

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6663 -23 : 2015

ISO 5667-23 : 2011

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – LẤY MẪU –
PHẦN 23: HƯỚNG DẪN LẤY MẪU THỤ ĐỘNG MẶT NƯỚC**

Water quality – Sampling

Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters

HÀ NỘI – 2015

Lời nói đầu

TCVN 6663-23:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 5667-23:2011.

TCVN 6663-23:2015 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 6663 (ISO 5667) *Chất lượng nước – Lấy mẫu* gồm các tiêu chuẩn sau:

- Phần 1: Hướng dẫn thiết kế chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu,
- Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và lưu giữ mẫu nước,
- Phần 4: Hướng dẫn lấy mẫu nước hồ tự nhiên và hồ nhân tạo,
- Phần 5: Hướng dẫn lấy mẫu nước uống ở nhà máy xử lý và từ các hệ thống đường ống phân phối nước,
- Phần 6: Hướng dẫn lấy mẫu nước sông và suối,
- Phần 7: Hướng dẫn lấy mẫu nước và hơi trong các nhà máy hơi nước,
- Phần 8: Hướng dẫn lấy mẫu nước của căn ướt,
- Phần 9: Hướng dẫn lấy mẫu nước biển,
- Phần 10: Hướng dẫn lấy mẫu nước thải,
- Phần 11: Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm,
- Phần 13: Hướng dẫn lấy mẫu bùn nước công và ở nhà máy xử lý nước,
- Phần 14: Hướng dẫn đảm bảo chất lượng lấy mẫu và lưu giữ mẫu nước môi trường,
- Phần 15: Hướng dẫn bảo quản mẫu và lưu giữ mẫu bùn và cặn trầm tích,

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

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

Lời giới thiệu

Có thể dùng dụng cụ lấy mẫu thụ động để kiểm tra nồng độ của các chất phân tích bao gồm kim loại, anion vô cơ, hợp chất hữu cơ phân cực (ví dụ hợp chất dược và thuốc bảo vệ thực vật phân cực), hợp chất hữu cơ không phân cực, (ví dụ hóa chất bảo vệ thực vật không phân cực) và hóa chất công nghiệp (ví dụ hydrocacbon thơm và biphenyl polychlorinated) trong môi trường nước.

Mức độ ô nhiễm trên nước mặt thường được đánh giá bằng cách lấy mẫu điểm (hay còn gọi là lấy mẫu chai hoặc lấy mẫu đơn). Cách lấy mẫu như vậy cho phép xác định nhanh mức độ ô nhiễm tại một thời điểm cụ thể. Mức độ ô nhiễm nước mặt có xu hướng tích lũy theo thời gian vì vậy phải đánh giá mức độ ô nhiễm trong một thời gian dài để có một phép đo đại diện cho chất lượng hóa học của vực nước. Việc này có thể thực hiện được bằng cách lấy mẫu điểm lặp, quan trắc liên tục, quan trắc sinh học hoặc lấy mẫu thụ động.

Lấy mẫu thụ động liên quan đến việc triển khai thiết bị lấy mẫu thụ động có sử dụng gradient khuếch tán để thu thập các chất ô nhiễm trong nhiều ngày hoặc nhiều tuần. Tiếp theo quá trình này là quá trình trích chiết và phân tích các chất ô nhiễm trong phòng thí nghiệm.

Thiết bị lấy mẫu thụ động có thể sử dụng chế độ cân bằng hoặc chế độ động học. Ở chế độ cân bằng, thiết bị lấy mẫu thụ động đạt trạng thái cân bằng với môi trường được lấy mẫu, và đưa ra đơn vị đo nồng độ tại thời điểm lấy mẫu từ môi trường. Ở chế độ động học, thiết bị lấy mẫu thụ động sẽ lấy theo cách đồng nhất và đưa ra đơn vị đo nồng độ chất ô nhiễm trung bình có trọng số theo thời gian trong suốt thời gian được tiếp xúc. Nơi lấy mẫu vào pha nhận ở dưới vị trí kiểm soát màng, sau đó thiết bị lấy mẫu thụ động hoạt động như các máy lấy tích hợp mẫu giữa thời gian triển khai và giai đoạn tiếp xúc cho đến thời gian tích lũy tối đa một nửa trong pha nhận. Kiểm soát màng có nghĩa là sức cản di chuyển của màng lớn hơn ở lớp nước tại khu vực ranh giới. Với nước đục, việc lấy nước vào thường do lớp nước ở ngoài viền kiểm soát. Trong điều kiện nước mặt cuộn xoáy mạnh thì việc lấy nước vào sẽ được kiểm soát màng. Tại chỗ lấy mẫu nước được điều chỉnh bởi tầng nước bao quanh, dụng cụ lấy mẫu thụ động đóng vai trò tương tự như trong trường hợp lấy mẫu nước kiểm soát màng, nhưng tốc độ lấy mẫu phụ thuộc vào điều kiện lưu lượng nước. Nếu dòng chảy của nước thay đổi theo thời gian, việc lấy mẫu nước có thể thực hiện ở dưới mức kiểm soát vùng ranh giới khi mặt nước dao động ít, nhưng sẽ chuyển sang kiểm soát nếu mức nước dao động nhiều.

Quá trình khuếch tán vào trong pha nhận do nồng độ chất ô nhiễm hòa tan tự nhiên quyết định chứ không phải do vật chất hạt và hợp chất hữu cơ khói lượng phân tử lớn (ví dụ như axít humic và fulvic). Kỹ thuật này cho phép đo nồng độ trung bình theo thời gian của tỷ lệ chất ô nhiễm hòa tan tự nhiên mà thiết bị lấy mẫu thụ động đã tiếp xúc. Với một số thiết bị lấy mẫu kim loại thụ động, nồng độ chất phân tích được đo bao gồm cả phần hòa tan tự nhiên và phần của chất phân tích liên kết với hợp chất hữu cơ và vô cơ khói lượng phân tử nhỏ, loại có thể khuếch tán và phân ly trong lớp thẩm. Chất ô nhiễm liên kết với các hợp chất khói lượng phân tử lớn khuếch tán rất chậm vào lớp khuếch tán. Nồng độ

được đo bằng thiết bị lấy mẫu thu động có thể khác với nồng độ đo được trong một mẫu điểm (chai). Trong một mẫu điểm, phần chất ô nhiễm đo được được xác định do sự kết hợp của các yếu tố như tỷ lệ của chất ô nhiễm so với chất dạng hạt và so với hợp chất hữu cơ lớn và biện pháp xử lý (ví dụ như lọc ở 0,45 µm hoặc không lọc) trước khi phân tích. Thiết bị lấy mẫu thu động sử dụng trên nước mặt chủ yếu bao gồm pha nhận (tiêu biểu như dung môi, polymer hoặc chất hấp thụ), pha có sức hút mạnh đối với các chất ô nhiễm cần quan tâm và thu gom chúng lại. Pha nhận này có thể được giữ lại sau, hoặc bao quanh bởi một lớp màng mà các chất phân tích có thể thẩm qua. Số đồ đại diện của một thiết bị lấy mẫu thu động như vậy được mô tả trong Hình 1. Đây là dạng đơn giản nhất, thiết bị lấy mẫu thu động bao gồm một màng tràn, chất hấp thụ dạng sợi hoặc xơ hoạt động như pha nhận. Trong thiết bị lấy mẫu thu động, polymer đóng vai trò như pha nhận và màng thẩm. Các polymer này được sử dụng trong thiết bị lấy mẫu thu động thường có khả năng thẩm hút cao, và việc lấy mẫu nước được kiểm soát bởi lớp biên của nước. Mẫu chỉ đi vào màng kiểm soát nếu tốc độ dòng chảy lớn. Việc kết hợp các lớp thẩm hút khác nhau và chất nhận được sử dụng tùy theo loại chất ô nhiễm (hữu cơ không phân cực, hữu cơ phân cực và vô cơ). Thiết bị lấy mẫu thu động được thiết kế để lấy mẫu với một trong các loại chất ô nhiễm chính này.

Thiết bị lấy mẫu thu động có thể dùng với một số cách thức bao gồm định tính, bán định lượng, là cách thức có thể được áp dụng trong việc phát hiện nguồn ô nhiễm. Khi dữ liệu hiệu chuẩn thích hợp có sẵn, thiết bị lấy mẫu thu động cũng có thể được sử dụng để đo nồng độ chất ô nhiễm hòa tan tự nhiên một cách định lượng.

Chất lượng nước – Lấy mẫu –**Phần 23: Hướng dẫn lấy mẫu thụ động nước mặt**

Water quality – Sampling –

Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định quy trình lấy mẫu thụ động và phân tích để xác định nồng độ trung bình theo thời gian và nồng độ cân bằng của các phản ứng tan hoàn toàn của hợp chất hữu cơ, hợp chất hữu cơ kim loại, chất vô cơ, cũng như các kim loại trong nước mặt.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 5994 (ISO 5667-4), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 4: Hướng dẫn lấy mẫu từ hồ ao tự nhiên và nhân tạo.*

TCVN 5998 (ISO 5667-9), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 9: Hướng dẫn lấy mẫu nước biển.*

TCVN 6663-1 (ISO 5667-1), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu.*

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

TCVN 6663-6 (ISO 5667-6), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 6: Hướng dẫn lấy mẫu ở sông và suối.*

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

TCVN 8184-2 (ISO 6107-2), *Chất lượng nước – Thuật ngữ – Phần 2.*

TCVN 8644-1 (ISO 14644-1), *Phòng sạch và môi trường có kiểm soát liên quan – Phần 1: Phân loại không khí sạch bằng nồng độ bụi.*

TCVN 6663-23:2015

ISO/TS 13530, Chất lượng nước - Hướng dẫn kiểm soát phân tích chất lượng hóa học và phân tích hóa lý nước (*Water quality – Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng thuật ngữ và định nghĩa trong TCVN 8184-2 (ISO 6107-2) và các thuật ngữ sau:

3.1

Chuẩn thu hồi phân tích (analytical recovery standard)

Hợp chất được thêm vào thiết bị lấy mẫu thụ động trước khi phân tích và mức độ thu hồi của nó cung cấp thông tin về hiệu suất thu hồi trong suốt quá trình phân tích.

3.2

Kiểm soát hiện trường (field control)

Dụng cụ lấy mẫu thụ động kiểm soát chất lượng ghi lại mọi hóa chất tích lại tại dụng cụ lấy mẫu thụ động trong quá trình sản xuất, lắp ráp, bảo quản, vận chuyển, triển khai lấy mẫu, thu lại và phân tích sau đó.

3.3

Lấy mẫu thụ động (passive sampling)

Kỹ thuật lấy mẫu dựa trên sự khuếch tán của một chất phân tích từ môi trường lấy mẫu tới pha nhận trong các dụng cụ lấy mẫu thụ động như kết quả của sự chênh lệch giữa các thể năng hóa học của chất phân tích trong 2 môi trường: dòng chảy thực của chất phân tích di chuyển từ môi trường này sang môi trường khác cho đến khi sự cân bằng được thiết lập trong hệ thống hoặc cho đến khi kết thúc thời gian lấy mẫu.

3.4

Pha tích hợp lấy mẫu thụ động (integrative phase of passive sampling)

Pha của tiến trình lấy mẫu trong đó tốc độ nhận vào của chất phân tích tại pha nhận của dụng cụ lấy mẫu thụ động là gần tuyến tính và trong quá trình đó tốc độ nhận vào của dụng cụ lấy mẫu thụ động tỷ lệ với nồng độ trung bình tính theo thời gian của chất đó trong môi trường.

3.5

Hợp chất chuẩn hiệu năng (performance reference compound) PRC

Hợp chất được bổ sung vào mẫu trước khi tiếp xúc và bám dính vào các mẫu đó nhưng sẽ tiêu tan trong quá trình tiếp xúc lấy mẫu và không làm cản trở quá trình lấy mẫu và phân tích.

CHÚ THÍCH 1: Tốc độ tiêu tan của PRC được dùng để biết thông tin về sự hấp thụ các chất ô nhiễm ngay tại đó.

CHÚ THÍCH 2: Hiện thời không tồn tại hợp chất tham chiếu hiệu suất dùng cho các dụng cụ lấy mẫu thụ động bằng kim loại dùng để lấy mẫu hợp chất hữu cơ phân.

3.6

Thuốc thử trắng (reagent blank)

Lượng nhỏ thuốc thử được dùng trong xử lý các dụng cụ lấy mẫu thụ động. Thuốc thử này được phân tích tiếp theo sau khi triển khai dụng cụ lấy mẫu để chuẩn đoán bất kỳ sự nhiễm bẩn nào từ các thuốc thử được sử dụng.

3.7

Thêm chuẩn thu hồi (recovery spike)

Kiểm soát chất lượng dụng cụ lấy mẫu thụ động, thực hiện với khối lượng đã biết của chuẩn thu hồi phân tích, được thêm để xác định mức độ thu hồi của các chất ô nhiễm mà dụng cụ lấy mẫu thụ động trong quá trình triển khai tiếp theo.

3.8

Phân loại thiết bị lấy mẫu thụ động (passive sampling device class)

Phân loại dụng cụ lấy mẫu thụ động dựa trên loại chất ô nhiễm mà dụng cụ lấy mẫu thụ động được thiết kế để tích tụ

CHÚ THÍCH: Các loại dụng cụ lấy mẫu thụ động bao gồm:

- Hợp chất hữu cơ phân cục;
- Hợp chất hữu cơ không phân cục;
- Hợp chất vô cơ bao gồm kim loại.

3.9

Màng kiểm soát (membrane control)

Ở đây việc khuếch tán thông qua màng của các dụng cụ lấy mẫu thụ động chỉ phối sự chuyển khối tổng thể và chịu được sự chuyển khối của chất phân tích từ pha nước tới pha nhận.

Khuếch tán thông qua màng của các dụng cụ lấy mẫu thụ động chỉ phối sự chuyển dịch khối lượng tổng thể và sức cản chuyển dịch khối lượng của chất phân tích từ pha nước tới pha nhận

3.10

Lớp mép biển (water boundary layer)

Tầng nước chìm chảy thành lớp thứ cấp tiếp giáp với một bề mặt, do tương tác thủy động học phức tạp của bề mặt với nước, gây nên sức cản sự khuếch tán từ khối nước tới chất thu nhận, và làm giảm độ dày đồng thời tăng sự dao động của các khối nước.

3.11

Tốc độ lấy mẫu (sampling rate)

Thể tích biểu kiến của nước được làm sạch của chất phân tích theo thời gian, được tính như là thể tích của hệ số chuyển dịch toàn bộ khối lượng và diện tích pha nhận tiếp xúc với môi trường bên ngoài.

CHÚ THÍCH: Tốc độ lấy mẫu được tính bằng lít trên ngày.

3.12

Dụng cụ triển khai sử dụng dụng cụ lấy mẫu (destruction device)

Cấu trúc có thể chứa hoặc gắn dụng cụ lấy mẫu thu động khi triển khai sử dụng và phù hợp để đảm bảo cho thiết bị lấy mẫu thu động được giữ nguyên ở vị trí thực hiện trong suốt thời gian lấy mẫu.

VÍ DỤ: Một lưỡi búa kim loại, một cái sào hoặc một cái lồng, với các dây buộc, phao và neo khi cần.

4 Nguyên tắc

Những nét đặc trưng chung của một dụng cụ lấy mẫu thu động được minh họa ở Hình 1. Tóm tắt cấu trúc của các loại dụng cụ lấy mẫu thu động, phân loại sự khác nhau giữa các chất ô nhiễm, chất hữu cơ phân cực, chất hữu cơ không phân cực và chất vô cơ (bao gồm kim loại) ở Bảng A.1. Tóm tắt quy trình sử dụng để hiệu chuẩn các thiết kế khác nhau của dụng cụ lấy mẫu thu động ở Bảng A.2.

Các chất ô nhiễm tích tụ trong pha nhận của dụng cụ lấy mẫu thu động trong khoảng thời gian tiếp xúc nhất định với nước mặt. Chất ô nhiễm được chiết khỏi dụng cụ lấy mẫu thu động ở phòng thí nghiệm, xác định giá trị tích tụ của mỗi chất ô nhiễm bằng phân tích hóa học.

Sự hấp thu các chất ô nhiễm vào pha nhận của dụng cụ lấy mẫu thu động gần như là lớn nhất (xem Hình 2). Sau một thời gian tiếp xúc t , khối lượng chất ô nhiễm tích tụ m , được tính theo Công thức (1):

$$m_t = m_{\max} [1 - \exp(-k_e t)] \quad (1)$$

Trong đó:

m_{\max} là khối lượng tích tụ lớn nhất;

k_e là hằng số tỷ lệ lớn bậc một (hằng số trao đổi khối lượng toàn bộ) phụ thuộc vào đặc tính của thiết bị lấy mẫu và chất ô nhiễm (xem Chú thích).

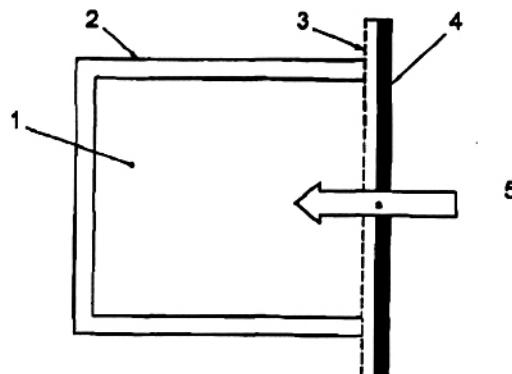
CHÚ THÍCH: Các thông số tạo lập hằng số tỷ lệ lớn, k_e được thảo luận ở Điều 13.

Hấp thụ gần như tuyến tính với thời gian trong suốt thời gian thực hiện, $t = 0$, và thời gian tích tụ một nửa lớn nhất trong pha nhận, $t = t_{0.5}$. Dưới những điều kiện này, nếu một khối lượng chất ô nhiễm chuyển qua gần như tuyến tính với nồng độ trong nước, thì lúc đó dụng cụ lấy mẫu thu động vận hành theo chế độ tích hợp và có thể được dùng để đo nồng độ chất ô nhiễm trung bình theo thời gian, khi tiếp xúc với dụng cụ lấy mẫu thu động.

Thời gian tích tụ một nửa lớn nhất trong pha nhạy, $t_{0.5}$, được tính theo Công thức (2):

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k_e} \quad (2)$$

Ở những lần tiếp xúc lâu hơn, khi đạt được khối lượng m_{max} , thiết bị lấy mẫu thu động vận hành theo chế độ cân bằng và cung cấp phép đo nồng độ chỉ tại một thời điểm hồi phục lại của dụng cụ lấy mẫu thu động.



CHÚ ĐÁN:

- | | |
|----------------|--|
| 1 Pha thu nhạy | 4 Lớp nước biên giới |
| 2 Khung chứa | 5 Nước |
| 3 Màng thấm | ^a Khuếch tán của chất ô nhiễm |

Hình 1 – Sơ đồ trình bày của một dụng cụ lấy mẫu thu động

CHÚ THÍCH 1: Màng thấm và lớp nước ranh giới tạo thành lớp thấm

CHÚ THÍCH 2: Trong một vài thiết kế dụng cụ lấy mẫu thu động, khung được thay thế bằng màng và hoàn toàn bao bọc pha nhạy. Trong một vài dụng cụ lấy mẫu thu động (ví dụ như miếng nhựa polyetylen hoặc tấm cao su silicon) pha nhạy không được giữ trong khung lọc mà được triển khai sử dụng không được bao bọc trên khung. Những dụng cụ lấy mẫu thu động này, không có màng thấm, nhưng lớp nước ranh giới sẽ hoạt động như lớp thấm. Tham khảo thêm thông tin về từng loại dụng cụ lấy mẫu thu động riêng biệt, xem Thư mục tài liệu tham khảo từ [1] đến [8].

5 Bảo quản dụng cụ lấy mẫu thu động

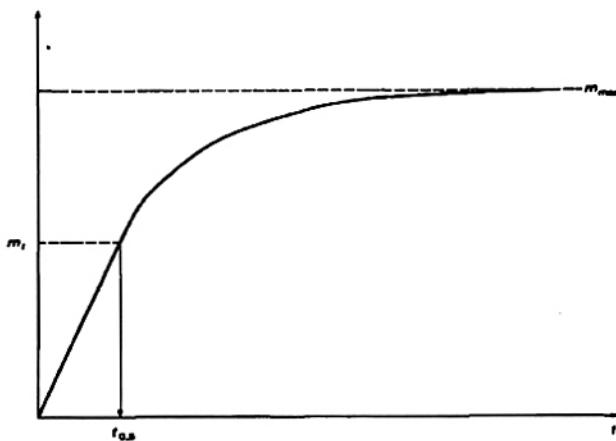
5.1 Khái quát

5.1.1 Đảm bảo các biện pháp an toàn sẵn có/sẵn sàng có và được kèm theo khi sử dụng mọi hóa chất.

5.1.2 Phải luôn luôn giữ cho dụng cụ lấy mẫu thụ động cách ly với những nguồn có khả năng gây nhiễm bẩn ngoại trừ lúc tiếp xúc với vị trí lấy mẫu và vận chuyển trong bình kín khí, làm bằng vật liệu phù hợp với các chất ô nhiễm đang quan tâm.

5.1.3 Tránh tác động vật lý tới pha nhện hoặc màng của thiết bị lấy mẫu thụ động, vì nó ảnh hưởng tới các kết quả. Khi cần phải sử dụng tay, dùng găng tay cao su hoặc nilon không có bột lót. Không sử dụng lại găng tay đã dùng.

5.1.4 Đối với một số dụng cụ lấy mẫu thụ động, cần phải tránh hoặc giảm thiểu tiếp xúc với các chất ô nhiễm truyền theo không khí trong suốt quá trình lưu giữ bảo quản, thao tác và triển khai hoạt động của dụng cụ lấy mẫu thụ động và phân tích sau đó.



CHÚ ĐÁN:

m_t Khối lượng tích tụ trong pha nhện của dụng cụ lấy mẫu.

t Thời gian tiếp xúc.

Hình 2 – Sơ đồ hấp thụ các chất ô nhiễm vào dụng cụ lấy mẫu thụ động

Nên sử dụng phòng sạch đã được phân loại theo TCVN 8644-1 (ISO 14644-1) hoặc che chắn khi chuẩn bị một số dụng cụ lấy mẫu thụ động.

5.1.5 Không bảo quản các dụng cụ lấy mẫu thụ động và phần chiết thu được gần các hóa chất khác, đặc biệt hóa chất dễ bay hơi.

5.1.6 Sử dụng đầu pipet sạch và không bị nhiễm bẩn để cho thuốc thử vào dịch chiết.

5.2 Dụng cụ lấy mẫu thụ động dùng cho hợp chất hữu cơ

5.2.1 Giảm đến mức tối thiểu tiếp xúc giữa dụng cụ lấy mẫu thụ động dùng cho lấy mẫu hợp chất hữu cơ với các vật liệu nhựa.

5.2.2 Sử dụng một dung môi hữu cơ như axeton, để rửa tất cả các dụng cụ tiếp xúc với dụng cụ lấy mẫu thu động trong quá trình chuẩn bị trước khi thực hiện, lưu giữ, vận chuyển, và chuẩn bị các phân tích.

5.3 Dụng cụ lấy mẫu thu động dùng cho các kim loại

5.3.1 Dùng axit rửa các thiết bị sẽ tiếp xúc với phần chiết thu được từ dụng cụ lấy mẫu thu động sau khi tiến hành lấy mẫu, ngoài các dụng cụ lấy mẫu thu động, theo TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

5.3.2 Sử dụng axit tinh khiết (có chứa mỗi kim loại nặng ít hơn 5 µg/kg) phù hợp với phân tích kim loại lượng vết để thêm vào mẫu hoặc để phân hủy mẫu.

6 Tính thời gian thực hiện lấy mẫu thích hợp tại hiện trường

Khi mục đích của lấy mẫu thu động là ước lượng nồng độ trung bình của chất ô nhiễm trong nước mặt, sự tiếp xúc không nên kéo dài vượt ra ngoài pha hấp thu tuyến tính (xem Điều 4). Trong điều kiện này, khối lượng chất ô nhiễm thu thập được trong pha nhận được giới hạn bởi tốc độ lấy mẫu và thời gian tiếp xúc. Khối lượng thu thập được trong pha nhận cần phải trên mức định lượng của phương pháp phân tích. Thời gian cần để đạt được khối lượng này phụ thuộc vào nồng độ của các chất ô nhiễm trong nước và tốc độ lấy mẫu của dụng cụ lấy mẫu thu động. Nếu nồng độ trong nước thấp và tốc độ lấy mẫu thấp, không thể tính được nồng độ trung bình theo thời gian. Cần sử dụng dụng cụ lấy mẫu thu động có tốc độ lấy mẫu tương ứng với khoảng nồng độ dự kiến chất ô nhiễm.

Khi đạt tới cân bằng, lúc đó xác định khối lượng chất ô nhiễm thu thập được trong pha nhận bằng dung lượng hấp thụ (tích phân của thể tích dụng cụ lấy mẫu và hệ số phân chia giữa pha nhận và nước môi trường) của pha nhận. Với những điều kiện này, thông tin về nồng độ trung bình tính theo thời gian bị hạn chế.

Nên tham khảo nhà sản xuất về thời gian tiếp xúc khi sử dụng. Đối với các dụng cụ lấy mẫu không sản xuất thương mại, sử dụng dữ liệu hiệu chuẩn đưa ra trong các công bố đã được thẩm định.

7 Chuẩn bị và lắp ráp dụng cụ lấy mẫu thu động

7.1 Chuẩn bị dụng cụ lấy mẫu thu động

Đối với các dụng cụ lấy mẫu ví dụ như băng/dải hoặc tấm vật liệu polymer kẽ cát polyetylen mật độ thấp và cao su silicon, không cung cấp để sử dụng lấy mẫu thu động, cần thiết phải làm sạch các dụng cụ lấy mẫu thu động và loại bỏ thấp polime (oligome) và các chất nhiễm bẩn trước khi dùng. Điều này được thực hiện bằng phương pháp điện phân và chiết dung môi, ví dụ chiết Soxhlet hoặc rửa lại nhiều lần bằng một dung môi như axit axetic, trong thời gian một tuần. Tiếp theo bước chiết này, cần loại bỏ mọi dung môi chiết còn tồn lưu bằng cách rửa ít nhất 2 lần bằng methanol trong thời gian 24 h. Sau khi làm sạch, có thể bảo quản dụng cụ lấy mẫu polymer như vậy trong metanol tới 6 tháng.

TCVN 6663-23:2015

Khi có thể dùng hợp chất tiêu chuẩn tính năng (PRC), lựa chọn hợp chất phù hợp cho mục đích này tùy theo hợp chất cần được lấy mẫu (xem Chú thích). Cũng có thể sử dụng một hợp chất khác tương tự loại làm mẫu. Chọn các hợp chất bao trùm được khoảng hệ số tỉ lệ octan/nước của chất phân tích được lấy mẫu để đảm bảo sự tách khỏi pha nhận của chất đánh dấu trong khoảng từ 20 % đến 50 % của từng hợp chất PRC được thêm vào trong pha nhận. Nên sử dụng hợp chất PRC bao trùm khoảng mong muốn có hệ số tỉ lệ octanol/nước trong các giai đoạn xấp xỉ bằng 0,2. Khi không có chất tương tự được đánh dấu của chất phân tích, nên dùng hằng số tỷ lệ tách ra khỏi pha nhận tổng thể của PRC với một hệ số phân chia octan/nước hơi thấp hơn hệ số phân chia octan/nước của chất phân tích khi tính toán nồng độ của chất phân tích trong nước.

Chuẩn bị các dung dịch PRC cho từng loại thiết bị lấy mẫu thụ động. Chọn lượng PRC được thêm vào. Lượng này cần đủ để đảm bảo lượng còn lại nằm trên giới hạn định lượng của phương pháp phân tích. Tránh sử dụng lượng thêm vào lớn hơn mức cần thiết, vì các vật liệu này rời khỏi pha nhận vào môi trường. Sử dụng dung dịch PRC để thêm vào pha nhận của dụng cụ thiết bị lấy mẫu thụ động đã chọn trước khi lắp ráp. Sử dụng vật liệu tinh khiết và ổn định sử dụng đúng ngày cho dụng cụ lấy mẫu thụ động được thêm PRC. Đảm bảo rằng pha nhận được thêm PRC một cách đồng nhất.

Trong một số trường hợp, việc thêm PRC được thực hiện trong quá trình chế tạo. Đối với các dụng cụ lấy mẫu thụ động mà pha nhận là pha hấp phụ, việc thêm PRC có thể được thực hiện bằng cách bổ sung dung dịch PRC trong dung môi dễ bay hơi tương thích. Đối với các dụng cụ lấy mẫu thụ động, ví dụ như dải hoặc tấm polymer, chưa sẵn sàng để sử dụng, việc thêm PRC có thể đạt được (sau giai đoạn làm sạch) bằng cách ngâm dung dịch PRC trong hỗn hợp methanol/nước. Khuyến nghị chi tiết cho các dụng cụ lấy mẫu riêng và cách áp dụng được công bố trên các tạp chí khoa học.

CHÚ THÍCH: Một số dụng cụ lấy mẫu thụ động thương mại được cung cấp đã có PRC được thêm vào pha nhận.

7.2 Lắp ráp dụng cụ lấy mẫu thụ động

7.2.1 Dụng cụ lấy mẫu thụ động cần được lắp ráp trong một phòng được trang bị kiểm soát môi trường để loại bỏ chất ô nhiễm không khí.

7.2.2 Ghi nhãn từng dụng cụ lấy mẫu thụ động theo TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

CHÚ THÍCH: Ghi nhãn bổ sung cho nhãn của nhà sản xuất dụng cụ lấy mẫu thụ động giúp cho sự nhận biết dụng cụ lấy mẫu thụ động trong quá trình triển khai hoạt động lấy mẫu, trong quá trình thu hồi và sau khi thu hồi.

7.3 Bảo quản dụng cụ lấy mẫu thụ động

Dụng cụ lấy mẫu thụ động phải được giữ cách ly với những nguồn có khả năng gây ra nhiễm bẩn trong khi bảo quản. Bảo quản dụng cụ lấy mẫu thụ động đã chuẩn bị trong bình chứa kín hơi nước ở nhiệt độ được kiểm soát. Tránh bảo quản dụng cụ lấy mẫu thụ động gần với hóa chất.

Lựa chọn nhiệt độ bảo quản theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Nếu không có trong hướng dẫn, bảo quản các mẫu ở 4 °C và tránh làm đông lạnh dụng cụ lấy mẫu có chứa các vết nước.

8 Dụng cụ lấy mẫu

8.1 Khái quát

Thực hiện biện pháp đảm bảo chất lượng trong suốt quá trình lấy mẫu và vận hành theo TCVN 6663-14 (ISO 5667-14). Hình 3 minh họa các bước đảm bảo chất lượng trong một chuỗi các quá trình liên quan tới việc sử dụng dụng cụ lấy mẫu thụ động.

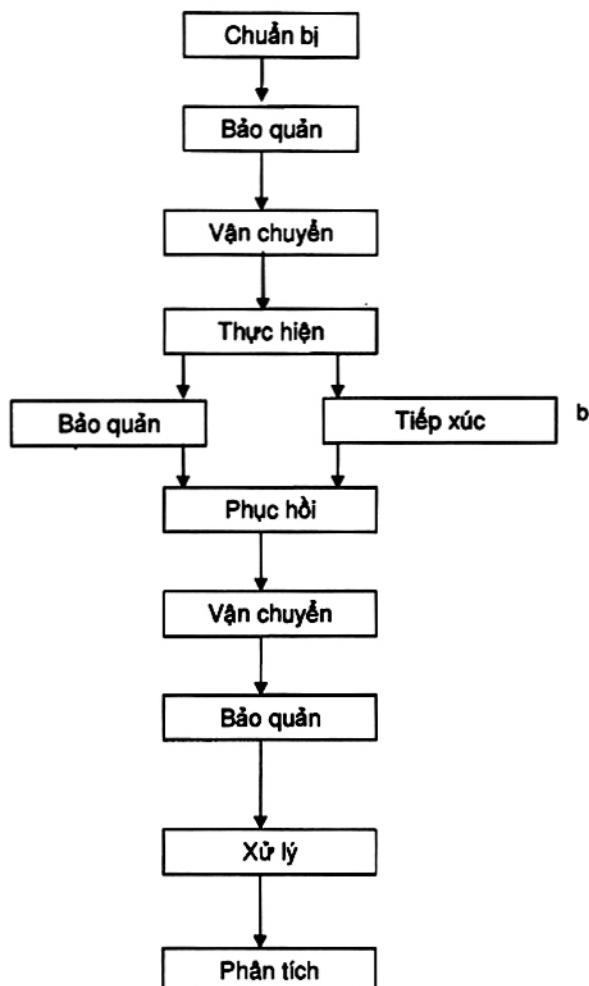
So sánh các kết quả phân tích dụng cụ lấy mẫu thụ động với nhau (như quy định ở 8.2) và của dụng cụ lấy mẫu thụ động với điều chỉnh dụng cụ lấy mẫu thụ động (như quy định ở 8.3), để tính mức độ không đảm bảo (như Điều 13). Tham khảo hướng dẫn về kiểm soát chất lượng phân tích theo ISO/TS 13530.

8.2 Dụng cụ lấy mẫu thụ động lắp ngoài hiện trường

Xác định số dụng cụ lấy mẫu thụ động lắp trong khi thực hiện trong mỗi khu vực bằng thiết kế chương trình lấy mẫu, và độ chụm cần cho các mục tiêu của chương trình. Nếu cần thông tin về những thay đổi theo thời gian trong một thời gian dài sau đó. Có thể lấy dụng cụ lấy mẫu thụ động tại một khoảng thời gian trôi qua sau khi thực hiện.

8.3 Dụng cụ lấy mẫu thụ động lắp kiểm soát chất lượng

Chuẩn bị dụng cụ lấy mẫu thụ động kiểm soát chất lượng cùng thời gian và cùng cách như trong thực hiện ngoài hiện trường. Sử dụng ít nhất trên một khu vực lấy mẫu cho mỗi loại dụng cụ lấy mẫu thụ động (hợp chất hữu cơ phân cực, hợp chất hữu cơ không phân cực và hợp chất vô cơ bao gồm kim loại).



CHÚ THÍCH: Kiểm soát tại hiện trường (a) được bảo quản trong quá trình tiếp xúc ngoài hiện trường của dụng cụ lấy mẫu thu động (b).

Hình 3 – Kiểm soát việc lưu trữ trong suốt thời gian triển khai lấy mẫu thu động

8.4 Kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thu động

Đối với từng bộ dụng cụ lấy mẫu thu động, (nhóm các dụng cụ lấy mẫu thu động được triển khai sử dụng cùng với nhau), chuẩn bị kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thu động theo Bảng 1. Số lượng và loại kiểm soát phụ thuộc vào mức tin cậy yêu cầu nhưng sử dụng ít nhất một kiểm soát cho một địa điểm lấy mẫu hoặc hai nếu chỉ có một địa điểm lấy mẫu trong một đợt lấy mẫu.

Khối lượng trung bình của PRC thêm vào và độ chụm kèm theo được tính bằng việc sử dụng tất cả các dụng cụ lấy mẫu thu động kiểm soát ngoài hiện trường từ mỗi mẻ dụng cụ lấy mẫu thu động được triển khai sử dụng trong một chiến dịch (đợt) lấy mẫu.

Để quan trắc nồng độ trung bình theo thời gian của chất ô nhiễm sát với giới hạn phát hiện, có thể kết hợp các phần chiết từ một số các dụng cụ lấy mẫu thụ động. Trong những điều kiện này, cần phải gia tăng số lượng dụng cụ lấy mẫu thụ động kiểm soát chất lượng *pro rata*.

Bảng 1 – Yêu cầu kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thụ động

Loại kiểm soát	Số kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thụ động cần có	Xử lý kiểm soát
Kiểm soát hiện trường	ít nhất một kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thụ động cần có cho mỗi địa điểm lấy mẫu hoặc hai nếu chỉ có một địa điểm lấy mẫu duy nhất	Tách các kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thụ động để kiểm soát hiện trường ra khỏi các dụng cụ lấy mẫu thụ động được sản xuất và phân phối cùng nhau. Vận chuyển các kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thụ động để kiểm soát hiện trường giữa địa điểm lấy mẫu và phòng thí nghiệm cùng với bộ dụng cụ lấy mẫu thụ động. Phơi kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thụ động để kiểm soát hiện trường trong không khí ở khu vực lấy mẫu trong khi triển khai sử dụng và thu hồi bộ dụng cụ lấy mẫu thụ động, nhưng chỉ trong quá trình thao tác. Xử lý theo cùng cách thức như với bộ các dụng cụ lấy mẫu thụ động đến khi bắt đầu triển khai sử dụng và bắt đầu thu hồi lại từ hiện trường lấy mẫu. Xử lý và phân tích các kiểm soát dụng cụ lấy mẫu thụ động để kiểm soát hiện trường cùng lúc và tương tự với bộ dụng cụ lấy mẫu thụ động
Thêm chuẩn thu hồi	ít nhất cần có thêm ba chuẩn thu cho mỗi mẻ dụng cụ lấy mẫu thụ động hoặc cho mỗi đợt lấy mẫu ngoài hiện trường nếu sử dụng một mẻ các mẫu riêng lẻ	Trước khi tiến hành xử lý một dụng cụ lấy mẫu thụ động, cho thêm chuẩn thu hồi của dụng cụ lấy mẫu thụ động với một hỗn hợp hợp chất cần phân tích. Xử lý và phân tích kiểm soát thêm chuẩn thu hồi đồng thời và tương tự với dụng cụ lấy mẫu thụ động cùng loại trong bộ dụng cụ lấy mẫu thụ động.

Lựa chọn địa điểm lấy mẫu cho ao hồ theo TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và TCVN 5994 (ISO 5667-4), hoặc cho sông và suối theo TCVN 6663-6 (ISO 5667-6) hoặc cho nước biển theo TCVN 5998 (ISO 5667-9).

Trước khi triển khai sử dụng và trước khi thu hồi dụng cụ lấy mẫu thụ động, cần xem xét cẩn thận khu vực lấy mẫu theo nội dung dưới đây:

- Nguồn gốc của chất ô nhiễm pha hơi, bao gồm khí thải động cơ, dầu, nhựa hắc ín, xăng, dầu diesel, sơn, dung môi, khói thuốc và nhựa đường, nếu sử dụng dụng cụ lấy mẫu thụ động cho hợp chất hữu cơ;
- Nguồn gốc của chất ô nhiễm kim loại, nếu sử dụng dụng cụ lấy mẫu thụ động cho kim loại;
- Màng dầu hoặc màng sinh học trên bề mặt nước;
- Điều quan trọng là dụng cụ lấy mẫu thụ động cần được triển khai sử dụng lấy mẫu tại một điểm mà mực nước không bị sụt dưới điểm đó, sao cho có đủ độ sâu của nước để đảm bảo ngập dụng cụ lấy mẫu thụ động khi lấy mẫu trong mọi điều kiện.

Ghi lại các phát hiện tại địa điểm.

TCVN 6663-23:2015

CHÚ THÍCH: Một số suối có thể trở nên bị cạn trong một thời gian do không có mưa, do đó có thể thực hiện lấy mẫu ở vực hơn là ở các rãnh nước. Trong trường hợp nước thủy triều, dụng cụ lấy mẫu thu động cần phải được triển khai sử dụng tại một khoảng cách phù hợp ra ngoài mực nước thủy triều thấp.

9.2 Chú ý thích hợp so với sự cố

Có rất nhiều điều kiện bất ngờ có thể gặp phải và có thể đem lại những rủi ro cho người lấy mẫu nước mặt.

Người lấy mẫu phải được thông báo về các biện pháp phòng ngừa cần thiết trong suốt quá trình lấy mẫu.

TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) quy định các biện pháp an toàn, bao gồm lấy mẫu từ tàu thuyền và từ nước đóng băng.

TCVN 6663-6 (ISO 5667-6) quy định các biện pháp an toàn cần được cân nhắc xem xét khi lấy mẫu ở bờ sông.

QUAN TRỌNG – Đưa ra các ngăn ngừa để phòng các tai nạn rủi ro, và cung cấp hướng dẫn an toàn thích hợp.

Chú ý tới yêu cầu về sức khỏe và quy định an toàn.

10 Thực hiện và thu hồi dụng cụ lấy mẫu thu động

CHÚ THÍCH: Hình 3 cung cấp biểu đồ của quy trình sử dụng dụng cụ lấy mẫu thu động và kiểm soát hiện trường.

10.1 Vật liệu và dụng cụ

Bản danh sách các vật liệu và dụng cụ được đưa đến khu vực lấy mẫu để sử dụng trong quá trình triển khai sử dụng dụng cụ lấy mẫu thu động như trong Phụ lục B.

10.2 Vận chuyển

10.2.1 Thực hiện theo hướng dẫn bảo quản và xử lý do nhà sản xuất cung cấp hoặc, đối với các dụng cụ lấy mẫu sản xuất không thương mại, sử dụng dữ liệu hiệu chuẩn được đưa ra trong các công bố đã được thẩm định của các phòng thí nghiệm có năng lực.

10.2.2 Sử dụng các bình chứa thích hợp (B.5) để đảm bảo dụng cụ lấy mẫu thu động riêng lẻ được cách ly với môi trường, các nguồn nhiễm bẩn tiềm tàng, và biệt lập với nhau trong quá trình bảo quản và vận chuyển tới địa điểm triển khai sử dụng và quay trở lại phòng thí nghiệm sau thu hồi.

10.2.3 Đảm bảo là khi vận chuyển, thiết bị lấy mẫu thu động được duy trì ở nhiệt độ bảo quản thích hợp theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Nếu không có trong hướng dẫn, bảo quản các thiết bị lấy mẫu thu động ở 4 °C và tránh làm đông lạnh mẫu có chứa nước lượng vết. Điều này có thể đạt được bằng việc sử dụng phương tiện bảo quản xách tay thích hợp, ví dụ bình chứa được cách ly kèm theo các khối làm mát.

10.3 Quy trình triển khai sử dụng

10.3.1 Vận chuyển các dụng cụ lấy mẫu thụ động đã ghi nhãn (B.1) và thiết bị kiểm soát được yêu cầu (B.2) tới khu vực lấy mẫu trong thùng gắn kín (B.5) đặt trong một phương tiện bảo quản xách tay để duy trì ở một nhiệt độ môi trường thấp (10.2.3) nếu cần thiết.

10.3.2 Ghi lại các thông số cần xác định chất lượng nước quan trọng cho nghiên cứu, ví dụ nhiệt độ nước, pH, độ đục, tốc độ dòng chảy của nước (B.6). Cần nhiệt độ nước và tốc độ dòng chảy để lựa chọn thông số hiệu chuẩn thích hợp cho thiết bị lấy mẫu thụ động, ví dụ của kim loại và hợp chất hữu cơ phân cực, khi không có PRC. Cần có giá trị pH để diễn giải các dữ liệu khi chất ô nhiễm được đo là hợp chất phân ly.

10.3.3 Sử dụng găng tay (B.4) tháo từng dụng cụ lấy mẫu thụ động khỏi thùng chứa nó theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Xử lý dụng cụ lấy mẫu thụ động kiểm soát hiện trường chính xác theo cách như khi triển khai sử dụng dụng cụ lấy mẫu thụ động, nhưng không triển khai sử dụng chúng.

Đối với một số dụng cụ lấy mẫu thụ động, có thể yêu cầu các thùng chứa mở được dưới nước.

10.3.4 Khi có thể, cần phải cẩn thận để không chạm vào màng của dụng cụ lấy mẫu thụ động, trừ loại dụng cụ lấy mẫu thụ động yêu cầu. Chuẩn bị từng dụng cụ lấy mẫu thụ động như cần và lắp đặt vào các dụng cụ dùng để triển khai hoạt động dụng cụ lấy mẫu (B.8) (xem Chú thích 1). Nếu quan tâm đến phản hủy quang hóa của hóa chất hữu cơ, thì bảo vệ dụng cụ lấy mẫu thụ động khỏi ánh sáng trực tiếp trong quá trình thực hiện (xem Chú thích 2).

Đảm bảo là sự tiếp xúc của dụng cụ lấy mẫu thụ động với không khí trong quá trình triển khai sử dụng và thu hồi ở mức tối thiểu. Điều này đặc biệt quan trọng khi các chất ô nhiễm là có mặt trong pha hơi. Một số thiết kế dụng cụ lấy mẫu thụ động có thể nhanh chóng tích tụ các chất ô nhiễm dễ bay hơi từ không khí.

CHÚ THÍCH 1: Khi có thể nhìn thấy lớp bề mặt của hóa chất, cần sử dụng biện pháp phòng ngừa để giảm sự nhiễm bẩn khi đưa thiết bị triển khai xuống nước.

CHÚ THÍCH 2: Sử dụng chất thay thế quang phân, ví dụ PRC, thêm vào dụng cụ lấy mẫu thụ động có thể giúp xác định sự thoát tiềm tàng của hóa chất vì phân rã quang học.

10.3.5 Dụng cụ để triển khai hoạt động lấy mẫu thụ động (B.8) là dụng cụ được gắn lắp vào đó và được neo cố định vào đáy sông, hồ hoặc đáy biển tại các điểm lấy mẫu và treo lơ lửng dưới mặt nước bằng phao hoặc bè nổi (B.11). Có thể gắn kèm vật nặng vào dụng cụ để triển khai hoạt động dụng cụ lấy mẫu nếu cần để dụng cụ này ngập ở độ sâu đó. Ghi độ sâu dưới mặt nước tại điểm mà dụng cụ lấy mẫu thụ động thực hiện lấy mẫu (B.7). Cần tính đến mức độ dao động của mực nước, nếu có thể thì dụng cụ lấy mẫu thụ động vẫn giữ lại ở cùng độ sâu dưới bề mặt nước trong suốt thời gian tiếp xúc lấy mẫu. Trong bất kỳ trường hợp nào, phải chắc chắn là dụng cụ lấy mẫu thụ động ngập trong nước suốt thời gian lấy mẫu. Dụng cụ lấy mẫu thụ động cần được triển khai sử dụng theo cách thức không cho

TCVN 6663-23:2015

không khí hoặc trầm tích bị mắc kẹt trên màng tiếp nhận. Không khí và trầm tích có thể làm giảm tốc độ hấp thu, hoặc làm nhiễm bẩn dụng cụ lấy mẫu thụ động.

Định vị dụng cụ để triển khai hoạt động dụng cụ lấy mẫu sao cho càng khó thấy càng tốt để tránh xoi mói hoặc phá hoại.

Cần bảo vệ dụng cụ lấy mẫu thụ động và chống lại việc mất hoặc hư hỏng thiết bị do bão hoặc lũ lụt.

10.3.6 Khi bộ các dụng cụ lấy mẫu thụ động đang được triển khai hoạt động lấy mẫu, đóng các thùng chứa để chứa bộ kiểm soát hiện trường.

10.3.7 Đóng thùng chứa dụng cụ lấy mẫu thụ động trống và đặt chúng vào phương tiện bảo quản di động, để vận chuyển về phòng thí nghiệm cùng với bộ kiểm soát hiện trường. Nếu cần thiết, duy trì nhiệt độ thấp (B.3) trong khi vận chuyển về phòng thí nghiệm.

10.3.8 Ghi lại ngày và giờ thực hiện, điều kiện thời tiết và tên của người thực hiện.

10.3.9 Khi cần, kiểm tra lại sự nguyên vẹn của dụng cụ để triển khai hoạt động dụng cụ lấy mẫu và các dụng cụ lấy mẫu thụ động tại các quãng thời gian đã định. Đo và ghi lại các thông số xác định chất lượng nước liên quan khi triển khai sử dụng và thu hồi (xem 10.3.2)

CHÚ THÍCH: Đối với một số điều tra, cần phải khôi phục lại dụng cụ lấy mẫu thụ động theo tuần tự suốt cả giai đoạn triển khai hoạt động lấy mẫu.

10.4 Quy trình thu hồi

10.4.1 Ghi lại các thông số chất lượng nước quan trọng cho nghiên cứu, ví dụ nhiệt độ nước, độ pH, độ đục, tốc độ dòng chảy của nước (B.6).

10.4.2 Thu hồi dụng cụ dùng để triển khai hoạt động dụng cụ lấy mẫu. Kiểm tra xem lại dụng cụ này và dụng cụ lấy mẫu lấy mẫu có bị hư hại trong quá trình triển khai lấy mẫu không. Nếu thiết bị lấy mẫu bị xáo trộn trong quá trình triển khai lấy mẫu, thì không thể sử dụng chúng để ước lượng nồng độ của chất ô nhiễm trong mặt nước. Sử dụng găng tay (B.4), để thu hồi lại dụng cụ lấy mẫu thụ động, không chạm vào bề mặt của màng, trừ khi có yêu cầu này.

10.4.3 Tại thời điểm thu hồi dụng cụ lấy mẫu thụ động, mở vỏ thùng chứa các dụng cụ kiểm soát hiện trường (B.2).

10.4.4 Kiểm tra lại sự nguyên vẹn của từng thiết bị lấy mẫu thụ động. Ghi lại bất cứ hư hại, như rách màng, và mức độ tắc nghẽn sinh học. Nếu màng đã bị thủng, thì dụng cụ lấy mẫu thụ động không được dùng để ước lượng nồng độ chất ô nhiễm trong nước.

10.4.5 Chuẩn bị từng dụng cụ lấy mẫu thụ động khi cần. Đặt chúng trở lại vào thùng chứa ban đầu của chúng (B.5). Đóng thùng chứa có chứa dụng cụ kiểm soát hiện trường.

10.4.6 Đóng kín từng thùng chứa và ngay lập tức đặt chúng vào thiết bị bảo quản di động ở nhiệt độ thấp (B.3) cùng với bộ dụng cụ kiểm soát hiện trường (B.2).

10.4.7 Phải đảm bảo là dụng cụ lấy mẫu thu động được cách ly với các nguồn nhiễm bẩn tiềm ẩn khi vận chuyển đến phòng thí nghiệm và lưu giữ tiếp theo bằng cách đặt dụng cụ lấy mẫu thu động trong thùng chứa kín của nó ngay sau khi thu hồi. Bảo quản thiết bị lấy mẫu thu động ở nhiệt độ mà nhà sản xuất khuyến cáo trước khi phân tích.

10.4.8 Ghi lại ngày và thời điểm thu hồi, tên của người thực hiện thu hồi và điều kiện thời tiết.

11 Chiết các chất phân tích từ dụng cụ lấy mẫu thu động và chuẩn bị phân tích

Khi chuẩn bị dụng cụ lấy mẫu thu động và bộ điều khiển để phân tích, thực hiện hướng dẫn như ở Điều 5.

Chuẩn bị pha nhận để phân tích và tránh làm nhiễm bẩn do tắc kè mặt dụng cụ lấy mẫu thu động.

CHÚ THÍCH: Có thể thực hiện bằng cách làm sạch bề mặt màng hoặc cẩn thận tháo rời dụng cụ lấy mẫu thu động.

Sử dụng quy trình chiết do nhà sản xuất cung cấp. Đối với các dụng cụ lấy mẫu, ví dụ dải hoặc tấm vật liệu polymer kể cả polyetylen mật độ thấp và cao su silicon, thì được chuẩn bị trong phòng và sử dụng các quy trình được báo cáo trên các xuất bản phẩm đã được thẩm định.

Quá trình chiết sử dụng kỹ thuật ví dụ sự thấm tách, chiết dung môi, thủy phân axit hoặc giải hấp nhiệt để chiết các chất phân tích cần quan tâm, PRC còn dư và hợp chất chuẩn thu hồi để phân tích. Việc xác định sử dụng kỹ thuật nào tùy thuộc vào loại dụng cụ lấy mẫu thu động được sử dụng và các loại chất phân tích được lấy mẫu.

12 Phân tích

Sử dụng các phương pháp phù hợp, phân tích các mẫu lấy từ thiết bị lấy mẫu thu động và bộ kiểm soát để xác định lượng từng chất phân tích, PRC và hợp chất thêm chuẩn thu hồi trong pha nhận, ví dụ như sắc ký khí khói phổ (GC-MS), sắc ký khí kết hợp detector bẫy electron (GC-ECD), sắc ký lỏng khói phổ (LC-MS), sắc ký lỏng kết hợp phổ huỳnh quang (LC-fluor) cho các chất phân tích hữu cơ; phổ hấp thu nguyên tử (AAS) hoặc phép đo phổ khối lượng plasma cặp cảm ứng (ICP-MS) đối với chất phân tích kim loại.

Trước khi phân tích, cần sử dụng các thử nghiệm, thí nghiệm, thiết lập độ chụm tổng thể, độ chêch và giới hạn phát hiện của các phương pháp.

Sử dụng phương pháp đã được xác nhận tính đúng đắn do phòng thí nghiệm thực hiện phân tích xác nhận.

CHÚ THÍCH: Khi cần đo chất ô nhiễm ở mức độ lượng vết, có thể kết hợp các phần chiết từ nhiều dụng cụ lấy mẫu thu động trước khi phân tích.

13 Tính toán

Khi thiết bị lấy mẫu thu động đã được sử dụng ở chế độ cân bằng, tính nồng độ của chất phân tích hòa tan trong nước theo nanogram trên lít ρ_a tại thời điểm thu hồi mẫu nước như sau:

$$\rho_a = \frac{m}{K_{sw} V_s} \quad (3)$$

Trong đó:

- m* là khối lượng của chất phân tích trong pha nhận tích lại của thiết bị lấy mẫu thụ động trong chế độ cân bằng, tính bằng nanogram.;
- K_{sw}* là hệ số tỉ lệ giữa pha nhận và nước;
- V_s* là thể tích của pha nhận, tính bằng đè xi mét khối (lít).

Đối với một số loại thiết bị lấy mẫu thụ động, hệ số tỉ lệ và thể tích của pha nhận do nhà sản xuất cung cấp. Với các thiết bị lấy mẫu, ví dụ như vật liệu polymer dạng tám hoặc dải kẽ cát polyetylen mật độ thấp và cao su silicon loại được chuẩn bị trong phòng, sử dụng dữ liệu hiệu chuẩn được báo cáo trong trên các xuất bản phẩm đã được thẩm định.

Khi nồng độ của chất phân tích trong thiết bị lấy mẫu thụ động không đạt đến cân bằng với nồng độ trong nước, nhưng thời gian tiếp xúc nhiều hơn thời gian bán cân bằng, khi đó cần dùng Công thức (4) để ước tính nồng độ của chất phân tích trong nước.

$$\rho_a = \frac{m_t}{V_s K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_0 t A}{V_s K_{sw}}\right) \right]} \quad (4)$$

Trong đó:

- m_t* là khối lượng của chất phân tích tích tụ trong pha nhận của thiết bị lấy mẫu thụ động sau một khoảng thời gian tiếp xúc *t*, tính bằng nanogram;
- t* là thời gian tiếp xúc, tính bằng giây (s);
- k₀* là hệ số chuyển đổi tổng khối lượng của chất phân tích lấy từ nước vào thiết bị lấy mẫu thụ động, tính bằng deximet trên ngày
- A* là diện tích hoạt động của thiết bị lấy mẫu thụ động, tính bằng đè xi mét vuông.

Nếu thời gian tiếp xúc của chất phân tích không vượt quá thời gian đạt đến trạng thái bán cân bằng, thiết bị lấy mẫu sẽ hoạt động trong chế độ đồng nhất, và nồng độ trung bình theo thời gian, tính bằng nanogram trên lít, của chất phân tích hòa tan trong nước, *p_a*, trong thời gian thực hiện có thể được tính như sau:

$$\rho_a = \frac{m}{k_0 A t} \quad (5)$$

Đây là Công thức tính toán rất tổng quát. Công thức này giả thiết rằng, việc hấp thu vào của chất phân tích trong toàn bộ thời gian tiến hành lấy mẫu là một hướng, tuyến tính, tích hợp. Trong pha hấp thu tuyến tính (xem Hình 2) tốc độ lấy mẫu (thể tích biều kiến, *k₀A*, tính bằng đè xi mét khối trên ngày hoặc

lít trên ngày, của nước được làm trong của chất ô nhiễm theo thời gian) phụ thuộc vào nồng độ chất ô nhiễm trong nước.

Một vài sai số kèm theo ước lượng ρ_s có thể được xác định bằng cách sử dụng biện pháp kiểm soát chất lượng thích hợp (xem Phụ lục C). Ví dụ về biện pháp tính toán và kiểm soát chất lượng cho các loại thiết bị lấy mẫu thụ động khác nhau do các nhà sản xuất một số loại thiết bị lấy mẫu thụ động cung cấp và trong Thư mục tài liệu tham khảo (xem Tài liệu tham khảo [10], [12], [13], [16], [17], [25], [26], [27], [28]).

Giá trị của hệ số chuyển dịch tổng khối lượng của bất kỳ chất phân tích nói chung là thông số hiệu chuẩn cụ thể theo thiết bị và theo từng địa điểm. Giá trị này thu được bằng nhiều cách, phụ thuộc vào thiết bị lấy mẫu thụ động cụ thể được sử dụng và điều kiện triển khai lấy mẫu. Đó là giá trị cụ thể theo chất tùy thuộc vào các đặc tính hóa lý của chất phân tích và biến số môi trường, ví dụ như nhiệt độ của nước và điều kiện động lực học.

Giá trị của hệ số chuyển dịch tổng khối lượng có thể thu được theo nhiều cách, kể cả sử dụng dữ liệu hiệu chuẩn theo kinh nghiệm hoặc các xem xét về lý thuyết mà trong đó các thông số do nhà sản xuất cung cấp. Đối với thiết bị lấy mẫu, ví dụ như vật liệu polymer dạng tấm hoặc dải kể cả polyetylen mật độ thấp và cao su silicon loại được chuẩn bị trong phòng, sử dụng dữ liệu hiệu chuẩn được báo cáo trong các ấn phẩm đã được thẩm định. Dữ liệu hiệu chuẩn tiêu biểu bao gồm dải nhiệt độ và điều kiện cuộn xoay.Thêm vào đó, với một số thiết bị lấy mẫu thụ động, PRCs (xem phần Chú thích 1) có thể dùng để hiệu chỉnh hệ số chuyển dịch tổng khối lượng trong điều kiện môi trường dao động Hình 4).

Động học của quá trình tách ra khỏi pha nhận của PRC (xem Chú thích 2) và động học của sự hấp thu của một chất ô nhiễm phải là tương quan với nhau. Chúng phải có động học trao đổi đẳng hướng bậc 1 (Hình 4). Do vậy, chúng bị tác động tương hợp bởi các biến số môi trường ví dụ như nhiệt độ và sự nhiễu loạn. Khi các điều kiện này được đáp ứng, lúc đó sự tách ra khỏi pha nhận của PRC được dùng để cung cấp sự hiệu chuẩn tại chỗ *in situ* của thiết bị lấy mẫu thụ động. Do đó, các kết quả này cũng có thể được dùng để điều chỉnh hằng số tỷ lệ trao đổi tổng thể cho quá trình hấp thu lấy mẫu một chất ô nhiễm dưới tác động của nhiệt độ và sự nhiễu loạn.

CHÚ THÍCH 1: PRC là chất phân tích được thêm vào pha nhận của thiết bị lấy mẫu thụ động trước khi triển khai sử dụng. PRC thường có đặc tính tương tự những đặc tính của chất ô nhiễm cần quan tâm, nhưng PRC phải không được có mặt trong môi trường với nồng độ đáng kể. Các chất phân tích đánh dấu ^{13}C hoặc chất phân tích đã detoxi hóa tiêu biểu được sử dụng làm các chất PRC. Nói chung là có khả năng đo được mức độ tách ra của PRC từ pha nhận trong quá trình tiếp xúc của thiết bị lấy mẫu thụ động.

CHÚ THÍCH 2: Động học tách ra của PRC từ pha nhận có thể được mô tả bằng Công thức bậc nhất

$$m_{\text{PRC},t} = m_{\text{PRC},0} \exp(-k_p t)$$

Trong đó:

$m_{\text{PRC},t}$ là khối lượng PRC còn dư lại trong pha nhận sau thời gian tiếp xúc lấy mẫu, t ;

TCVN 6663-23:2015

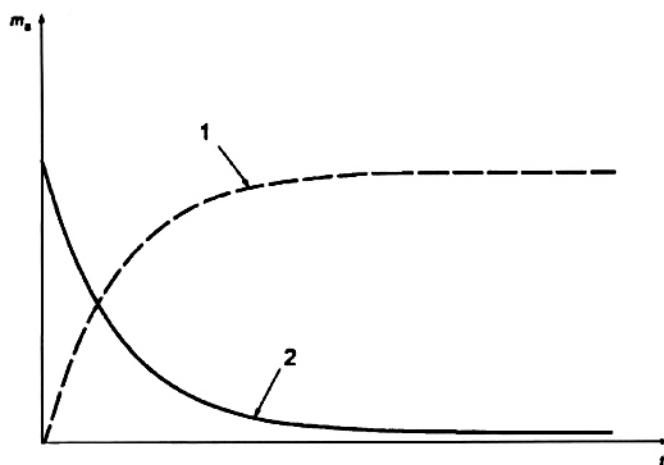
$m_{PRC,0}$ khối lượng của PRC thêm vào pha nhận;

k_p là hằng số tốc độ bậc một cho quá trình tách ra của PRC từ pha nhận.

Vì k_p và tổng hằng số tốc độ trao đổi để hấp thu chất ô nhiễm, k_e (Hình 4) có tương quan với nhau, sự tách ra của PRC từ pha nhận có thể dùng để điều chỉnh tốc độ hấp thu do tác động của nhiệt độ và sự nhiễu loạn. Khi động học của sự hấp thu và sự tách ra của PRC từ pha nhận là đồng hướng, thì tổng hằng số tỷ lệ trao đổi tách ra, k_p , là hàm số của tổng hằng số tốc độ trao đổi hấp thu, k_e :

$$k_p A = k_e K_{sw} V_s$$

Tổng hằng số tỷ lệ trao đổi tách ra, k_p , có thể được dùng để tính thời gian đạt được một nửa của mức tích tụ tối đa của chất ô nhiễm trong pha nhận, sử dụng Công thức (2) (Hình 4).



CHÚ ĐÁN:

m_a khối lượng chất phân tích trong chất thu nhận

1 Chất ô nhiễm

t Thời gian phơi nhiễm

2 Hợp chất tham chiếu hiệu suất

Hình 4 – Khoảng thời gian để lấy chất ô nhiễm (1) vào và phân tách hợp chất tham chiếu hiệu suất (2) từ chất thu nhận của thiết bị lấy mẫu thụ động

14 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm sẽ bao gồm ít nhất những thông tin sau đối với mỗi chất phân tích trong bộ thiết bị lấy mẫu thụ động:

- Địa điểm lấy mẫu;
- Ngày và giờ triển khai sử dụng và thu hồi thiết bị lấy mẫu thụ động;
- Các đặc tính của vị trí lấy mẫu;

- d) Tên của người triển khai sử dụng và thu hồi thiết bị lấy mẫu;
- e) Các thông số chất lượng nước được ghi chép khi triển khai sử dụng và thu hồi thiết bị lấy mẫu;
- f) Các mức của chất phân tích được định lượng trong các mẫu kiểm soát chất lượng;
- g) Lượng chất phân tích được xác định trong thiết bị lấy mẫu, với độ không đảm bảo được ước tính;
- h) Nồng độ trung bình theo thời gian của chất phân tích trong nước mặn;
- i) Chi tiết về phương pháp sử dụng, với viện dẫn đến TCVN 6663-23 (ISO 5667-23).

Ít nhất những thông tin sau cần được ghi lại đối với từng chất phân tích trong bộ thiết bị lấy mẫu thụ động và có sẵn để hỗ trợ diễn giải cho báo cáo, nếu cần:

- 1) Phân định bộ thiết bị lấy mẫu thụ động;
- 2) Loại và nhà sản xuất thiết bị lấy mẫu thụ động;
- 3) Số lô của thiết bị lấy mẫu thụ động;
- 4) Phân định hiện trường của thiết bị lấy mẫu thụ động;
- 5) Tốc độ hấp thu của thiết bị lấy mẫu thụ động và phương pháp được dùng để xác định nó;
- 6) Nếu có thể, thông tin thêm về địa điểm lấy mẫu, ví dụ mức của mọi chất ô nhiễm được tìm thấy trước đây;
- 7) Các PRC được sử dụng và mức của nó trong thiết bị lấy mẫu thụ động trước và sau khi tiếp xúc;
- 8) Hợp chất chuẩn thu hồi được sử dụng;
- 9) Phương pháp chuẩn bị mẫu;
- 10) Phương pháp phân tích.

Phụ lục A

(Tham khảo)

**Bảng dưới đây đưa ra tóm tắt về các loại thiết bị lấy mẫu thụ động chính
và tóm tắt các phương pháp hiệu chuẩn các thiết bị đó**

Bảng A.1 – Cấu trúc của các loại thiết bị lấy mẫu thụ động chính

Loại thiết bị lấy mẫu thụ động	Pha nhện	Màng	Hợp chất chuẩn tính năng có sẵn
Hợp chất hữu cơ phân cực	Vật liệu hấp phụ vi lõi, ví dụ như SDB ^b , cácbon hoạt tính Sợi siêu chiết pha rắn	Polyetersulfon Polysulfon Xenlulo tái sinh Khi không có màng khuếch tán thì lớp nước ranh giới có thể đóng vai trò như lớp khuếch tán.	Không không
Hợp chất hữu cơ không phân cực	Triolein Octadexyl silica Polydimethylsiloxan Polyetylen mật độ thấp Dung môi hữu cơ (ví dụ hexan) Polyoxymethylene	Polyetylen Xenlulo tái sinh Lớp nước ranh giới (xem Chú thích)	Có
Hợp chất vô cơ bao gồm cả kim loại	Nhựa chelat	Polyacrylamid hydrogel Xenlulo axetat lõi siêu nhỏ	Không
CHÚ THÍCH: Thiết bị lấy mẫu polymer có thể đóng vai trò đồng thời như màng thẩm và pha nhện.			
^a Xem 3.5. ^b Poly polymer (styrene – divinyl benzen).			

Bảng A.2 – Tóm tắt các phương pháp hiệu chuẩn có sẵn cho thiết bị lấy mẫu thụ động

Phương pháp hiệu chuẩn	Loại thiết bị lấy mẫu thụ động	Điều kiện	Lưu ý
Bề tĩnh ^a	Tất cả	Nhiệt độ được kiểm soát Tốc độ khuấy cố định	Khi tốc độ lấy mẫu (thể tích biếu kiến của nước được làm trong của chất ô nhiễm trên thời gian, tính bằng lít trên giờ) cao, thì cần thể tích lớn hơn để tránh làm cạn dung dịch hiệu chuẩn.
Bề tĩnh có sự thay mới ^a	Tất cả	Nhiệt độ được kiểm soát Tốc độ khuấy được kiểm soát	
Bề chảy liên tục	Tất cả	Nhiệt độ được kiểm soát Tốc độ khuấy được kiểm soát	Tốc độ dòng chảy phải cao hơn (ít nhất 5 lần) tổng tốc độ lấy mẫu của các thiết bị lấy mẫu trong hệ thống
Mô hình dựa trên hệ số khuếch tán	Gradien khuyếch tán trong dụng cụ lấy mẫu dạng màng mỏng, khi lớp giới hạn khuếch tán là dày so với lớp nước ranh giới/biên	Dài nhiệt độ	Dữ liệu hiệu chuẩn được nhà sản xuất cung cấp
Mô hình dựa trên hệ số phân chia	Thiết bị lấy mẫu với hợp chất hữu cơ không phân cực		Hệ số phân chia của các hợp chất rất ưa nước giữa pha nhận của thiết bị lấy mẫu thụ động và nước là khó để đo trực tiếp vì tính hòa tan thấp của các hợp chất này trong nước. Vấn đề này được khắc phục bằng cách sử dụng phương pháp đồng dung môi, là phương pháp sử dụng khoảng nồng độ của methanol để đưa vào dung dịch chất phân tích không phân cực. Hệ số phân chia được đo trong khoảng nồng độ methanol, sau đó vẽ đồ thị của log hệ số phân chia dựa theo methanol được ngoại suy thành không chứa methanol để cho kết quả ước tính hữu ích về hệ số phân chia pha lấy mẫu/nước. Mỗi quan hệ thực nghiệm giữa hệ số phân chia pha lấy mẫu/nước và log ₁₀ K _{ow} có thể được sử dụng để ước tính giá trị của các hợp chất bổ sung.
Hợp chất chuẩn tính năng (PRCs)	Chỉ đang có để dùng cho thiết bị lấy mẫu hữu cơ không phân cực		PRCs cần được dùng khi có thể để giảm độ không đảm bảo do thay đổi nhiệt và điều kiện thủy động học trong hiện trường. Tốc độ tách ra khỏi pha nhận của PRCs cung cấp tốc độ lấy mẫu chỉ trên phạm vi giới hạn ($4,5 < \log K_{ow} < 6$), và đối với các chất ô nhiễm với $\log K_{ow} > 6$, thì cần sử dụng mô hình ngoại suy dựa trên phạm vi đó.

* Biện pháp phòng ngừa: đảm bảo nồng độ không đổi, và đo nồng độ thực trong bể hiệu chuẩn hàng ngày.
Sử dụng các hằng số tốc độ cân bằng ước tính để xác định các chất phân tích mà thiết bị lấy mẫu thụ động đã vận hành theo chế độ động học và chế độ cân bằng.

Phụ lục B

(Quy định)

Các loại vật liệu và thiết bị được đưa đến hiện trường để sử dụng trong quá trình khai sử dụng các thiết bị lấy mẫu thụ động

B.1 Thiết bị lấy mẫu thụ động, được gắn nhãn theo TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và TCVN 6663-6 (ISO 5667-6).

B.2 Thiết bị lấy mẫu thụ động kiểm soát hiện trường

B.3 Thiết bị lưu giữ di động ví dụ như hộp lạnh với các khối làm lạnh, để duy trì nhiệt độ thấp được khuyến nghị cho bảo quản và vận chuyển

B.4 Găng tay, sử dụng để xử lý các dụng cụ lấy mẫu thụ động tại hiện trường. Sử dụng găng tay latex hoặc vinyl không lót bột. Không sử dụng lại găng tay.

B.5 Thùng chứa kín khí làm từ vật liệu trơ tương ứng với các chất ô nhiễm cần quan tâm, có khả năng thấm hút thấp đối với các chất nhiễm bẩn bên ngoài và được gắn nhãn phân định thiết bị lấy mẫu thụ động.

B.6 Thiết bị đánh giá chất lượng nước ví dụ nhiệt kế, máy ghi nhiệt độ, máy đo pH, thiết bị đo tốc độ dòng chảy nếu cần.

B.7 Thiết bị đo độ sâu

B.8 Dụng cụ để triển khai hoạt động của dụng cụ lấy mẫu, để giữ thiết bị lấy mẫu thụ động theo hướng thích hợp trong quá trình lấy mẫu. Có thể sử dụng nhiều loại dụng cụ để triển khai hoạt động dụng cụ lấy mẫu, ví dụ như thanh/cọc kim loại, tám nhựa hoặc lưới kim loại, giá kim loại, phụ thuộc vào độ sâu của nước và dòng chảy của nước tại vị trí lấy mẫu. Các dụng cụ tiêu biểu để giữ thiết bị lấy mẫu thụ động mà màng thấm được giữ thẳng hoặc vuông góc với mặt nước, hoặc nằm ngang và hướng lên bề mặt nước. Sự định hướng thứ nhất như nêu trên nhằm mục đích để tiếp xúc với bề mặt lấy mẫu theo dòng nước, và sự định hướng thứ hai như nêu trên nhằm mục đích để giảm thiểu sự lắng đọng của trầm tích trên bề mặt màng thấm.

B.9 Dụng cụ neo, thích hợp để giữ thiết bị triển khai ở độ sâu thích hợp và theo hướng phù hợp tương ứng với bề mặt nước.

B.10 Dây cáp

B.11 Phao và bè

B.12 Quả nặng/vật nặng

Phụ lục C

(Tham khảo)

Các biện pháp kiểm soát chất lượng**C.1 Độ thu hồi**

Độ thu hồi được đánh giá dựa trên cơ sở độ thu hồi chất phân tích trung bình từ các tham chuẩn thu hồi. Phần khối lượng thu hồi chất phân tích, w_a , tính bằng phần trăm, được xác định bằng:

$$w_a = \frac{\rho_a}{\rho_s} \times 100 \quad (\text{C.1})$$

Trong đó:

ρ_a là nồng độ trung bình của chất phân tích đo được;

ρ_s là nồng độ tham chuẩn thu hồi.

Xem Thư mục tài liệu tham khảo [22].

C.2 Giới hạn phát hiện của phương pháp

Để hạn chế kết quả âm sai của các mẫu có chứa một số chất phân tích đang quan tâm, các thiết bị lấy mẫu thụ động lấy mẫu lặp được tham chuẩn được phân tích để xác định giới hạn phát hiện nồng độ, ρ_{LD} . Mức độ tham chuẩn không lớn hơn 5 đến 10 lần của giá trị s kỳ vọng. Giới hạn phát hiện nồng độ, ρ_{LD} được cho bởi:

$$\rho_{LD} = \left(2 \sqrt{1 + \frac{1}{n_B}} \right) t_s (n-1, \alpha)^s \quad (\text{C.2})$$

Trong đó:

t_s là giá trị t phân bố Student một phía với mức ý nghĩa α , bậc tự do $n-1$;

n là số mẫu lặp được tham chuẩn được phân tích;

s là độ lệch chuẩn của nồng độ chất phân tích đo được trong các chuẩn lặp;

n_B là số xác định trắng được sử dụng để hiệu chỉnh kết quả mẫu khi sử dụng phương pháp phân tích mẫu từ thiết bị lấy mẫu thụ động – với giả thiết thống kê là nồng độ của tham chuẩn thu hồi thường là phân bố chuẩn.

Người sử dụng cần quyết định mức độ bảo vệ cần thiết để khắc phục kết quả âm sai và sử dụng giá trị thích hợp của n và t .

Xem Thư mục tài liệu tham khảo [19]:

C.3 Độ chụm

Độ chụm của các thiết bị lấy mẫu thụ động được xác định bằng cách so sánh các thiết bị lấy mẫu thụ động lấy mẫu đúp, tiếp xúc ngoài hiện trường. Hệ số biến thiên, C_v , được tính như sau:

$$C_v = \left[\frac{|\rho_1 - \rho_2|}{0.5(\rho_1 + \rho_2)} \right] \times 100 \quad (\text{C.3})$$

Trong đó ρ_1 và ρ_2 là nồng độ chất phân tích trong thiết bị lấy mẫu thụ động lấy mẫu đúp.

Xem Thư mục tài liệu tham khảo [10].

Nếu sử dụng nhiều hơn hai thiết bị lấy mẫu thụ động tiếp xúc ngoài hiện trường song song, độ chụm được đo như hệ số biến thiên, C_v , và được tính như sau:

$$CV = \frac{s}{\bar{\rho}} \times 100 \quad (\text{C.4})$$

Trong đó:

- $\bar{\rho}$ là giá trị trung bình của nồng độ chất phân tích trong thiết bị lấy mẫu thụ động lấy mẫu đúp, tiếp xúc ngoài hiện trường;
- s là độ lệch chuẩn tương ứng của nồng độ trong thiết bị lấy mẫu thụ động lấy mẫu đúp, tiếp xúc ngoài hiện trường.

Với giả định rằng nồng độ chất phân tích trong thiết bị lấy mẫu thụ động lấy mẫu đúp tiếp xúc ngoài hiện trường là phân bố chuẩn.

Xem Thư mục tài liệu tham khảo [22].

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] GORECKI, T., NAMIEŚNIK, J. Passive sampling. *Trends Anal. Chem.* 2002, **21**, pp. 276–291
- [2] KOT, A., ZABIEGAŁA, B., NAMIEŚNIK, J. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 2000, **19**, pp. 446–459
- [3] KOT-WASIK, A., ZABIEGAŁA, B., URBANOWICZ, M., DOMINIAK, E., WAIK, A., NAMIEŚNIK, J. Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal. Chim. Acta* 2007, **602**, pp. 141–163
- [4] NAMIEŚNIK, J., ZABIEGAŁA, B., KOT-WASIK, A., PARTYKA, M., WASIK, A. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review. *Anal. Bioanal. Chem.* 2005, **381**, pp. 279–301
- [5] OUYANG, G., PAWLISZYN, J. Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. *J. Chromatogr. A* 2007, **1168**, pp. 226–235
- [6] SEETHAPATHY, S., GÓRECKI, T., LI, X. Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A* 2008, **1184**, 234–253
- [7] STUER-LAURIDSEN, F. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 2005, **136**, pp. 503–524
- [8] VRANA, B., MILLS, G.A., ALLAN, I.J., DOMINIAK, E., SVENSSON, K., KNUTSSON, J., MORRISON, G., GREENWOOD, R. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 2005, **24**, pp. 845–868
- [9] Arditoglou, A., Voutsas, D. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Pollut.* 2008, **156**, pp. 316–24
- [10] DeVita, W.M., Crunkilton, R.L. Quality control associated with use of semipermeable membrane devices. In: Little, E.E., DeLonay, A.J., Greenberg, B.M., editors. Environmental toxicology and risk assessment, Vol. 7, pp. 237–245. West Conshohocken, PA: ASTM, 1998. (Special Technical Publication 1333.)
- [11] Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environ. Pollut.* 2008, **155**, pp. 52–60
- [12] Greenwood R., Mills, G.A., Vrana, B., editors. Passive sampling techniques in environmental monitoring. Oxford: Elsevier, 2007. (Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 48.)
- [13] Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K. Monitors of organic chemicals in the environment: Semipermeable membrane devices. New York, NY: Springer, 2006. 223 p.
- [14] Huckins, J.N., Petty, J.D., Prest, H.F., Clark, R.C., Alvarez, D.A., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Cranor, W.L., Johnson, B.T. A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants. Washington, DC: American Petroleum Institute, 2002 (API Publication 4690.)
- [15] Lobpreis, T., Vrana, B., Dominiak, E., Dercovi, K., Mills, G.A., Greenwood, R. Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher™ passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 2008, **153**, pp. 706–710
- [16] Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* 2007, **1154**, pp. 42–51

TCVN 6663-23:2015

- [17] Paschke, A., Schwab, K., Brümmer, J., Schüürmann, G., Paschke, H., Popp, P. Rapid semi-continuous calibration and field test of membrane-enclosed silicone collector as passive water sampler. *J. Chromatogr. A* 2006, 1124, pp. 187-195
 - [18] Pawliszyn, J. (2003) Sample preparation: Quo vadis? *Anal. Chem.* 2003, 75, pp. 2543-2558
 - [19] Quevauviller, P., Cámara, C., Cortez, L., Madrid, Y., Morabito, R., Pannier, F., Prichard, E., Potin-Gautier, M., Voulgaropoulos, A. QUACHA: entrenamiento europeo en garantía de calidad para análisis químico [QUACHA: European-wide training on quality assurance for chemical analysis]. *Quim. Anal.* 2000, 19, pp. 117-121
 - [20] Richardson, B.J., De Luca Abbott, S.B., McClellan, K.E., Zheng, G.J., Lam, P.K.S. The use of permeability reference compounds in biofouled semi-permeable membrane devices (SPMDs): A laboratory-based investigation. *Mar. Pollut. Bull.* 2008, 56, pp. 1663-1667
 - [21] Söderström, H., Lindberg, R.H., Fick, J. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. *J. Chromatogr. A* 2009, 1216, pp. 623-630
 - [22] Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends Anal. Chem.* 2004, 23, pp. 535-552
 - [23] ter Laak, T.L., Busser, F.J.M., Hermens, J.L.M. Poly(dimethylsiloxane) as passive sampler material for hydrophobic chemicals: Effect of chemical properties and sampler characteristics on partitioning and equilibration times. *Anal. Chem.* 2008, 80, pp. 3859-3866
 - [24] Tran, A.K.T., Hyne, R.V., Doble, P. Calibration of a passive sampling device for time-integrated sampling of hydrophilic herbicides in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 2007, 26, pp. 435-443
 - [25] Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 2006, 142, pp. 333-343
 - [26] Vrana, B., Paschke, A., Popp, P. Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 2006, 144, pp. 296-307
 - [27] Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 2007, 145, pp. 895-904
 - [28] Warnken, K.W., Zhang, H., Davison, W. Trace metal measurements in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films. *Anal. Chem.* 2005, 77, pp. 5440-5446
-