TỔNG CỤC MÔI TRƯỜNG

TRUNG TÂM QUAN TRẮC MÔI TRƯỜNG

NHIỆM VỤ: HOẠT ĐỘNG THÍ NGHIỆM, PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

BÁO CÁO TỔNG HỢP

CHƯƠNG TRÌNH THỬ NGHIỆM LIÊN PHÒNG CEM_IC_02

Hà Nội, 2011

Mục Lục

I. GIỚI THIỆU 2
II. NỘI DUNG CHƯƠNG TRÌNH 3
1. Thời gian thực hiện 3
2. Mẫu thử nghiệm 3
2.1. Chuẩn bị mẫu 3
2.2. Thử đồng nhất và thử độ bền 4
2.3. Gửi mẫu 4
3. Tài liệu hướng dẫn các phòng thí nghiệm 4
4. Nồng độ của mẫu thử nghiệm 4
III. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ 6
1. Xử lí số liệu 6
2. Tính toán Z-score 6
IV. CÁC PHÒNG THÍ NGHIỆM CÓ KẾT QUẢ KHÔNG ĐẠT YÊU CẦU 9
V. BÌNH LUẬN KẾT QUẢ 10
1. Nhận xét chung 10
2. Kết quả phân tích NO_3^- 10
3. Kết quả phân tích NO_2^- 11
4. Kết quả phân tích NH_4^+ 12
5. Kết quả phân tích Cl^- 13
6. Kết quả phân tích PO_4^{3-} 14
7. Kết quả phân tích SO_4^{2-} 15
8. Kết quả phân tích COD 16
9. Kết quả phân tích BOD_5 17
10. Kết quả phân tích Tổng P 18
VI. KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ 19
VI. TÀI LIỆU THAM KHẢO 20
1. PHỤ LỤC A 21
2. PHỤ LỤC B 31

I. GIỚI THIỆU

Trong khuôn khổ nhiệm vụ năm 2011 của Tổng cục Môi trường, Trung tâm Quan trắc môi trường được giao thực hiện nhiệm vụ "Hoạt động thí nghiệm, phân tích môi trường". Theo đó, Trung tâm Quan trắc môi trường tổ chức chương trình thử nghiệm liên phòng cho các phòng thí nghiệm môi trường.

Mục đích của chương trình là để ước lượng độ chính xác của kết quả và để nâng cấp chất lượng tổng thể về tính năng của phòng thí nghiệm. Chương trình thử nghiệm liên phòng năm 2011 được tổ chức phân tích các thông số SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, Cl^-, tổng P, PO_4^{3-}, COD & BOD_5 trong mẫu nước.

Quá trình chuẩn bị mẫu được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm môi trường - Trung tâm Quan trắc môi trường, Tổng cục Môi trường. Các mẫu thử nghiệm được chuẩn bị dựa trên việc thêm các chất chuẩn SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, Cl^-, tổng P, PO_4^{3-}, COD & BOD_5 vào nước cất. Mẫu thử nghiệm được đóng vào các chai nhựa 50 ml và gửi tới các phòng thí nghiệm tham gia.

Chương trình thử nghiệm liên phòng này có tổng số 27 phòng thí nghiệm thuộc mạng lưới quan trắc môi trường quốc gia và địa phương tham gia. Mỗi phòng thí nghiệm tham gia được gán gẫu nhiên một mã số để đảm bảo tính bảo mật của kết quả. Việc trích dẫn đến từng phòng thí nghiệm trong báo cáo được thực hiện thông qua mã số.

Kết quả của các phòng thí nghiệm tham gia chương trình được xử lí theo tiêu chuẩn quốc tế ISO 13258:2005 và được đánh giá dựa trên chỉ số z-score.

Nhìn chung các kết quả phân tích của các phòng thí nghiệm tham gia chương trình là khá tốt. Tuy nhiên, một số phòng thí nghiệm còn gặp sai số trong việc phân tích các mẫu của chương trình.

II. NỘI DUNG CHƯƠNG TRÌNH

1. Thời gian thực hiện

Chương trình thử nghiệm liên phòng do Trung tâm Quan trắc môi trường tổ chức trong khoảng thời gian từ tháng 24 tháng 08 năm 2011 đến 24 tháng 09 năm 2011.

Thư mời tham gia được gửi tới các phòng thí nghiệm vào ngày 7 tháng 8 năm 2011.

Các mẫu thử nghiệm được gửi đến các thành viên tham gia vào ngày 24 tháng 8 năm 2011.

Báo cáo kết quả thử nghiệm được gửi về Trung tâm Quan trắc môi trường trước ngày 12 tháng 9 năm 2011.

Báo cáo kết quả chương trình thử nghiệm liên phòng được Trung tâm Quan trắc môi trường gửi tới các phòng thí nghiệm tham gia ngày 24 tháng 09 năm 2011.

2. Mẫu thử nghiệm

2.1. Chuẩn bị mẫu

Quá trình chuẩn bị mẫu được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm môi trường - Trung tâm Quan trắc môi trường. Các mẫu thử nghiệm được chuẩn bị dựa trên việc thêm các dung dịch chất chuẩn SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, Cl^-, PO_4^{3-}, tổng P, COD & BOD_5 vào nước cất.

Dụng cụ sử dụng để chuẩn bị mẫu phải được làm sạch theo quy trình CEMLab/SOP-PL-01. Các dụng cụ như micropipette, pipette thủy tinh, các bình định mức được kiểm tra độ chính xác và ước lượng độ không đảm bảo đo trước khi sử dụng.

Mẫu thử nghiệm cho chương trình thử nghiệm liên phòng được chuẩn bị bao gồm 03 mẫu như sau:

- Mẫu A: thử nghiệm các chỉ tiêu Nitrat (NO_3^-), Nitrit (NO_2^-), Amoni (NH_4^+), Clorua (Cl^-), Phosphat (PO_4^{3-}), Sulfat (SO_4^{2-}).

- Mẫu B: thử nghiệm các chỉ tiêu COD, BOD_5.

- Mẫu C: thử nghiệm chỉ tiêu Tổng Phospho (Tổng P).

2.2. Thử đồng nhất và thử độ bền

Việc thử đồng nhất và độ bền của mẫu được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm môi trường- Trung tâm Quan trắc môi trường - Tổng cục Môi trường.

Phòng Thí nghiệm môi trường lựa chọn ngẫu nhiên 10 mẫu A, 10 mẫu B, 10 mẫu C để thử nghiệm xác định độ đồng nhất và độ bền. Trước khi phân phối đến các phòng thí nghiệm, các mẫu đều đã được thử và xác nhận là đồng nhất. Độ bền của mẫu theo thời gian đã được thử nghiệm sau khi chuẩn bị mẫu cho đến khi các phòng thí nghiệm tham gia gửi trả kết quả. Do đó bất kỳ kết quả nào được xác định là số lạc hoặc có kết quả nằm ngoài khoảng giá trị cho phép không được quy cho là nồng độ của các chất phân tích trong mẫu bị thay đổi.

2.3. Gửi mẫu

Trong chương trình thử nghiệm liên phòng này, mỗi phòng thí nghiệm nhận được 03 mẫu có ký hiệu tương ứng A, B và C. Các mẫu được đóng gói vào trong cùng một phòng bì (gồm 01 mẫu A, 01 mẫu B và 01 mẫu C) của Trung tâm, dán kín miệng phong bì, đóng dấu niêm phong. Bên ngoài phong bì ghi đầy đủ thông tin địa chỉ của đơn vị tham gia (đơn vị nhận mẫu).

Mẫu được gửi đến các phòng thí nghiệm tham gia qua đường bưu điện.

3. Tài liệu hướng dẫn các phòng thí nghiệm

Các tài liệu được gửi kèm với mẫu thử nghiệm đến các phòng thí nghiệm tham gia chương trình bao gồm: 01 phiếu nhận mẫu thử nghiệm, 01 hướng dẫn cho các phòng thí nghiệm và 01 phiếu báo cáo kết quả đã được gán mã số.

Các tài liệu hướng dẫn được thể hiện trong Phụ lục B của báo cáo này.

4. Nồng độ của mẫu thử nghiệm

Giá trị nồng độ của dung dịch mẫu được tính toán dựa trên nồng độ của chất chuẩn thêm vào, tỷ lệ pha loãng và được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{C_{STD} * V_{STD}}{V}$$

Trong đó:

C (mg/l): nồng độ của mẫu

V (ml): thể tích của mẫu

C_{STD}(mg/l): nồng độ của chất chuẩn thêm vào

V_{STD}(ml): thể tích của chất chuẩn thêm vào

Bảng 1: Nồng độ của các thông số trong mẫu A

	Thông số	Đơn vị	Nồng độ
A	Nitrat (NO_3^-)	mgN/l	25
	Nitrit (NO_2^-)	mgN/l	4,73
	Amoni (NH_4^+)	mgN/l	10
	Clorua (Cl^-)	mg/l	125,4
	Phosphat (PO_4^{3-})	mgP/l	15
	Sulfat (SO_4^{2-})	mg/l	100

Bảng 2: Nồng độ của các thông số trong mẫu B

	Thông số	Đơn vị	Nồng độ
B	COD	mg/l	130,46
	BOD_5	mg/l	80,21

Bảng 3: Nồng độ của các thông số trong mẫu C

	Thông số	Đơn vị	Nồng độ
C	Tổng Phospho	mgP/l	4,52

III. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

1. Xử lí số liệu

Bảng 4 dưới đây thống kê đầy đủ về số lượng các phòng thí nghiệm tham gia cho từng thông số, số kết quả nhận được, số phòng thí nghiệm có số lạc ...

Các kết quả sai khác 8 lần so với giá trị nồng độ chuẩn và kết quả của các phòng thí nghiệm có giới hạn phát hiện của phương pháp không đáp ứng được coi là các số lạc và không được đưa vào bộ số liệu để xử lý thống kê và tính toán z-score.

Bảng 4: Thống kê tóm tắt dữ liệu thu được

Nền mẫu	Thông số	n_L	n_R	n_S	n_{OP}	ρ_{ref}	U	ρ	s_R
Mẫu A									
Nước cất	NO_3^-	24	21	21	0	25,00	2,92	24,78	3,75
	NO_2^-	25	23	22	4,35	4,73	0,10	4,71	0,47
	NH_4^+	27	24	24	0	10,00	0,42	9,63	1,50
	Cl^-	21	20	20	0	125,4	1,93	124,82	12,54
	PO_4^{3-}		23	22	4,35	15,00	0,61	15,00	2,25
	SO_4^{2-}	21	17	16	5,88	100,0	8,78	97,60	15,00
Mẫu B									
Nước cất	COD	23	23	23	0	130,46	2,36	129,00	19,57
	BOD_5	22	19	19	0	80,21	3,72	80,21	12,03
Mẫu C									
Nước cất	Tổng P	23	20	20	0	4,52	0,18	4,55	0,68

n_L Số lượng các phòng thí nghiệm tham gia
n_R Số lượng các phòng thí nghiệm báo cáo kết quả
n_S Số kết quả được đánh giá thống kê
n_{OP} % số kết quả là số lạc [%]
ρ_{ref} Giá trị tham chiếu (mg/l)
U Độ không đảm bảo đo của giá trị tham chiếu,
ρ Trung vị [mg/L]
s_R Độ lệch chuẩn [mg/L]

2. Tính toán Z-score

Mỗi phòng thí nghiệm tham gia chương trình được tính toán z-score cho từng thông số phân tích.

Kỹ thuật thống kê được sử dụng để tính toán hệ số z-score theo tiêu chuẩn quốc tế ISO 13528: 2005.

Việc tính toán z-score theo công thức sau:

$$z\text{-score} = (x - x^*)/s^*$$

Trong đó:

- x : kết quả phân tích của phòng thí nghiệm tham gia;
- x*: giá trị nồng độ chuẩn (chi tiết trong Bảng 1, Bảng 2 và Bảng 3);
- s*: độ lệch chuẩn.

Bảng 5: Độ lệch chuẩn tính theo thuật toán A

Thông số	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	COD	BOD5	Tổng P
Độ lệch chuẩn (%)	42,84	8,03	16,52	5,50	15,50	28,96	6,93	16,16	14,38

Tuy nhiên, các giá trị của độ lệch chuẩn ở trên chưa đủ chặt chẽ để đại diện cho loại mẫu có nền đơn giản đã sử dụng trong chương trình. Mặt khác, số phòng thí nghiệm tham gia chương trình chưa đủ lớn và mong muốn giúp các phòng thí nghiệm có thể tự theo dõi năng lực thử nghiệm thông qua kết quả z-score đạt được hàng năm, độ lệch chuẩn tính được từ các kết quả của chương trình đã trình bày trong Bảng 5 sẽ không được sử dụng cho việc tính toán z-score. Do đó, kết hợp với các điều kiện thực tế hiện nay và các lí giải trên, độ lệch chuẩn được lựa chọn để tính toán z-score là 15% đối với NO_3^-, NH_4^+, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, COD, BOD5, Tổng P và 10% đối với NO_2^-, Cl^-.

Kết quả tính toán z-score được trình bày trong bảng dưới:

Bảng 6: Kết quả tính toán Z-score

Mã PTN	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	COD	BOD5	Tổng P
Lab-01	**3,61**	-0,10	**-2,15**	**11,49**	-0,52	#	#	#	0,55
Lab-02	#	#	-1,00	0,16	#	#	0,59	#	#
Lab-03	**4,00**	0,37	1,33	-0,43	0,89	1,00	-0,07	-0,60	-0,47
Lab-05	**-3,79**	-1,09	-1,05	0,06	$	$	0,28	0,40	#
Lab-06	#	0,05	#	#	#	**13,34**	0,47	#	#
Lab-07	#	#	**-3,55**	#	#	#	#	#	#
Lab-08	**4,16**	0,35	1,17	-0,03	0,71	1,13	-0,13	-0,52	-0,03
Lab-09	**-3,16**	0,31	-0,25	-1,15	-0,02	-0,41	-0,48	**-2,18**	-0,21
Lab-10	-0,74	-1,24	**-3,12**	-0,15	-0,05	#	-0,36	**-2,48**	**-5,09**
Lab-11	**5,36**	-0,03	-0,27	0,65	0,00	-0,17	-0,23	-0,68	-0,21
Lab-12	-0,48	-0,68	0,05	-0,82	-1,05	**2,04**	-0,19	0,38	0,29
Lab-13	**2,67**	$	-1,00	**-6,48**	**10,89**	**-2,07**	-0,28	-0,43	-0,97
Lab-14	-1,14	-0,97	0,48	0,02	-0,33	-1,39	-0,14	**-2,68**	0,10
Lab-15	#	**-4,43**	-1,89	#	**2,10**	#	1,06	0,20	-0,71
Lab-16	-1,85	#	0,61	#	1,19	#	0,49	**2,06**	-1,11
Lab-17	0,73	-0,62	0,00	0,37	**-2,79**	-0,11	-0,53	0,19	1,08
Lab-18	1,33	-1,11	-0,27	#	0,44	-0,16	-0,64	0,05	0,41
Lab-19	#	0,03	#	#	0,00	#	#	#	#
Lab-20	0,15	0,03	0,17	-0,13	0,84	-1,42	-0,03	-0,95	-1,89
Lab-21	0,51	-0,26	-0,53	-0,59	-0,27	0,87	0,18	#	0,71
Lab-22	0,03	1,13	-0,24	0,07	1,15	**2,23**	0,35	#	1,93
Lab-23	-0,37	-0,60	0,79	-0,06	-0,27	0,17	0,15	0,41	0,59
Lab-24	-0,07	0,43	0,47	-0,19	0,18	-0,33	0,03	0,56	1,30
Lab-25	-0,06	0,54	0,00	1,16	1,73	**-3,73**	**6,11**	**13,28**	-0,18
Lab-26	-0,19	0,41	-0,59	-0,18	-0,31	#	-0,37	-0,18	0,29
Lab-27	**-3,96**	0,37	0,51	-0,04	0,10	#	-0,47	0,00	#

(#:không có kết quả ; $: kết quả không được tính toán z-score)

IV. CÁC PHÒNG THÍ NGHIỆM CÓ KẾT QUẢ KHÔNG ĐẠT YÊU CẦU

Kết quả của các phòng thí nghiệm được đánh giá theo z-score như sau:

$|z| \leq 2$: kết quả thỏa đáng;

$2 < |z| \leq 3$: kết quả nằm trong khoảng giới hạn cho phép nhưng cần phải lưu ý;

$|z| > 3$: kết quả nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép.

Các phòng thí nghiệm có kết quả không đạt yêu cầu tương ứng với kí hiệu § như trình bày trong Bảng 7. Các phòng thí nghiệm tương ứng với kí hiệu # là các phòng thí nghiệm không gửi kết quả.

Bảng 7: Danh sách các phòng thí nghiệm đạt và không đạt

Mã PTN	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	COD	BOD5	Tổng P
Lab-01	§			§		#	#	#	
Lab-02	#	#			#	#		#	#
Lab-03	§								
Lab-05	§				§	§			#
Lab-06	#		#	#	#	§		#	#
Lab-07	#	#	§	#	#	#	#	#	#
Lab-08	§								
Lab-09	§								
Lab-10			§			#			§
Lab-11	§								
Lab-12									
Lab-13		§		§	§				
Lab-14									
Lab-15	#	§		#		#			
Lab-16		#		#		#			
Lab-17									
Lab-18				#					
Lab-19	#		#	#		#	#	#	#
Lab-20									
Lab-21								#	
Lab-22								#	
Lab-23									
Lab-24									
Lab-25						§	§	§	
Lab-26						#			
Lab-27	§					#			#

(§: số lạc hoặc ngoài phạm vi cho phép, #: không có kết quả)

V. BÌNH LUẬN KẾT QUẢ

1. Nhận xét chung

Số lượng phòng thí nghiệm có kết quả không đạt yêu cầu thể hiện trong Bảng 8 dưới đây.

Bảng 8: Số lượng phòng thí nghiệm có kết quả không đạt yêu cầu đối với từng thông số thử nghiệm

Thông số thử nghiệm	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	COD	BOD5	Tổng P
Số lượng PTN không đạt	7/24	2/25	2/27	2/21	1/23	3/21	1/23	1/22	1/23

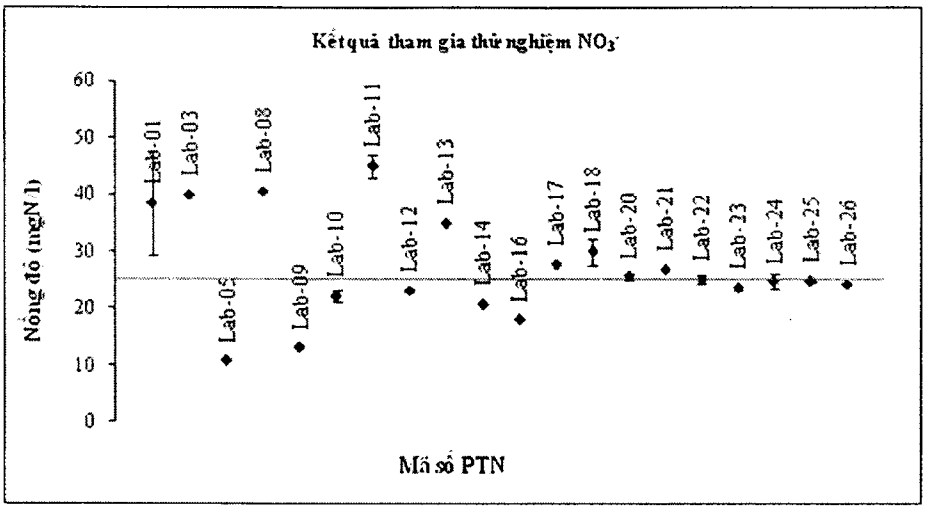
Các phòng thí nghiệm Lab-13 có kết quả phân tích NO_2^- sai khác > 8 lần so với giá trị nồng độ chuẩn, Lab-05 có kết quả phân tích PO_4^{3-} và SO_4^{2-} sai khác > 8 lần so với giá trị nồng độ chuẩn. Các kết quả này không được sử dụng để tính toán thống kê.

Các phòng thí nghiệm tham gia đưa ra kết quả ước lượng độ không đảm bảo đo của các phương pháp phân tích từng thông số chưa phù hợp.

2. Kết quả phân tích NO_3^-

Trong số 21 kết quả của các phòng thí nghiệm tham gia phân tích NO_3^- gửi trả kết cho đơn vi tổ chức, có 7 kết quả nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) chiếm 33,33%, đó là kết quả phân tích bởi các phòng thí nghiệm: Lab-11; Lab-08; Lab-03; Lab-01; Lab-09; Lab-05; Lab-27. Phòng thí nghiệm Lab-13 có kết quả phân tích nằm trong khoảng giới hạn cho phép nhưng cần phải lưu ý ($2 < |z| \leq 3$).

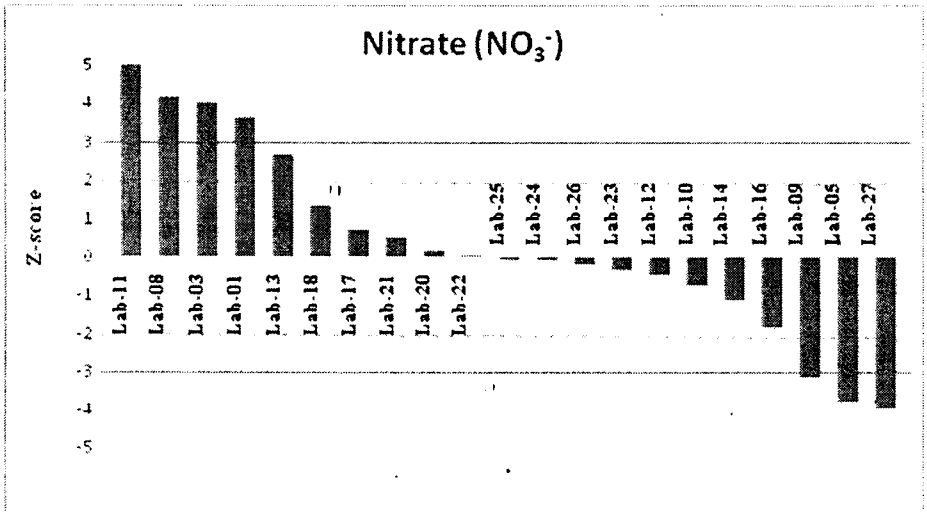
Các phòng thí nghiệm tham gia có kết quả phân tích NO_3^- rất tốt ($|z| \leq 2$) chiếm 61,9%.



Hình 1a

Kết quả phân tích NO_3^- và độ không đảm bảo đo.

X* = 25 mgN/l
U = 2,92 mg/l
s* = 3,75 mg/l (15%)



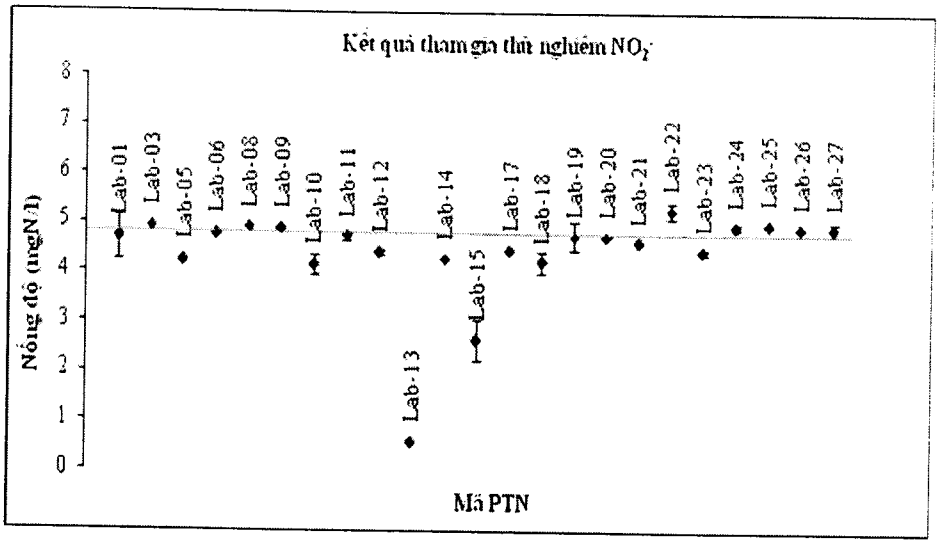
Hình 1b

Biểu đồ z-score của NO_3^-
z-score= (x-x*)/s*

3. Kết quả phân tích NO_2^-

Số phòng thí nghiệm gửi kết quả phân tích NO_2^- về cho đơn vị tổ chức chương trình là 23, trong đó:

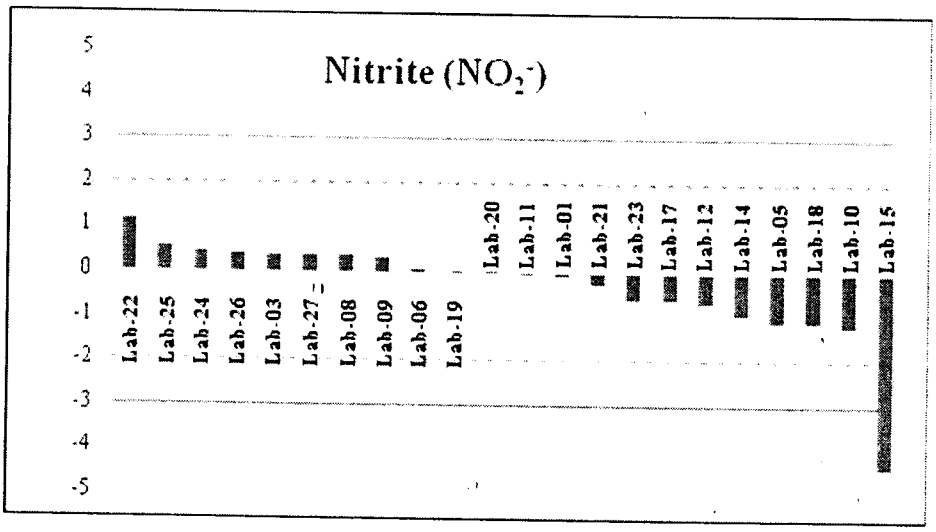
- 01 phòng thí nghiệm (Lab-13) có kết quả phân tích là số lạc (kết quả sai khác > 8 lần so với giá trị nồng độ chuẩn);
- 01 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) đó là Lab-15;
- 91,3% số kết quả thỏa đáng ($|z| \leq 2$).



Hình 2a

Kết quả phân tích NO_2^- và độ không đảm bảo đo.

X* = 4,73 mgN/l
U = 0,10 µg/l
s* = 0,47 mg/l (10%)



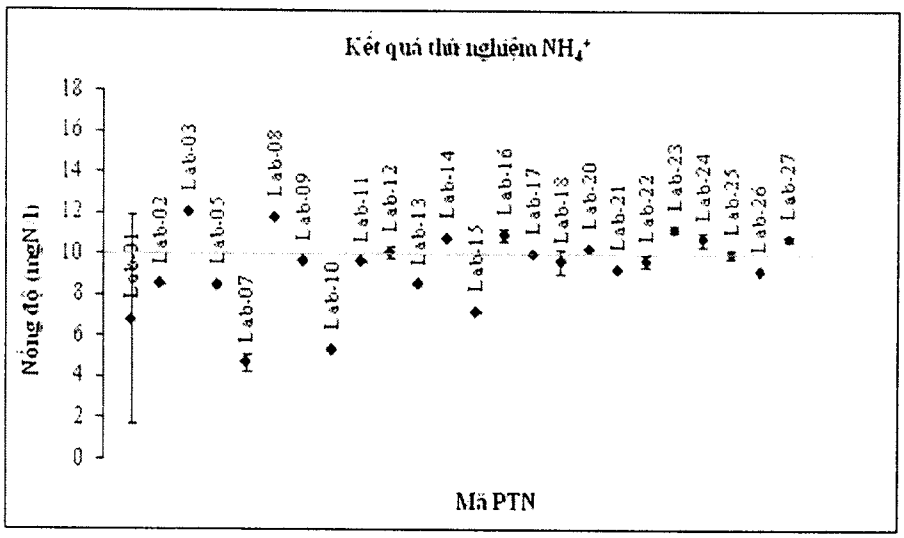
Hình 2b

Biểu đồ z-score của NO_2^-
z-score = (x - x*)/s*

4. Kết quả phân tích NH_4^+

Số phòng thí nghiệm gửi kết quả phân tích NH_4^+ về cho đơn vị tổ chức chương trình là 24, trong đó:

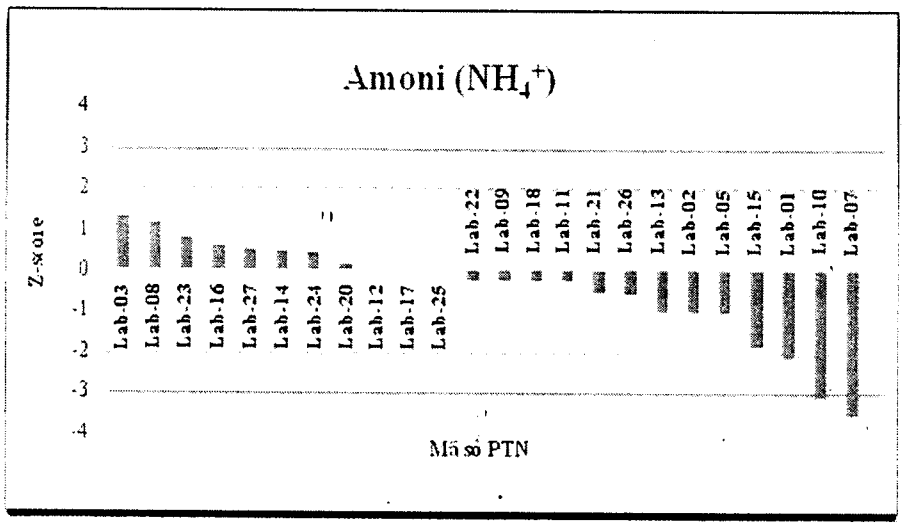
- 02 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) đó là Lab-10 và Lab-07;
- 01 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm trong khoảng giới hạn cho phép nhưng cần phải lưu ý ($2 < |z| \leq 3$) đó là Lab-01;
- 87,5% số kết quả thỏa đáng ($|z| \leq 2$).



Hình 3a

Kết quả phân tích NH_4^+ và độ không đảm bảo đo.

X* = 10 mgN/l
U = 0,42 mg/l
s* = 1,5mg/l (15%)



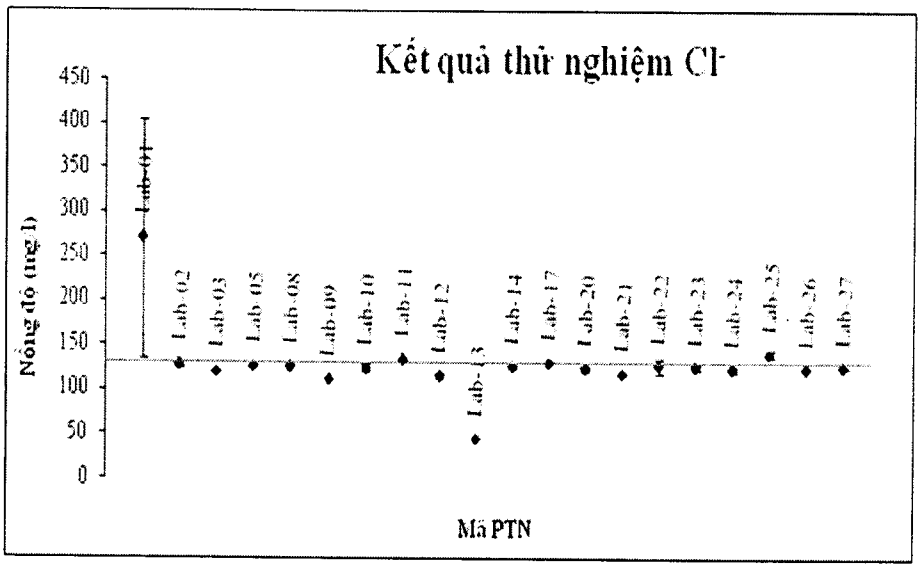
Hình 3b

Biểu đồ z-score của NH_4^+
z-score = (x - x*)/s*

5. Kết quả phân tích Cl^-

Số phòng thí nghiệm gửi kết quả phân tích Cl^- về cho đơn vị tổ chức chương trình là 20, trong đó:

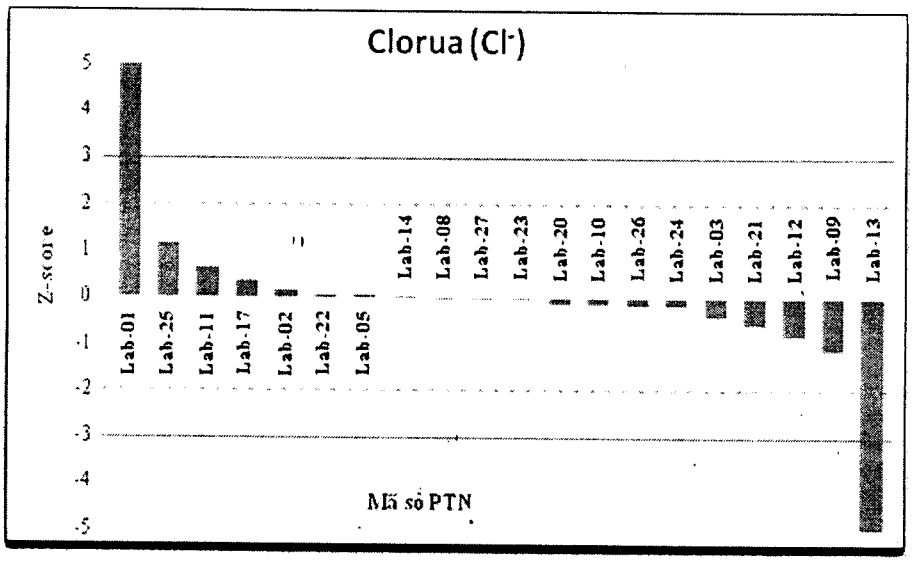
- 02 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) đó là Lab-01 và Lab-13;
- 90% số kết quả thỏa đáng ($|z| \leq 2$).



Hình 4a

Kết quả phân tích Cl^- và độ không đảm bảo đo.

X* = 125,4 mg/l
U = 1,93 mg/l
s* = 12,54 mg/l (10%)



Hình 4b

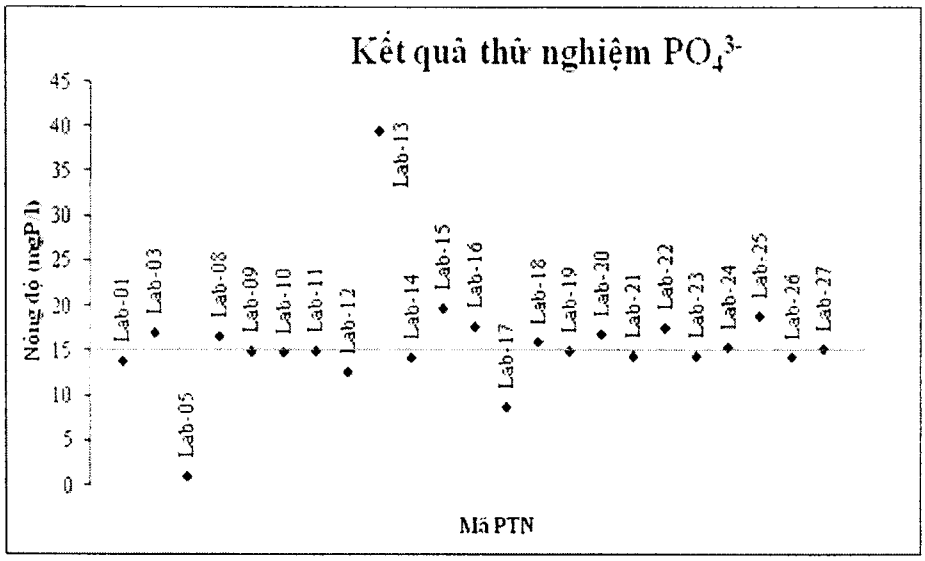
Biểu đồ z-score của Cl^-
z-score= (x - x*)/s*

6. Kết quả phân tích PO_4^{3-}

Số phòng thí nghiệm gửi kết quả phân tích PO_4^{3-} về cho đơn vị tổ chức chương trình là 23, trong đó:

- 01 phòng thí nghiệm (Lab-05) có kết quả phân tích là số lạc (kết quả sai khác > 8 lần so với giá trị nồng độ chuẩn);
- 01 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) đó là Lab-13;
- 02 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm trong khoảng giới hạn cho phép nhưng cần phải lưu ý ($2 < |z| \leq 3$) đó là Lab-15 và Lab-17;

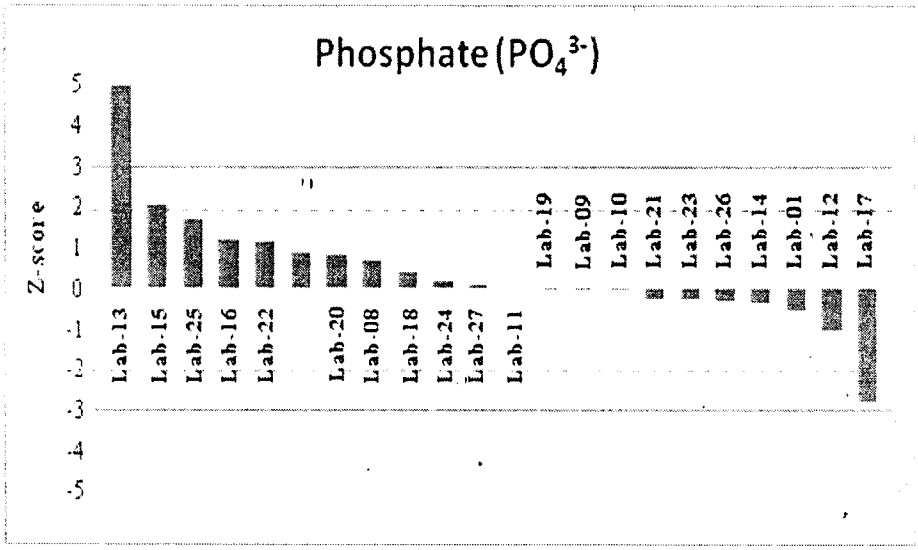
- 82,6% số kết quả thỏa đáng ($|z| \leq 2$).



Hình 5a

Kết quả phân tích PO_4^{3-} và độ không đảm bảo đo.

X* = 15 mgP/l
U = 0,61 mg/l
s* = 2,25 mg/l (15%)



Hình 5b

Biểu đồ z-score của PO_4^{3-}
z-score= (x - x*)/s*

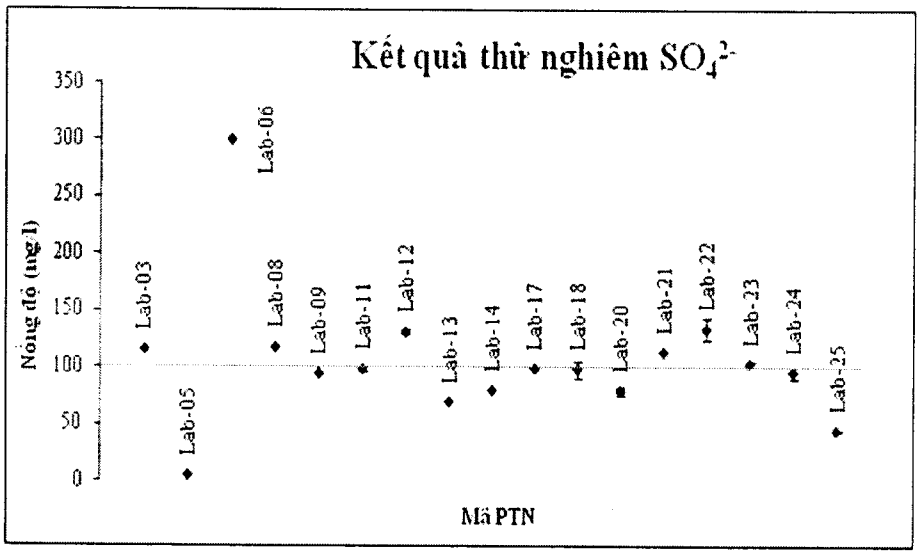
7. Kết quả phân tích SO_4^{2-}

Số phòng thí nghiệm gửi kết quả phân tích SO_4^{2-} về cho đơn vị tổ chức chương trình là 17, trong đó:

- 01 phòng thí nghiệm (Lab-05) có kết quả phân tích là số lạc (kết quả sai khác > 8 lần so với giá trị nồng độ chuẩn);
- 02 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) đó là Lab-06 và Lab-25;
- 03 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm trong khoảng giới hạn cho phép nhưng cần phải lưu ý ($2 < |z| \leq 3$) đó là Lab-22, Lab-12 và

Lab-13;

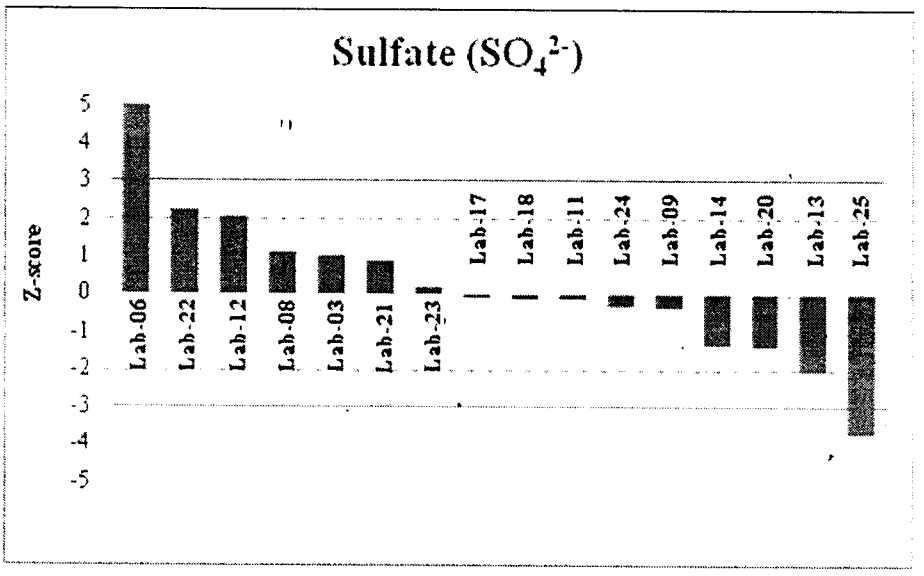
- 64,7% số kết quả thỏa đáng ($|z| \leq 2$).



Hình 6a

Kết quả phân tích SO_4^{2-} và độ không đảm bảo đo.

X* = 100 mg/l
U = 8,78 mg/l
s* = 15 mg/l (15%)



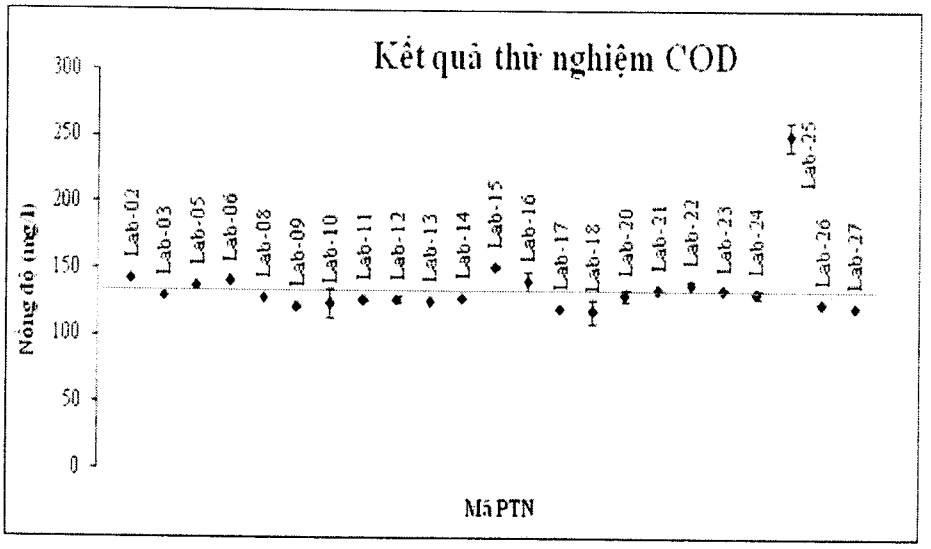
Hình 6b

Biểu đồ z-score của SO_4^{2-}
z-score= (x - x*)/s*

8. Kết quả phân tích COD

Số phòng thí nghiệm gửi kết quả phân tích COD về cho đơn vị tổ chức chương trình là 23, trong đó:

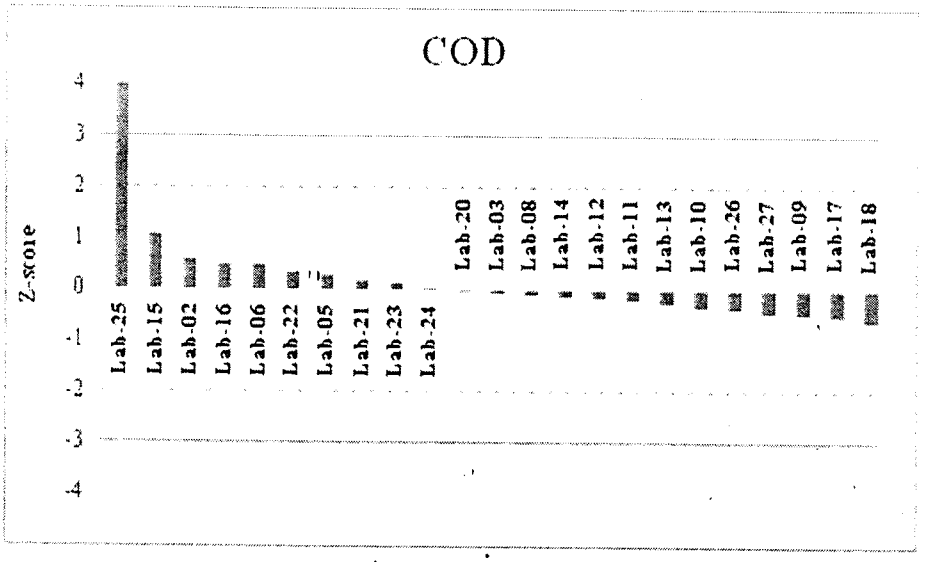
- 01 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) đó là Lab-25;
- 95,65% số kết quả thỏa đáng ($|z| \leq 2$).



Hình 7a

Kết quả phân tích COD và độ không đảm bảo đo.

X* =130,46 mg/l
U = 2,36 mg/l
s* = 19,57 mg/l (15%)



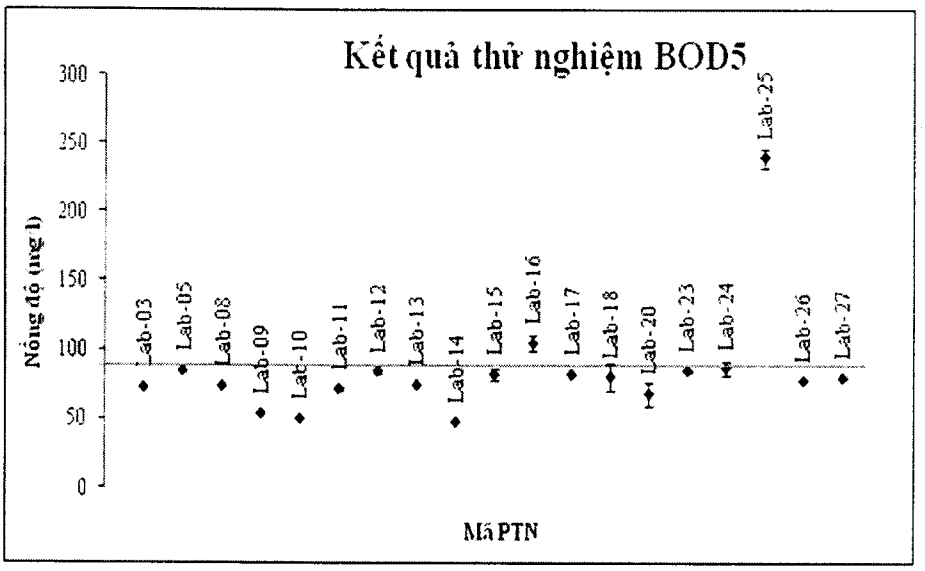
Hình 7b

Biểu đồ z-score của COD
z-score= (x - x*)/s*

9. Kết quả phân tích BOD_5

Số phòng thí nghiệm gửi kết quả phân tích BOD_5 về cho đơn vị tổ chức chương trình là 19, trong đó:

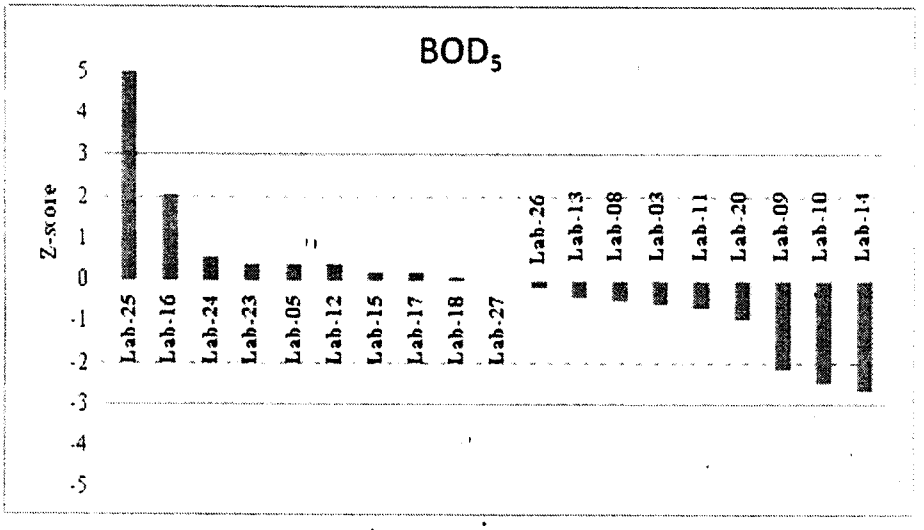
- 01 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) đó là Lab-25;
- 04 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm trong khoảng giới hạn cho phép nhưng cần phải lưu ý ($2 < |z| \leq 3$) đó là Lab-16, Lab-09, Lab-10 và Lab-17;
- 73,68% số kết quả thỏa đáng ($|z| \leq 2$).



Hình 8a

Kết quả phân tích BOD5 và độ không đảm bảo đo.

X* =80,21 mg/l
U = 3,72 mg/l
s* = 12,03 mg/l (15%)



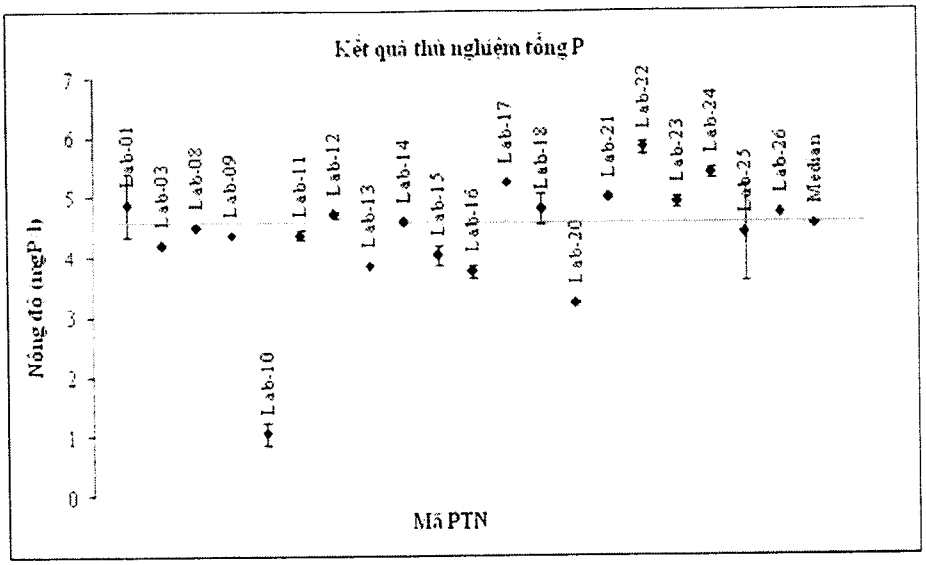
Hình 8b

Biểu đồ z-score của BOD5
z-score= (x - x*)/s*

10. Kết quả phân tích Tổng P

Số phòng thí nghiệm gửi kết quả phân tích BOD_5 về cho đơn vị tổ chức chương trình là 20, trong đó:

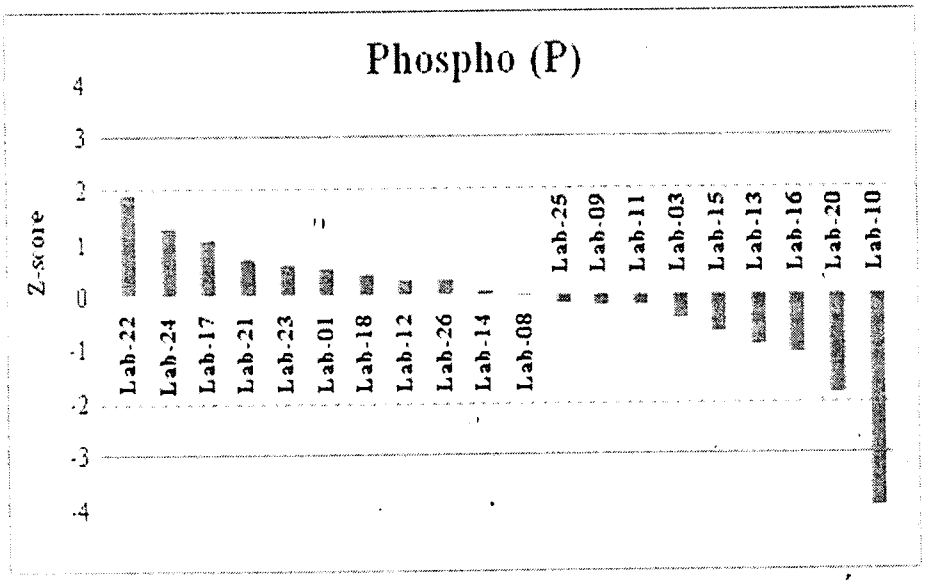
- 01 phòng thí nghiệm có kết quả phân tích nằm ngoài khoảng giới hạn cho phép ($|z| > 3$) đó là Lab-10;
- 95% số kết quả thỏa đáng ($|z| \leq 2$).



Hình 9a

Kết quả phân tích Tổng P và độ không đảm bảo đo.

X* = 4,52 mg/l
U = 0,18 mg/l
s* = 0,68 mg/l (15%)



Hình 9b

Biểu đồ z-score của Tổng P
z-score= (x - x*)/s*

VI. KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

1. Nhìn chung các kết quả phân tích của các phòng thí nghiệm tham gia chương trình là khá tốt. Tuy nhiên, một số phòng thí nghiệm còn gặp sai số trong việc phân tích và tính toán kết quả.

2. Các phòng thí nghiệm có kết quả không đạt cần phải tiến hành thực hiện xem xét lại quy trình đang thực hiện, việc tính toán và xử lý số liệu, tình trạng thiết bị và hóa chất sử dụng, đưa ra các hành động khắc phục.

VI. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Guide to Proficiency Testing Australia, 2008.
2. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons: ISO 13528 : 2005
3. EURACHEM / CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second edition 2000, ISBN: 0 948926 15 5.
4. S. Yazgan, A. Bernreuther, F. Ulberth, H.-D. Isengard, (2006), " Water- an impotant parameter for the preparation and proper use of certified referance materials", foof chemistry 96, 411-417.
5. Pillippe Charlet, Alain Marschal, (2004), " Improvement in the traceability of environmental analysis by the relevant use of certified pure solution and matrix certified referance materials", Trends in Analytical Chemistry, Vol 23, No. 3.
6. M. Segura, et al., 92004), " Certified referance materials (CRMs) for quality control of trace -element determinations in wastewater", Trends in Analytical Chemistry, Vol 23, No. 3.
7. Ph. Quevauviller, E.A. Maier and B. Griepink, (1993), " Projects for the improvement and qulity control of inoganic analysis in environmental matrices", Analytica Chimica Acta, 283, pp. 583-589
8. Report No. 578, Waters proficiency Testing Sub-Program 100 - Metals (Arsenic, Mercury, Selenium), June 2008, Proficiency Testing Australia.
9. Report No. 631, Waters proficiency Testing Sub-Program 114 - Metals (Chromium, Iron, Copper, Lead, Nickel, Thalium, Zinc), November 2009, Proficiency Testing Australia

1. PHỤ LỤC A

KẾT QUẢ PHÂN TÍCH VÀ GIÁ TRỊ Z CỦA CÁC PHÒNG THÍ NGHIỆM

*** Kết quả phân tích NO_3^-**

Mã PTN	NO_3^- (mgN/l)		
	Kết quả	U	z-score
Lab-01	38,55	9,13	3,61
Lab-03	40,00		4,00
Lab-05	10,80		-3,79
Lab-08	40,60		4,16
Lab-09	13,15		-3,16
Lab-10	22,23	0,90	-0,74
Lab-11	45,10	2,05	5,36
Lab-12	23,20	0,28	-0,48
Lab-13	35,00		2,67
Lab-14	20,73		-1,14
Lab-16	18,06	0,14	-1,85
Lab-17	27,74		0,73
Lab-18	30,00	2,34	1,33
Lab-20	25,55	0,55	0,15
Lab-21	26,90		0,51
Lab-22	25,11	0,64	0,03
Lab-23	23,62	0,26	-0,37
Lab-24	24,75	1,32	-0,07
Lab-25	24,78	0,01	-0,06
Lab-26	24,30		-0,19
Lab-27	10,14	0,17	-3,96

* Kết quả phân tích NO_2^-

Mã PTN	NO_2^- (mgN/l)		
	Kết quả	U	z-score
Lab-01	4,68	0,45	-0,10
Lab-03	4,90		0,37
Lab-05	4,21		-1,09
Lab-06	4,75		0,05
Lab-08	4,89		0,35
Lab-09	4,87		0,31
Lab-10	4,14	0,19	-1,24
Lab-11	4,71	0,06	-0,03
Lab-12	4,40	0,07	-0,68
Lab-13	0,56		
Lab-14	4,27		-0,97
Lab-15	2,63	0,42	-4,43
Lab-17	4,43		-0,62
Lab-18	4,20	0,21	-1,11
Lab-19	4,74	0,29	0,03
Lab-20	4,74	0,01	0,03
Lab-21	4,60		-0,26
Lab-22	5,26	0,16	1,13
Lab-23	4,44	0,04	-0,60
Lab-24	4,93	0,06	0,43
Lab-25	4,98	0,01	0,54
Lab-26	4,92		0,41
Lab-27	4,90	0,12	0,37

*** Kết quả phân tích NH_4^+**

Mã PTN	NH_4^+ (mgN/l)		
	Kết quả	U	z-score
Lab-01	6,78	5,11	-2,15
Lab-02	8,50	0,01	-1,00
Lab-03	12,00		1,33
Lab-05	8,43		-1,05
Lab-07	4,68	0,42	-3,55
Lab-08	11,75		1,17
Lab-09	9,62		-0,25
Lab-10	5,32		-3,12
Lab-11	9,60	0,04	-0,27
Lab-12	10,08	0,32	0,05
Lab-13	8,50		-1,00
Lab-14	10,73		0,48
Lab-15	7,17	0,05	-1,89
Lab-16	10,92	0,28	0,61
Lab-17	10,00		0,00
Lab-18	9,60	0,58	-0,27
Lab-20	10,26	0,04	0,17
Lab-21	9,20		-0,53
Lab-22	9,64	0,31	-0,24
Lab-23	11,19	0,17	0,79
Lab-24	10,70	0,30	0,47
Lab-25	10,00	0,20	0,00
Lab-26	9,12		-0,59
Lab-27	10,77	0,14	0,51

*** Kết quả phân tích Cl^-**

Mã PTN	Cl^- (mg/l)		
	Kết quả	U	z-score
Lab-01	269,44	134,32	11,49
Lab-02	127,46	3,10	0,16
Lab-03	120,00		-0,43
Lab-05	126,15		0,06
Lab-08	125,00		-0,03
Lab-09	111,00		-1,15
Lab-10	123,50	3,91	-0,15
Lab-11	133,50	0,38	0,65
Lab-12	115,15	2,36	-0,82
Lab-13	44,20		-6,48
Lab-14	125,62		0,02
Lab-17	130,00		0,37
Lab-20	123,73	3,24	-0,13
Lab-21	118,00		-0,59
Lab-22	126,28	7,56	0,07
Lab-23	124,71	3,25	-0,06
Lab-24	123,00	3,01	-0,19
Lab-25	140,00	4,00	1,16
Lab-26	123,20		-0,18
Lab-27	124,92	0,12	-0,04

*** Kết quả phân tích PO_4^{3-}**

Mã PTN	PO_4^{3-} (mgP/l)		
	Kết quả	U	z-score
Lab-01	13,84	1,84	-0,52
Lab-03	17,00		0,89
Lab-05	1,03		
Lab-08	16,60		0,71
Lab-09	14,95		-0,02
Lab-10	14,88	0,42	-0,05
Lab-11	15,00	0,00	0,00
Lab-12	12,63	0,27	-1,05
Lab-13	39,50		10,89
Lab-14	14,25		-0,33
Lab-15	19,73	1,76	2,10
Lab-16	17,68	0,13	1,19
Lab-17	8,72		-2,79
Lab-18	16,00	0,83	0,44
Lab-19	14,99	0,84	0,00
Lab-20	16,89	0,22	0,84
Lab-21	14,40		-0,27
Lab-22	17,58	0,50	1,15
Lab-23	14,39	0,16	-0,27
Lab-24	15,40	0,20	0,18
Lab-25	18,90	0,80	1,73
Lab-26	14,30		-0,31
Lab-27	15,23	0,15	0,10

*** Kết quả phân tích SO_4^{2-}**

Mã PTN	SO_4^{2-} (mg/l)		
	Kết quả	U	Z-score
Lab-03	115,00		1,00
Lab-05	4,03		
Lab-06	300,06		13,34
Lab-08	117,00		1,13
Lab-09	93,85		-0,41
Lab-11	97,50	2,46	-0,17
Lab-12	130,53	2,22	2,04
Lab-13	69,00		-2,07
Lab-14	79,11		-1,39
Lab-17	98,35		-0,11
Lab-18	97,60	7,71	-0,16
Lab-20	78,64	3,99	-1,42
Lab-21	113,00		0,87
Lab-22	133,41	9,91	2,23
Lab-23	102,61	2,35	0,17
Lab-24	95,00	5,00	-0,33
Lab-25	44,00	0,80	-3,73

*** Kết quả phân tích COD**

Mã PTN	COD (mg/l)		
	Kết quả	U	Z-score
Lab-02	142,00		0,59
Lab-03	129,00		-0,07
Lab-05	136,00		0,28
Lab-06	139,68		0,47
Lab-08	128,00		-0,13
Lab-09	121,00		-0,48
Lab-10	123,33	11,41	-0,36
Lab-11	126,00	0,93	-0,23
Lab-12	126,70	2,65	-0,19
Lab-13	125,00		-0,28
Lab-14	127,67		-0,14
Lab-15	151,26	1,84	1,06
Lab-16	140,00	7,00	0,49
Lab-17	120,00		-0,53
Lab-18	118,00	8,85	-0,64
Lab-20	129,87	4,21	-0,03
Lab-21	134,00		0,18
Lab-22	137,36	3,89	0,35
Lab-23	133,37	0,60	0,15
Lab-24	131,00	3,00	0,03
Lab-25	250,00	11,00	6,11
Lab-26	123,20		-0,37
Lab-27	121,32	0,11	-0,47

*** Kết quả phân tích BOD_5**

Mã PTN	BOD5 (mg/l)		
	Kết quả	U	Z-score
Lab-03	73,00		-0,60
Lab-05	85,00		0,40
Lab-08	74,00		-0,52
Lab-09	54,00		-2,18
Lab-10	50,40		-2,48
Lab-11	72,00	1,50	-0,68
Lab-12	84,80	1,36	0,38
Lab-13	75,00		-0,43
Lab-14	48,00		-2,68
Lab-15	82,67	4,00	0,20
Lab-16	105,00	5,25	2,06
Lab-17	82,50		0,19
Lab-18	80,80	10,10	0,05
Lab-20	68,72	8,80	-0,95
Lab-23	85,20	0,96	0,41
Lab-24	87,00	4,96	0,56
Lab-25	240,00	7,00	13,28
Lab-26	78,00		-0,18
Lab-27	80,21	0,18	0,00

*** Kết quả phân tích Tổng P**

Mã PTN	Tổng P (mgP/l)		
	Kết quả	U	Z-score
Lab-01	4,89	0,54	0,55
Lab-03	4,20		-0,47
Lab-08	4,50		-0,03
Lab-09	4,38		-0,21
Lab-10	1,07	0,20	-5,09
Lab-11	4,38	0,08	-0,21
Lab-12	4,72	0,05	0,29
Lab-13	3,86		-0,97
Lab-14	4,59		0,10
Lab-15	4,04	0,16	-0,71
Lab-16	3,77	0,11	-1,11
Lab-17	5,25		1,08
Lab-18	4,80	0,26	0,41
Lab-20	3,24	0,01	-1,89
Lab-21	5,00		0,71
Lab-22	5,83	0,12	1,93
Lab-23	4,92	0,09	0,59
Lab-24	5,40	0,10	1,30
Lab-25	4,40	0,80	-0,18
Lab-26	4,72		0,29

2. PHỤ LỤC B

HƯỚNG DẪN CHO CÁC PHÒNG THÍ NGHIỆM VÀ PHIẾU KẾT QUẢ

CHƯƠNG TRÌNH THỬ NGHIỆM LIÊN PHÒNG 2011

Biểu mẫu 1

PHIẾU NHẬN MẪU THỬ NGHIỆM

Mã số PTN ☐

Để đảm bảo cho chương trình được thực hiện đúng kế hoạch và mẫu thử nghiệm không bị ảnh hưởng trong quá trình vận chuyển đến PTN, sau khi nhận được mẫu đề nghị PTN điền đầy đủ thông tin và gửi đến Trung tâm Quan trắc môi trường, Tổng cục Môi trường theo địa chỉ bên dưới.

Tên phòng thí nghiệm:.....

.....

Ngày nhận mẫu:.....

Tình trạng mẫu:

* Nguyên vẹn ☐ * Đổ vỡ ☐ * Khác ☐

Tình trạng tài liệu gửi kèm:

* Đầy đủ ☐ * Không đầy đủ ☐ * Khác ☐

Tài liệu gửi kèm bao gồm: Hướng dẫn cho phòng thí nghiệm (02 trang), biểu mẫu 1 (01 trang), biểu mẫu 2 (01 trang)

Ghi chú (nếu có):

.....

.....

.....

Ngày .....tháng.....năm 2011

Đại diện đơn vị

(Ký tên và đóng dấu)

Phòng Thí nghiệm môi trường, Trung tâm Quan trắc môi trường

Địa chỉ: 556, Nguyễn Văn Cừ, Long Biên, Hà Nội

Điện thoại: 0438726847; Fax: 0435771855

CHƯƠNG TRÌNH THỬ NGHIỆM LIÊN PHÒNG NĂM 2011

HƯỚNG DẪN CHO PHÒNG THÍ NGHIỆM

I. Hướng dẫn chung

1. Mỗi mẫu được chứa trong chai nhựa 100ml và có ký hiệu tương ứng.
2. Mẫu dùng cho thử nghiệm có thể tích khoảng 50ml/chai.
3. Khi nhận mẫu PTN phải kiểm tra xem mẫu có bị đổ, vỡ, mất niêm phong, nếu mẫu bị hư hỏng cần báo ngay cho Trung tâm Quan trắc môi trường.
4. Sau khi nhận mẫu, phòng thí nghiệm phải bảo quản mẫu trong tủ lạnh trong điều kiện nhiệt độ 4 ± 2^0C và gửi thông báo về Trung tâm Quan trắc môi trường, Tổng cục Môi trường theo **biểu mẫu 1**.
5. Khi tiến hành thực hiện thử nghiệm, phòng thí nghiệm **phải tuân thủ theo đúng hướng dẫn chuẩn bị mẫu thử nghiệm**. Trung tâm Quan trắc môi trường, Tổng cục Môi trường sẽ không chịu trách nhiệm về các kết quả sai sót gây ra do việc chuẩn bị mẫu không tuân thủ theo đúng hướng dẫn.
6. Chỉ tiêu thử nghiệm được liệt kê trong phần hướng dẫn chuẩn bị mẫu.
7. Tất cả các mẫu thử đều là các dung dịch chuẩn hoặc mẫu chuẩn.
8. Đề nghị các PTN tham gia chương trình gửi kết quả về Trung tâm Quan trắc môi trường không muộn hơn ngày **ngày 12/09/2011** (tính theo dấu bưu điện hoặc thời điểm Fax kết quả đến) theo địa chỉ sau:

Phòng Thí nghiệm môi trường - Trung tâm Quan trắc Môi trường Địa chỉ: 556 - Nguyễn Văn Cừ - Long Biên - Hà Nội Điện thoại: 0438726847; Fax: 0435771855 E-mail: nhatbh@vea.gov.vn

9. Báo cáo kết quả chương trình sẽ được gửi đến các PTN tham gia dự kiến vào **ngày 26/09/2011**.

II. Chuẩn bị mẫu thử thử nghiệm

1. Bảo quản mẫu ở nhiệt độ 4 ± 2^0C sau khi nhận mẫu.
2. Phân tích mẫu ngay sau khi nhận mẫu càng sớm càng tốt.
3. Thực hiện **pha loãng 20 lần** các mẫu (A, B, C).
4. Đảm bảo tất cả các mẫu được lắc đều trước khi pha loãng.

5. Chỉ báo báo cáo kết quả thử nghiệm của những mẫu đã **pha loãng 20 lần**; Các mẫu sau khi pha loãng sẽ khoảng nồng độ như sau:

Mẫu A sau pha loãng	
Chỉ tiêu	**Khoảng nồng độ**
Nitrat (NO_3^-)	5,0 - 50 mgN/l
Nitrit (NO_2^-)	2,0 - 20 mgN/l
Amoni (NH_4^+)	3,0 -30 mgN/l
Clorua (Cl^-)	30 - 400 mg/l
Phosphat (PO_4^{3-})	3,0 - 40 mgP/l
Sulfat (SO_4^{2-})	20 - 400 mg/l

Mẫu B sau pha loãng	
Chỉ tiêu	**Khoảng nồng độ**
COD	40 - 400mg/l
BOD_5	40 - 400mg/l

Mẫu C sau pha loãng	
Chỉ tiêu	**Khoảng nồng độ**
Tổng Phospho (Tổng P)	1,0 - 10 mgP/l

III. Báo cáo kết quả thử nghiệm

1. PTN chỉ báo cáo kết quả thử nghiệm của mẫu **pha loãng 20 lần**.
2. Báo cáo kết quả đằng sau dấu phảy 2 số. Đối với các thông số không phát hiện được, kết quả báo cáo < giới hạn báo cáo của phòng thí nghiệm.
3. Cùng với việc báo cáo kết quả, các phòng thí nghiệm cũng phải ghi phương pháp phân tích sử dụng, **độ không đảm bảo đo (U)** của phương pháp thực hiện thử nghiệm.

Kết quả thử nghiệm sẽ được báo cáo theo **biểu mẫu 2**

CHƯƠNG TRÌNH THỬ NGHIỆM LIÊN PHÒNG 2011

Biểu mẫu 2

KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

Mã số PTN [ ]

Mẫu A sau pha loãng				
Chỉ tiêu	**Đơn vị**	**Phương pháp phân tích**	**Kết quả**	**U (%)**
Nitrat (NO_3^-)	mgN/l			
Nitrit (NO_2^-)	mgN/l			
Amoni (NH_4^+)	mgN/l			
Clorua (Cl^-)	mg/l			
Phosphat (PO_4^{3-})	mgP/l			
Sulfat (SO_4^{2-})	mg/l			

Mẫu B sau pha loãng				
Chỉ tiêu	**Đơn vị**	**Phương pháp phân tích**	**Kết quả**	**U (%)**
COD	mg/l			
BOD_5	mg/l			

Mẫu C sau pha loãng				
Chỉ tiêu	**Đơn vị**	**Phương pháp phân tích**	**Kết quả**	**U (%)**
Tổng Phospho	mgP/l			

Lưu ý: Đánh dấu "X"đối với những chỉ tiêu mà PTN không thực hiện thử nghiệm.

Ngày ..... tháng ..... năm 2011

Xác nhận của đơn vị

(Ký tên và đóng dấu)

TỔNG CỤC MÔI TRƯỜNG

TRUNG TÂM QUAN TRẮC MÔI TRƯỜNG

CHỨNG NHẬN

Trung tâm KH&CN Môi trường - Viện Khoa học Thủy Lợi miền Nam

Đã tham gia chương trình thử nghiệm liên phòng

CEM_IC _02 tổ chức từ 24/08 ÷12/09/2011

với mã số **Lab - 23**

Kết quả tham gia chương trình được thể hiện chi tiết trong báo cáo do Trung tâm Quan trắc môi trường gửi đơn vị tham gia.

Hà Nội, ngày 26 tháng 09 năm 2011

KT. Giám đốc

Phó Giám đốc

BỘ TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG
TRUNG TÂM QUAN TRẮC MÔI TRƯỜNG
TỔNG CỤC MÔI TRƯỜNG

Nguyễn Văn Thuỳ