



**TRUNG TÂM QUAN TRẮC MÔI TRƯỜNG MIỀN BẮC
BAN TỔ CHỨC THỬ NGHIỆM THÀNH THẠO**

Địa chỉ: số 556, đường Nguyễn Văn Cừ, P. Gia Thụy, Q. Long Biên, Tp. Hà Nội
Tel: 024 3872 6845; Website: cem.gov.vn

BÁO CÁO KẾT QUẢ

CHƯƠNG TRÌNH THỬ NGHIỆM THÀNH THẠO

MÃ SỐ CHƯƠNG TRÌNH: CEM-LPT-52

ĐỐI TƯỢNG MẪU: NƯỚC DƯỚI ĐẤT

THỜI GIAN TỔ CHỨC: 23/6 – 10/8/2020

Hà Nội, 2020

TỔNG QUAN

1. Mẫu thử nghiệm của chương trình CEM-LPT-52 được phân phối tới các phòng thí nghiệm tham gia theo đường chuyển phát nhanh. Mỗi phòng thí nghiệm tham gia được cung cấp tối đa 02 mẫu nước, mẫu được chứa trong ống thủy tinh thể tích 30 ml và có ký hiệu tương ứng là: M52-1; M52-2. Các mẫu được chuẩn bị bằng việc thêm một lượng chất phân tích của các thông số thử nghiệm trên nền mẫu nước dưới đất.
2. Giá trị ấn định của chương trình (x^*) được xác định đối với từng chỉ tiêu phân tích và trong sự liên kết với độ lệch chuẩn của chương trình (s^*) được sử dụng để tính toán giá trị z-score cho mỗi kết quả.
3. Thống kê kết quả của các PTN tham gia

Mã PTN	Thông số thử nghiệm				
	SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	Cl ⁻	N-NH ₄ ⁺
Lab - 02	98,6	4,39	0,98	73,15	1,33
Lab - 03	104	4,63	1,04	77	2,25
Lab - 04	102	4,6	1,02	76	2,25
Lab - 06	100	5,06	0,96	75,9	1,56
Lab - 07	92,32	7,23	0,986	40,77	1,45
Lab - 08	102	5,28	1,03	75	1,58
Lab - 09	99,8	4,8	0,98	75,2	1,51
Lab - 10	102	4,95	1,04	75,34	1,52
Lab - 11	99,2	4,88	0,985	75,2	1,52
Lab - 12	99,99	5,00	1,04	77,18	1,48
Lab - 13	+	6,01	1,00	63,1	1,55
Lab - 14	72,85	4,66	0,969	85,9	1,33

Mã PTN	Thông số thử nghiệm				
	SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	Cl ⁻	N-NH ₄ ⁺
Lab - 15	105,6	5,03	1,01	75,86	1,61
Lab - 16	97,6	4,89	0,998	72,3	2,10
Lab - 17	96,4	4,95	1,05	75,2	1,64
Lab - 18	98,6	5,01	1,06	75,6	1,47
Lab - 19	93,1	4,33	1,00	76,1	1,47
Lab - 20	112	3,47	1,01	75,16	1,47
Lab - 21	95,72	4,69	0,991	74,1	1,47
Lab - 23	98,042	5,071	0,961	+	1,513
Lab - 25	96,24	5,45	3,49	79,65	2,51
Lab - 26	97,3	5,164	0,998	71,0	+
Lab - 27	97,0	5,26	1,33	76	1,57
Lab - 28	101,280	5,100	0,939	76,180	1,57
Lab - 29	92,1	4,82	1,00	76,9	1,37
Lab - 30	+	+	+	+	+
Lab - 31	96,8	4,96	0,986	74,9	1,50
Lab - 32	-	4,11	0,99	74	1,33
Lab - 33	108	5,58	0,85	78	1,68
Lab - 34	100,9	6,36	0,982	75,16	1,532

(Ghi chú: “-”: Không đăng ký tham gia; “+”: Không báo cáo kết quả)

4. Giá trị ấn định và độ lệch chuẩn của chương trình

Mẫu thử nghiệm	Thông số phân tích	Đơn vị tính	Giá trị ấn định x^*	Độ không đảm bảo chuẩn u_x	Độ lệch chuẩn s^*
M52-1	Sulfat (SO_4^{2-})	mg/L	98,9	0,842	4,49
	Nitrat (NO_3^- tính theo N)	mg/L	4,97	0,093	0,446
	Nitrit (NO_2^- tính theo N)	mg/L	1,003	0,006	0,037
	Clorua (Cl^-)	mg/L	75,3	0,305	1,89
M52-2	Amoni (NH_4^+ tính theo N)	mg/L	1,54	0,018	0,137

5. Các kết quả của chương trình thử nghiệm thành thạo CEM-LPT-52 được tóm tắt dưới đây:

Mẫu thử nghiệm	Thông số phân tích	Đơn vị tính	Số kết quả có $ z \leq 2$	Tổng số kết quả	% $ z \leq 2$
M52-1	Sulfat (SO_4^{2-})	mg/L	25	27	92,6
	Nitrat (NO_3^- tính theo N)	mg/L	25	29	86,2
	Nitrit (NO_2^- tính theo N)	mg/L	26	29	89,7
	Clorua (Cl^-)	mg/L	24	28	85,7
M52-2	Amoni (NH_4^+ tính theo N)	mg/L	24	28	85,7

(x^* : giá trị ấn định của chương trình; s^* : độ lệch chuẩn)

6. Các kết quả được đánh giá là sai số thô sẽ không đưa vào bộ số liệu để xử lý thống kê và tính toán giá trị z-score

MỤC LỤC

1. Giới thiệu chung	1
2. Mục tiêu.....	1
3. Nội dung thực hiện.....	2
3.1. Mẫu thử nghiệm - Chuẩn bị mẫu và thử đồng nhất	2
3.2. Phân phối mẫu	2
3.3. Thử nghiệm và báo cáo kết quả của các PTN tham gia.....	2
3.4. Xử lý, đánh giá thống kê	3
3.4.1. Tính toán giá trị ấn định của chương trình, x^*	3
3.4.2. Độ lệch chuẩn của chương trình, s^*	3
3.4.3. Tính toán z-score	3
3.5. Đánh giá kết quả.....	3
4. Kết quả	4
4.1. Kết quả phân tích của các phòng thí nghiệm tham gia	4
4.2. Nhận xét và kết luận.....	20
6. Tài liệu tham khảo	21

1. Giới thiệu chung

Chương trình thử nghiệm thành thạo CEM-LPT-52 do Ban tổ chức thử nghiệm thành thạo, Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc, Tổng cục Môi trường tổ chức tuân thủ đúng yêu cầu về quy trình và kỹ thuật theo ISO/IEC 17043:2010; Xử lý và đánh giá kết quả theo ISO 13528:2015.

Chương trình CEM-LPT-52 được tổ chức thử nghiệm các thông số Sulfat (SO_4^{2-}), Nitrat (NO_3^- tính theo N), Nitrit (NO_2^- tính theo N), Clorua (Cl^-) và Amoni (NH_4^+ tính theo N) trên nền mẫu nước dưới đất

Chương trình thử nghiệm thành thạo này đã được sự quan tâm, đăng ký tham gia của 30 phòng thí nghiệm, cụ thể như sau:

Mẫu thử nghiệm	Thông số thử nghiệm	Nền mẫu	Số lượng PTN tham gia	Số kết quả được các PTN báo cáo
M52-1	Phosphat (PO_4^{3-} tính theo P)	Nước dưới đất	29	27
	Nitrat (NO_3^- tính theo N)	Nước dưới đất	30	29
	Nitrit (NO_2^- tính theo N)	Nước dưới đất	30	29
	Clorua (Cl^-)	Nước dưới đất	30	28
M52-2	Amoni (NH_4^+ tính theo N)	Nước dưới đất	30	28

2. Mục tiêu

Mục tiêu của chương trình thử nghiệm thành thạo là cung cấp sự đánh giá độc lập từ bên ngoài về năng lực thử nghiệm của các phòng thí nghiệm tham gia thông qua việc đánh giá kết quả thử nghiệm, phương pháp thử nghiệm... để:

- Công nhận độ đúng, độ chính xác của các phép phân tích trong mỗi phòng thí nghiệm tham gia;
- Đưa ra những bằng chứng khách quan, những đánh giá để cải tiến liên tục hệ thống chất lượng phân tích trong phòng thí nghiệm;
- Làm tăng độ tin cậy của các dữ liệu phân tích trong phòng thí nghiệm thông qua việc đánh giá phương pháp và kỹ thuật phân tích phù hợp.

Ngoài ra, mục tiêu của chương trình còn làm căn cứ giúp các đơn vị thực hiện quan trắc môi trường cung cấp những bằng chứng khách quan cho các cơ quan chứng nhận, công nhận và kiểm tra, đánh giá; đáp ứng yêu cầu của công tác quản lý nhà nước trong lĩnh vực quan trắc môi trường.

3. Nội dung thực hiện

3.1. Mẫu thử nghiệm - Chuẩn bị mẫu và thử đồng nhất

Các mẫu thử nghiệm được chuẩn bị dựa trên việc thêm các dung dịch chất chuẩn vào nền mẫu nước dưới đất. Mẫu sau khi chuẩn bị được bảo quản theo các yêu cầu kỹ thuật cho tới khi phân phối mẫu. Quá trình chuẩn bị mẫu được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc, Tổng cục Môi trường, cụ thể như sau:

- Lần chuẩn bị mẫu 1: phục vụ công tác đánh giá nền mẫu, mẫu thử nghiệm, các yếu tố ảnh hưởng, độ bền và độ đồng nhất của mẫu thử nghiệm.

- Lần chuẩn bị mẫu 2: các mẫu chuẩn bị ở lần 1 được đánh giá là đồng nhất, bền và đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật thì sẽ được chuẩn bị lần 2 để phân phối tới các phòng thí nghiệm tham gia.

Ở mỗi lần chuẩn bị mẫu, chọn ngẫu nhiên 10 mẫu, phân tích lặp ở các thời điểm để đánh giá độ đồng nhất và độ bền, cụ thể như sau: ngay khi vừa chuẩn bị mẫu; sau 7 ngày kể từ ngày chuẩn bị mẫu; sau 15 ngày kể từ ngày chuẩn bị mẫu.

Độ đồng nhất và độ bền được đánh giá theo Phụ lục B của ISO 13528: 2015 (*Phương pháp thống kê sử dụng trong thử nghiệm thành thạo/ so sánh liên phòng*). Kết quả đánh giá được nêu trong Phụ lục 2 của báo cáo này.

3.2. Phân phối mẫu

- Mẫu sau khi được bao gói, ghi nhãn sẽ được phân phối tới 30 phòng thí nghiệm tham gia qua đường bưu điện trong ngày 23/6/2020. Tùy vào thông số đăng ký mỗi phòng thí nghiệm tham gia được cung cấp tối đa 02 mẫu nước có ký hiệu tương ứng là M52-1; M52-2, lượng mẫu trong ống có thể tích 25 mL/ống 30 mL và 01 bản hướng dẫn chi tiết về cách thức chuẩn bị mẫu trước khi thực hiện phân tích tại PTN.

- Các PTN tham gia được yêu cầu báo cáo lại ngay cho Ban tổ chức về tình trạng nhận mẫu theo Biểu mẫu LPT-01 (*được gửi kèm theo mẫu*)

3.3. Thử nghiệm và báo cáo kết quả của các PTN tham gia

Mỗi phòng thí nghiệm tham gia được yêu cầu thử nghiệm các thông số: Sulfat (SO_4^{2-}), Nitrat (NO_3^- tính theo N), Nitrit (NO_2^- tính theo N), Clorua (Cl^-) và Amoni (NH_4^+ tính theo N) trong mẫu M52 sau khi tuân thủ các hướng dẫn mà Ban tổ chức yêu cầu, cụ thể:

- Mẫu thử nghiệm của chương trình là mẫu sau khi PTN tham gia tiến hành pha loãng mẫu theo tỷ lệ 1:50 từ mẫu gốc mà Ban tổ chức gửi đến.

- Báo cáo kết quả: PTN tham gia chỉ báo cáo kết quả phân tích các thông số trong mẫu sau khi pha loãng tại PTN theo hướng dẫn của Ban tổ chức (không báo cáo nồng độ trong mẫu gốc); điền đầy đủ thông tin vào Phiếu báo cáo kết quả thử nghiệm (*Biểu mẫu: LPT-03*) và gửi về cho Ban tổ chức trước ngày 20/07/2020.

3.4. Xử lý, đánh giá thống kê

Kết quả của các phòng thí nghiệm tham gia chương trình được xử lý theo tiêu chuẩn quốc tế ISO 13528:2015 và được đánh giá dựa trên giá trị z-score.

Các kết quả được coi là số lạc sẽ bị loại và không đưa vào bộ số liệu để tính toán thống kê.

3.4.1. Tính toán giá trị ấn định của chương trình, x^*

Giá trị ấn định của chương trình x^* (assigned value) là giá trị trung bình (robust average) của các kết quả thử nghiệm được báo cáo bởi các phòng thí nghiệm tham gia, được tính toán dựa trên thuật toán A (Algorithm A) nêu trong Phụ lục C của ISO 13528:2015.

3.4.2. Độ lệch chuẩn của chương trình, s^*

Độ lệch chuẩn (s^*) của chương trình CEM-LPT-52 được Ban tổ chức tính toán dựa trên các kết quả báo cáo của các PTN tham gia theo thuật toán A (Algorithm A) nêu trong Phụ lục C của ISO 13528:2015.

3.4.3. Tính toán z-score

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

Kỹ thuật thống kê được sử dụng để tính toán giá trị z-score theo tiêu chuẩn quốc tế ISO 13528:2015.

Việc tính toán z-score theo công thức sau:

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

Trong đó:

- x : kết quả phân tích của phòng thí nghiệm tham gia;
- x^* : giá trị ấn định của chương trình
- s^* : độ lệch chuẩn.

3.4.4. Tính toán độ không đảm bảo chuẩn U_x của giá trị ấn định

Độ không đảm bảo chuẩn U_x của giá trị ấn định: Khi giá trị ấn định được rút ra từ trung bình ổn định được tính bằng thuật toán A, độ không đảm bảo chuẩn của giá trị ấn định X được ước lượng là U_x

$$U_x = 1,25 * s^* / \sqrt{p}$$

Trong đó:

- s^* : Độ lệch chuẩn ổn định

- p : Số phòng thí nghiệm

3.5. Đánh giá kết quả

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

$|z| \leq 2$: Kết quả đạt;

$2 < |z| \leq 3$: Kết quả nằm trong vùng cảnh báo;

$|z| > 3$: Kết quả ngoài khoảng chấp nhận.

4. Kết quả

Mỗi phòng thí nghiệm tham gia được gán 01 mã số, tất cả các kết quả báo cáo và thông tin trong báo cáo này đều được đưa ra dưới mã số tương ứng đối với mỗi phòng thí nghiệm.

4.1. Kết quả phân tích của các phòng thí nghiệm tham gia

Kết quả của các phòng thí nghiệm được tổng hợp, đánh giá thống kê và đưa ra trong Bảng 1 đến Bảng 5, các đồ thị biểu diễn z-score được đưa ra trong các hình từ Hình 1 đến Hình 5.

Bảng 1. Kết quả đánh giá Sulfat (SO_4^{2-}) trong mẫu M52-1

Thông số thử nghiệm: Sulfat (SO_4^{2-})

Giá trị ấn định của chương trình ($x^* = 98,9$ mg/L)

Độ lệch chuẩn: $s^* = 4,49$ mg/L

Mã số PTN	Kết quả (mg/L)	z-score
Lab - 02	98,6	-0,1
Lab - 03	104,0	1,1
Lab - 04	102,0	0,7
Lab - 06	100,0	0,2
Lab - 07	92,3	-1,5
Lab - 08	102,0	0,7
Lab - 09	99,8	0,2
Lab - 10	102,0	0,7
Lab - 11	99,2	0,1
Lab - 12	100,0	0,2
Lab - 14	72,9	-5,8
Lab - 15	105,6	1,5
Lab - 16	97,6	-0,3
Lab - 17	96,4	-0,6
Lab - 18	98,6	-0,1
Lab - 19	93,1	-1,3
<i>Lab - 20</i>	<i>112,0</i>	<i>2,9</i>
Lab - 21	95,7	-0,7
Lab - 23	98,0	-0,2
Lab - 25	96,2	-0,6
Lab - 26	97,3	-0,4
Lab - 27	97,0	-0,4

Lab - 28	101,3	0,5
Lab - 29	92,1	-1,5
Lab - 31	96,8	-0,5
Lab - 33	108,0	2,0
Lab - 34	100,9	0,4

Ghi chú:

- PTN có kết quả nằm trong vùng cảnh báo: in nghiêng;
- PTN có kết quả ngoài khoảng chấp nhận: in đậm.

Bảng 2. Kết quả đánh giá Nitrat (NO_3^- tính theo N) trong mẫu M52-1

Thông số thử nghiệm: Nitrat (NO_3^- tính theo N)

Giá trị ấn định của chương trình ($x^* = 4,97$ mg/L)

Độ lệch chuẩn: $s^* = 0,446$ mg/L

Mã số PTN	Kết quả (mg/L)	z-score
Lab - 02	4,39	-1,3
Lab - 03	4,63	-0,8
Lab - 04	4,60	-0,8
Lab - 06	5,06	0,2
Lab - 07	7,23	5,1
Lab - 08	5,28	0,7
Lab - 09	4,80	-0,4
Lab - 10	4,95	0,0
Lab - 11	4,88	-0,2
Lab - 12	5,00	0,1
<i>Lab - 13</i>	<i>6,01</i>	<i>2,3</i>
Lab - 14	4,66	-0,7
Lab - 15	5,03	0,1
Lab - 16	4,89	-0,2
Lab - 17	4,95	0,0
Lab - 18	5,01	0,1
Lab - 19	4,33	-1,4
Lab - 20	3,47	-3,4
Lab - 21	4,69	-0,6
Lab - 23	5,07	0,2
Lab - 25	5,45	1,1
Lab - 26	5,16	0,4

Lab - 27	5,26	0,7
Lab - 28	5,10	0,3
Lab - 29	4,82	-0,3
Lab - 31	4,96	0,0
Lab - 32	4,11	-1,9
Lab - 33	5,58	1,4
Lab - 34	6,36	3,1

Ghi chú:

- PTN có kết quả nằm trong vùng cảnh báo: in nghiêng;
- PTN có kết quả ngoài khoảng chấp nhận: in đậm.

Bảng 3. Kết quả đánh giá Nitrit (NO_2^- tính theo N) trong mẫu M52-1

Thông số thử nghiệm: Nitrit (NO_2^- tính theo N)

Giá trị ấn định của chương trình ($x^* = 1,003 \text{ mg/L}$)

Độ lệch chuẩn: $s^* = 0,037 \text{ mg/L}$

Mã số PTN	Kết quả (mg/L)	z-score
Lab - 02	0,980	-0,6
Lab - 03	1,040	1,0
Lab - 04	1,020	0,5
Lab - 06	0,960	-1,2
Lab - 07	0,986	-0,5
Lab - 08	1,030	0,7
Lab - 09	0,980	-0,6
Lab - 10	1,040	1,0
Lab - 11	0,985	-0,5
Lab - 12	1,040	1,0
Lab - 13	1,000	-0,1
Lab - 14	0,969	-0,9
Lab - 15	1,010	0,2
Lab - 16	0,998	-0,1
Lab - 17	1,050	1,3
Lab - 18	1,060	1,5
Lab - 19	1,000	-0,1
Lab - 20	1,010	0,2
Lab - 21	0,991	-0,3
Lab - 23	0,961	-1,1
Lab - 25	3,490	67,2
Lab - 26	0,998	-0,1
Lab - 27	1,330	8,8

Lab - 28	0,939	-1,7
Lab - 29	1,000	-0,1
Lab - 31	0,986	-0,5
Lab - 32	0,990	-0,4
Lab - 33	0,850	-4,1
Lab - 34	0,982	-0,6

Ghi chú:

- PTN có kết quả ngoài khoảng chấp nhận: in đậm.

Bảng 4. Kết quả đánh giá thông số Clorua (Cl⁻) trong mẫu M52-1

Thông số thử nghiệm: Clorua (Cl⁻)

Giá trị ấn định của chương trình ($x^* = 75,3$ mg/L)

Độ lệch chuẩn: $s^* = 1,89$ mg/L

Mã số PTN	Kết quả (mg/L)	z-score
Lab - 02	73,2	-1,1
Lab - 03	77,0	0,9
Lab - 04	76,0	0,4
Lab - 06	75,9	0,3
Lab - 07	40,8	-18,3
Lab - 08	75,0	-0,2
Lab - 09	75,2	-0,1
Lab - 10	75,3	0,0
Lab - 11	75,2	-0,1
Lab - 12	77,2	1,0
Lab - 13	63,1	-6,5
Lab - 14	85,9	5,6
Lab - 15	75,9	0,3
Lab - 16	72,3	-1,6
Lab - 17	75,2	-0,1
Lab - 18	75,6	0,2
Lab - 19	76,1	0,4
Lab - 20	75,2	-0,1
Lab - 21	74,1	-0,6
<i>Lab - 25</i>	<i>79,7</i>	<i>2,3</i>
<i>Lab - 26</i>	<i>71,0</i>	<i>-2,3</i>
Lab - 27	76,0	0,4

Lab - 28	76,2	0,5
Lab - 29	76,9	0,8
Lab - 31	74,9	-0,2
Lab - 32	74,0	-0,7
Lab - 33	78,0	1,4
Lab - 34	75,2	-0,1

Ghi chú:

- PTN có kết quả nằm trong vùng cảnh báo: in nghiêng;
- PTN có kết quả ngoài khoảng chấp nhận: in đậm.

Bảng 5. Kết quả đánh giá Amoni (NH_4^+ tính theo N) trong mẫu M52-1

Thông số thử nghiệm: Amoni (NH₄⁺ tính theo N)

Giá trị ấn định của chương trình ($x^* = 1,54$ mg/L)

Độ lệch chuẩn: $s^* = 0,137$ mg/L

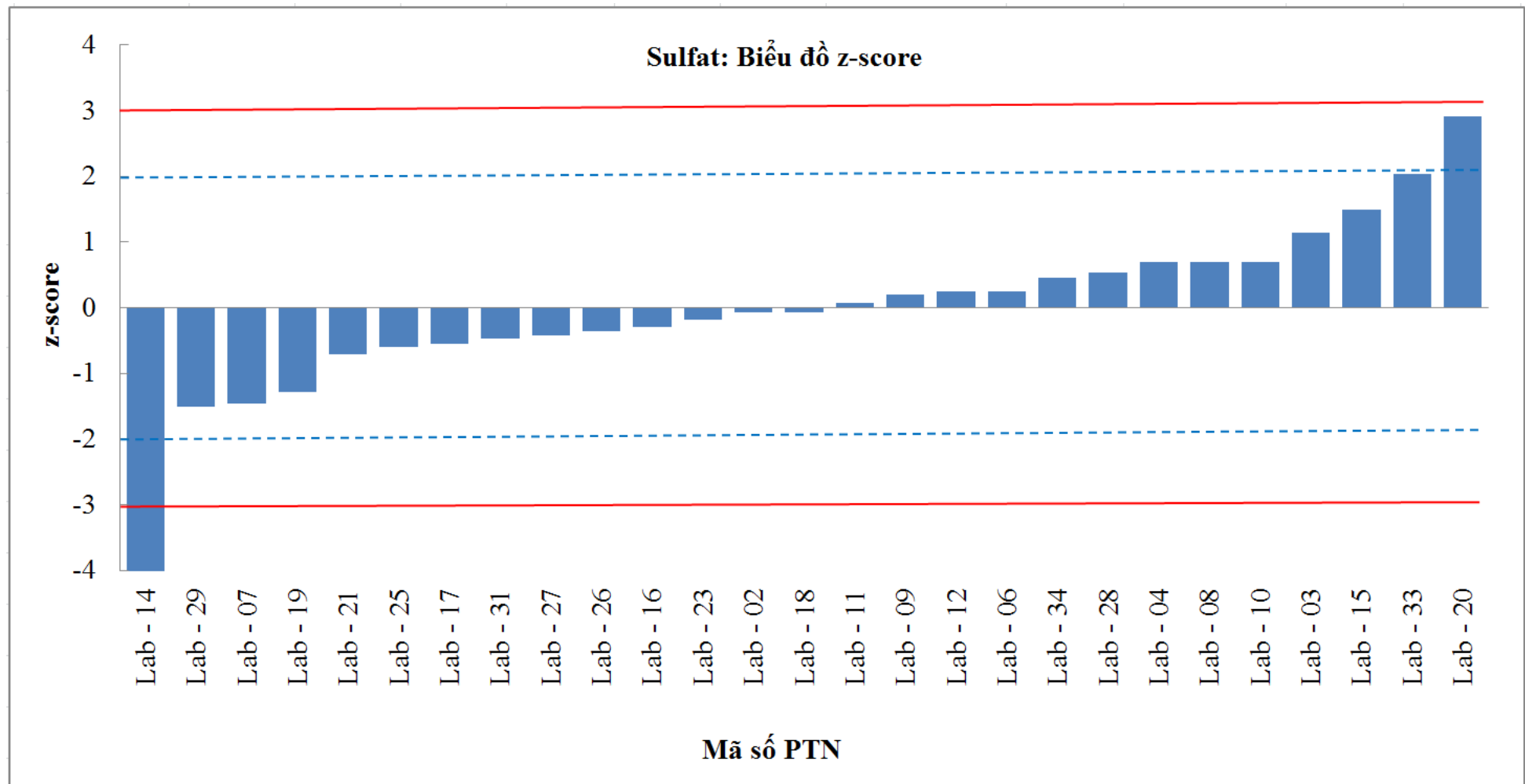
Mã số PTN	Kết quả (mg/L)	z-score
Lab - 02	1,33	-1,5
Lab - 03	2,25	5,2
Lab - 04	2,25	5,2
Lab - 06	1,56	0,1
Lab - 07	1,45	-0,7
Lab - 08	1,58	0,3
Lab - 09	1,51	-0,2
Lab - 10	1,52	-0,1
Lab - 11	1,52	-0,1
Lab - 12	1,48	-0,4
Lab - 13	1,55	0,1
Lab - 14	1,33	-1,5
Lab - 15	1,61	0,5
Lab - 16	2,10	4,1
Lab - 17	1,64	0,7
Lab - 18	1,47	-0,5
Lab - 19	1,47	-0,5
Lab - 20	1,47	-0,5
Lab - 21	1,47	-0,5
Lab - 23	1,51	-0,2
Lab - 25	2,51	7,1
Lab - 27	1,57	0,2

Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc, Tổng cục Môi trường

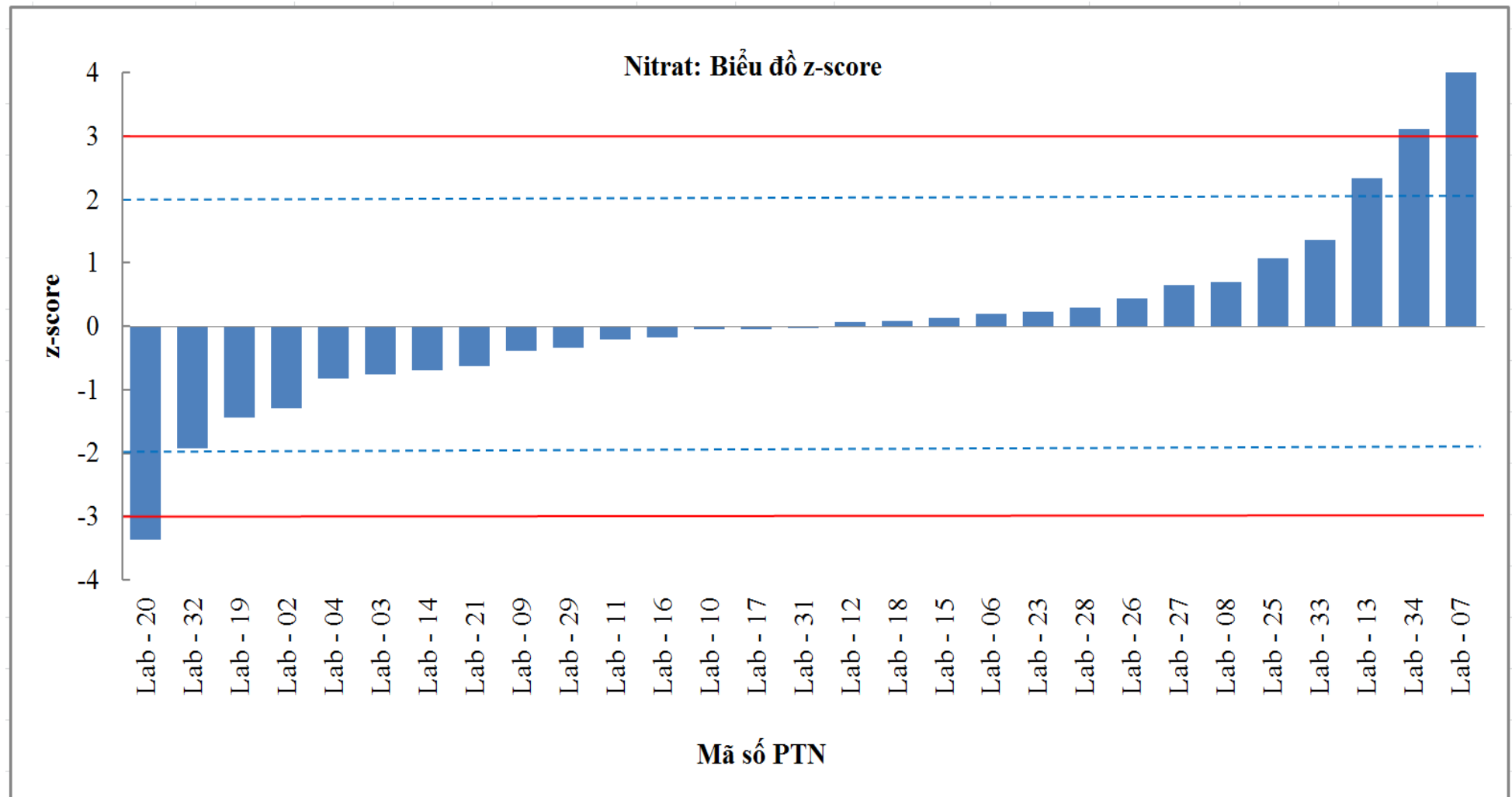
Lab - 28	1,57	0,2
Lab - 29	1,37	-1,2
Lab - 31	1,50	-0,3
Lab - 32	1,33	-1,5
Lab - 33	1,68	1,0
Lab - 34	1,53	-0,1

Ghi chú:

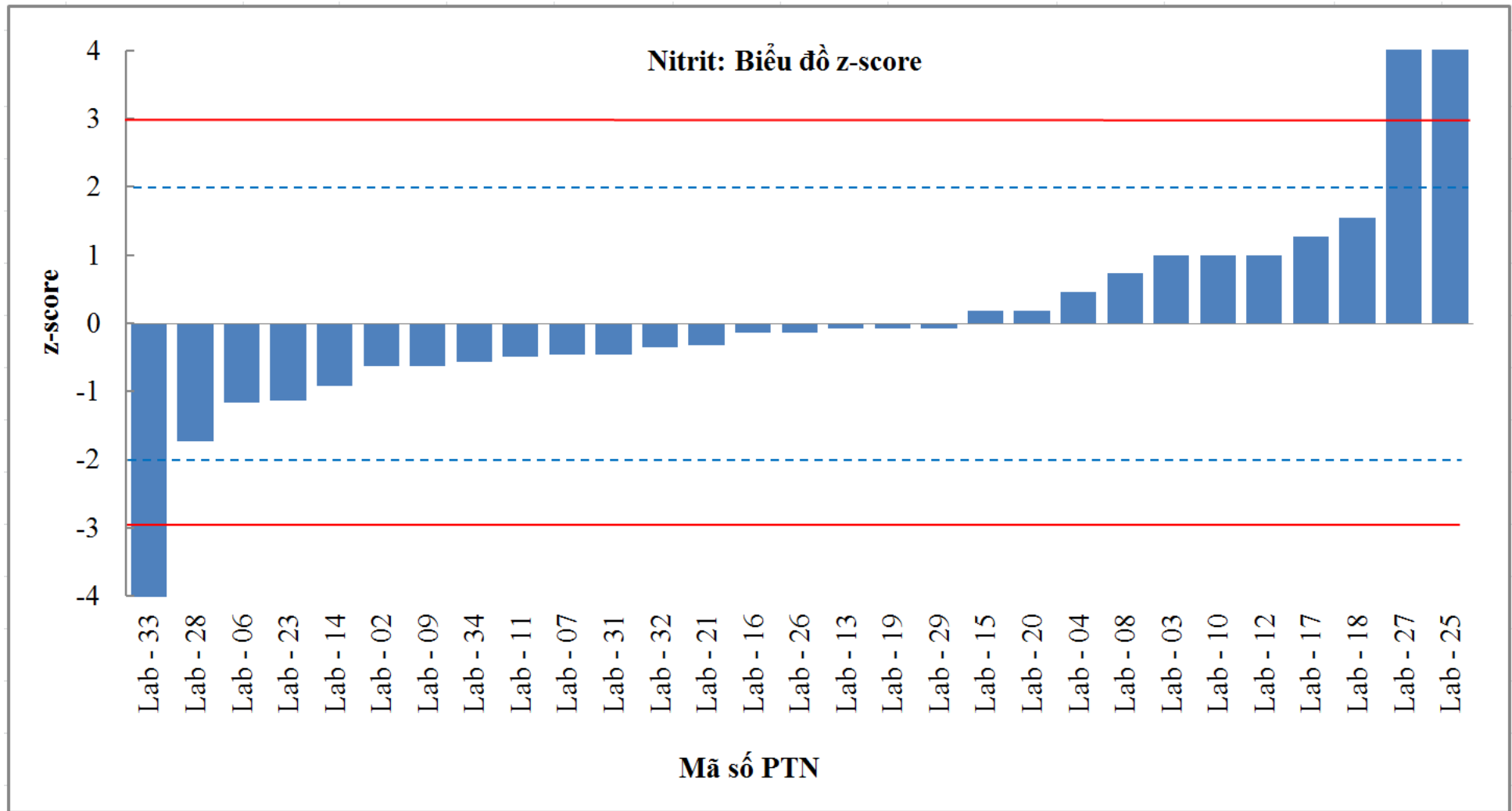
- PTN có kết quả ngoài khoảng chấp nhận: in đậm.



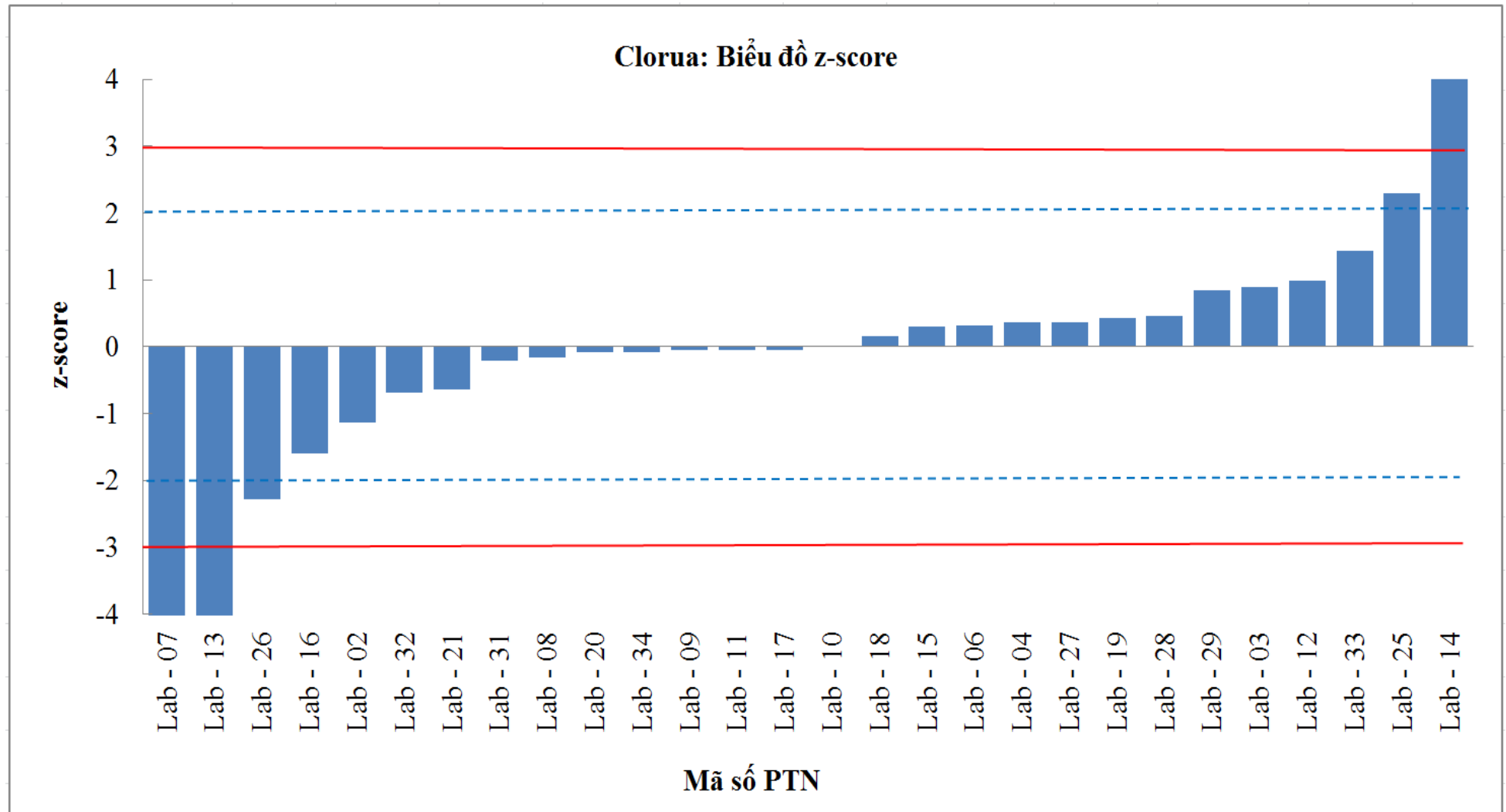
Hình 1. Biểu đồ z-score của thông số Sulfat (SO_4^{2-})



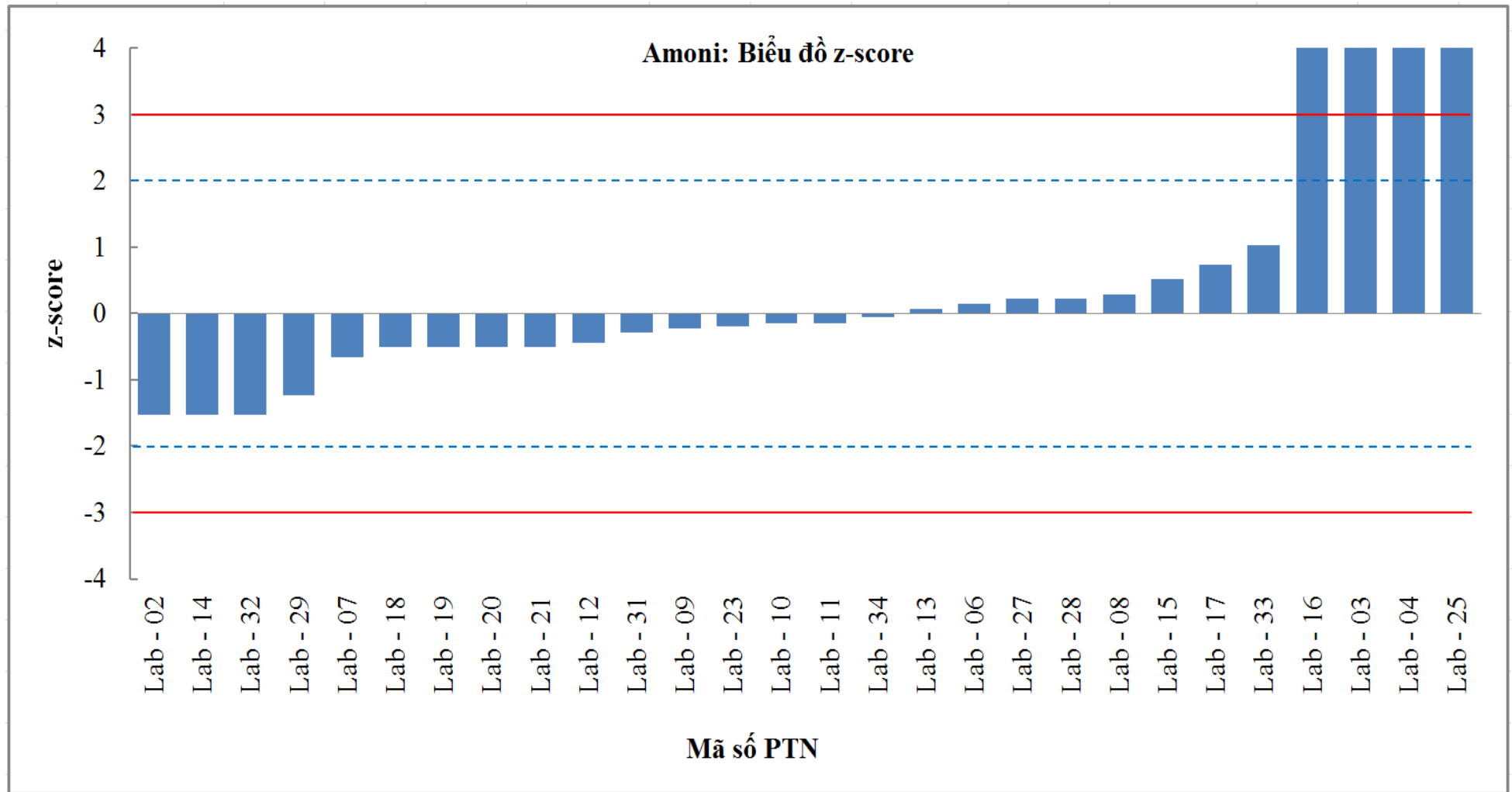
Hình 2. Biểu đồ z-score của thông số Nitrat (NO_3^- tính theo N)



Hình 3. Biểu đồ z-score của thông số Nitrit (NO_2^- tính theo N)



Hình 4. Biểu đồ z-score của thông số Clorua (Cl)



Hình 5. Biểu đồ z-score của thông số Amoni (NH_4^+ tính theo N)

4.2. Nhận xét và kết luận

Chương trình thử nghiệm thành thạo CEM-LPT-52 được tổng hợp và tính toán số liệu theo ISO/IEC 13528:2015, các giá trị độ lệch chuẩn (s^*) và giá trị nồng độ ấn định của chương trình (x^*) được tính toán dựa trên kết quả đồng thuận của các phòng thí nghiệm tham gia. Các kết quả của các PTN tham gia được đánh giá cụ thể như sau:

Từ Bảng 1 đến Bảng 5 và từ Hình 1 đến Hình 5 cho thấy: Tỷ lệ các PTN có kết quả thử nghiệm 5 thông số Sulfat (SO_4^{2-}), Nitrat (NO_3^- tính theo N), Nitrit (NO_2^- tính theo N), Clorua (Cl^-) và Amoni (NH_4^+ tính theo N) trên nền mẫu nước dưới đất đạt theo tiêu chí đánh giá của chương trình là tương đối cao, cụ thể như sau:

- Thông số Sulfat (SO_4^{2-}): 25/27 PTN có kết quả đạt (chiếm tỷ lệ 92,6%);
- Thông số Nitrat (NO_3^- tính theo N): 25/29 PTN có kết quả đạt (chiếm tỷ lệ 86,2%);
- Thông số Nitrit (NO_2^- tính theo N): 26/29 PTN có kết quả đạt (chiếm tỷ lệ 89,7%);
- Thông số Clorua (Cl^-): 24/28 PTN có kết quả đạt (chiếm tỷ lệ 85,7%);
- Thông số Amoni (NH_4^+ tính theo N): 24/28 PTN có kết quả đạt (chiếm tỷ lệ 85,7%);

Tuy nhiên, vẫn có PTN có nhiều kết quả chưa đáp ứng tiêu chí đánh giá của chương trình có hệ số z-score $> \pm 10$, lớn nhất là z-score = 67,2. PTN này cần xem xét tìm hiểu nguyên nhân và có biện pháp cải tiến, khắc phục phù hợp, cụ thể như sau:

- Các PTN tham gia có sai số phân tích lớn cần phải xem xét tổng thể các điều kiện trang thiết bị của PTN, điều kiện môi trường, năng lực cán bộ phân tích và quy trình phân tích. Ngoài ra, PTN cần xem lại quy trình thực hiện QA/QC để có những biện pháp quản lý chất lượng hiệu quả hơn.

- Các PTN sử dụng các phương pháp chưa phù hợp như phương pháp không được quy định tại các văn bản theo quy định của Bộ Tài nguyên và Môi trường; không được chứng nhận đủ điều kiện hoặc đã lỗi thời nên xem xét lại để thay đổi phương pháp phù hợp hơn và cập nhật các phương pháp tiêu chuẩn mới đã được thay thế và ban hành.

5. Tài liệu tham khảo

- [1] Guide to Proficiency Testing Australia, 2008.
- [2] Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons: ISO 13528:2015
- [3] EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second edition 2000, ISBN: 0 948926 15 5.
- [4] General requirements for proficiency testing: ISO/IEC 17043:2010

Phụ lục 1. Tổng hợp thông tin về phương pháp thử nghiệm của các PTN tham gia chương trình.

STT	Thông số	Phương pháp phân tích	Mã PTN
1	Sulfat (SO ₄ ²⁻)	SMEWW 4500-SO ₄ ²⁻ .E:2012	Lab: 02, 03, 10, 25
		TCVN 6200:1996	Lab: 04, 14, 19, 26, 33, 34
		SMEWW 4500-SO ₄ ²⁻ .E:2017	Lab: 07, 08, 09, 12, 15, 17, 18, 20, 21, 27, 29, 31
		TCVN 6494-1:2011	Lab: 11
		SMEWW 4110B:2017	Lab: 28
		US EPA Method 300.0	Lab: 16
		US EPA Method 375.4	Lab: 06, 23
2	Nitrat (NO ₃ ⁻ tính theo N)	TCVN 6180:1996	Lab: 02, 06, 07, 10, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 29, 31, 32, 33
		TCVN 6494-1:2011	Lab: 11, 26
		SMEWW 4500-NO ₃ ⁻ .E:2012	Lab: 03, 25
		US EPA Method 352.1	Lab: 08, 34
		TCVN 7323-1:2004	Lab: 04
		SMEWW 4110B:2017	Lab: 28
		SMEWW 4500-NO ₃ ⁻ .E:2017	Lab: 09, 12, 13, 15, 16, 27

Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc, Tổng cục Môi trường

3	Nitrit (NO ₂ ⁻ Tính theo N)	TCVN 6178:1996	Lab: 02, 04, 06, 08, 10, 14, 18, 19, 20, 21, 23, 25, 26, 27, 31, 32, 33, 34
		SMEWW 4500-NO ₂ ⁻ .B:2012	Lab: 03
		SMEWW 4500-NO ₂ ⁻ .B:2017	Lab: 07, 09, 12, 13, 15, 16, 17, 29
		TCVN 6494-1:2011	Lab: 11
		SMEWW 4110B:2017	Lab: 28
4	Clorua (Cl ⁻)	TCVN 6494-1:2011	Lab: 11
		SMEWW 4500-Cl ⁻ .B:2012	Lab: 02
		SMEWW 4500-Cl ⁻ .B:2017	Lab: 09, 12, 15
		US EPA Method 300.0	Lab: 16
		SMEWW 4110B:2017	Lab: 28
		TCVN 6194:1996	Lab: 03, 04, 06, 07, 08, 10, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 26, 27, 29, 31, 32, 33, 34

Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc, Tổng cục Môi trường

5	Amoni (NH ₄ ⁺ tính theo N)	TCVN 6179-1:1996	Lab: 03, 06, 08, 10, 12, 15, 18, 19, 20, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 34
		US EPA Method 350.2	Lab: 02, 04, 32
		SMEWW 4110B:2017	Lab: 28
		SMEWW 4500-NH ₃ .C:2017	Lab: 09
		SMEWW 4500-NH ₃ .B&F:2012	Lab: 13
		SMEWW 4500-NH ₃ .B&F:2017	Lab: 07, 17
		TCVN 5988:1995	Lab: 11, 14, 16

Phụ lục 2. Kết quả đánh giá đồng nhất

Homogeneity check (ISO 13528 Annex B)			Thông số: Sulfat (Mẫu M52-1)	
Sample t	value#1, $x_{t,1}$	value#2, $x_{t,2}$	sample average (B.4), $\bar{x}_{t,..}$	between- test- portion ranges (B.5), w_t
1	100,4	101,2	100,8	0,750
2	99,3	101,1	100,2	1,842
3	101,4	101,1	101,3	0,281
4	101,3	101,2	101,3	0,091
5	99,3	101,3	100,3	2,045
6	101,1	101,2	101,2	0,083
7	98,7	100,6	99,6	1,857
8	100,5	100,8	100,7	0,353
9	101,0	100,5	100,8	0,437
10	100,6	101,2	100,9	0,583
	<i>number of samples g</i>		10,00	
	<i>general average (B.6)</i> $\bar{X}_{,..}$		100,7	
	<i>STD of sample averages (B.7), s_x</i>		0,52	
	<i>within-samples STD (B.8), s_w</i>		0,79	
	<i>between-samples STD (B.9), s_s</i>		0,00	
Expected standard deviation for proficiency assessment			$\hat{\sigma}$	10,1
Homogeneity		ok		
<p style="text-align: center;">Homogeneity check</p>				
© 2011, Dr. Michael Koch, AQS Baden-Württemberg, Universität Stuttgart, www.aqsbw.de				

Homogeneity check (ISO 13528 Annex B)			Thông số: Nitrat (Mẫu M52-1)	
Sample t	value#1, $x_{t,1}$	value#2, $x_{t,2}$	sample average (B.4), $x_{t..}$	between- test-portion ranges (B.5), w_t
1	5,00	5,05	5,03	0,05
2	4,96	5,07	5,01	0,10
3	5,07	5,05	5,06	0,02
4	4,99	5,05	5,02	0,06
5	4,97	5,08	5,02	0,11
6	5,05	5,09	5,07	0,04
7	4,93	4,99	4,96	0,06
8	5,02	4,98	5,00	0,05
9	5,04	4,97	5,00	0,07
10	5,06	5,00	5,03	0,06
<i>number of samples g</i>			10,00	
<i>general average (B.6) $\bar{x}_{..}$</i>			5,02	
<i>STD of sample averages (B.7), s_x</i>			0,03	
<i>within-samples STD (B.8), s_w</i>			0,05	
<i>between-samples STD (B.9), s_S</i>			0,00	
Expected standard deviation for proficiency assessment			$\hat{\sigma}$	0,502
Homogeneity		ok		
<p style="text-align: center;">Homogeneity check</p>				
© 2011, Dr. Michael Koch, AQS Baden-Württemberg, Universität Stuttgart, www.aqsbw.de				

Homogeneity check (ISO 13528 Annex B)			Thông số: Nitrit (Mẫu M52-1)	
Sample t	value#1, $x_{t,1}$	value#2, $x_{t,2}$	sample average (B.4), $\bar{x}_{t..}$	between- test- portion ranges (B.5), w_t
1	1,022	1,021	1,021	0,001
2	1,003	1,016	1,009	0,013
3	1,013	1,023	1,018	0,010
4	1,014	1,021	1,017	0,007
5	1,004	1,014	1,009	0,010
6	1,012	1,014	1,013	0,002
7	1,008	1,009	1,008	0,002
8	1,019	1,016	1,017	0,002
9	1,015	1,015	1,015	0,000
10	1,018	1,010	1,014	0,007
<i>number of samples g</i>			10,00	
<i>general average (B.6) $\bar{\bar{x}}_{..}$</i>			1,014	
<i>STD of sample averages (B.7), s_x</i>			0,004	
<i>within-samples STD (B.8), s_w</i>			0,005	
<i>between-samples STD (B.9), s_S</i>			0,003	
Expected standard deviation for proficiency assessment			$\hat{\sigma}$	0,101
Homogeneity		ok		
<p style="text-align: center;">Homogeneity check</p>				
© 2011, Dr. Michael Koch, AQS Baden-Württemberg, Universität Stuttgart, www.aqsbw.de				

Homogeneity check (ISO 13528 Annex B)			Thông số: Clorua (Mẫu M52-1)	
Sample t	value#1, $x_{t,1}$	value#2, $x_{t,2}$	sample average (B,4), $\bar{x}_{t,}$	between- test- portion ranges (B,5), w_t
1	77,3	77,0	77,1	0,30
2	76,0	77,1	76,5	1,04
3	77,5	77,1	77,3	0,38
4	77,5	76,9	77,2	0,62
5	76,0	77,3	76,7	1,35
6	77,1	77,2	77,2	0,02
7	76,5	77,2	76,8	0,70
8	76,7	77,3	77,0	0,56
9	77,0	76,6	76,8	0,43
10	76,8	77,1	77,0	0,34
number of samples g			10,00	
general average (B,6) $\bar{\bar{x}}_{..}$			77,0	
STD of sample averages (B,7), s_x			0,25	
within-samples STD (B,8), s_w			0,48	
between-samples STD (B,9), s_s			0,00	
Expected standard deviation for proficiency assessment			$\hat{\sigma}$	7,70
Homogeneity		ok		
<p style="text-align: center;">Homogeneity check</p>				
© 2011, Dr, Michael Koch, AQS Baden-Württemberg, Universität Stuttgart, www.aqsbw.de				

Homogeneity check (ISO 13528 Annex B)			Thông số: N-NH ₄ ⁺ (Mẫu M52-2)	
Sample t	value#1, x _{t,1}	value#2, x _{t,2}	sample average (B,4), x _{t,}	between- test- portion ranges (B,5), w _t
1	1,475	1,500	1,488	0,025
2	1,475	1,425	1,450	0,050
3	1,430	1,440	1,435	0,010
4	1,515	1,410	1,463	0,105
5	1,435	1,455	1,445	0,020
6	1,440	1,520	1,480	0,080
7	1,490	1,515	1,503	0,025
8	1,455	1,520	1,488	0,065
9	1,455	1,515	1,485	0,060
10	1,455	1,500	1,478	0,045
number of samples g			10,00	
general average (B,6) $\bar{X}_{..}$			1,471	
STD of sample averages (B,7), s _x			0,022	
within-samples STD (B,8), s _w			0,040	
between-samples STD (B,9), s _s			0,000	
Expected standard deviation for proficiency assessment			$\hat{\sigma}$	0,147
Homogeneity		ok		
<p style="text-align: center;">Homogeneity check</p>				
© 2011, Dr, Michael Koch, AQS Baden-Württemberg, Universität Stuttgart, www.aqsbw.de				

Phụ lục 3. Kết quả đánh giá độ bền

Thông số	SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	Cl ⁻	N-NH ₄ ⁺
Mẫu	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
1	99,5	4,992	1,026	77,2	1,525
2	98,8	4,950	1,004	77,1	1,515
3	99,1	4,998	1,013	76,8	1,525
4	99,1	4,993	1,010	77,5	1,525
5	99,5	4,995	0,980	77,5	1,510
6	99,4	4,976	0,995	77,2	1,525
7	99,5	5,022	1,001	77,2	1,520
8	99,4	5,018	0,996	77,5	1,520
9	99,7	5,023	0,998	77,2	1,520
10	99,5	5,013	0,988	77,5	1,525
Trung bình (Y)	99,4	4,998	1,001	77,3	1,521
Trung bình (X)	100,7	5,020	1,010	77,0	1,471
0,3*S_{PT}	4,56	0,306	0,077	3,75	0,054
 X-Y 	1,34	0,022	0,009	0,26	0,050
Kết luận	Mẫu bền	Mẫu bền	Mẫu bền	Mẫu bền	Mẫu bền

Phụ lục 4. Kết quả xử lý thống kê tính toán giá trị x^* , s^*

Algorithm A (Sulfat)	x_i	$ x_i - \text{med}(x_i) $	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter.	9th iter.	10th iter.
$x^* - \delta$			93,4	93,1	92,7	92,5	92,4	92,3	92,2	92,2	92,2	92,2
$x^* + \delta$			103,8	104,6	105,0	105,2	105,4	105,5	105,6	105,6	105,6	105,6
Lab - 02	98,6	0,000	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6
Lab - 03	104,0	5,400	103,8	104,0	104,0	104,0	104,0	104,0	104,0	104,0	104,0	104,0
Lab - 04	102,0	3,400	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0
Lab - 06	100,0	1,400	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Lab - 07	92,3	6,280	93,4	93,1	92,7	92,5	92,4	92,3	92,3	92,3	92,3	92,3
Lab - 08	102,0	3,400	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0
Lab - 09	99,8	1,200	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8
Lab - 10	102,0	3,400	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0	102,0
Lab - 11	99,2	0,600	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2
Lab - 12	100,0	1,390	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc, Tổng cục Môi trường

Algorithm A (Sulfat)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter	9th iter.	10th iter.
$x^* - \delta$			93,4	93,1	92,7	92,5	92,4	92,3	92,2	92,2	92,2	92,2
$x^* - \delta$			103,8	104,6	105,0	105,2	105,4	105,5	105,6	105,6	105,6	105,6
Lab - 14	72,9	25,750	93,4	93,1	92,7	92,5	92,4	92,3	92,2	92,2	92,2	92,2
Lab - 15	105,6	7,000	103,8	104,6	105,0	105,2	105,4	105,5	105,6	105,6	105,6	105,6
Lab - 16	97,6	1,000	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6
Lab - 17	96,4	2,200	96,4	96,4	96,4	96,4	96,4	96,4	96,4	96,4	96,4	96,4
Lab - 18	98,6	0,000	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6
Lab - 19	93,1	5,500	93,4	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1	93,1
Lab - 20	112,0	13,400	103,8	104,6	105,0	105,2	105,4	105,5	105,6	105,6	105,6	105,6
Lab - 21	95,7	2,880	95,7	95,7	95,7	95,7	95,7	95,7	95,7	95,7	95,7	95,7
Lab - 23	98,0	0,558	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0
Lab - 25	96,2	2,360	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2
Lab - 26	97,3	1,300	97,3	97,3	97,3	97,3	97,3	97,3	97,3	97,3	97,3	97,3

Algorithm A (Sulfat)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter	9th iter.	10th iter.
$x^* - \delta$			93,4	93,1	92,7	92,5	92,4	92,3	92,2	92,2	92,2	92,2
$x^* - \delta$			103,8	104,6	105,0	105,2	105,4	105,5	105,6	105,6	105,6	105,6
Lab - 27	97,0	1,600	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0
Lab - 28	101,3	2,680	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Lab - 29	92,1	6,500	93,4	93,1	92,7	92,5	92,4	92,3	92,2	92,2	92,2	92,2
Lab - 31	96,8	1,800	96,8	96,8	96,8	96,8	96,8	96,8	96,8	96,8	96,8	96,8
Lab - 33	108,0	9,400	103,8	104,6	105,0	105,2	105,4	105,5	105,6	105,6	105,6	105,6
Lab - 34	100,9	2,300	100,9	100,9	100,9	100,9	100,9	100,9	100,9	100,9	100,9	100,9
New x*	98,6		98,8	98,9	98,9	98,9	98,9	98,9	98,9	98,9	98,9	98,9
MAD	2,36											
New s*	3,50		3,85	4,09	4,24	4,34	4,41	4,45	4,47	4,48	4,49	4,49

Algorithm A (Nitrat)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter
$x^* - \delta$			4,36	4,34	4,32	4,31	4,30	4,30	4,30	4,30
$x^* + \delta$			5,56	5,59	5,61	5,63	5,63	5,63	5,64	5,64
Lab - 02	4,39	0,57	4,39	4,39	4,39	4,39	4,39	4,39	4,39	4,39
Lab - 03	4,63	0,33	4,63	4,63	4,63	4,63	4,63	4,63	4,63	4,63
Lab - 04	4,60	0,36	4,60	4,60	4,60	4,60	4,60	4,60	4,60	4,60
Lab - 06	5,06	0,10	5,06	5,06	5,06	5,06	5,06	5,06	5,06	5,06
Lab - 07	7,23	2,27	5,56	5,59	5,61	5,63	5,63	5,63	5,64	5,64
Lab - 08	5,28	0,32	5,28	5,28	5,28	5,28	5,28	5,28	5,28	5,28
Lab - 09	4,80	0,16	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80
Lab - 10	4,95	0,01	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95
Lab - 11	4,88	0,08	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88

Algorithm A (Nitrat)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter
$x^* - \delta$			4,36	4,34	4,32	4,31	4,30	4,30	4,30	4,30
$x^* + \delta$			5,56	5,59	5,61	5,63	5,63	5,63	5,64	5,64
Lab - 12	5,00	0,04	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Lab - 13	6,01	1,05	5,56	5,59	5,61	5,63	5,63	5,63	5,64	5,64
Lab - 14	4,66	0,30	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66
Lab - 15	5,03	0,07	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03	5,03
Lab - 16	4,89	0,07	4,89	4,89	4,89	4,89	4,89	4,89	4,89	4,89
Lab - 17	4,95	0,01	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95
Lab - 18	5,01	0,05	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01
Lab - 19	4,33	0,63	4,36	4,34	4,33	4,33	4,33	4,33	4,33	4,33
Lab - 20	3,47	1,49	4,36	4,34	4,32	4,31	4,30	4,30	4,30	4,30

Algorithm A (Nitrat)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter
$x^* - \delta$			4,36	4,34	4,32	4,31	4,30	4,30	4,30	4,30
$x^* + \delta$			5,56	5,59	5,61	5,63	5,63	5,63	5,64	5,64
Lab - 21	4,69	0,27	4,69	4,69	4,69	4,69	4,69	4,69	4,69	4,69
Lab - 23	5,07	0,11	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07
Lab - 25	5,45	0,49	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45
Lab - 26	5,16	0,20	5,16	5,16	5,16	5,16	5,16	5,16	5,16	5,16
Lab - 27	5,26	0,30	5,26	5,26	5,26	5,26	5,26	5,26	5,26	5,26
Lab - 28	5,10	0,14	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10
Lab - 29	4,82	0,14	4,82	4,82	4,82	4,82	4,82	4,82	4,82	4,82
Lab - 31	4,96	0,00	4,96	4,96	4,96	4,96	4,96	4,96	4,96	4,96
Lab - 32	4,11	0,85	4,36	4,34	4,32	4,31	4,30	4,30	4,30	4,30

Algorithm A (Nitrat)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter
$x^* - \delta$			4,36	4,34	4,32	4,31	4,30	4,30	4,30	4,30
$x^* + \delta$			5,56	5,59	5,61	5,63	5,63	5,63	5,64	5,64
Lab - 33	5,58	0,62	5,56	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58
Lab - 34	6,36	1,40	5,56	5,59	5,61	5,63	5,63	5,63	5,64	5,64
New x*	4,96		4,96	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97
MAD	0,270									
New s*	0,400		0,420	0,432	0,439	0,443	0,444	0,445	0,446	0,446

Algorithm A (Nitrit)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.
$x^* - \delta$			0,958	0,954	0,951	0,948	0,947	0,947
$x^* + \delta$			1,038	1,047	1,053	1,056	1,058	1,058
Lab - 02	0,980	0,018	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980
Lab - 03	1,040	0,042	1,038	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040
Lab - 04	1,020	0,022	1,020	1,020	1,020	1,020	1,020	1,020
Lab - 06	0,960	0,038	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960
Lab - 07	0,986	0,012	0,986	0,986	0,986	0,986	0,986	0,986
Lab - 08	1,030	0,032	1,030	1,030	1,030	1,030	1,030	1,030
Lab - 09	0,980	0,018	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980
Lab - 10	1,040	0,042	1,038	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040
Lab - 11	0,985	0,013	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985
Lab - 12	1,040	0,042	1,038	1,040	1,040	1,040	1,040	1,040
Lab - 13	1,000	0,002	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Algorithm A (Nitrit)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.
$x^* - \delta$			0,958	0,954	0,951	0,948	0,947	0,947
$x^* + \delta$			1,038	1,047	1,053	1,056	1,058	1,058
Lab - 14	0,969	0,029	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969
Lab - 15	1,010	0,012	1,010	1,010	1,010	1,010	1,010	1,010
Lab - 16	0,998	0,000	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
Lab - 17	1,050	0,052	1,038	1,047	1,050	1,050	1,050	1,050
Lab - 18	1,060	0,062	1,038	1,047	1,053	1,056	1,058	1,058
Lab - 19	1,000	0,002	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Lab - 20	1,010	0,012	1,010	1,010	1,010	1,010	1,010	1,010
Lab - 21	0,991	0,007	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991
Lab - 23	0,961	0,037	0,961	0,961	0,961	0,961	0,961	0,961
Lab - 25	3,490	2,492	1,038	1,047	1,053	1,056	1,058	1,058
Lab - 26	0,998	0,000	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998

Algorithm A (Nitrit)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.
$x^* - \delta$			0,958	0,954	0,951	0,948	0,947	0,947
$x^* + \delta$			1,038	1,047	1,053	1,056	1,058	1,058
Lab - 27	1,330	0,332	1,038	1,047	1,053	1,056	1,058	1,058
Lab - 28	0,939	0,059	0,958	0,954	0,951	0,948	0,947	0,947
Lab - 29	1,000	0,002	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Lab - 31	0,986	0,012	0,986	0,986	0,986	0,986	0,986	0,986
Lab - 32	0,990	0,008	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990
Lab - 33	0,850	0,148	0,958	0,954	0,951	0,948	0,947	0,947
Lab - 34	0,982	0,016	0,982	0,982	0,982	0,982	0,982	0,982
New x*	0,998		1,001	1,002	1,002	1,002	1,003	1,003
MAD	0,018							
New s*	0,027		0,031	0,034	0,036	0,037	0,037	0,037

Algorithm A (Clorua)	x_i	$ x_i - \text{med}(x_i) $	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter	9th iter.	10th iter.	11th iter.
$x^* - \delta$			73,3	73,2	73,0	72,8	72,7	72,6	72,6	72,6	72,5	72,5	72,5
$x^* + \delta$			77,2	77,6	77,8	77,9	78,0	78,1	78,1	78,1	78,2	78,2	78,2
Lab - 02	73,2	2,120	73,3	73,2	73,2	73,2	73,2	73,2	73,2	73,2	73,2	73,2	73,2
Lab - 03	77,0	1,730	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0
Lab - 04	76,0	0,730	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0
Lab - 06	75,9	0,630	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9
Lab - 07	40,8	34,50	73,3	73,2	73,0	72,8	72,7	72,6	72,6	72,6	72,5	72,5	72,5
Lab - 08	75,0	0,270	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Lab - 09	75,2	0,070	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2
Lab - 10	75,3	0,070	75,3	75,3	75,3	75,3	75,3	75,3	75,3	75,3	75,3	75,3	75,3
Lab - 11	75,2	0,070	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2
Lab - 12	77,2	1,910	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2
Lab - 13	63,1	12,170	73,3	73,2	73,0	72,8	72,7	72,6	72,6	72,6	72,5	72,5	72,5

Algorithm A (Clorua)	x_i	$ x_i - \text{med}(x_i) $	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter	9th iter.	10th iter.	11th iter.
$x^* - \delta$			73,3	73,2	73,0	72,8	72,7	72,6	72,6	72,6	72,5	72,5	72,5
$x^* + \delta$			77,2	77,6	77,8	77,9	78,0	78,1	78,1	78,1	78,2	78,2	78,2
Lab - 14	85,9	10,630	77,2	77,6	77,8	77,9	78,0	78,1	78,1	78,1	78,2	78,2	78,2
Lab - 15	75,9	0,590	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9	75,9
Lab - 16	72,3	2,970	73,3	73,2	73,0	72,8	72,7	72,6	72,6	72,6	72,5	72,5	72,5
Lab - 17	75,2	0,070	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2
Lab - 18	75,6	0,330	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6
Lab - 19	76,1	0,830	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1
Lab - 20	75,2	0,110	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2
Lab - 21	74,1	1.170	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1	74,1
Lab - 25	79,7	4.380	77,2	77,6	77,8	77,9	78,0	78,1	78,1	78,1	78,2	78,2	78,2
Lab - 26	71,0	4.270	73,3	73,2	73,0	72,8	72,7	72,6	72,6	72,6	72,5	72,5	72,5
Lab - 27	76,0	0.730	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0

Algorithm A (Clorua)	x_i	$ x_i - \text{med}(x_i) $	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter	9th iter.	10th iter.	11th iter.
$x^* - \delta$			73,3	73,2	73,0	72,8	72,7	72,6	72,6	72,6	72,5	72,5	72,5
$x^* + \delta$			77,2	77,6	77,8	77,9	78,0	78,1	78,1	78,1	78,2	78,2	78,2
Lab - 28	76.2	0.910	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2
Lab - 29	76.9	1.630	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9
Lab - 31	74.9	0.370	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9
Lab - 32	74.0	1.270	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0
Lab - 33	78.0	2.730	77.2	77.6	77.8	77.9	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0
Lab - 34	75.2	0.110	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2
New x^*	75.3		75.4	75.4	75.4	75.4	75.4	75.4	75.3	75.3	75.3	75.3	75.3
MAD	0.870												
New s^*	1.29		1.47	1.60	1.69	1.76	1.81	1.84	1.86	1.87	1.88	1.89	1.89

Algorithm A (Amoni)	xi	xi - med(xi)	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter.	9th iter.	10th iter.	11th iter.	12th iter.	13th iter.	14th iter.
$x^* - \delta$			1,41	1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33
$x^* + \delta$			1,63	1,66	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74	1,74
Lab - 02	1,33	0,190	1,41	1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33
Lab - 03	2,25	0,730	1,63	1,66	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74	1,74
Lab - 04	2,25	0,730	1,63	1,66	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74	1,74
Lab - 06	1,56	0,040	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56
Lab - 07	1,45	0,070	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Lab - 08	1,58	0,060	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58
Lab - 09	1,51	0,010	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
Lab - 10	1,52	0,000	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52

Algorithm A (A_{moni})	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter.	9th iter.	10th iter.	11th iter.	12th iter.	13th iter.	14th iter.
$x^* - \delta$			1,41	1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33
$x^* + \delta$			1,63	1,66	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74	1,74
Lab - 11	1,52	0,000	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
Lab - 12	1,48	0,040	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48
Lab - 13	1,55	0,030	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55
Lab - 14	1,33	0,190	1,41	1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33
Lab - 15	1,61	0,090	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61
Lab - 16	2,10	0,580	1,63	1,66	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74	1,74
Lab - 17	1,64	0,120	1,63	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64
Lab - 18	1,47	0,050	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47

Algorithm A (Amoni)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter.	9th iter.	10th iter.	11th iter.	12th iter.	13th iter.	14th iter.
$x^* - \delta$			1,41	1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33
$x^* + \delta$			1,63	1,66	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74	1,74
Lab - 19	1,47	0,050	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
Lab - 20	1,47	0,050	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
Lab - 21	1,47	0,050	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
Lab - 23	1,51	0,007	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
Lab - 25	2,51	0,990	1,63	1,66	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74	1,74
Lab - 27	1,57	0,050	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57
Lab - 28	1,57	0,050	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57
Lab - 29	1,37	0,150	1,41	1,40	1,38	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37

Algorithm A (Amoni)	xi	 xi - med(xi) 	1st iter.	2nd iter.	3rd iter.	4th iter.	5th iter.	6th iter.	7th iter.	8th iter.	9th iter.	10th iter.	11th iter.	12th iter.	13th iter.	14th iter.
$x^* - \delta$			1,41	1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33
$x^* + \delta$			1,63	1,66	1,68	1,69	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,74	1,74	1,74	1,74
Lab - 31	1,50	0,020	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Lab - 32	1,33	0,190	1,41	1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,33
Lab - 33	1,68	0,160	1,63	1,66	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68
Lab - 34	1,53	0,012	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53
New x*	1,52		1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,54	1,54	1,54	1,54
MAD	0,050															
New s*	0,074		0,087	0,098	0,108	0,116	0,122	0,126	0,129	0,131	0,133	0,134	0,135	0,136	0,137	0,137