TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6663–3 : 2008
ISO 5667–3 : 2003

Xuất bản lần 1

CHẤT LƯỢNG NƯỚC – LẤY MẪU – PHẦN 3: HƯỚNG DẪN BẢO QUẢN VÀ XỬ LÝ MẪU

Water quality – Sampling –
Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples

HÀ NỘI – 2008

Lời nói đầu

TCVN 6663-3 : 2008 thay thế TCVN 5993 : 1995.

TCVN 6663-3 : 2008 hoàn toàn tương đương với ISO 5667-3 : 2003.

TCVN 6663-3 : 2008 do Ban Kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC 147 *Chất lượng nước* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ **TCVN 6663** *Chất lượng nước – Lấy mẫu* gồm có các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 6663-1 : 2002 (ISO 5667-1: 1980) Phần 1 : Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu;
- TCVN 5992 : 1995 (ISO 5667-2 : 1991) Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.
- TCVN 6663-3 : 2008 (ISO 5667-3 : 2003) Phần 3 : Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.
- TCVN 5994 : 1995 (ISO 5667-4 : 1987) Hướng dẫn lấy mẫu ở hồ ao tự nhiên và nhân tạo.
- TCVN 5995 : 1995 (ISO 5667-5 : 1991) Hướng dẫn lấy mẫu nước uống và nước dùng để chế biến thực phẩm và đồ uống.
- TCVN 6663-6 : 2008 (ISO 5667-6 : 2005) Phần 6 : Hướng dẫn lấy mẫu ở sông và suối.
- TCVN 6663-7 : 2000 (ISO 5667-7 : 1993) Phần 7 : Hướng dẫn lấy mẫu nước và hơi nước tại xưởng nồi hơi.
- TCVN 5997 : 1995 (ISO 5667-8 : 1993) Hướng dẫn lấy mẫu nước mưa.
- TCVN 5998 : 1995 (ISO 5667-9 : 1992) Hướng dẫn lấy mẫu nước biển.
- TCVN 5999 : 1995 (ISO 5667-10 : 1992) Hướng dẫn lấy mẫu nước thải.
- TCVN 6000 : 1995 (ISO 5667-11 : 1992) Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm.
- TCVN 6663-13 : 2000 (ISO 5667-13 : 1997) Phần 13 : Hướng dẫn lấy mẫu bùn nước, bùn nước thải và bùn liên quan.
- TCVN 6663-14 : 2000 (ISO 5667-14 : 1998) Phần 14 : Hướng dẫn đảm bảo chất lượng lấy mẫu và xử lý mẫu nước môi trường.
- TCVN 6663-15 : 2004 (ISO 5667-15 : 1999) Phần 15 : Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu bùn và trầm tích.

Bộ tiêu chuẩn **ISO 5667** *Water quality – Sampling* còn có các tiêu chuẩn sau:

- ISO 5667-12 : 1995 Part 12 : Guidance on sampling of bottom sediments.
- ISO 5667-16 : 1998 Part 16 : Guidance on biotesting of samples.
- ISO 5667-17 : 2000 Part 17 : Guidance on sampling of suspended sediments.
- ISO 5667-18 : 2001 Part 18 : Guidance on sampling of groundwater at contaminated sites.
- ISO 5667-19 : 2004 Part 19 : Guidance on sampling of marine sediments.
- ISO 5667-20 : 2008 Part 20 : Guidance on the use of sampling data for decision making – Compliance with thresholds and classification systems.

Xuất bản lần 1

Chất lượng nước – Lấy mẫu –
Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu

Water quality – Sampling –
Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này đưa ra hướng dẫn chung về những điều cần lưu ý trước khi bảo quản và vận chuyển mẫu nước kể cả bảo quản và vận chuyển mẫu để phân tích sinh học nhưng không phải là bảo quản và vận chuyển mẫu để phân tích vi sinh vật.

Những hướng dẫn này đặc biệt thích hợp khi mẫu đơn hoặc mẫu tổ hợp không thể phân tích tại chỗ mà phải vận chuyển về phòng thí nghiệm để phân tích.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tiêu chuẩn viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tiêu chuẩn viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất (bao gồm cả sửa đổi).

TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử;

TCVN 5992 : 1995 (ISO 5667-2 : 1991[1)]) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu;

TCVN 6663 –1 : 2002 (ISO 5667-1 : 1980[1)]) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu;

TCVN 6663 –14 : 2000 (ISO 5667-14 : 1998) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 14: Hướng dẫn đảm bảo chất lượng lấy mẫu nước và xử lý mẫu nước môi trường;

ISO 5667–16 : 1998 Water quality – Sampling – Part 16: Guidance on biotesting of samples (Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 16: Hướng dẫn thử sinh học mẫu nước);

TCVN 7366 : 2003 (ISO Guide 34 : 2000) Yêu cầu chung về năng lực của nhà sản xuất mẫu chuẩn.

[1)] Hiện nay, ISO 5667-1 đã có phiên bản năm 2006 thay thế cho ISO 5667-1 : 1980 và ISO 5667-2 : 1991.

3 Bảo quản mẫu

3.1 Xem xét chung

Các loại nước, đặc biệt là nước ngọt, nước thải và nước dưới đất dễ bị biến đổi do những phản ứng vật lý, hóa học hoặc sinh học xảy ra giữa thời gian lấy mẫu và bắt đầu phân tích. Bản chất và tốc độ các phản ứng đó thường làm cho nồng độ cần xác định có thể khác biệt với nồng độ vốn có ở thời điểm lấy mẫu nếu không có các phòng ngừa trong quá trình lấy mẫu, vận chuyển và lưu giữ mẫu (đối với các chất cần xác định đặc biệt).

Chừng mực của các biến đổi này tùy thuộc vào bản chất sinh học và hóa học của mẫu, nhiệt độ của mẫu, tiếp xúc với ánh sáng, bản chất của bình đựng mẫu, thời gian giữa lúc lấy mẫu cho đến lúc phân tích và những điều kiện mà mẫu trải qua, ví dụ trong quá trình vận chuyển. Những nguyên nhân đặc thù khác của sự biến đổi đó là:

a) Sự có mặt của vi khuẩn, tảo và các sinh vật khác có thể tiêu thụ một số thành phần có trong mẫu. Chúng cũng có thể làm thay đổi bản chất của các thành phần và tạo ra các thành phần mới. Hoạt động sinh học này gây ảnh hưởng đến, ví dụ, hàm lượng oxy hoà tan, cacbon dioxit và các hợp chất nitơ, photpho và đôi khi cả silic.

b) Một số hợp chất nhất định có thể bị oxy hoá do oxy hoà tan có trong mẫu hoặc oxy không khí (ví dụ như các hợp chất hữu cơ, sắt hóa trị hai, Fe(II) và sulfua).

c) Một số chất nhất định có thể kết tủa trong dung dịch [ví dụ như canxi cabonat, kim loại và hợp chất của kim loại như $Al(OH)_3$] hoặc mất đi do bay hơi (ví dụ như oxy, thuỷ ngân, cyanua).

d) pH và độ dẫn có thể bị biến đổi và cacbon dioxit hòa tan bị thay đổi do hấp thụ cacbon dioxit từ không khí.

e) Các kim loại hoà tan hoặc ở dạng keo cũng như một số hợp chất hữu cơ có thể bị hấp phụ không thuận nghịch lên thành bình chứa hoặc lên các hạt rắn có trong mẫu.

f) Các sản phẩm polyme hoá có thể bị khử polyme hoá và ngược lại, các hợp chất đơn giản có thể polyme hoá.

Các thay đổi đối với các thành phần nhất định vừa khác nhau ở mức độ và tốc độ, không chỉ phụ thuộc vào loại nước mà đối với cùng loại nước và còn phụ thuộc cả vào mùa trong năm.

Cần phải nhấn mạnh là các thay đổi này thường xảy ra đủ nhanh để làm biến đổi đáng kể mẫu trong một thời gian ngắn. Trong mọi trường hợp, điều cơ bản là cần đề phòng trước để giảm thiểu các phản ứng này và trong trường hợp cần xác định nhiều thành phần thì phân tích mẫu càng sớm càng tốt.

Bảo quản các mẫu nước là cần thiết vì nhiều lý do, vì vậy nói chung trong số những phương pháp bảo quản khác nhau cần chọn lựa ra một phương pháp không tạo ra nhiễm bẩn.

Nước ngọt và nước dưới đất có thể được lưu giữ với kết quả tốt hơn. Trường hợp nước uống được thì việc lưu giữ có thể giải quyết dễ dàng thông qua làm mát vì các loại nước này ít bị các phản ứng hóa học và sinh học tác động hơn.

Trong nhiều trường hợp, nếu mẫu nước được phân tích trong vòng 24 giờ thì kỹ thuật bảo quản lạnh trong khoảng nhiệt độ từ 1 °C đến 5 °C là đủ. Nước cống đô thị hoặc nước thải công nghiệp cần phải được bảo quản ngay sau khi lấy mẫu, vì trong mẫu có hoạt độ sinh học cao.

Tiêu chuẩn này mô tả các kỹ thuật bảo quản và thời gian lưu giữ mẫu sử dụng thông dụng nhất.

Mặc dù các điều tra nghiên cứu đã được tiến hành [4] nhằm kiến nghị các phương pháp tạo cho mẫu nước được lưu giữ ít bị biến đổi nhất xảy ra với các thành phần của mẫu nhưng không có hướng dẫn nào được báo cáo là thỏa mãn được tất cả mọi trường hợp. Những người sử dụng các phương pháp thử và kỹ thuật phân tích cụ thể mô tả trong các tiêu chuẩn do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn ISO/TC 147 biên soạn nên lưu ý đến hướng dẫn tương ứng trong tiêu chuẩn này nêu ra khi quyết định liên quan đến bảo quản mẫu và xử lý mẫu.

3.2 Những phòng ngừa cần thực hiện

3.2.1 Lựa chọn bình chứa mẫu

Việc lựa chọn bình chứa mẫu là rất quan trọng và TCVN 5992 (ISO 5667-2) đưa ra hướng dẫn về chủ đề này. Chi tiết về loại bình sử dụng để thu thập và lưu giữ mẫu được nêu ra từ Bảng 1 đến Bảng 4. Những điều cần cân nhắc xem xét để lựa chọn vật liệu làm bình chứa phù hợp cũng gồm cả vật liệu lót nắp (nút) bình. Hướng dẫn đưa ra trong tiêu chuẩn này nhằm trợ giúp việc lựa chọn bình chứa mẫu để dùng chung.

Bình được sử dụng để thu thập và lưu giữ mẫu cần phải được lựa chọn sau khi tính đến các tiêu chí ưu thế sau (đặc biệt là khi phân tích các chất ở lượng vết).

a) Giảm thiểu nhiễm bẩn mẫu do bình chứa hoặc vật liệu làm nắp bình, ví dụ các thành phần vô cơ chiết ra từ thủy tinh (đặc biệt là thủy tinh kiềm) và hợp chất hữu cơ và kim loại chiết ra từ bình nhựa. Một số nắp bình có màu có thể chứa mức đáng kể các kim loại nặng.

b) Khả năng làm sạch và xử lý thành bình để giảm nhiễm bẩn bề mặt do các thành phần lượng vết như kim loại nặng hoặc nhân phóng xạ.

c) Tính trơ sinh học và hóa học của bình chứa hoặc vật liệu làm nắp bình để ngăn ngừa hoặc giảm thiểu phản ứng giữa thành phần mẫu và bình chứa.

d) Bình chứa có thể gây ra thay đổi nồng độ các thành phần do hấp thu hoặc hấp phụ các hóa chất phân tích. Kim loại lượng vết đặc biệt dễ bị tác động bởi các yếu tố này nhưng các hóa chất phân tích khác (ví dụ chất tẩy rửa, hóa chất bảo vệ thực vật, phosphat) cũng có thể bị ảnh hưởng.

Cần tham khảo hướng dẫn của các nhân viên phòng thí nghiệm về lựa chọn bình chứa mẫu và dụng cụ lấy mẫu.

Các yếu tố khác cũng cần được xem xét đối với bình chứa mẫu, ví dụ như bền vững ở nhiệt độ khắc nghiệt, khó vỡ, dễ đậy và dễ mở, kích thước, hình dạng, khối lượng, chi phí, khả năng làm sạch và tái sử dụng.

Nên luôn dùng các bình mẫu trắng được bảo quản và phân tích như là một sự kiểm chứng về tính phù hợp của bình chứa và qui trình bảo quản [xem TCVN 6663-14 (ISO 5667-14)].

3.2.2 Chuẩn bị bình chứa

3.2.2.1 Khái quát

Tất cả những qui trình chuẩn bị bình chứa mẫu đều phải được phê chuẩn để đảm bảo không xảy ra bất cứ ảnh hưởng gì đến chất lượng mẫu. Tối thiểu, sự chuẩn bị này cần bao gồm cả sự phân tích về:

a) Mẫu trắng

b) Mẫu chứa mức các chất phân tích tương ứng đã biết.

Nếu không thể sử dụng các bình chứa sử dụng một lần thì cần dự trữ một loạt các bình chứa để dùng cho một chất cần xác định cụ thể, do đó giảm thiểu được nguy cơ nhiễm bẩn chéo. Cần phải cẩn thận để phòng ngừa bình chứa khỏi bị nhiễm bẩn do trước đó đã dùng chứa mẫu có chất xác định ở nồng độ cao sau đó lại lại dùng chứa mẫu có cùng chất xác định ở nồng độ thấp.

Cần phải súc rửa bình chứa mới bằng nước có chất tẩy rửa để làm sạch bụi và chất bao gói sót lại, tiếp theo là súc rửa kỹ với lượng nước phù hợp. Sử dụng chất tẩy rửa và dung môi có thể gây ra ảnh hưởng, ví dụ nhiễm bẩn dư lượng do chất tẩy rửa có chứa phostphat khi tiến hành các phép phân tích chất dinh dưỡng. Nếu phải sử dụng thì chất tẩy rửa và dung môi cần dùng ở lượng thích hợp. Đối với phép xác định silic, bo và chất hoạt động bề mặt thì không được dùng chất tẩy rửa cho mục đích súc rửa.

3.2.2.2 Bình chứa mẫu bằng thủy tinh hoặc nhựa súc rửa được với chất tẩy rửa

Qui trình súc rửa này cần thực hiện như sau:

a) Rửa bình chứa và nắp đậy với dung dịch tẩy rửa loãng và nước.

b) Súc kỹ bằng nước vòi.

c) Súc lại hai lần với lượng nước thích hợp.

d) Xả hết nước và đậy nắp lại.

Có thể dùng máy rửa tự động để thực hiện qui trình này.

3.2.2.3 Bình chứa mẫu bằng thủy tinh súc rửa được với dung môi

CẢNH BÁO — Dung môi hữu cơ có thể là nguy hại. Cần phải có các phương tiện xử lý phù hợp và thao tác cẩn thận.

Qui trình súc rửa này cần thực hiện như sau:

a) Rửa bình chứa và nắp đậy với dung dịch tẩy rửa loãng và nước vòi.

b) Súc kỹ bằng nước vòi.

c) Súc lại hai lần với lượng nước thích hợp và sấy khô.

d) Súc lại với lượng axeton thích hợp và xả hết.

e) Súc lại với lượng dung môi thích hợp, sấy khô và đậy nắp lại ngay.

Dung môi này cần phải tương ứng với chất cần phân tích và phương pháp phân tích được sử dụng.

3.2.2.4 Bình chứa mẫu bằng thủy tinh hoặc nhựa súc rửa được với axit

Qui trình súc rửa này cần thực hiện như sau:

a) Rửa bình chứa và nắp đậy với dung dịch tẩy rửa loãng và nước vòi.

b) Súc kỹ bằng nước vòi.

c) Súc với dung dịch nitric axit 10 %.

d) Xả hết và làm đầy bằng dung dịch nitric axit 10 %.

e) Đậy nắp lại và lưu giữ ít nhất trong 24 h.

f) Xả hết dung dịch trong bình chứa, súc lại với lượng nước thích hợp và đậy nắp lại ngay.

Một số hãng sản xuất cung cấp bình chứa với chứng nhận độ sạch. Các bình chứa như vậy có thể không cần làm sạch hoặc súc rửa thêm, miễn sao nhà sản xuất cung cấp bình chứa với nắp đậy kèm theo.

Máy súc rửa tự động dùng axit nóng có thể sử dụng cho qui trình này.

3.2.3 Nạp mẫu vào bình

Đối với mẫu yêu cầu dùng cho phép xác định các thành phần hóa lý, nạp đầy mẫu vào bình chứa và đậy nắp sao cho không có khoảng không khí ở trên bề mặt mẫu trong bình. Điều này giảm sự tương tác với pha khí và giảm thiểu các tác động của mẫu trong quá trình vận chuyển.

Khi mẫu được làm đông lạnh để bảo quản, bình chứa mẫu không được nạp đầy mẫu (xem 3.2.6).

3.2.4 Xử lý và bảo quản các mẫu dùng để nghiên cứu sinh học

Xử lý mẫu dùng cho nghiên cứu sinh học khác với mẫu yêu cầu cho phân tích hóa học. Việc bổ sung hóa chất vào mẫu dùng cho nghiên cứu sinh học để cố định mẫu và để bảo quản mẫu. Thuật ngữ "*cố định - fixation*" dùng để mô tả sự bảo vệ các cấu trúc hình thái học, trong khi đó, thuật ngữ "*bảo quản - preservation*" được dùng để bảo vệ chất hữu cơ trong mẫu khỏi bị các biến đổi sinh học hoặc hóa học. Chất bảo quản, như định nghĩa, là chất độc và việc bổ sung chất bảo quản vào mẫu có thể gây chết các cơ thể sống. Trước khi chết, sự kích thích gây ra cho phần lớn các cơ thể sống không có các thành

tế bào khỏe bị suy sụp trước khi việc cố định được hoàn tất. Để giảm ảnh hưởng này, điều quan trọng là các tác nhân cố định cần thâm nhập nhanh vào tế bào. Một số chất bảo quản, ví dụ dung dịch Lugol axit, có thể làm mất một số nhóm loài cơ thể sống, mà chúng là một vấn đề trong các mùa nhất định của năm và có ở những khu vực nhất định. Điều này có thể được lưu ý bằng việc sử dụng một chất bảo quản như dung dịch Lugol kiềm, ví dụ trong thời gian mùa hè khi quan sát được thường xuyên sự xuất hiện của tảo lông roi (*silico- flagellate*).

Bảo quản mẫu dùng cho nghiên cứu sinh học cần phải thỏa mãn các tiêu chí sau:

a) Ảnh hưởng của chất bảo quản lên sự thất thoát của các cơ thể sống cần phải được biết trước;

b) Chất bảo quản cần phải ngăn ngừa có hiệu quả các phân hủy sinh học của các vật chất hữu cơ ít nhất là trong suốt giai đoạn lưu giữ mẫu;

c) Chất bảo quản cần phải tạo cho các nhóm loài cơ thể sống được nghiên cứu một cách đầy đủ trong suốt giai đoạn lưu giữ mẫu.

3.2.5 Xử lý và bảo quản các mẫu dùng để phân tích hóa- phóng xạ

CẢNH BÁO — Cần phải chú ý an toàn và che chắn theo hoạt độ của mẫu

Có ít sự khác biệt giữa xử lý mẫu để phân tích hóa phóng xạ và xử lý mẫu để phân tích hóa- lý. Sự chú ý về an toàn tùy theo bản chất hoạt độ phóng xạ của mẫu. Kỹ thuật bảo quản dùng cho loại mẫu này tùy thuộc vào loại bức xạ và thời gian bán rã của nhân phóng xạ được quan tâm.

3.2.6 Làm lạnh và đông lạnh mẫu

Làm lạnh và đông lạnh mẫu chỉ có hiệu quả nếu quá trình này được áp dụng ngay lập tức sau khi thu thập mẫu. Cần sử dụng hộp đựng đá hoặc tủ lạnh tại điểm lấy mẫu. Khi nhiệt độ bảo quản lạnh được qui định thì điều đó có nghĩa là nhiệt độ của môi trường chứa mẫu (không phải là nhiệt độ của bản thân mẫu).

Cách làm lạnh mẫu đơn giản (bảo quản trong đá đang tan hoặc trong một tủ lạnh ở nhiệt độ từ 1 °C đến 5 °C) và lưu giữ mẫu ở nơi tối là phổ biến nhất và đủ để bảo quản mẫu trong quá trình vận chuyển đến phòng thí nghiệm. Làm lạnh không thể coi là phương tiện lưu giữ dài hạn, đặc biệt là trong trường hợp mẫu là nước thải (xem Bảng 1). Mẫu này phải được lưu giữ và để ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đo được trong quá trình thu thập hoặc nạp mẫu vào bình chứa mẫu.

Lượng nước đá nhỏ không tạo ra được nhiều hiệu quả làm lạnh đối với lượng lớn mẫu nước ấm. Khi mẫu chứa các thành phần cần xác định mà chắc chắn các thành phần đó là bị ảnh hưởng do hoạt động sinh học và việc bảo quản ngay tại nơi lấy mẫu là không khả thi, thì phải đo nhiệt độ của mẫu ngay khi mẫu về đến phòng thí nghiệm. Điều này đặc biệt quan trọng khi các mẫu phải vận chuyển mất vài giờ đồng hồ. Mẫu phải được phân tích hoặc làm lạnh ngay khi tiếp nhận vào phòng thí nghiệm. Trong quá trình vận chuyển, nhiệt độ của hệ thống làm lạnh phải được giám sát.

Nói chung, lưu giữ mẫu ở nhiệt độ dưới -20 °C cho phép giữ mẫu này được thời gian dài. Nếu mẫu được làm đông lạnh thì bình chứa mẫu cần được làm bằng nhựa và không nạp đầy mẫu. Điều này làm giảm nguy cơ bị nứt vỡ đối với bình chứa mẫu. Đối với một số chất cần phân tích, như xác định các thành phần dinh dưỡng thì làm đông lạnh mẫu là phương pháp bảo quản mẫu được ưu tiên áp dụng. Trong các trường hợp này, đông lạnh nhanh mẫu bằng đá khô là đủ. Làm đông lạnh mẫu không phải là một qui trình thích hợp đối với mẫu dùng cho phân tích các chất bay hơi hoặc mẫu chứa các tế bào hoặc vi khuẩn hoặc vi tảo là những đối tượng có thể dễ bị vỡ và mất các thành phần tế bào trong quá trình làm đông lạnh. Hơn bao giờ hết, cần thiết phải kiểm soát việc làm đông lạnh và kỹ thuật rã đông để đưa mẫu về trạng thái tương đương ban đầu sau khi rã đông. Trong việc này, khuyến nghị nên sử dụng bình chứa mẫu bằng nhựa (ví dụ polyvinyl clorua hoặc polyeten). Để rã đông mẫu, xem ISO 5667-16.

3.2.7 Lọc hoặc ly tâm mẫu

Các vật chất lơ lửng, cặn, rong tảo và các vi sinh vật khác đều có thể tách bỏ vào lúc lấy mẫu hoặc ngay sau khi lấy mẫu bằng cách lọc mẫu qua màng lọc (ví dụ giấy lọc, politetrafluoroetylen, sợi thủy tinh) hoặc bằng ly tâm. Tuy nhiên, không áp dụng việc lọc nếu màng lọc cũng giữ lại một hoặc vài thành phần cần phân tích. Một điều quan trọng tương tự là hệ thống lọc không được gây nhiễm bẩn và phải được rửa kỹ trước khi sử dụng theo cách thức phù hợp với phương pháp phân tích cuối cùng.

Nói cách khác, lý do lọc mẫu có thể tạo ra một phần các dạng hòa tan và không hòa tan của các chất được phân tích cần xác định (ví dụ phần kim loại hòa tan và không hòa tan).

Phương pháp gạn mẫu để thay thế cho lọc mẫu là không nên dùng.

Lọc bằng màng lọc cần phải được thực hiện cẩn thận vì nhiều hợp chất kim loại nặng và chất hữu cơ có thể bị hấp phụ lên bề mặt màng lọc, các hợp chất hòa tan (ví dụ chất hoạt động bề mặt) trong màng lọc có thể bị chiết vào trong mẫu.

3.2.8 Bổ sung chất bảo quản

Một số thành phần vật lý và hóa học nhất định trong mẫu có thể ổn định hóa bằng bổ sung các hợp chất hóa học có lựa chọn, bổ sung trực tiếp vào mẫu sau khi thu thập xong hoặc bổ sung sẵn trước vào bình lấy mẫu.

Các thuốc thử cụ thể cần thiết cho sự bảo quản đặc biệt của các thành phần nhất định (ví dụ phép xác định oxy, tổng cyanua và sulfua) yêu cầu mẫu được bảo quản tại hiện trường.

Điều quan trọng là các chất bảo quản được sử dụng không ảnh hưởng tới phép phân tích; trong trường hợp nghi ngờ thì cần tiến hành phép thử để kiểm tra tính thích hợp. Mọi bước pha loãng mẫu với dung dịch chất bảo quản bổ sung đều phải được xem xét trong quá trình phân tích và tính toán kết quả. Khi bổ sung chất bảo quản vào mẫu nên ưu tiên sử dụng loại dung dịch nồng độ cao để sao cho thể tích chất bảo quản được dùng là nhỏ. Cũng do vậy, trong hầu hết các trường hợp không cần phải xem xét

đến hệ số pha loãng. Cần tránh sử dụng các chất bảo quản thể rắn, ví dụ như natri hydroxit, vì có thể làm nóng cục bộ gây ảnh hưởng bất lợi đến mẫu.

Bổ sung các tác nhân bảo quản có thể làm biến đổi hoặc thay đổi bản chất vật lý hoặc hóa học của thành phần mẫu, có nghĩa là các thay đổi này không tương thích với mục đích của các phép xác định sau đó. Ví dụ, axit hóa có thể làm tan các thành phần keo tụ hoặc thể rắn, và vì thế nên sử dụng rất cẩn trọng nếu mục tiêu của phép phân tích là xác định các thành phần hòa tan và chỉ vì mục đích duy nhất đó. Lọc mẫu trước khi bổ sung chất bảo quản là cần thiết đối với các ion hòa tan. Tương tự, cần cẩn trọng nếu mục đích của phép phân tích là để xác định độc tính của mẫu đối với động vật thủy sinh vì một số hợp chất nhất định, đặc biệt như hợp chất kim loại nặng, là độc hơn ở dạng ion. Vì thế, các mẫu cần được phân tích càng nhanh càng tốt.

Tiến hành phép thử mẫu trắng là rất cần thiết, đặc biệt trong các phép xác định các nguyên tố lượng vết, để tính đến khả năng các chất bảo quản gây nhiễm thêm một lượng các chất cần xác định vào trong mẫu (ví dụ các axit có thể làm nhiễm thêm lượng đáng kể asen, chì và thủy ngân). Trong trường hợp như vậy, các mẫu của chất bảo quản được sử dụng để xử lý mẫu nước cần phải được giữ lại để sử dụng cho chuẩn bị phép thử mẫu trắng.

3.3 Thuốc thử

CẢNH BÁO — Cần phải cẩn trọng trong khi sử dụng một số chất bảo quản nhất định (ví dụ như axit, kiềm, formaldehyd). Người lấy mẫu cần được cảnh báo về nguy cơ nguy hiểm và các quy trình an toàn thích hợp cần tuân thủ.

Các thuốc thử sau đây được sử dụng để bảo quản mẫu và chỉ được chuẩn bị theo các yêu cầu lấy mẫu riêng lẻ. Trừ khi có các quy định khác, tất cả các thuốc thử được sử dụng tối thiểu phải đảm bảo tinh khiết phân tích và nước tinh khiết ít nhất là loại 2 theo TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696:1987). Các axit nói đến trong tiêu chuẩn này là loại axit đậm đặc có bán sẵn trên thị trường.

Tất cả các thuốc thử đều phải được dán nhãn với thời hạn sử dụng không được vượt quá. "Thời hạn sử dụng" thể hiện quãng thời gian mà thuốc thử đó là phù hợp để sử dụng, nếu được bảo quản đúng. Mọi thuốc thử chưa sử dụng hết khi đến ngày hết hạn thì đều phải thải bỏ.

Định kỳ kiểm tra lại các thuốc thử được cấp và loại bỏ bất cứ thuốc thử nào đã cho thấy là không phù hợp sử dụng.

Giữa các kỳ lấy mẫu tại hiện trường, thuốc thử cần phải được bảo quản trong trong các ngăn sạch sẽ, an toàn để phòng ngừa nhiễm bẩn.

Điều cần thiết là tất cả các mẫu có yêu cầu dùng cho phân tích cùng thành phần cần xác định thì nên được bảo quản cùng với nhau.

Từng mẫu cần được ghi nhãn tương ứng sau khi bổ sung chất bảo quản, vì thông thường có thể không nhìn thấy chỉ báo mẫu nào đã được thêm và mẫu nào chưa được thêm chất bảo quản.

3.3.1 Chất bảo quản thể rắn

3.3.1.1 Natri thiosunfat ngậm năm nước, $Na_2S_2O_3.5H_2O$

3.3.1.2 Axit ascobic, $C_6H_8O_6$.

3.3.1.3 Natri hydroxit, NaOH

3.3.1.4 Kali dicromat, $K_2Cr_2O_7$.

3.3.1.5 Đồng sulfat, $CuSO_4$.

3.3.1.6 Natri tetraborat ngậm mười nước, $Na_2B_4O_7.10H_2O$

3.3.1.7 Hexametylentetramin (hexamin, urotropin), $C_6H_{12}N_4$

3.3.2 Chất bảo quản dạng dung dịch

3.3.2.1 Dung dịch kẽm axetat, (ρ = 0,10 g/ml), $C_4H_6O_4Zn$.

3.3.2.2 Axit octophosphat, (ρ = 1,7 g/ml), H_3PO_4

3.3.2.3 Axit clohydric, (ρ = 1,16 g/ml), HCl

3.3.2.4 Axit nitric, (ρ = 1,42 g/ml), HNO_3

3.3.2.5 Axit sulfuric, (8 mol/l), H_2SO_4

3.3.2.6 Dung dịch natri hydroxit, (ρ = 0,40 g/ml), NaOH

3.3.2.7 Dung dịch formandehyd, (37 % theo thể tích) (formalin), CH_2O

CẢNH BÁO — Cẩn thận với hơi formandehyd. Không được lưu giữ nhiều mẫu trong những khu vực làm việc hẹp.

3.3.2.8 Dung dịch nước của muối dinatri etylendiamintetra axetic, (EDTA) (ρ = 0,025 g/ml), $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2H_2O$.

3.3.2.9 Etanol, (96 % theo thể tích).

3.3.2.10 Dung dịch Lugon kiềm, với natri axetat

3.3.2.11 Dung dịch Lugon axit, với axit axetic

3.4 Lưu giữ mẫu kéo dài

Thời gian bảo quản mẫu tối đa được tính từ ngay sau khi mẫu được lấy và đến khi bắt đầu phân tích.

Trong một số trường hợp qui định cụ thể, mẫu được yêu cầu giữ lại trong một khoảng thời gian xác định. Các yêu cầu mang tính pháp lý như vậy được quyền ưu tiên hơn so với hướng dẫn trình bày trong tiêu chuẩn này và bỏ qua các ý nghĩa mang tính phân tích.

Khi mẫu được phân tích sau quãng thời gian bảo quản tối đa, kết quả cần được kèm với một báo cáo về tác động mà kết quả phân tích có thể không phản ánh được nồng độ lúc thời điểm lấy mẫu.

Thêm nữa, khi phòng thí nghiệm báo cáo dữ liệu phân tích sau thời gian khuyến nghị bảo quản tối đa, thì cần kèm với một báo cáo về tác động mà thời gian khuyến nghị bảo quản tối đa đã trôi qua.

Bảo quản mẫu kéo dài có thể là thích hợp nếu phòng thí nghiệm chứng tỏ được rằng không có sự khác biệt giữa kết quả thử nghiệm thu được sau thời gian bảo quản kéo dài và kết quả thử nghiệm thu được trong thời hạn bảo quản qui định của tiêu chuẩn này. Các quy trình được sử dụng để thiết lập tính đồng nhất và tính bền vững cho mẫu được nêu trong TCVN 7366 : 2003 (ISO Guide 34 : 2000).

3.5 Hướng dẫn chung

Không cho phép nhân viên hút thuốc cạnh mẫu; mẫu không được đặt gần các nguồn xả của động cơ.

Mẫu để hở (ví dụ lúc đang lọc mẫu hoặc bảo quản) không được để gần với quạt hoặc điều hòa không khí, thức ăn và đồ uống.

Các dụng cụ được sử dụng lại (như cái muỗng múc) cần được làm sạch phù hợp giữa các lần sử dụng trong quá trình làm việc.

Không được để ngón tay hoặc các vật dụng khác chạm vào mặt trong của bình hoặc nắp bình.

Bình rỗng cần được bảo quản và vận chuyển cùng với nắp bình đậy kín.

Các vật không liên quan đến mẫu cần phải được để xa các bình chứa mẫu. Nếu cần phải đo nhiệt độ phía bên ngoài bình mẫu thì cần sử dụng một bình riêng cho mục đích này và mẫu đã dùng để đo nhiệt độ phải được đổ bỏ.Trong bất cứ hoàn cảnh nào, mẫu đã được đo tại hiện trường đều không được cho trở lại bình chứa mẫu để sau đó lại chuyển tiếp về một phòng thí nghiệm để phân tích.

Mẫu cần được xem xét cẩn thận xem có chứa các vật lớn như lá cây hoặc cát, phù sa hay không và nếu quan sát thấy thì mẫu phải được đổ bỏ và lấy mẫu mới.

Chất bảo quản cần được xem xét cẩn thận vì sự nhiễm bẩn đôi khi có thể được chỉ báo thông qua, ví dụ sự thay đổi màu. Nếu nghi ngờ bị nhiễm bẩn thì chất bảo quản đó phải được thải bỏ.

4 Các khuyến nghị

Đối với các mẫu yêu cầu dùng cho phân tích thành phần hữu cơ nhất định thì tiến hành chiết sơ bộ ngay tại nơi lấy mẫu có thể là lợi thế. Các qui trình khác nhau như kỹ thuật hấp phụ sử dụng tại hiện trường lấy mẫu hoặc thu thập mẫu bằng các ống xi phông tại hiện trường cũng có thể áp dụng khi thích hợp.

Như đã nêu trong 3.1, không thể đưa ra hướng dẫn thời gian bảo quản mẫu hoặc bản chất của bình đựng mẫu cho tất cả các kỹ thuật bảo quản. Hiệu quả của quá trình bảo quản không chỉ phụ thuộc vào các thành phần cần phân tích và mức nồng độ của chúng mà còn tùy thuộc vào bản chất của mẫu. Trong mọi trường hợp, điều quan trọng là phương pháp bảo quản mẫu tương hợp với kỹ thuật phân tích

được sử dụng. Một trong các mục đích của Bảng 1 đến Bảng 4 là để mô tả các kỹ thuật bảo quản mẫu thông dụng nhất.

Hướng dẫn thêm trong Bảng 2 là nêu ra các kỹ thuật bảo quản phù hợp sử dụng phối hợp với một số thành phần cần xác định. Tuy nhiên, việc kết hợp các thành phần cần xác định hữu cơ với vô cơ là không hợp lý và không lôgic, vì cách thức xác định này là được tiến hành trong nội bộ phòng thí nghiệm.

Các thành phần cần xác định là sinh học nói chung là nhiều và đôi khi là một loài sinh vật và có lúc là nhiều loài. Vì lý do này, cần đưa ra một danh sách đầy đủ tất cả các điều lưu ý cần phải thực hiện để bảo quản mẫu dùng cho mục đích phân tích sinh học. Các thông tin nêu trong Bảng 3 vì vậy chỉ liên quan đến các thành phần cần xác định nhất định đã được nghiên cứu một cách chung cho các nhóm động vật và thực vật khác nhau.

Cũng cần lưu ý rằng trước khi tiến hành các nghiên cứu chi tiết, điều cần thiết là chọn ra các thành phần cần xác định được quan tâm.

Bảng 4 nêu ra các kỹ thuật nói chung là phù hợp cho bảo quản mẫu phóng xạ.

Không có khác nhau đáng kể thống kê giữa kết quả phân tích mẫu ngay sau khi thu thập và phân tích mẫu sau khi bảo quản. Các kết quả cần được kiểm định, có tính đến phương pháp phân tích và hướng dẫn nêu ra trong tiêu chuẩn này.

Thể tích mẫu liệt kê trong Bảng 1 thể hiện thể tích điển hình cần cho một phép xác định đơn lẻ trên một mẫu. Khi sử dụng nhiều hơn một phương pháp phân tích với một thành phần cần xác định cụ thể thì thể tích mẫu dùng cho phương pháp đó yêu cầu ở thể tích mẫu tối đa. Trong một vài trường hợp, có thể lấy một thể tích mẫu nhỏ, tuy nhiên điều này chỉ nên thực hiện sau khi đã tham vấn ý kiến nhân viên phòng thí nghiệm.

Đối với mẫu mà yêu cầu xác định nhiều hơn một thành phần, đôi lúc cần thiết phải lấy một số mẫu con để thỏa mãn được các yêu cầu về bảo quản mẫu. Cần đặc biệt cẩn thận để tránh xảy ra nhiễm bẩn chéo. Ví dụ, axit nitric sử dụng để bảo quản mẫu dùng cho phân tích kim loại sẽ làm nhiễm bẩn mẫu dùng để phân tích nitrat.

5 Nhận biết mẫu

Các bình chứa mẫu cần được ghi nhãn rõ và không nhầm lẫn theo cách thức giữ được lâu bền.

Ngoài ra, khi lấy mẫu cần ghi chú ngay những chi tiết giúp ích cho việc diễn giải đúng các thông tin đưa ra trên nhãn (ví dụ ngày giờ lấy mẫu, tên người lấy mẫu, bản chất và lượng chất bảo quản thêm vào). Sử dụng các nhãn, bảng in sẵn từ trước tạo thuận lợi cho kết quả thực tế lấy mẫu.

Những mẫu đặc biệt của chất không bình thường cần đánh dấu rõ kèm theo bản mô tả về những bất thường đã nhận thấy. Nếu mẫu chứa những chất độc hại hoặc độc hại tiềm tàng, thí dụ các axit, thì cần phân định rõ ràng.

6 Vận chuyển mẫu

Các bình chứa mẫu cần được bảo vệ và làm kín để chúng không bị hỏng hoặc gây mất mát một phần mẫu trong khi vận chuyển. Vật liệu bao gói phải bảo vệ được các bình chứa khỏi bị nhiễm bẩn từ bên ngoài và bị vỡ, đặc biệt là gần các chỗ mở của bình chứa mẫu, và không là một nguồn gây nhiễm bẩn. Trong khi vận chuyển, các mẫu cần được bảo quản theo hướng dẫn nêu trong Bảng 1 đến Bảng 4. Trong trường hợp mẫu được vận chuyển và lưu giữ vượt quá thời gian khuyến nghị bảo quản tối đa trước khi bắt đầu phân tích, dù mẫu có được phân tích hay không thì cần được kiểm tra lại cùng với khách hàng, và nếu mẫu được quyết định là sau đó vẫn được dùng để phân tích thì cần báo cáo rõ thời gian từ khi lấy mẫu đến khi phân tích

7 Tiếp nhận mẫu

Nhân viên phòng thí nghiệm cần xác lập xem mẫu đã trải qua giữ lạnh trong khi vận chuyển hay không và nếu có thì nhiệt độ môi trường mẫu có được duy trì ở 1 °C đến 5 °C hay không.

Trong mọi trường hợp, và đặc biệt khi qui trình "chuỗi cung ứng" đã được xác lập thì các bình mẫu nhận vào phòng thí nghiệm cần được đếm và kiểm định theo số lượng chai mẫu được cung cấp ứng với từng mẫu.

Bảng 1 – Các kỹ thuật nói chung là thích hợp để bảo quản mẫu – Phân tích hoá lý và hoá học

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Độ axit hoặc độ kiềm	P hoặc G	500 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Làm lạnh từ 1°C đến 5°C	24 giờ	14 ngày[c] Cần phân tích mẫu tại chỗ lấy (đặc biệt là mẫu có nhiều khí hoà tan) Sự oxy hóa và khử trong quá trình lưu giữ có thể làm thay đổi chất lượng mẫu
Hóa chất trừ cỏ có tính axit	G với nắp đậy lót bằng PTFE	1000 Không được súc rửa trước bình đựng mẫu bằng mẫu; các chất phân tích bám vào thành bình. Không được nạp mẫu đầy tràn bình	Axit hóa mẫu đến pH 1 - 2 với HCl và làm lạnh từ 1 °C đến 5 °C	2 tuần	Bình chứa mẫu chiết là là phần của qui trình chiết mẫu. Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 1000ml mẫu cho thêm 80mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi nạp mẫu .
Halogen hữu cơ có thể hấp phụ (AOX)	P hoặc G	1000 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 bằng HNO_3 và làm lạnh từ 1 °C đến 5 °C, bảo quản mẫu ở nơi tối	5 ngày	
	P	1000	Làm đông lạnh đến –20 °C	1 tháng	
Nhôm	P rửa được với axit G hoặc BG rửa được với axit	100	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu[b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Amoniac tự do và ion hoá	P hoặc G	500	Axit hoá với H_2SO_4 đến pH từ 1 đến 2, làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	21 ngày	Lọc tại nơi lấy mẫu trước khi bảo quản
	P	500	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	
Các anion (Br, F, Cl, NO, NO_3, SO_4 và PO_4)	P hoặc G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 giờ	Lọc tại nơi lấy mẫu trước khi bảo quản. Xem ISO 10304-1
	P	500	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	
Antimon	P rửa được với axit G rửa được với axit	100	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HCl hoặc HNO_3	1 tháng	Nên dùng HCl nếu sẽ sử dụng kỹ thuật hydrua để phân tích.
Asen	P rửa được với axit G rửa được với axit	500	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	Nên dùng HCl nếu sẽ sử dụng kỹ thuật hydrua để phân tích.
Bari	P rửa được với axit hoặc G rửa được với axit	100	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	Không được dùng H_2SO_4
Bery	P rửa được với axit hoặc G rửa được với axit	100	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	
Nhu cầu oxy sinh hoá (BOD)	P hoặc G	1000 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	Lưu giữ mẫu ở nơi tối. Trong trường hợp làm đông lạnh đến – 20 °C: 6 tháng (1 tháng: nếu BOD trong mẫu < 50mg/l)[c]
	P	1000	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	

Bảng 1 (*tiếp theo*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu[b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Bo	P	100 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Không yêu cầu	1 tháng	6 tháng[c]
Bromat	P hoặc G	100	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1 tháng	
Bromua và các hợp chất của brom	P hoặc G	100	Làm lạnh đến giữa1 °C và 5 °C	1 tháng	
Cặn brom	P hoặc G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	Lưu giữ mẫu ở nơi tối. Phép phân tích phải được thực hiện ngay tại hiện trường, trong vòng 5 phút thu thập mẫu
Cadimi	P rửa được với axit hoặc BG rửa được với axit	100	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	6 tháng[c]
Canxi	P hoặc G	100	Axit hóa mẫu đến pH 1 - 2 với HNO_3	1 tháng	Có thể đến 48 h nhưng cần chú ý những mẫu có độ dẫn cao hơn 70 ms/m)
Thuốc trừ sâu -Carbamat	G rửa được với dung môi	1000	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	14 ngày	Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 1000 ml mẫu cho thêm 80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi phân tích.
	P	1000	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu[b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Cacbon dioxit	P hoặc G	500 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	Ưu tiên phân tích mẫu ngay tại hiện trường.
Tổng cacbon hữu cơ (TOC)	P hoặc G	100	Axit hoá bằng H_2SO_4 đến pH từ 1 đến 2, làm lạnh đến giữa1 °C và 5 °C	7 ngày	Axit hóa đến pH 1 - 2 với H_3PO_4 là phù hợp. Nếu nghi ngờ có hợp chất hữu cơ dễ bay hơi thì axit hóa là không phù hợp. Tiến hành phân tích trong vòng 8 giờ
	P	100	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	
Nhu cầu oxy hoá học (COD)	P hoặc G	100	Axít hoá đến pH từ 1 đến 2 với H_2SO_4	1 tháng	6 tháng[c]
	P	100	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	6 tháng[c]
Cloramin	P hoặc G	500		5 min	Lưu giữ mẫu ở nơi tối. Phép phân tích cần phải được tiến hành ngay tại hiện trường, trong vòng 5 min. lấy mẫu.
Clorat	P hoặc G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	7 ngày	
Clorua	P hoặc G	100		1 tháng	

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu[b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Dung môi clo hóa	G, loại lọ có bơm xiphông có nắp bằng PTFE	250 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Axit hoá đến pH từ 1 đến 2 với HCl	24 h	Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 250ml mẫu cho thêm 20mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi phân tích. Để loại bỏ và bẫy sự cản trở của HCl, tham khảo tiêu chuẩn cụ thể về bảo quản
			Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	
Clorin đioxit	P hoặc G	500		5 min	Lưu giữ mẫu ở nơi tối. Phép phân tích cần phải được tiến hành ngay tại hiện trường, trong vòng 5 min. sau khi lấy mẫu
Clo dư	P hoặc G	500		5 min	Lưu giữ mẫu ở nơi tối. Phép phân tích cần phải được tiến hành ngay tại hiện trường, trong vòng 5 min. sau khi lấy mẫu
Clorit	P hoặc G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	5 min	Lưu giữ mẫu trong chỗ tối. Phép phân tích cần phải được tiến hành ngay tại hiện trường, trong vòng 5 min. sau khi lấy mẫu
Clorophyl	P và G	1000	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	Vận chuyển trong loại bình nhựa màu vàng nhạt
	P	1000	Sau khi lọc và chiết bằng etanol nóng, làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	
	P	1000	Lọc rồi đông lạnh đến – 80 °C	1 tháng	

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Crom	P rửa được với axit hoặc G rửa được với axit	100	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	6 tháng [c]
Crom (VI)	P rửa được với axit hoặc G rửa được với axit	100	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	Sự khử và oxy hóa trong quá trình lưu giữ mẫu có thể làm thay đổi nồng độ mẫu
Coban	P rửa được với axit hoặc BG rửa được với axit	100	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	6 tháng [c]
Màu	P hoặc G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	5 ngày	Giữ mẫu ở nơi tối. Trong trường hợp nước ngầm giàu Fe(II) thì tiến hành phân tích ngay tại hiện trường, trong vòng 5 min thu thập mẫu
Độ dẫn	P hoặc G	100 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	Nên tiến hành đo tại hiện trường
Đồng	P rửa được với axit hoặc G rửa được với axit	100	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	6 tháng [c]
Cyanua dễ bị khuyếch tán ở pH 6	P	500	Thêm NaOH đến pH > 12. Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Cyanua dễ giải phóng	P	500	Thêm NaOH đến pH > 12. Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	7 ngày 24 h nếu trong mẫu có sulfua	Giữ mẫu ở nơi tối
Cyanua tổng số	P	500	Thêm NaOH đến pH > 12. Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	7 ngày 24 h nếu trong mẫu có sulfua	14 ngày [c] Giữ mẫu ở nơi tối
Cyanoclo-rua	P	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	
Chất tẩy rửa	Xem "Các chất hoạt động bề mặt"				
Chất rắn hòa tan (Cặn khô)	Xem "Chất rắn tổng số (Cặn tổng số)"				
Florua	P nhưng không là PTFE	200		1 tháng	
Các hợp chất kim loại nặng (trừ Hg)	P hoặc BG	500	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với HNO_3	1 tháng	6 tháng [c]
Hydrazin	G	500	Axit hoá với HCl đến pH 1mol/l (100ml/1l mẫu), giữ nơi tối	24 h	Giữ mẫu ở nơi tối
Hydrocac-bon	G rửa được với dung môi dùng để chiết (thí dụ pentan)	1000 Không được xúc rửa trước bình với mẫu; các chất phân tích bám vào thành bình Không nạp mẫu đầy bình	Axit hóa mẫu đến pH từ 1 đến 2 với H_2SO_4 hoặc với HCl	1 tháng	Chiết ngay tại hiện trường khi có thể.

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Hydrocac-bonat	Xem "Độ kiềm và độ axit"				
Iodua	G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1 tháng	
Iốt	G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	Giữ mẫu ở nơi tối
Sắt (II)	P rửa được với axit hoặc BG rửa được với axit	100	Axít hoá với HCl đến pH từ 1 đến 2 và đuổi oxy không khí	7 ngày	
Sắt tổng số	P rửa được với axit hoặc BG rửa được với axit	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Nitơ Kjeldahl	P hoặc BG	250	Axít hoá với H_2SO_4 đến pH từ 1 đến 2.	1 tháng	Giữ mẫu ở nơi tối
	P	250	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	6 tháng [c] cho cả 2 kỹ thuật
Chì	P rửa được với axit hoặc BG rửa được với axit	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	6 tháng [c]
Liti	P	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Magie	P rửa được với axit hoặc BG rửa được với axit	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Mangan	P rửa được với axit hoặc BG rửa được với axit	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	

Bảng 1 (*tiếp lục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Thuỷ ngân	BG rửa được với axit	500	Axit hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2 và thêm $K_2Cr_2O_7$ [nồng độ cuối cùng 0,05 % khối lượng/khối lượng]	1 tháng	Cần phải cẩn thận để đảm bảo là bình chứa mẫu không bị nhiễm bẩn.
Hydrocac-bon thơm đơn vòng	G, loại lọ có lót PTFE	500 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Axít hoá với H_2SO_4 đến pH từ 1 đến 2	7 ngày	Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 1000ml mẫu cho thêm 80mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi thu thập mẫu.
Niken	P rửa được với axit hoặc BG rửa được với axit	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	6 tháng [c]
Nitrat	P hoặc G	250	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	
	P hoặc G	250	Axít hoá với HCl đến pH từ 1 đến 2	7 ngày	
	P	250	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	
Nitrit	P hoặc G	200	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	Ưu tiên tiến hành phân tích tại hiện trường. 2 ngày [c]
Tổng Nitơ	P hoặc G	500	Axít hoá với H_2SO_4 [d] đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
	P	500	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	
Mùi	G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	6 h	Có thể tiến hành phép đo tại hiện trường (phân tích định tính)

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Dầu và mỡ	G rửa được với dung môi	1000	Axít hoá với H_2SO_4 hoặc HCl đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Clo hữu cơ	Xem "AOX"				
Hợp chất thiếc hữu cơ	G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	7 ngày	Cần phải tiến hành chiết mẫu ngay tại hiện trường
Ortophos-phat, hoà tan	Xem "Phospho hòa tan"				
Ortophot-phat, tổng số	Xem "Phospho tổng số"				
Oxy	P hoặc G	300 Nạp mẫu đầy bình		4 ngày	Cố định oxy tại hiện trường và lưu giữ mẫu ở nơi tối. Có thể sử dụng phương pháp điện hóa và tiến hành tại hiện trường
Chỉ số permangan	G hoặc P	500	Axít hoá với H_2SO_4, 8mol/l, đến pH từ 1 đến 2	2 ngày	Phân tích được càng nhanh càng tốt
	G hoặc P	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C và lưu giữ ở nơi tối	2 ngày	
	P	500	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	
Hóa chất bảo vệ thực vật, clo hữu cơ, lân hữu cơ, thuốc trừ sâu bệnh có chứa nitơ hữu cơ	G rửa được với dung môi có nắp đậy lót PTFE Dùng P đối với glyfosat	1000 đến 3000 Không xúc rửa trước bình với mẫu; các chất phân tích bám vào thành bình Không nạp mẫu đầy bình	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	Thời gian bảo quản của dịch chiết là 5 ngày	Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 1000ml mẫu cho thêm 80mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi thu thập mẫu. Cần tiến hành chiết trong vòng 24h sau khi lấy mẫu

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Dầu mỏ và các dẫn xuất	Xem " Hydrocacbon"				
pH	P hoặc G Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	100	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	6 h	Tiến hành phân tích càng nhanh càng tốt và nên phân tích ngay tại hiện trường ngay sau khi lấy mẫu
Chỉ số phenol	G	1000	Ức chế oxy hoá sinh hoá bằng $CuSO_4$ và axit hoá với H_3PO_4 đến pH< 4	21 ngày	
Phenol	BG, màu hổ phách, rửa được với dung môi, nắp đậy lót PTFE	1000 Không được xúc rửa trước bình với mẫu; các chất phân tích bám vào thành bình Không được nạp đầy mẫu vào bình	Axit hoá với H_3PO_4 hoặc với H_2SO_4 đến pH< 4	3 tuần	Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 1000 ml mẫu cho thêm 80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi thu thập mẫu. Đối với clorophenol thì quãng thời gian chiết là 2 ngày
Phospho hoà tan	BG hoặc G hoặc P	250	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1 tháng	Cần phải lọc mẫu ngay tại hiện trường vào thời điểm lấy mẫu.
	P	250	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	Trước khi phân tích, có thể loại các tác nhân oxy hóa bằng thêm sufnat sắt (II) hoặc thêm natri arsenit

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Phospho tổng số	BG hoặc G hoặc P	250	Axít hoá với H_2SO_4 [d] đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	Xem "Phospho hoà tan" 6 tháng cho cả hai phương pháp [c]
	P	250	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1 tháng	
Polyclo hóa biphenyl (PCB)	G, rửa được với dung môi, có nắp đậy lót PTFE	1000 Không được xúc rửa trước bình với mẫu; các chất phân tích bám vào thành bình Không được nạp đầy mẫu vào bình	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	7 ngày	Khi có thể thì chiết mẫu ngay tại hiện trường. Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 1000 ml mẫu cho thêm 80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi thu thập mẫu.
Hydrocac-bon thơm đa vòng (PAH)	G, rửa được với dung môi, có nắp đậy lót PTFE	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	7 ngày	Khi có thể thì chiết mẫu ngay tại hiện trường. Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 1000 ml mẫu cho thêm 80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi thu thập mẫu.
Kali	P	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Các thành phần không thể loại bỏ bằng chất đuổi và bẫy	G, với nắp đậy lót PTFE	100	Axít hoá với H_2SO_4 đến pH từ 1 đến 2	7 ngày	14 ngày [c] Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 1000 ml mẫu cho thêm 80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi thu thập mẫu.

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Selen	P rửa được bằng axit hoặc G rửa được bằng axit	500	Axit hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Silicat hoà tan	P	200	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1 tháng	Cần lọc mẫu tại hiện trường vào thời điểm lấy mẫu
Silicat tổng số	P	100	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1 tháng	
Bạc	P rửa được bằng axit hoặc G rửa được bằng axit	100	Axit hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Natri	P hoặc G	100	Axit hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Chất rắn lơ lửng	P hoặc G	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2 ngày	
Sunfat	P hoặc G	200	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1 tháng	
Sulfua (dễ được giải phóng)	P	500 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1 tuần	Ổn định mẫu ngay tại hiện trường bằng cách thêm 2 ml dung dịch axetat kẽm 10 % (nồng độ khối lượng). Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 100 ml mẫu cho thêm 80 mg axit arcobic vào bình chứa mẫu trước khi phân tích.

Bảng 1 (*tiếp tục*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Sunfit	P hoặc G	500 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình		2 ngày	Cố định tại hiện trường bằng cách thêm 1 ml EDTA 2,5 % (theo khối lượng) cho mỗi 100ml mẫu
Các chất hoạt động bề mặt anion	G, xúc rửa với metanol	500	Axít hoá với H_2SO_4 đến pH từ 1 đến 2 Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2 ngày	Không được rửa dụng cụ bằng thuỷ tinh với chất tẩy rửa. Có thể kết hợp với mẫu của phép phân tích không ion (non-ionic)
Các chất hoạt động bề mặt cation	G, xúc rửa với metanol	500	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2 ngày	Không được rửa dụng cụ bằng thuỷ tinh với chất tẩy rửa.
Các chất hoạt động bề mặt không ion (non-ionic)	G	500 Phải bảo đảm nạp mẫu đầy bình	Thêm dung dịch formaldehyd 37 % (theo thể tích) để có được dung dịch 1 % (theo thể tích). (xem cảnh báo ở cuối bảng); Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1 tháng	Không được rửa dụng cụ bằng thuỷ tinh với chất tẩy rửa.
Thiếc	P rửa được bằng axit hoặc BG rửa được bằng axit	100	Axít hoá với HCl đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	

Bảng 1 (*kết thúc*)

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Dung tích thông dụng (ml) và kỹ thuật nạp mẫu [b]	Kỹ thuật bảo quản	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích sau khi bảo quản	Chú thích
Độ cứng tổng số	Xem " Canxi"				
Tổng chất rắn (cặn tổng số, chất chiết khô)	P hoặc G	100	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	24 h	
Trihalome-tan	G, chai nhỏ với nắp PTFE	100 Nạp mẫu đầy bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	14 ngày	Nếu mẫu được clo hóa thì cứ 100 ml mẫu cho thêm 8 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ vào bình chứa mẫu trước khi thu thập mẫu.
Độ đục	P hoặc G	100	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C Lưu giữ mẫu ở nơi tối	24 h	Tốt nhất là phân tích tại hiện trường.
Uran	P rửa được bằng axit hoặc BG rửa được bằng axit	200	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Vanadi	P rửa được bằng axit hoặc BG rửa được bằng axit	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	
Kẽm	P rửa được bằng axit hoặc BG rửa được bằng axit	100	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	1 tháng	6 tháng [c]

CẢNH BÁO – Cẩn thận với hơi formandehyd. Không được lưu giữ nhiều mẫu trong một khu vực làm việc nhỏ.

[a] P = Nhựa [ví dụ polyetylen, PTFE (politetrafluoroethylene), PVC (Polyvinyl chloride), PET (polyethylene terephthalate)];
G = Thủy tinh;
BG = Thủy tinh bosilicat.

[b] Là thể tích cho 1 phép thử đơn lẻ.

[c] Thời gian bảo quản kéo dài tối đa.

[d] Không kiến nghị đối với qui trình oxy hóa pesulphat/thủy phân đồng thời.

Bảng 2 – Kỹ thuật bảo quản để sử dụng cho xác định nhiều thông số

Kỹ thuật bảo quản	Thích hợp cho	Không thích hợp cho
Axit hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	Các kim loại kiềm (kali, natri) Kim loại kiềm thổ (canxi, magiê) Kim loại nặng (trừ thủy ngân) Thủy ngân (với $K_2Cr_2O_7$) Halogen hữu cơ dễ hấp thụ (AOX) Nhôm, antimon,asen, bari, berili, canxi, cadimi,crom, coban, đồng, sắt (tổng), chì, liti, magiê, mangan, nicken, selen, bạc, uran, vanadi, kẽm. Độ cứng tổng số	Cyanua Sulfua Cácbonat, hydrocacbon, bicacbonat, cacbon monoxit Nitrit Xà phòng và este Hexametylentetramin Thiosulfat
Axit hoá với HCl đến pH từ 1 đến 2	Chất trừ cỏ axit Antimon Arsen Dung môi clo hóa Các Hydrocacbon Hydrazin đến 1mol/l Sắt (II) Nitrat Dầu và mỡ Dầu mỏ và dẫn xuất Thiếc	Cyanua Bạc Tali Chì Bismut Thủy ngân (II)
Axit hoá với H_3PO_4đến pH < 4	Phenol	Cyanua
Axit hoá với H_2SO_4 đến pH từ 1 đến 2	Halogien hữu cơ dễ hấp thụ (AOX) Amoniac, tự do và ion hóa Tổng cacbon hữu cơ (TOC) Nhu cầu oxy hóa học (COD) Hydrocacbon Nitơ Kjeldahl Hydrocacbon thơm đơn vòng Tổng nitơ Dầu và mỡ Tổng orthophosphat Chỉ số permanganat (8 mol/l) Dầu mỏ và dẫn xuất Phenol Tổng phospho Chất hoạt động bề mặt anion	Cyanua Bari Canxi Stronti Radi Chì

Bảng 2 – (*kết thúc*)

Kỹ thuật bảo quản	Thích hợp cho	Không thích hợp cho
Kiềm hoá với NaOH đến pH>12	Tổng xyanua và xyanua dễ giải phóng	Hầu hết các hợp chất hữu cơ Các kim loại nặng, đặc biệt là ở trạng thái hoá trị thấp. Một vài kim loại tạo anion ở trạng thái hoá trị cao hơn Amoniac/amoni Amin/amid Hydrazin Hydroxylamin
Đông lạnh sâu (— 20 °C)	Anion Amoniac tự do và ion hóa Nitrat Nhu cầu oxy sinh học (BOD) Hóa chất trừ sâu cacbamat Clorophyl (yêu cầu nhiệt độ ở –80 °C Nhu cầu oxy hóa học (COD) Nitơ Kjeldahl Tổng cacbon hữu cơ (TOC) Tổng orthophosphat và orthophosphat hòa tan Chỉ số permanganat Tổng phospho và phospho hòa tan Các phép thử sinh học, thử độc tính	Kết tủa (và polyme hoá) có thể xảy ra làm cho khó phân giải trở lại. Ngược lại, một số hóa chất bảo vệ thực vật lại bị phân cực. Cần phải được đánh giá tính phù hợp trước khi dùng hàng ngày.

Bảng 3 – Kỹ thuật nói chung thích hợp cho bảo quản mẫu – Phân tích sinh học

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Kỹ thuật bảo quản	Dung tích thông dụng (ml)	Thời gian bảo quản tối đa để nghị trước khi phân tích[b]	Chú thích
Đếm và nhận dạng					
Động vật đáy cỡ lớn, mẫu lớn	P hoặc G	Thêm etanol vào mẫu để có nồng độ ít nhất là 70 % (phần thể tích)	1000	1 năm	Đầu tiên cần phải gạn bớt nước trong mẫu để làm tăng cao nồng độ chất bảo quản.
	P hoặc G	Thêm formaldehyd 37 % đã trung hòa với natri tetraborat hoặc với hexametylen tetramin (dung dịch formalin 100 g/l) để có dung dịch sau cùng là formaldehyd 3,7 % (tương ứng với độ pha loãng từ 1 đến10 của dung dịch formalin) (Xem CẢNH BÁO ở cuối bảng này)	1000	1 năm (thời gian bảo quản tối thiểu là 3 tháng trước khi phân tích)	
Động vật đáy cỡ lớn, mẫu nhỏ (ví dụ thu thập mẫu so sánh)	G	Chuyển mẫu sang dung dịch bảo quản gồm có ít nhất etanol 70 %, formaldehyd 37 % và glycerol (theo tỷ lệ 100:2:1 tương ứng) (Xem CẢNH BÁO ở cuối bảng này)	100	Không xác định	Đối với các nhóm động vật không xương sống bị hư hại khi bảo quản thông thường thì cần có các phương pháp đặc biệt (ví dụ *Platyhelminthes*[6])

Bảng 3 – *(tiếp tục)*

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Kỹ thuật bảo quản	Dung tích thông dụng (ml)	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích[b]	Chú thích
Tảo	G hoặc P với nút đậy chặt	Thêm từ 0,5 phần đến1phần dung dịch Lugol (kiềm hoặc axit) vào 200 phần mẫu (theo thể tích). Làm lạnh đến nhiệt độ 1 °C đến 5 °C	200	6 tháng	Lưu giữ mẫu trong chỗ tối. Lugol kiềm nói chung là dùng được cho nước ngọt và Lugol axit dùng cho nước biển thích hợp với tảo lông roi (*Flagellate*). Để xác định cụ thể, tham khảo tiêu chuẩn riêng. Nếu xảy ra hiện tượng mất mẫu thì cần thêm nhiều dung dịch Lugol
Thực vật phù du	G	Xem "Tảo"	200	6 tháng	Lưu giữ mẫu trong chỗ tối.
Động vật phù du	P hoặc G	Thêm formaldehyd 37 % đã trung hòa với natri borat (theo thể tích) để có dung dịch formaldehyd 3,7 % hoặc thêm dung dịch Lugol như đối với tảo (xem CẢNH BÁO cuối Bảng)	200	1 năm	Nếu xảy ra hiện tượng mất mẫu thì cần bổ sung thêm dung dịch Lugol

Bảng 3 – *(tiếp tục)*

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa[a]	Kỹ thuật bảo quản	Dung tích thông dụng (ml)	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích[b]	Chú thích
Khối lượng tươi và khô					
Động vật đáy không xương sống cỡ lớn. Thực vật thủy sinh cỡ lớn.	P hoặc G	Làm lạnh đến nhiệt độ 1 °C đến 5 °C	1000	24 h	Không được làm đông lạnh đến –20 °C Cần tiến hành phân tích càng nhanh càng tốt và không muộn hơn 24 giờ
Tảo Thực vật phù du. Động vật phù du. Cá	P hoặc G	Thêm formaldehyd 37 % đã trung hòa với natri tetraborat hoặc hexametylen-tetramin (dung dịch formalin 100 g/l) để có dung dịch sau cùng formaldehyd 3,7 % (tương ứng với dung dịch formalin pha loãng 1-10) (xem CẢNH BÁO cuối Bảng)	1000	Thời gian bảo quản tối thiểu 3 tháng trước khi phân tích	Lưu ý rằng xác định khối lượng tươi và khô (sinh khối) của phitoplankton và periphiton thông thường dựa vào đo thể tích tế bào trong quá trình đếm và qui trình xác định từ mẫu đã được bảo quản.
Khối lượng tro					
Động vật đáy không xương sống cỡ lớn. Thực vật thủy sinh cỡ lớn. Tảo. Thực vật phù du.	P hoặc G	Thêm formaldehyd 37 % đã trung hòa với natri tetraborat hoặc hexametylen-tetramin (dung dịch formalin 100 g/l) để có dung dịch sau cùng formaldehyd 3,7 % (tương ứng với dung dịch formalin pha loãng 1-10) (xem CẢNH BÁO cuối Bảng)	1000	Thời gian bảo quản tối thiểu 3 tháng trước khi phân tích	Lưu ý rằng xác định khối lượng tươi và khô (sinh khối) của phytoplankton và periphyton thông thường dựa vào đo thể tích tế bào trong quá trình đếm và qui trình xác định từ mẫu đã được bảo quản.

Bảng 3 – *(kết thúc)*

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Kỹ thuật bảo quản	Dung tích thông dụng (ml)	Thời gian bảo quản tối đa để nghị trước khi phân tích[b]	Chú thích
Khối lượng khô và lượng tro					
Động vật phù du		Làm đông lạnh đến – 20 °C	200	6 tháng	Mẫu được lọc qua lọc màng bằng thủy tinh đã được cân trước sau đó làm đông lạnh đến –20 °C
Các phép thử nghiệm độc tính					
	P hoặc G	Làm lạnh đến nhiệt độ 1 °C đến 5 °C	1000	24 h	Quãng thời gian bảo quản sẽ thay đổi tùy theo với phương pháp phân tích được sử dụng Xem ISO 5667-16
	P	Làm đông lạnh đến – 20 °C	1000	2 tuần	

CẢNH BÁO – Cẩn thận với hơi formandehyd. Không được lưu giữ nhiều mẫu trong một khu vực làm việc nhỏ.

[a] P = Nhựa [ví dụ polyetylen, PTFE (polytetrafluoroethylene), PVC (Polyvinyl chloride), PET (polyethylene terephthalate)];
G = Thủy tinh;
BG = Thủy tinh bosilicat.

[b] Nếu không qui định thời gian bảo quản, thì nói chung đó là không quan trọng. Qui định là "1 tháng" thể hiện rằng việc bảo quản là không có gì khó khăn đặc biệt

Bảng 4 – Kỹ thuật nói chung thích hợp cho bảo quản mẫu – Xác định thành phần hóa phóng xạ

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa [a]	Kỹ thuật bảo quản	Dung tích thông dụng (ml)	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích	Chú thích
Hoạt độ alpha	P	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	2000	1 tháng	Không được axít hóa nếu mẫu được làm bay hơi trước khi phân tích. Lưu giữ mẫu trong chỗ tối
		Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2000	1 tháng	
Hoạt độ Beta	P	Axít hoá với HNO_3 đến pH từ 1 đến 2	2000	1 tháng	Không được axít hóa nếu mẫu được làm bay hơi trước khi phân tích. Lưu giữ mẫu trong chỗ tối
		Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2000	1 tháng	
Hoạt độ gamma	P	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	5000	2 ngày	
Iốt phóng xạ	P	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	3000	2 ngày	Thêm 2- 4ml dung dịch natri hypoclorit (10% khối lượng) cho 1lít mẫu, đảm bảo là dư clo tự do
Đồng vị radon Radi từ radon	BG	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2000	2 ngày	Tối thiểu 4 tuần theo sự phát triển của các đồng vị con cháu radi
Radi bằng các phương pháp khác	P	Axít hoá với HNO_3 đến pH < 1	2000	2 tháng	Tối thiểu 4 tuần theo sự phát triển của các đồng vị con cháu radi
		Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2000	2 tháng	
Stronti phóng xạ	P	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	1000	1 tháng	Tối thiểu 2 tuần theo sự phát triển của ytri - 90
Cesi phóng xạ	P	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	5000	2 ngày	
Triti nước	P	Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	250	2 tháng	Mẫu được chưng cất trước khi phân tích
Uran	P	Axít hoá với HNO_3 đến pH < 1	2000	1 tháng	
		Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2000	1 tháng	

Bảng 4 – *(kết thúc)*

Thành phần cần xác định	Loại bình chứa (a)	Kỹ thuật bảo quản	Dung tích thông dụng (ml)	Thời gian bảo quản tối đa đề nghị trước khi phân tích	Chú thích
Pluton	P	Axít hoá với HNO_3 đến pH < 1	2000	1 tháng	
		Làm lạnh đến giữa 1 °C và 5 °C	2000	1 tháng	

CẢNH BÁO – Chú ý an toàn và che chắn tùy theo hoạt độ của mẫu.

Tránh làm nhiễm bẩn mẫu, đặc biệt khi hoạt độ của mẫu là rất thấp. Một số điểm lấy mẫu, có thể đo hoạt độ trong đất và trong không khí hoặc trong nước ngoài hoạt độ trong mẫu được lấy. Các phòng thí nghiệm cũng như một số vật dụng gia dụng đều có thể chứa vật liệu phóng xạ.

Khi lấy mẫu cặn lắng, các yêu cầu đặc biệt nêu ra trong bảng này còn được bổ sung thêm các yêu cầu nêu trong TCVN 5997 (ISO 5667- 8). Vì thu thập đủ mẫu đòi hỏi một giai đoạn vài ngày, cho nên thời gian bắt đầu và thời gian kết thúc thu thập mẫu cần phải được ghi lại. Biên bản ghi thời gian thu thập mẫu cặn lắng với từng trạm lấy mẫu theo từng thời gian tương ứng cần phải được làm thành phụ lục kèm theo. Chất ổn định mẫu hoặc phương tiện chuyên chở mẫu cũng cần bổ sung, nếu thích hợp với các thành phần cần xác định đang được đo.

CHÚ THÍCH Một số loại bình nhựa làm cho mẫu đậm đặc lại rất từ từ trong một quãng thời gian nhiều tháng do thấm nước. Xem thêm phần nhận xét đối với radon

(a) P = Nhựa [ví dụ polyetylen, PTFE (polytetrafluoroethylene), PVC (Polyvinyl chloride), PET (polyethylene terephthalate)];
G = Thủy tinh;
BG = Thủy tinh bosilicat.

Phụ lục A

(tham khảo)

Nghiên cứu của Hà Lan về thời gian bảo quản kéo dài

A.1 Giới thiệu

Các nghiên cứu từng được tiến hành ở Hà Lan trong năm 1999 và 2000 về thời gian bảo quản tối đa được nêu ra trong lần xuất bản thứ 2 của ISO 5667-3 (ISO 5667-3:1994/TCVN 5993 :1995)[1]

Công trình nghiên cứu này do quỹ STOWA (Là ghép các chữ cái theo tiếng Hà Lan của "The Foundation of Applied Water Management research for Wastewater Analysis- Quỹ tài trợ nghiên cứu phân tích nước thải ứng dụng cho quản lý nước") và Bộ xây dựng nhà ở của Hà Lan tài trợ.

Dự án này quan tâm đến các thành phần cần xác định sau đây:

Cả nghiên cứu lý thuyết và nghiên cứu thực nghiệm:

— COD;

— BOD;

— Nitơ Kjeldahl;

— Tổng phospho;

— Kim loại nặng (arsen, cadimi, crom, đồng, chì, nicken, kẽm và thủy ngân).

Chỉ nghiên cứu lý thuyết:

— Nitrat;

— Ammoni;

— Clorua;

— Các hợp chất halogen hữu cơ có thể chiết được;

— Các hợp chất halogen hữu cơ bay hơi;

— Dầu khoáng;

— Các hợp chất thơm bay hơi;

— PAH;

— Hóa chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ và các PCB;

— Phenol (clo hóa);

— Hóa chất bảo vệ thực vật nitơ và phosphat;

— Ure phenyl;

— Axit clorophenoxy- cacbon;

— Cacbamat;

— Phtalat;

— Dầu và mỡ;

— Clorophyl/phaeophytin

— Các hợp chất hữu cơ - thiếc.

Nghiên cứu lý thuyết bao gồm tìm kiếm và tìm hiểu tài liệu giữa các phòng thí nghiệm và thống kê các tiêu chuẩn quốc tế. Nghiên cứu trong phòng thí nghiệm là đánh giá lại kỹ thuật bảo quản đã nêu trong TCVN 5993 (ISO 5667-3), đặc biệt là về phương diện thời gian bảo quản tối đa.

A.2 Nghiên cứu lý thuyết

Trong khuôn khổ phạm vi của dự án, đã tiến hành tìm hiểu trong 25 phòng thí nghiệm chất lượng nước thuộc vùng và quốc gia và các phòng thí nghiệm thương mại về các phương diện như nước hỗn hợp, nước thải, nước mặt, cặn và bùn.

Từ 18 mẫu phiếu yêu cầu nhận lại được, rút ra các kết luận sau đây:

— Việc sử dụng kỹ thuật bảo quản, đóng gói và bảo quản mẫu nước do các phòng thí nghiệm Hà Lan thực hiện là phù hợp với TCVN 5993 : 1995 (ISO 5667-3 : 1994).

— Thời gian bảo quản tối đa qui định trong TCVN 5993 : 1995 (ISO 5667-3 : 1994) là không được chấp hành thường xuyên vì trong thực tế, sự phân tích không thể tiến hành được trong khoảng thời gian như TCVN 5993 : 1995 (ISO 5667-3 : 1994) qui định.

— Kỹ thuật bảo quản nêu ra trong các tiêu chuẩn quốc tế khác nhau đều hoàn toàn tương đương như nhau, ngoại trừ kỹ thuật bảo quản đối với thủy ngân (khi áp dụng một tác nhân ôxy hóa) và ở chừng mực ít hơn, đối với tổng phosphat. Tuy vậy, lại có các khác biệt về thời gian bảo quản tối đa.

— Phương pháp bảo quản nêu ra trong TCVN 5993 : 1995 (ISO 5667-3 : 1994) và trong các tiêu chuẩn của Hoa Kỳ có thể xem trong phần tài liệu tham khảo. Sự khác nhau cơ bản tồn tại trong cách tiếp cận được nêu ra cho các phương pháp bảo quản. Ở Hoa Kỳ, chất bảo quản được bổ sung vào mẫu một khi có thể, trong khi đó trong TCVN 5993 : 1995 (ISO 5667-3 : 1994) thì khuyến nghị làm lạnh mẫu dẫn đến rút ngắn thời gian lưu giữ tối đa.

— Đang có đủ cơ sở khoa học để kiểm chứng lại kỹ thuật bảo quản nêu ra trong TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3 : 1994), còn đối với thời gian bảo quản tối đa chỉ có một số.

— Tại Hà Lan, làm đông lạnh sâu là cho phép như một kỹ thuật bảo quản có thể áp dụng và được thừa nhận trong phòng thí nghiệm nghiên cứu.

— Đối với các thành phần phức tạp trong cặn lắng và bùn, làm lạnh đơn giản nói chung là được áp dụng như một kỹ thuật bảo quản thích hợp.

— Đối với BOD, làm lạnh 24 h nói chung là được áp dụng như một kỹ thuật bảo quản thích hợp, mặc dù tất cả các tiêu chuẩn quốc tế và Châu Âu nói rằng cần phân tích càng nhanh càng tốt.

— Đã có các kết quả được kiểm chứng đối với kỹ thuật bảo quản và thời gian lưu giữ tối đa. Dựa trên các kết quả này, trong một vài trường hợp thì nên dùng kỹ thuật bảo quản khác để bảo quản mẫu được lâu dài hơn.

A.3 Nghiên cứu trong phòng thí nghiệm

Nghiên cứu này tiến hành với 10 mẫu nước, gồm mẫu nước thải và nước mặt. Công việc liên quan đến phân tích kim loại, là asen, cadimi, crom, đồng, chì, nicken, kẽm và thủy ngân và xác định COD, BOD, nitơ Kjendahl và tổng phosphat. Đối với các thành phần xác định này, tất cả các kỹ thuật bảo quản nêu ra trong TCVN 5993 (ISO 5667-3) đã được nghiên cứu, kể cả:

— Bổ sung axit sulfuric đến pH < 2, làm lạnh đến khoảng từ 2 °C đến 4 °C, bảo quản ở nơi tối: để xác định COD, nitơ Kjendahl và tổng phosphat;

— Làm đông lạnh đến – 18 °C: để xác định COD, BOD và nitơ Kjendahl;

— Bổ sung axit nitric đến pH < 2: để xác định kim loại nặng và thủy ngân;

— Bổ sung axit nitric đến pH < 2, bổ sung $K_2Cr_2O_7$ (nồng độ sau cùng là 0,05 %): để xác định thủy ngân.

Tại ngày đầu tiên (ngày "zero"), từng thành phần cần xác định trong mỗi mẫu con riêng rẽ được phân tích 9 lần. Độ lệch chuẩn trung bình của mỗi thành phần xác định được tính. Các mẫu nhỏ đã lưu giữ được phân tích vào các ngày đã xác định trước lên đến 224 ngày. Tại một số quãng thời gian, từng mẫu con được phân tích lặp. Kết quả phép phân tích theo từng quãng thời gian được đem so sánh với độ lệch chuẩn trung bình của ngày đầu tiên (ngày "zero"). Thời gian bảo quản được coi là vượt quá khi kết quả trung bình của phép thử mẫu con được lưu giữ khác với kết quả trung bình của phép thử mẫu con ngày đầu tiên (ngày "zero") cao hơn độ lệch chuẩn.

Cả kỹ thuật đông lạnh sâu và axit hóa đều xảy ra kết tủa các hạt rắn cũng như các hạt rắn bị hấp thụ lên trên thành của bình đựng mẫu. Ảnh hưởng này có thể làm tăng cao hơn độ lệch chuẩn trong kết quả phân tích. Do vậy, cần phải chú ý hơn đến việc lấy mẫu con và lưu giữ mẫu. Cường độ của ảnh hưởng này là khác nhau giữa các bình chứa bằng thủy tinh và bằng polypropylen.

A.4 Những kết luận về nghiên cứu của Hà Lan

Từ các kết quả nghiên cứu của Hà Lan, kết luận rằng:

a) Các kỹ thuật bảo quản nêu ra trong TCVN 5993 : 1995 (ISO 5667-3 : 1994) là thỏa đáng và tạo ra được thời gian bảo quản còn lâu hơn như tiêu chuẩn này đã nêu.

b) Các kỹ thuật bảo quản được nghiên cứu trong công trình này là thích hợp để bảo quản mẫu trong suốt cả thời gian lưu giữ là 224 ngày trừ trường hợp thành phần cần xác định là BOD và nitơ Kjeldahl, thời gian bảo quản tối đa tùy thuộc vào sự phức tạp của mẫu có chứa nồng độ nitơ < 8 mg/l hoặc BOD < 50 mg/l;

c) Đối với các mẫu có chứa các thành phần hạt, kỹ thuật bảo quản được sử dụng có thể làm tăng sự không nhất quán trong kết quả phân tích. Điều này nguyên nhân gây ra có lẽ là các khó khăn gặp phải khi lấy mẫu con. Vì vậy, khi lấy mẫu con cần phải lưu ý hơn nữa.

d) Có thể cần thiết xem xét lại hướng dẫn đưa ra trong tiêu chuẩn này.

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] TCVN 6663 - 3 (ISO 5667-3), Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn về bảo quản và xử lý mẫu.

[2] TCVN 5997 (ISO 5667-8), Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn lấy mẫu nước mưa.

[3] ISO 10304-1 Chất lượng nước – Xác định florua, clorua, nitrit, ortophotphat, bromua, nitrat và ion sunfat hòa tan sử dụng sắc ký lỏng ion – Phần 1: Phương pháp dùng cho nước nhiễm bẩn thấp.

[4] ANVM project 209 *Evaluation of preservation methods and maximum storage times for water samples*. Nederlands Normalisatie- Instituut (NEN). Delft, The Netherlands, 2001.

[5] *Standard methods for examination of wastewater*, 20th edition, 1060 – 1, American Public Health Association (APHA) – American Water Work Association (AWWA) – American Water Environment Federation (AWEF), 1998.

[6] SCHWOERBEL, J. *Methoden der Hydrobiologie.*"Süsswasserbiologie", 3rd edition, Fischer Verlag, Stuttgart, 1980.