
- Cho biết một quá trình nằm trong tầm kiểm soát (in-control), hay mất kiểm soát (out of control), khi ngoài sự kiểm soát → có các hành động khắc phục.
- Sau này được sử dụng trong phòng thí nghiệm để giám sát quá trình đo đạc, thử nghiệm hoặc tình trạng của thiết bị.



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

2.6.2. Các dạng biểu đồ kiểm soát

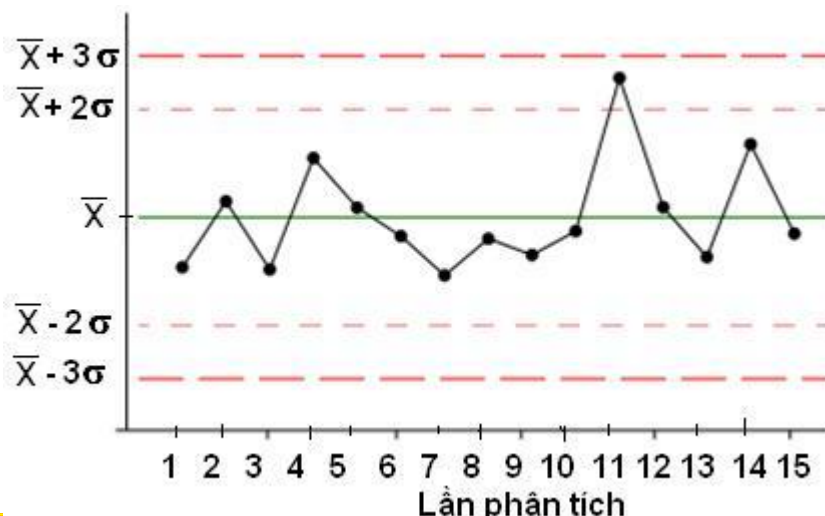
- Biểu đồ thị giá trị trung bình (X-chart và \bar{X} chart):
 - biểu diễn giá trị các lần đo riêng biệt hay TB các lần đo lặp lại
 - áp dụng đối với các mẫu QC như mẫu trắng, mẫu chuẩn, mẫu thêm, mẫu thay thế → đánh giá độ đúng
- Biểu đồ khoảng (R chart)
 - Biểu diễn khoảng sai khác giữa các mẫu lặp lại
 - Áp dụng đối với các mẫu đúp, mẫu lặp → đánh giá độ chính xác.
- 2 biểu đồ trên gọi là các biểu đồ Shewhart
- Ngoài ra còn dùng biểu đồ Cusum (Cusum chart)
 - biểu diễn khoảng sai khác giữa giá trị phân tích với giá trị thực hay giá trị trung bình của mẫu kiểm soát
 - chỉ dùng kết hợp với các biểu đồ Shewhart để bổ sung thông tin đánh giá



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

2.6.3. Xây dựng biểu đồ thị giá trị trung bình (X-chart)

- Tiến hành phân tích mẫu QC n lần độc lập (n = 10, 15 hay 25 tùy theo tài liệu hướng dẫn)
- Tính các giá trị trung bình (\bar{X}), độ lệch chuẩn (σ)
- Biểu diễn các giá trị phân tích trên đồ thị với trục hoành là số lượt phân tích (1 đến n)
- Vẽ các đường $y = \bar{X}$, $\bar{X} \pm 2\sigma$ và $\bar{X} \pm 3\sigma$ (5 đường), đôi khi thêm đường $\bar{X} \pm \sigma$



Lưu ý:

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

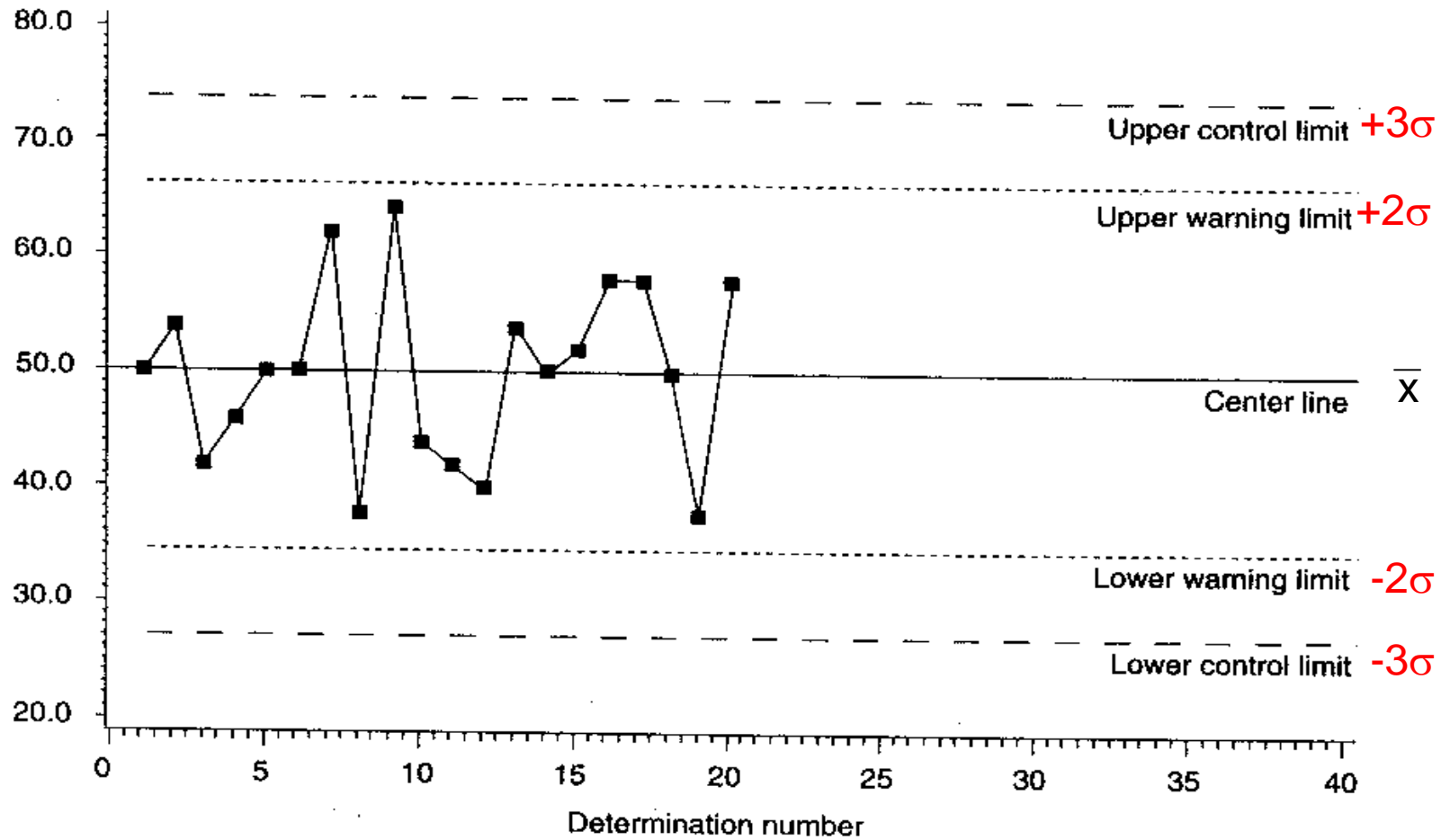


2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

- Các mức $\bar{X} \pm 2\sigma$ gọi là giới hạn cảnh báo (WL: warning limits) và $\bar{X} \pm 3\sigma$ gọi là giới hạn kiểm soát (CL: control limits).
 - $\bar{X} + 2\sigma$: UWL (Upper Warning Limit) - giới hạn cảnh báo trên
 - $\bar{X} - 2\sigma$: LWL (Lower Warning Limit) - giới hạn cảnh báo dưới
 - $\bar{X} + 3\sigma$: UCL (Upper Control Limit) - giới hạn kiểm soát trên
 - $\bar{X} - 3\sigma$: LCL (Lower Control Limit) - giới hạn kiểm soát dưới
 - \bar{X} : đường trung tâm (center line)
- Ý nghĩa thống kê: các giới hạn 2σ và 3σ ứng với các mức tin cậy 95% và 99.7%:
 - Trong 100 phép phân tích hy vọng nhiều nhất chỉ có 5 phép phân tích có giá trị vượt quá WL
 - Trong 300 phép phân tích hy vọng chỉ có 1 phép cho giá trị vượt quá CL



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

- Ví dụ:

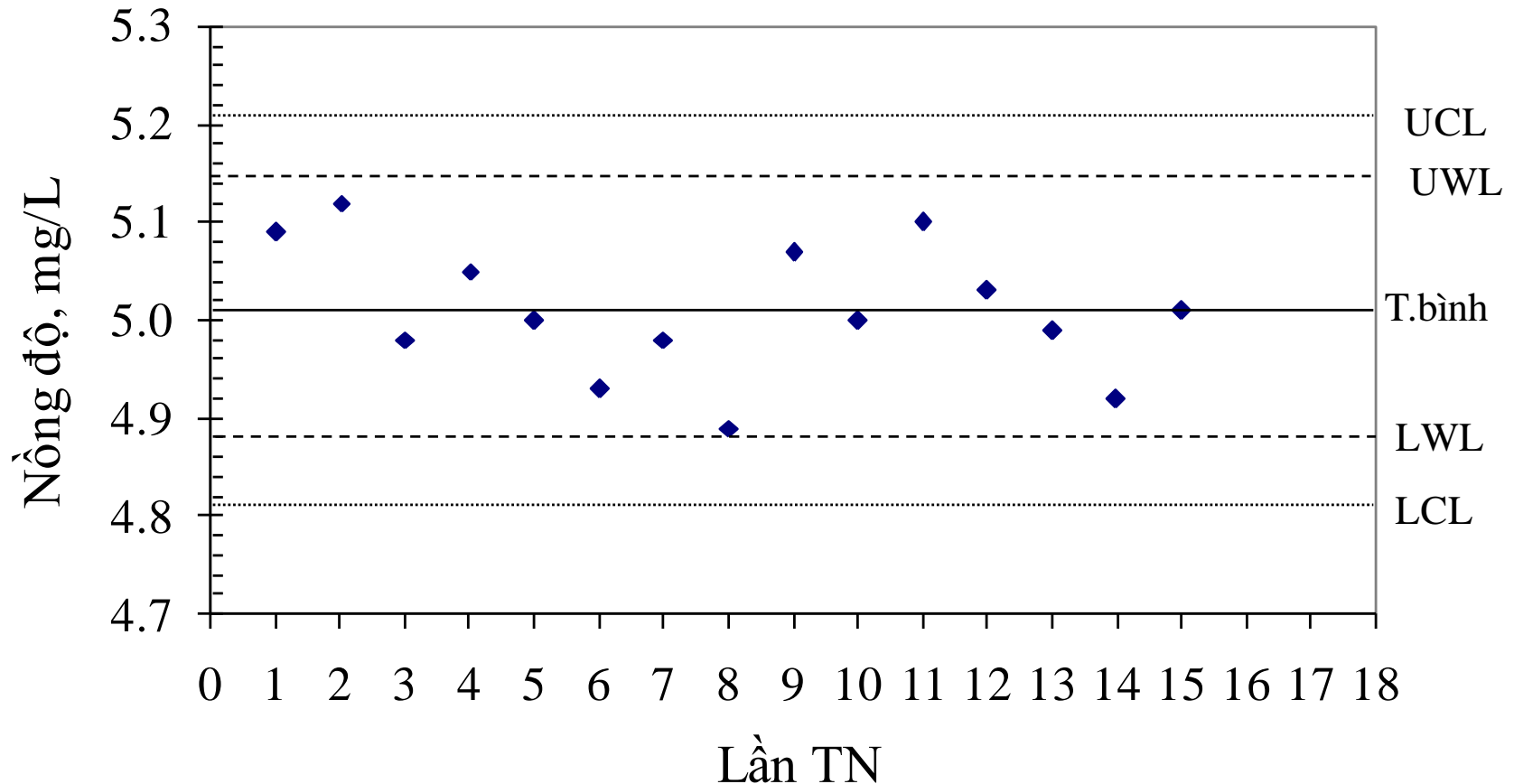
Phân tích 15 lần riêng rẽ một mẫu chuẩn phospho 5.00 mg/L cho 15 kết quả sau:

5.09, 5.12, 4.98, 5.05, 5.00, 4.93, 4.98, 4.89, 5.07, 5.00, 5.10, 5.03, 4.99, 4.92, và 5.01 mg/L.

- Giá trị trung bình $\bar{X} = 5.01$ mg/L
- Độ lệch chuẩn $\sigma = 0.0673$.
- $UWL = 5.01 + (2)(0.0673) = 5.14$ mg/L
- $LWL = 5.01 - (2)(0.0673) = 4.88$ mg/L
- $UCL = 5.21$ mg/L
- $LCL = 4.81$ mg/L.



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)



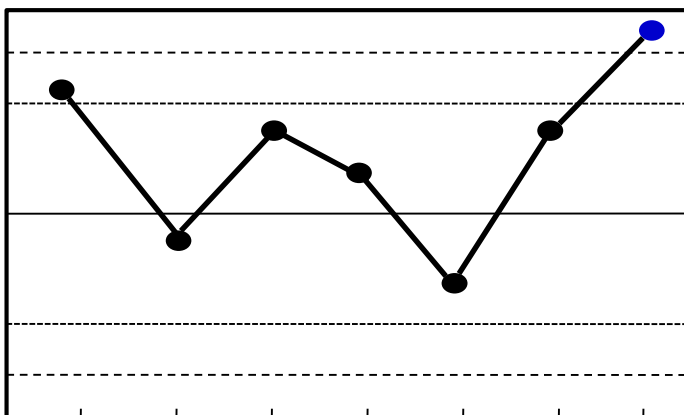
2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

2.6.3. Sử dụng biểu đồ giá trị trung bình trong quan trắc MT

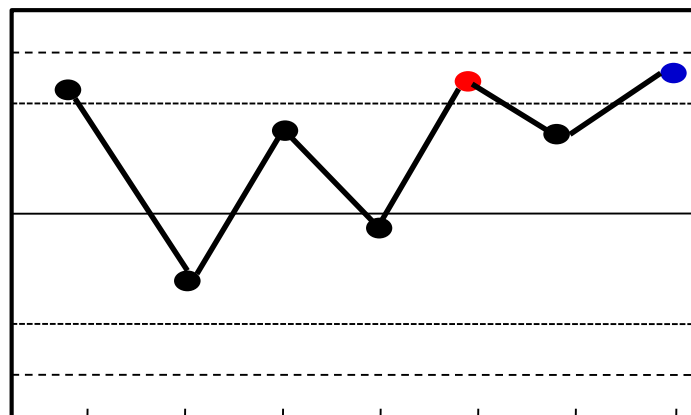
- Phân tích mẫu chuẩn ở mỗi lần tiếp sau (VD trước mỗi đợt), biểu diễn lên giản đồ và đánh giá kết quả
- Các trường hợp mất kiểm soát:
 - ① 1 điểm đo nằm ngoài giới hạn kiểm soát
 - ② 2 trong 3 điểm đo liên tiếp nằm ngoài giới hạn cảnh báo về 1 phía đường trung tâm
 - ③ 4 trong 5 điểm đo liên tiếp nằm ngoài giới hạn 1σ hoặc tăng/giảm cùng chiều
 - ④ 7 điểm liên tiếp nằm về một phía đường trung tâm



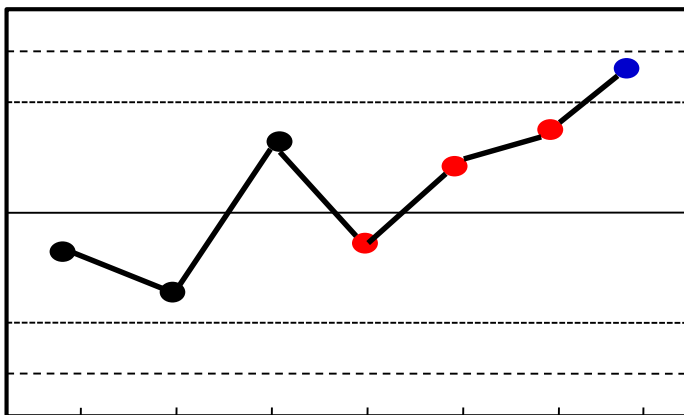
2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)



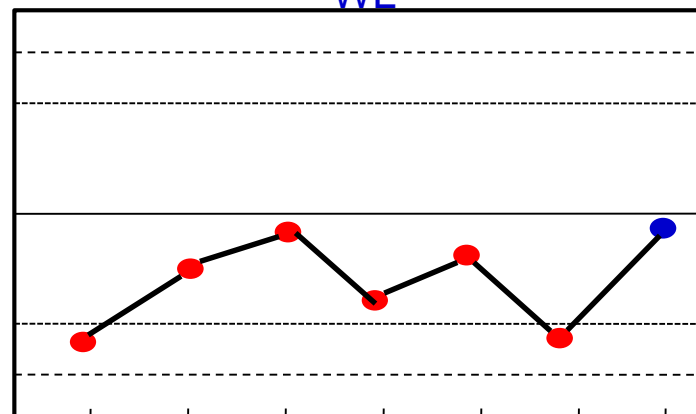
① 1 measurement exceeds CL



② 2 out of 3 successive points exceed WL



③ 4 out of 5 successive points are in increasing order



④ 7 successive samples are on the same side of the central line



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

❖ Hành động khắc phục khi xảy ra mất kiểm soát

Trường hợp	Hành động
1. Một điểm đo > CL 1.a. Phép phân tích lặp lại < CL 1.b. Phép phân tích lặp lại > CL	1. Lặp lại phép phân tích 1.a. Tiếp tục phân tích 1.b. Dừng lại và hiệu chỉnh
2. Hai trong ba điểm liên tiếp > WL 2.a. Điểm đo tiếp theo < WL 2.b. Điểm đo tiếp theo > WL	2. Phân tích mẫu khác 2.a. Tiếp tục phân tích 2.b. Dừng lại và hiệu chỉnh
3. Bốn trong năm điểm liên tiếp > σ hoặc tăng/giảm theo một chiều 3.a. Điểm đo tiếp theo < σ hoặc đổi chiều 3.b. Điểm đo tiếp theo > σ hoặc không đổi chiều	3. Phân tích mẫu khác 3.a. Tiếp tục phân tích 3.b. Dừng lại và hiệu chỉnh
4. Bảy điểm đo liên tiếp nằm về một phía đường trung tâm	4. Dừng lại và hiệu chỉnh



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

Các nguyên nhân:

Hiện tượng	Nguyên nhân
Các giá trị đo nằm ngoài giới hạn cảnh báo	<ul style="list-style-type: none">Sai sót trong chuẩn bị dung dịch chuẩn,Có tạp chất trong thuốc thửĐường chuẩn không đúng
Các phép đo liên tục cùng xu hướng tăng hay giảm	<ul style="list-style-type: none">Phân hủy của chất chuẩn theo thời gian, bay hơi dung môi
Các phép đo liên tục đều nằm về một phía (trên hoặc dưới) đường trung tâm	<ul style="list-style-type: none">Có vấn đề ở chất chuẩn sử dụng mới



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

Biểu đồ \bar{X} -chart và R-chart

- Mỗi lần phân tích mẫu chuẩn lặp lại n phép đo
- Tính giá trị trung bình (\bar{X}) và khoảng biến động (R) của từng lần phân tích
- Tính giá trị trung bình toàn thể ($\bar{\bar{X}}$), độ lệch chuẩn toàn thể (σ) và trung bình của R (\bar{R})

Với \bar{X} -chart:
$$LCL = \bar{\bar{X}} - 3\sigma / \sqrt{n}, \quad UCL = \bar{\bar{X}} + 3\sigma / \sqrt{n}$$

$$LWL = \bar{\bar{X}} - 2\sigma / \sqrt{n}, \quad UWL = \bar{\bar{X}} + 2\sigma / \sqrt{n}$$

hoặc:
$$LCL = \bar{\bar{X}} - k_1 \bar{R}, \quad UCL = \bar{\bar{X}} + k_1 \bar{R}$$

Với R-chart:
$$UCL = k_2 \bar{R}$$

(k_1 và k_2 tra bảng)



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

Coefficients for Calculating Action Lines on \bar{X} and Range Charts

n	k_1	k_2
2	1.880	3.267
3	1.023	2.575
4	0.729	2.282
5	0.577	2.115

Source: Johnson, R. A. (2000). *Probability and Statistics for Engineers*, 6th ed., Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall.

$$(k_1 \bar{R} = 3\sigma / \sqrt{n})$$



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

- Ví dụ 1:

Fifteen Pairs of Measurements on Duplicate Test Specimens

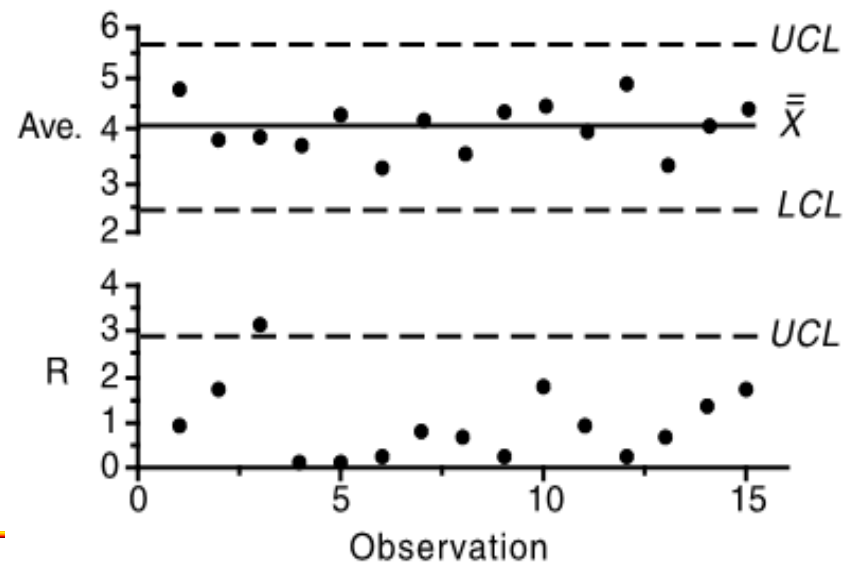
Specimen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
X_1	5.2	3.1	2.5	3.8	4.3	3.1	4.5	3.8	4.3	5.3	3.6	5.0	3.0	4.7	3.7
X_2	4.4	4.6	5.3	3.7	4.4	3.3	3.8	3.2	4.5	3.7	4.4	4.8	3.6	3.5	5.2
$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$	4.8	3.8	3.9	3.8	4.3	3.2	4.2	3.5	4.4	4.5	4.0	4.9	3.3	4.1	4.4
$R = X_1 - X_2 $	0.8	1.5	2.8	0.1	0.1	0.2	0.7	0.6	0.2	1.6	0.8	0.2	0.6	1.2	1.5

Grand mean = $\bar{\bar{X}} = 4.08$, Mean sample range = $\bar{R} = 0.86$

\bar{X} -chart: $LCL = 4,08 - 1,88 \times 0,86 = 2,5$

$UCL = 4,08 + 1,88 \times 0,86 = 5,7$

R-chart: $UCL = 3,267 \times 0,86 = 2,81$



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)

- Ví dụ 2: lặp lại 5 lần phép đo ($n=5$)

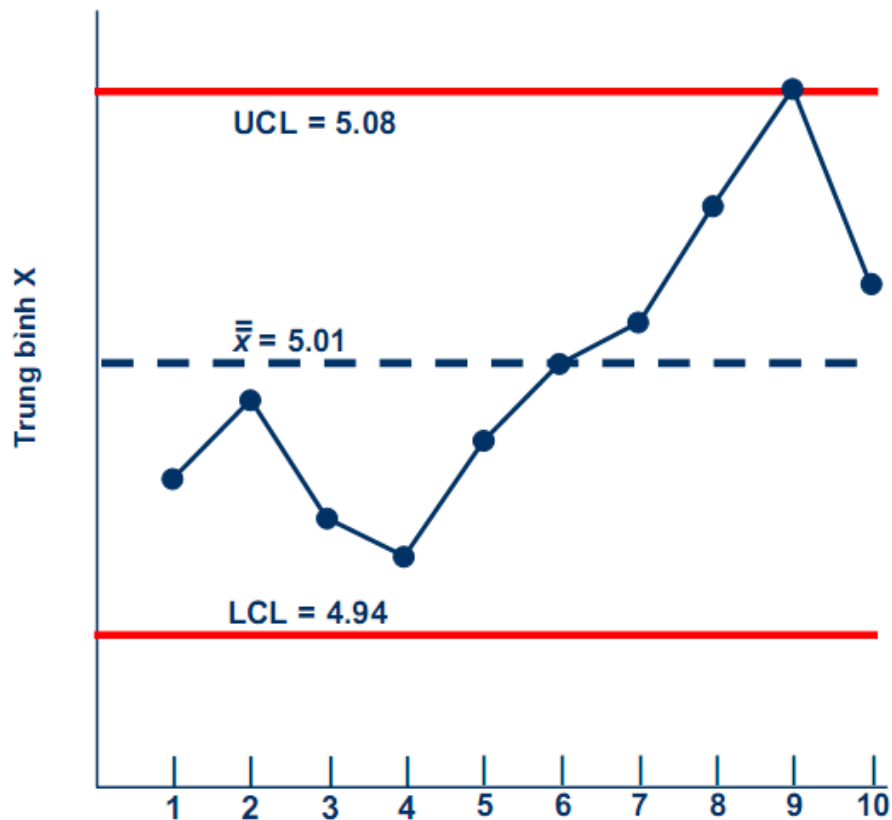
Mẫu	n = 1	2	3	4	5	\bar{X}	R
1	5.02	5.01	4.94	4.99	4.96	4.98	0.08
2	5.01	5.03	5.07	4.95	4.96	5.00	0.12
3	4.99	5	4.93	4.92	4.99	4.97	0.08
4	5.03	4.91	5.01	4.98	4.89	4.96	0.14
5	4.95	4.92	5.03	5.05	5.01	4.99	0.13
6	4.97	5.06	5.06	4.96	5.03	5.02	0.10
7	5.05	5.01	5.1	4.96	4.99	5.02	0.14
8	5.09	5.1	5	4.99	5.08	5.05	0.11
9	5.14	5.1	4.99	5.08	5.09	5.08	0.15
10	5.01	4.98	5.08	5.07	4.99	5.03	0.10
						5.01	0.12

\bar{X} -chart: $LCL = 5,01 - 0,577 \times 0,12 = 4,94$
 $UCL = 5,01 + 0,577 \times 0,12 = 5,08$

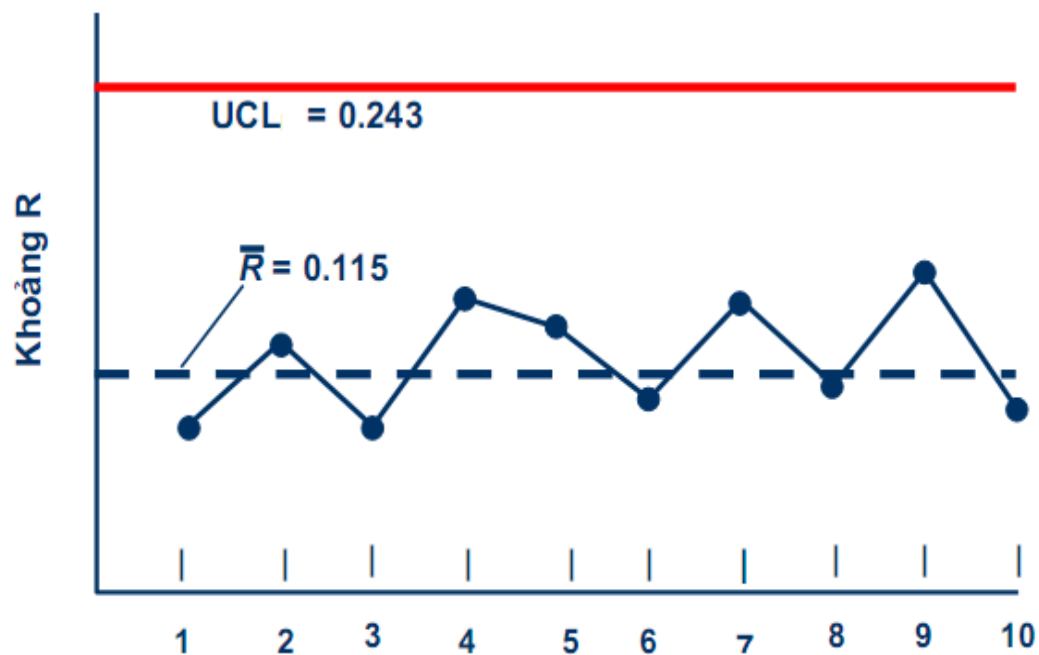
R-chart:
 $UCL = 2,115 \times 0,12 = 0,243$



2.6. Các biểu đồ kiểm soát (tt)



\bar{X} -chart:



R-chart:

2.7. LOD và xác định LOD

- Vấn đề: trong báo cáo số liệu quan trắc, khi nào thì ghi “ND” (hay tiếng Việt “KPH”); hoặc ghi “<0.01”?
- Liên quan đến LOD (Limit of Detection, giới hạn phát hiện)
 - Nếu giá trị xác định < LOD: ghi “<LOD” (hay “ND” hay “KPH” nhưng cách này không đúng lắm)
 - Nếu giá trị xác định >LOD: ghi giá trị xác định



2.7. LOD và xác định LOD (tt)

- LOD: nồng độ thấp nhất của chất phân tích tạo ra tín hiệu khác với tín hiệu mẫu trắng với xác suất 99%.
- LOD thường được tính theo quy tắc “3σ”: LOD cho tín hiệu bằng với mẫu trắng cộng 3 lần độ lệch chuẩn của mẫu trắng

$$Y_{\text{LOD}} = Y_b + 3\sigma$$

- Có 2 phương pháp xác định LOD:
 - (a) Phân tích lặp lại n lần mẫu trắng
 - (b) Tính từ đường chuẩn



2.7. LOD và xác định LOD (tt)

(a). PP phân tích lặp lại mẫu trắng

- Các bước:
 - Phân tích lặp lại mẫu trắng n lần, được n giá trị tín hiệu y (ví dụ độ hấp thụ quang)
 - Tính giá trị TB tín hiệu y_b , độ lệch chuẩn s_y
 - Tính $y_{LOD} = y_b + 3s_y$
 - Dựa vào đường chuẩn, tính LOD từ y_{LOD} .
- n càng lớn càng chính xác.
- Ví dụ (slide tiếp theo)



2.7. LOD và xác định LOD (tt)

- Ví dụ: khi phân tích $\text{NH}_4\text{-N}$ có đường chuẩn:

$$A_{670} = 1,4133 * C + 0,0552$$

- Phân tích 12 mẫu trắng thu được:

Lần phân tích	A_{670}
1	0.061
2	0.053
3	0.049
4	0.055
5	0.060
6	0.058
7	0.064
8	0.056
9	0.049
10	0.058
11	0.057
12	0.056

– Tính toán:

$$\text{Trung bình } A_{670} = 0,0563$$

$$\text{Độ lệch chuẩn} = 0,0045$$

– Tính y_{LOD}

$$\begin{aligned} y_{\text{LOD}} &= 0,0563 + 3 * 0,0045 \\ &= 0,0698 \end{aligned}$$

– Từ đường chuẩn tính được:

$$\begin{aligned} \text{LOD} &= (0,0698 - 0,0552) / 1,3133 \\ &= \mathbf{0,01 \text{ mg/L}} \end{aligned}$$



2.7. LOD và xác định LOD (tt)

(b). Phương pháp đường chuẩn

- Các bước:
 - Đo tín hiệu y (ví dụ độ hấp thụ quang) của các mẫu chuẩn
 - Tính các giá trị độ dốc a , đoạn cắt trục tung b của đường chuẩn
 - Tính sai số của đường chuẩn $S_{y/x}$
 - Tính $y_{LOD} = b + 3S_{y/x}$
 - Dựa vào đường chuẩn, tính LOD từ y_{LOD} .
- Ví dụ



2.7. LOD và xác định LOD (tt)

- Ví dụ: với trường hợp phân tích $\text{NH}_4\text{-N}$ nêu trên, đo các mẫu chuẩn:

NH ₄ -N	S1	S2	S3	S4	S5
C, mg/L	0	0.15	0.3	0.45	0.6
A ₆₇₀	0.048	0.283	0.464	0.703	0.898

- Phương trình đường chuẩn:
$$A_{670} = 1,4133 \cdot C + 0,0552$$
- Tính $s_{Y/X} = 0,01526$ (*hàm STEYX trong excel)
- Tính $y_{\text{LOD}} = 0,0552 + 3 \cdot 0,01526 = 0,10099$
- Tính $\text{LOD} = (0,10099 - 0,0552) / 1,4133 = \mathbf{0,03 \text{ mg/L}}$



Một số câu hỏi Chương 2

1. Yêu cầu về chất lượng dữ liệu quan trắc
2. Khái niệm và một số yêu cầu đối với QA/QC trong QT&ĐG CLMT.
3. Nội dung QA trong lấy mẫu, vận chuyển, phân tích mẫu
4. Khái niệm các dạng mẫu QC và ví dụ.
5. Bài tập tính LOD
6. Nguyên tắc xây dựng biểu đồ giá trị trung bình (X-chart)
7. Sử dụng X-chart đánh giá phương pháp phân tích
8. Xây dựng biểu đồ giá trị trung bình (X-chart) từ bảng số liệu thu được ở 15 lần phân tích mẫu chuẩn nitrat (có nồng độ 25,0 mg/L) sau đây:

Lần phân tích	1	2	3	4	5	6	7	8
Nồng độ (mg/L)	24,6	24,8	24,7	25,2	25,5	24,8	24,5	24,2

Lần phân tích	9	10	11	12	13	14	15
Nồng độ (mg/L)	26,1	25,2	24,5	24,6	25,4	24,8	24,5

